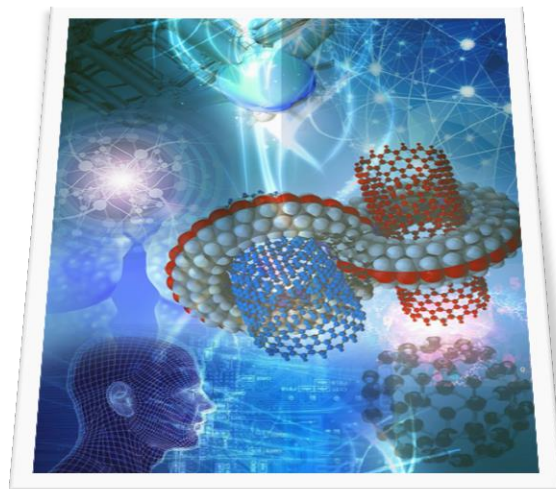


Яблонь Л.С.

# Синергетика нанорозмірних СИСТЕМ Курс лекцій



2016

*Рекомендовано до друку Вченою радою фізико-технічного факультету ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника (протокол №8 від 6 квітня 2016 р.)*

**Рецензенти:** д. ф.-м. н., проф. Остафійчук Б.К.,  
д. ф.-м. н., проф. Будзуляк І.М.

**Яблонь Л.С.** Синергетика нанорозмірних систем. Курс лекцій. – Івано-Франківськ, 2016. – 118 с.

У пропонованому посібнику зібрано лекції із спецкурсу «**Синергетика нанорозмірних систем**» для студентів фізико-технічних спеціальностей вищих навчальних закладів.

## Лекція 1

# ПОНЯТТЯ ПРО НАНОТЕХНОЛОГІЇ

### **План**

- 1.1. Історія розвитку
- 1.2. Загальна характеристика нанотехнологій та наноматеріалів
- 1.3. Природні нанооб'єкти і наноефекти.
- 1.4. Види штучних наноструктур
- 1.5. Особливі властивості наноматеріалів
- 1.6. Наукове розгалуження НТ
- 1.7. Области застосування нанотехнологій

### **1.1. Історія розвитку**

Розвиток нанотехнологій починається із 1931 року, коли німецькі фізики Макс Кнолл і Ернст Руска створили електронний мікроскоп, який уперше дозволив досліджувати нанооб'єкти. Пізніше в 1959 році Американський фізик Річард Фейнман нобелівський лауреат уперше опублікував роботу, в якій оцінювалися перспективи мініатюризації під назвою «Там внизу - море місця». Він заявив: «Доки ми вимушені користуватися атомарними структурами, які пропонує нам природа... Але в принципі фізик міг би синтезувати будь-яку речовину по заданій хімічній формулі». Тоді його слова здавалися фантастикою оскільки не існувало технологій, що дозволили б оперувати окремими атомами на атомарному ж рівні (мається на увазі можливість пізнати окремий атом, узяти його і поставити на інше місце). Фейнман призначив нагороду в \$1000, тому, хто вперше зможе помістити текст сторінки з книги на

шпильковій голівці, з метою стимулювання інтересу до цієї області ( дана подія сталася в 1964 році).

В 1974 році японський фізик Норіо Танігучи ввів термін «нанотехніка», запропонувавши описувати механізми розміром менші одного мікрона.

Німецькими фізиками Гердом Біннігом і Генріхом Ро-рером, був створений скануючий тунельний мікроскоп (СТМ), що дозволив маніпулювати речовиною на атомарному рівні (1981 р., пізніше отримали Нобелівську премію). Скануючий атомно-силовий (АСМ) мікроскоп розширив типи досліджуваних матеріалів (1986 р.).

В 1985 році Роберт Керл, Харольд Крото, Річард Смоллі відкрили новий клас з'єднань – фулерени (Нобелівська премія 1996 рік).

1988 рік незалежно один від одного французький та німецький вчені Альберт Ферт і Петер Грюнберг відкрили ефект гігантського магнітоопору (ГМО) (у 2007 р. присуджено Нобелівську премію з фізики). Магнітні наноплівки і нанодропи завдяки цьому ефекту перспективно стали використовуватися для створення пристроїв магнітного запису. Відкриття ГМО послужило основою для розвитку спінтроніки. З 1997 року компанія ІВМ в промислових масштабах почала виготовляти спінтронні прилади - голівки для зчитування магнітної інформації на основі ГМО, розмірами 10-100 нм.

1991 рік ознаменувався відкриттям вуглецевих нанотрубок японським дослідником Суміо Іджимою.

В 1998 році було вперше створено транзистор на основі нанотрубок Сізом Деккером (голландський фізик). А в 2004 році він з'єднав

вуглецеву нанотрубку із ДНК, уперше отримавши єдиний наномеханізм, відкривши дорогу розвитку біонанотехнологіям.

## **1.2. Загальна характеристика нанотехнологій та наноматеріалів**

Нанотехнології (НТ) (грецьке слово «nanos» означає «карлик») - це сукупність методів маніпулювання речовиною на атомному або молекулярному рівні з метою отримання наперед заданих властивостей. 1 нанометр (нм) – це дуже мала величина і становить  $10^{-9}$  метра.

До нанотехнологій відносяться технології, що забезпечують можливість контрольованим чином створювати і модифікувати наноматеріали, а також здійснювати їх інтеграцію в повноцінно функціонуючі системи більшого масштабу. Нанотехнології включають в себе: атомне з'єднання молекул, локальну стимуляцію хімічних реакцій на молекулярному рівні та ін. Процеси нанотехнології підкоряються законам квантової механіки.

На сьогодні основними галузями нанотехнологій є: наноматеріали, наноінструменти, наноелектроніка, мікроелектромеханічні системи і нанобіотехнології.

### **Завдання нанотехнологій:**

- отримання наноматеріалів із заданою структурою і властивостями;
- застосування наноматеріалів по певному призначенню із урахуванням їх структури і властивостей;
- контроль (дослідження) структури і властивостей наноматеріалів як в ході їх отримання, так і в ході їх застосування.

Існує два основних підходи до нановиробництва, або **згори вниз** або **знизу вгору**. Технологія згори вниз полягає у подрібненні матеріалу, що має великі розміри (масивний матеріал), до нанорозмірних частинок. При підході знизу вгору продукти нановиробництва створюються шляхом вирощування (створення) їх з атомного і молекулярного масштабу.

Виробництво на нанорівні відомо як нановиробництво – передбачає масштабних заходів, надійного та економічно ефективного виробництва нанорозмірних матеріалів, конструкцій, пристроїв і систем. Воно включає в себе дослідження, розробку та інтеграцію технологій згори вниз і більш складну - знизу вгору або процеси самоорганізації.

**Наноматеріали (НМ)** – це дисперсні і масивні матеріали, що містять структурні елементи (зерна, кристаліти, блоки, кластери), геометричні розміри яких хоч би в одному вимірі не перевищують 100 нм, і що мають якісно нові властивості, функціональні і експлуатаційні характеристики. Об'єкти із розмірами в межах 1-100 нм, прийнято вважати **нанооб'єктами**, але такі обмеження є досить умовними. При цьому, дані розміри можуть стосуватися як всього зразка (нанооб'єктом виступає увесь зразок), так і його структурних елементів (нанооб'єктом виступає його структура).

Основні переваги нанооб'єктів та НМ полягають у тому, що через малі розміри в них проявляються нові особливі властивості, які не характерні цим речовинам у масивному стані.

Властивості наноматеріалів визначаються їх структурою, для якої характерна велика кількість меж поділу (межі зерен і потрійних стиків - лінії зустрічі трьох зерен). Вивчення структури є одним з

найважливіших завдань наноструктурного матеріалознавства. Основний елемент структури – зерно або кристаліт.

**Класифікація за розміром.** За розмірною ознакою наноб'єкти поділяють на три типи квазі-нульмірні (0D), квазіодномірні (1D), двовимірні (2D).

**Наноб'єкти квазі-нульмірні (0D)** – це наночастинки (кластери, колоїди, нанокристали і фулерени) що містять від декількох десятків до декількох тисяч атомів, згрупованих в зв'язки або ансамблі у формі клітини. В цьому випадку частинка має нанометрові розміри в усіх трьох напрямках.

**Наночастинка** – це квазі-нульмірний наноб'єкт, у якого усі характерні лінійні розміри мають один порядок величини. Як правило, наночастинки мають сферичну форму і, якщо вони мають яскраво виражене упорядковане розташування атомів (чи іонів), то їх називають нанокристалітами. Наночастинки з вираженою дискретністю енергетичних рівнів часто називають «квантовими точками» або «штучними атомами», найчастіше вони мають склад типових напівпровідникових матеріалів.

**Наноб'єкти квазі-одномірні (1D)** – вуглецеві нанотрубки і нановолокна, наностержні, нанодроти, тобто циліндричні об'єкти з одним виміром в декілька мікрон і двома нанометровими. В даному випадку один характерний розмір об'єкту, принаймні, на порядок перевищує два інші.

**Наноб'єкти двовимірні (2D)** – покриття або плівки товщиною в декілька нанометрів на поверхні масивного матеріалу (підкладці). В

цьому випадку тільки один вимір – товщина має нанометрові розміри, два інших є макроскопічними.

### 1.3. Природні нанооб'єкти і наноефекти

Світ, що оточує нас наповнений різноманітними біологічними нанооб'єктами та наноефектами. Наприклад, якщо розміри бактерій обчислюються мікрометрами, то більшість вірусів мають розміри від 10 до 200 нм. **Віруси** - це унікальний природний витвір нанобіотехнологій. Цікавим є той факт, що дезоксирибонуклеїнова кислота (ДНК) має структуру подвійної упакованої наноспіралі, які закручені одна навколо іншої з періодом 3,4 нм і діаметром 2 нм.



вірус гепатиту А



молекули ДНК

Важливим досягненням в області еволюційних нанотехнологій є роботи вчених з університету Брауна та Бостонського коледжу з молекулами ДНК, які зуміли використати можливості кодування інформації, якими володіє молекула ДНК, для виробництва провідних мікрОВОлокон з окису цинку. На думку доктора Адама Лазарека з



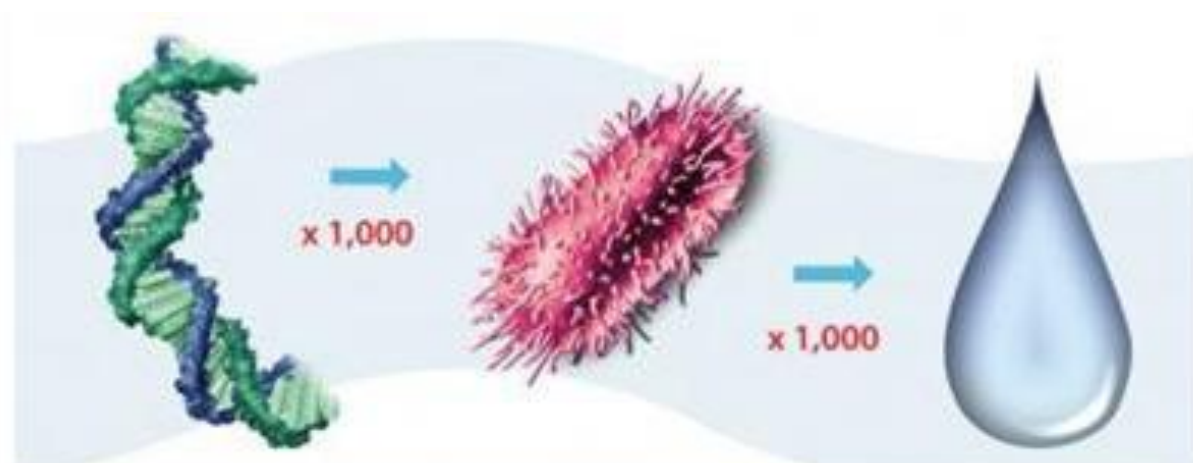
університету Брауна, використання молекул ДНК для створення наноматеріалів – перший крок у застосуванні біологічних об'єктів як засобів виробництва, тобто для створення надмініатюрних приладів і матеріалів.

Завдання сучасної науки – побачити, правильно оцінити і успішно застосувати на практиці унікальні явища природи, що ґрунтуються на нанотехнологіях, які природа змогла створити за мільярди років еволюції.

#### **1.4. Види штучних наноструктур**

Найпростішими наноматеріалами можуть служити фрагменти речовини, подрібнені до нанорозмірного стану або отримані якимось іншим фізичним чи хімічним способом. Хоча б в одному вимірі вони повинні мати протяжність не більше 100 нм і проявляти якісно нові властивості (фізико-хімічні, функціональні, експлуатаційні та ін.).

Реально діапазон аналізованих об'єктів набагато ширший – від окремих атомів (розміром менше 0,1 нм) до їх конгломератів і органічних молекул, що містять понад  $10^9$  атомів і мають розміри навіть більше 1 мкм в одному або двох вимірах. Принципово важливо, що вони складаються з невеликого числа атомів, і, отже, в них вже значною мірою проявляється дискретна атомно-молекулярна структура речовини, квантові ефекти та енергетика розвинутої поверхні наноструктур.



ДНК  
діаметр 2,5 нм

Бактерія  
довжина 2,5 мкм

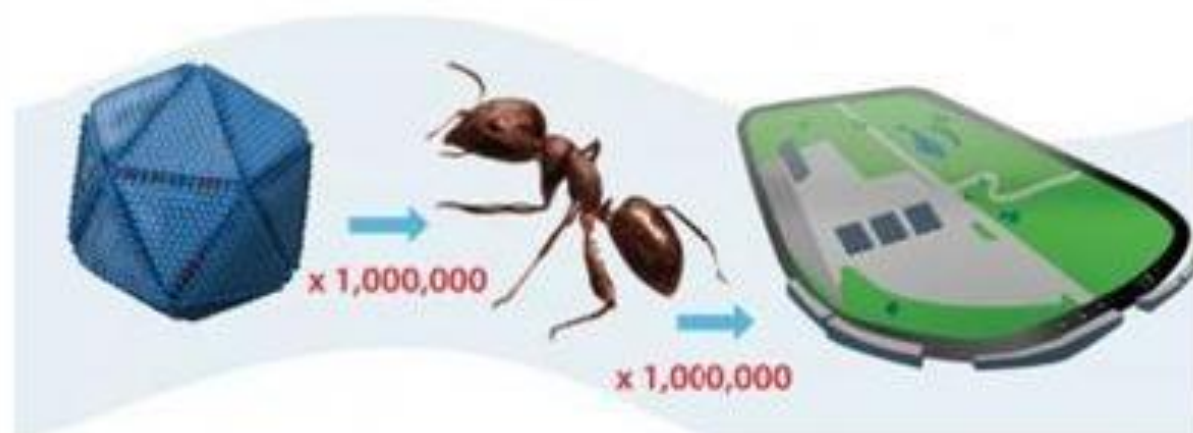
Крапля дощу  
діаметр 2,5 мм



Нанотрубка (ОВН)  
діаметр 1 нм

Волосина  
діаметр 100 мкм

Будинок  
ширина 10 м



Наночастинка  
діаметр 4 нм

Мурашка  
довжина 4 мм

Автодром  
діаметр 4 км

Наноструктури володіють поєднанням ряду параметрів і фізичних явищ, невластивих традиційним моно-і полікристалічним станам матеріалів. Зменшення розміру кристалів (в першу чергу – в металах і сплавах) може приводити до істотної зміни властивостей матеріалів. Встановлено, що ці зміни проявляються, коли середній розмір кристалічних зерен не перевищує 100 нм, а найбільш ефективні при розмірі зерен менше 10 нм. При цьому частинки можуть мати сферичну форму, бути витягнутими у вигляді нанодроту, нановолокна чи пластинки. Головне, щоб один з вимірів (діаметр кульок або товщина пластинок) не перевищувала 100 нм.

Одним з основних хімічних елементів, яким цікавляться вчені в галузі нанотехнологій, є **вуглець і його алотропні форми**.

Вуглець в Періодичній системі Д. І. Менделєєва розташований в IV-й групі, атомний номер – 6, атомна маса – 12.011. Ядро ізотопу вуглецю  $^{12}\text{C}$  складається з шести протонів і шести нейтронів. В 1961 р. Міжнародним союзом фундаментальної і прикладної хімії ізотоп  $^{12}\text{C}$  вибрано основною одиницею вимірювання атомної маси. Ізотоп  $^{14}\text{C}$  радіоактивний і має період напіврозпаду 5760 років, є також нуклеотид  $^{13}\text{C}$ .

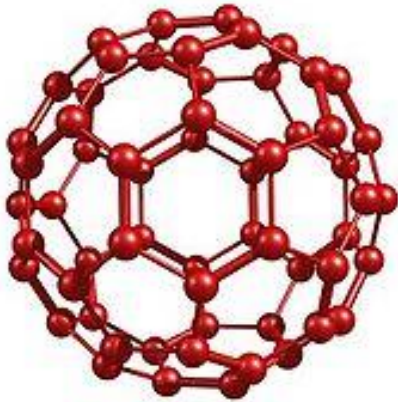
До недавнього часу було відомо, що вуглець утворює три алотропних форми – **алмаз**, що має сітчасту будову, **графіт** має шарувату структуру, **карбін**, що має лінійну будову (отриманий штучно). При цьому вже на етапі переходу вуглецю від звичайного вугілля до графіту відзначаються значні зміни властивостей матеріалу.

Ученим було відомо, що при високих температурах вуглець у газоподібному стані може утворювати кластери (сукупність двох або

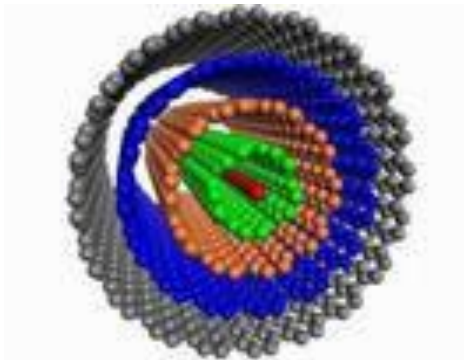
більше однорідних елементів (атомів або молекул), які можуть розглядатися як самостійні одиниці, що володіють специфічними властивостями). Вуглецеві кластери вперше були отримані в 1984 році, а молекула  $C_{60}$  була виявлена в 1985 році при дослідженні мас-спектрів парів графіту після лазерного опромінення твердого зразка. Так стала відома ще одна алотропна форма вуглецю, так званий «**фулерен**» (багатоатомна молекула вуглецю  $C_n$ ). По суті **фулерен** – нова форма вуглецю. Молекула  $C_{60}$  містить фрагменти з п'ятикратною симетрією, невласивою неорганічним сполукам у природі. Тому визнано, що молекула фулерену є органічною молекулою, а кристал, утворений такими молекулами (**фулерит**), – це молекулярний кристал, що є сполучною ланкою між органічною і неорганічною речовиною.

З правильних шестикутників легко викласти плоску поверхню, проте не можна сформувати замкнуту. Для цього необхідно розрізати частину шестикутних кілець і з розрізаних частин побудувати п'ятикутник. У фулерені плоска сітка шестикутників (графітова сітка) згорнута і зшита в замкнуту сферу. При цьому частина шестикутників трансформується в п'ятикутник. Молекули вищих фулеренів  $C_{70}$ ,  $C_{74}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{164}$ ,  $C_{192}$ ,  $C_{216}$  також мають форму замкнутої поверхні. Фулерени з  $n < 60$  виявилися нестійкими, хоча з чисто топологічних міркувань найменший з можливих фулеренів – правильний додекаедр  $C_{20}$ .

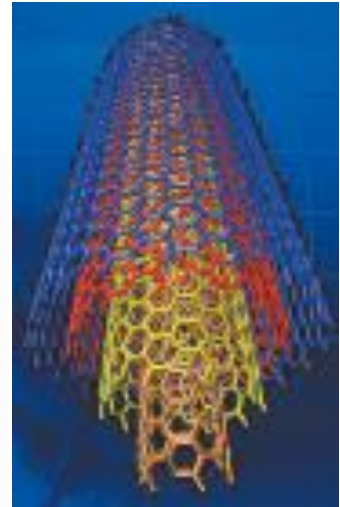
Поряд зі сферичними вуглецевими структурами можуть також утворюватися протяжні циліндричні структури, так звані **нанотрубки**, відкриті в якійсь мірі випадково в 1991 році, які відрізняються широкою різноманітністю фізико-хімічних властивостей.



фулерен



нанотрубки



Ідеальна вуглецева нанотрубка являє собою циліндр, отриманий при згортанні графенової площини, тобто поверхню, викладену правильними шестикутниками, у вершинах яких розташовані атоми вуглецю.

Графен – розгорнута в двомірний лист нанотрубка. Цей наноматеріал являє собою плівку з атомів вуглецю, що становлять одну молекулу. Новий матеріал названий двомірним фулереном. Графен стабільний, дуже гнучкий, міцний і проводить електричний струм. Завдяки унікальним властивостям вуглецю в просторовій решітці графену він характеризується високою мобільністю електронів, що робить графен дуже перспективною основою наноелектронних пристроїв.

На відміну від фулеренів нанотрубки можуть містити кілька шарів. Спостереження, виконані за допомогою електронних мікроскопів, показали, що більшість нанотрубок складаються з декількох графенових шарів, або вкладених один в інший, або навитих на загальну вісь. Такі багат шарові структури отримали назви «цибулинні структури» – оніони

(англ. цибуля ріпчаста - цибулина). Це дуже складні структури, які можуть навіть не мати симетрії.

Багатошарові нанотрубки відрізняються від одношарових великою різноманітністю форм і конфігурацій. Їх поперечна структура має два різновиди. Одну назвали «російська матрьошка», тому що вона являє собою коаксіально вкладені один в одного одношарові циліндричні нанотрубки. Інша нагадує скручений рулон або сувій.

В даний час з'ясувалися зовсім фантастичні властивості нанотрубок. За міцністю вони значно перевершують залізо і близькі до алмазу, в той же час за масою такі трубки легше пластика. Залишилося навчитися робити їх як можна довгими – розміри трубок пов'язані з міцністю речовин, що виготовляються.

Виявляється, візерунок одношарової нанотрубки визначає її електронні властивості: нанотрубки з різними візерунками можуть бути металами, напівметалами і напівпровідниками.

Вони є прекрасними провідниками електрики і теплоти і можуть **використовуватися** в якості найтонших кабелів, напівпровідників або надпровідників. Крім того, вони здатні випускати електрони, внаслідок чого можуть знайти **застосування** в надтонких дисплеях. До того ж з'явилася можливість збирати з нанотрубок різні наномеханізми з зачепами і шестернями.

Групі вчених з Австралійського національного університету Канберра на основі вуглецевих нанотрубок вдалося створити ще одну нову форму вуглецю – **нанопіну**. В процесі нагрівання вуглецевої мішені потужним лазерним пучком з амплітудою 10 тис. імпульсів в

секунду при температурі близько 1000 ° С був отриманий новий матеріал у вигляді дрібної сітки (піни), що складається з нанотрубок.

Отриманий матеріал володіє магнітними властивостями, хоча сам вуглець таких властивостей не має. Ця перевага нанопіни, на думку австралійських учених, поряд з високою поглинаючою здатністю до інфрачервоного випромінювання (нагрівання), може зіграти найважливішу роль в медицині при виявленні і знищенні різних пухлин.

При цьому вуглець – не єдиний матеріал для нановолокон і нанотрубок. В даний час отримані нанотрубки з нітриду бору, карбідів бору і кремнію, оксиду кремнію та ряду інших матеріалів.

Останнім часом повідомляється про створення ще одного різновиду наноструктур – так званої нанотрави, яка являє собою досить щільний шар нановолокон, перпендикулярно орієнтованих до підкладки.

### **1.5. Особливі властивості наноматеріалів**

В нанокристалічних матеріалах істотно змінюються мехнічні властивості. За певних умов ці матеріали можуть бути надтвердими або надпластичними. Твердість нанокристалічного нікелю при переході до нанорозмірних розмірів збільшується у декілька разів, а міцність на розтягування зростає в 5 разів. Додавання наноструктурованого алюмінію в ракетне паливо сильно змінює його швидкість згорання. Теплопровідність моторного мастила суттєвого зростає при додаванні багат шарових вуглецевих нанотрубок.

Так в нанокристалічних і нанопористих матеріалах різко збільшується питома поверхня, тобто доля атомів, що знаходяться в

тонкому ( $\sim 1$  нм) приповерхневому шарі. Це приводить до підвищення реакційної здатності нанокристалів, оскільки атоми, що знаходяться на поверхні, мають ненасичені зв'язки на відміну від тих, що знаходяться в об'ємі, які пов'язані зі своїми сусідами.

Розмірна залежність поверхневої енергії нанокристалів зумовлює відповідну залежність температури плавлення, яка для нанокристалів стає меншою, ніж для макрокристалів. В цілому в нанокристалах спостерігається помітна зміна теплових властивостей, що пов'язано із зміною характеру теплових коливань атомів. У феромагнітних наночастках при зменшенні розміру нижче деякого критичного значення, для системи стає енергетично невигідним стан розбиття на домени. В результаті наночастинки перетворюються з полідомених в однодоменні, при цьому отримуючи особливі магнітні властивості.

## 1.6. Наукове розгалуження НТ

НМ, завдяки своїм унікальним властивостям, поклали початок новим галузям.

**Наноелектроніка** – область електроніки, що займається розробкою фізичних і технологічних основ створення інтегральних електронних схем із характерними топологічними розмірами елементів менших за 100 нм. Вона базується на використанні квантових ефектів, що проявляються в наноструктурах.

**Спінтроніка** – напрям наноелектроніки, що базується на використанні спінових ефектів (голівки зчитування, пристрої пам'яті на явищі ГМО і тунельному МО).



**Нанобіологія** присвячена вивченню структурних, біологічних, біофізичних процесів в природних біологічних структурах чи їх нанобіологічних аналогах. Пізнання законів, яким підпорядковані біологічні системи, створення на цій основі діючих наномоделей біологічних структур сьогодні складають основу нанобіології. Досягнення науки нанобіології складає основу розвитку таких напрямків нанонауки, як біоорганічна нанохімія, нанофармація, наносенсорика, наномедицина тощо.

**Молекулярна електроніка** досліджує електронні наносистеми, що містять як складові частини поодинокі молекули або молекулярні комплекси, а також технології виготовлення таких наносистем, засновані на використанні процесів самосборки, включаючи процеси маніпулювання як поодинокими молекулами, так і молекулярними комплексами.

**Наносенсорика** – сенсорні наносистеми, дія яких заснована на селективному сприйнятті сигналів різної природи: біологічних, хімічних, температурних і т.п., і їх перетворенні в електричні (біонаносенсори, які можуть не лише відстежувати стан організму, але також, автоматично виконувати деякі необхідні дії).

**Нанооптика** – галузь науки присвячена оптичним наносистемам, що виконують функції інформаційного управління, здійснюючи обробку, зберігання і передачу інформації у вигляді оптичних сигналів. Перспективним розділом нанооптики є нанофотоніка, її елементну базу складають фотонні кристали, які ефективно використовуються в пристроях обробки, зберігання і передачі інформації.

**Наномеханіка** (наноробототехніка) – галузь науки, що займається створенням нанороботів, здатних виконувати певні медичні операції в тілі пацієнта (нанокатетери, що дозволяють ефективно здійснювати діагностику і терапію в кровоносних судинах і кишковому тракті, а також дозуючі і розподільні нанопристрої, що забезпечують доставку ліків, потрібних пацієнтам). Крім того, малі розміри мікрокомпонентів роблять їх ідеальними для маніпулювання біологічними зразками на мікроскопічному рівні.

### **1.7. Области застосування нанотехнологій**

НТ знаходять застосування в електроніці, сонячній промисловості, енергетиці, будівництві, авто-, авіабудуванні, екології медицині та ін.

**Електроніка.** Розвиток технологічного процесу при виготовленні транзисторів в комп'ютерній техніці (мікроп-процесори) поступово зменшується від 90 до 32 нм, що не є межею (планується до 2018 року його зменшити до 14-10 нм). Таким чином на одному дюймі буде розміщуватися мільярд транзисторів.

Завдяки розвитку матеріалознавства і мікроелектроніки відбувається зменшення елементарної комірки запам'ятовуючих пристроїв. На сьогодні перспективними стають матеріали на основі надграток, діамагнетиків, феромагнетиків, в яких реалізовується ефект гігантського магнітного опору, перпендикулярного упорядкування та анізотропії.

Серед напівпровідникових технологій, відмітимо лазери які працюють при низькій температурі, мають малий поріг генерації (до 15

мкА), які знайдуть широке застосування, наприклад, в квантовій криптографії.

Сонячні елементи, що поглинають енергію в інфрачервоній частині спектру. Розроблено технологію, що використовує спеціальний виробничий процес нанесення металевих наноантен (крихітних квадратних спіральок) на пластмасову підкладку, що поглинають енергію в інфрачервоній частині спектру. Така конструкція дозволяє отримувати до 80% енергії сонячного світла, тоді як існуючі сонячні батареї можуть використовувати тільки 20%. Сонце випромінює багато теплової енергії, частина з якої поглинається землею та іншими об'єктами, а пізніше випромінюється протягом багатьох годин після заходу, наноантени можуть отримувати і це теплове випромінювання з вищою ефективністю, ніж звичайні сонячні батареї.

**Енергетика.** Питання енергозабезпечення завжди є актуальними. Так, виготовлення акумуляторів на основі нановолокон кремнію, які містять в собі іони літію, замість вуглецю, приведе до збільшення ємності зарядних пристроїв та розширення діапазону використання.

Іонна провідність нанокompatитів твердого електроліту збільшується на декілька порядків, за рахунок чого на його основі можна виготовляти мініатюрні гнучкі батареї.

**Медицина.** Наноструктуризація призводить до зменшення розміру пігулки і підвищенню вмісту лікувальної речовини у крові. Це дуже важливо, тому що, наночастинки в майбутньому будуть одним із засобів доставки ліків в уражену ділянку (нанороботи). Наночастинки срібла завдяки своїм бактерицидними властивостями використовуються при лікуванні різноманітних ран з метою знезараження. Типовий розмір

наночасток срібла - 5-50 нм, їх додають до миючих засобів, зубних паст, вологих серветок, наносять на поверхні кондиціонерів, покривають столові прилади, дверні ручки (в місцях де велика небезпека поширення інфекцій) і навіть клавіатури і «мишки» для комп'ютерів.

Наночастинки золота, разом із антитілами, можуть знизити шкідливий ефект від опромінення при лікуванні пухлин.

## Лекція 2

### ФУЛЕРЕНИ

#### План

- 2.1. Загальні відомості.
- 2.2. Структура  $C_{60}$
- 2.3. Отримання фулеренів.
- 2.4. Механізми утворення фулеренів.

#### 2.1. Загальні відомості

До 1985 р. вважалося, що вуглець може існувати в природі у двох алотропних структурах: 3D-структурі (структура алмазу) і шаруватій, 2D-структурі (структура графіту). Фулерени відносяться до структур, що існують в природі, і є четвертою формою вуглецю (оскільки карбін, третю форма вуглецю, отримано штучно). 1985 р. Гарольдом Крото та Річардом Смолі був відкритий фулерен – 0D-структура, що складається з 60 атомів вуглецю. 1996 р. це відкриття було удостоєне Нобелівської премії з хімії. 1991 р. Інжима виявив нову, 1D-структуру вуглецю – продовгуваті трубчасті вуглецеві утворення, названі **нанотрубками**. Розробка Кретчмером та Хоффманом технології масового отримання нанотрубок стала початком їх систематичних досліджень.

Основним елементом таких структур є графеновий шар – поверхня, викладена правильними п'яти-, шести- та семикутниками (тобто пентагонами, гексагонами і гептагонами) з атомами вуглецю  $C$  у вершинах. У випадку фулеренів така поверхня має замкнуту сферичну або сфероїдальну форму, де кожний атом зв'язаний із трьома сусідами через  $sp^2$ -зв'язок. Найбільш поширена молекула фулерена  $C_{60}$

складається з 20 гексагонів і 12 пентагонів, в якій міститься 60 атомів вуглецю. Її поперечний розмір – 0,714 нм. За певних умов молекули  $C_{60}$  можуть упорядковуватися та утворювати молекулярний кристал. За кімнатної температури кристал фулерена (фулерит) має гранецентровану кубічну решітку, параметр якої рівний 1,41 нм.

## 2.2. Структура $C_{60}$

Молекула  $C_{60}$  була названа фулереном по імені архітектора і винахідника Р.Бакмінстера Фуллера, що сконструював геодезичне склепіння, що нагадувало структуру  $C_{60}$ . Початково молекулу назвали бакмінстерфулереном, але цю назву  $C_{60}$  було скорочено до фулерена.

Ці сфероподібні молекули можуть об'єднуватися у твердому тілі з утворенням гранецентрованої (ГЦК) кристалічної решітки. Відстань між центрами найближчих молекул в гранецентрованій решітці, що утримуються слабкими Ван дер Вальсовими силами, складає близько 1 нм. Оскільки  $C_{60}$  рочиняється в бензолі, його монокристал можна виростити при повільному випаровуванні розчину  $C_{60}$  в бензолі.

Основна структурна особливість фулерена в тому, що його молекула має внутрішню порожнину, діаметр якої 0,5 нм, а її зовнішній діаметр рівний 0,71 нм.  $C_{60}$  – діелектрик, а при легуванні лужними атомами стає провідником.

Встановлено, що всі кластери з парним числом атомів вуглецю більше 32 дуже стійкі і також мають форму геодезичного купола. Р. Ф. Керл і Р. Э. Смоллі знайшли фулерени, що містять від 28 до 100 атомів вуглецю, серед яких **найбільш стабільні молекули  $C_{60}$  і  $C_{70}$ .**

### 2.3. Отримання фулеренів

Ріст фулеренів можна представити як послідовне приєднання до вуглецевих сіток фрагментів вуглецевої пари.

Найефективніший спосіб отримання фулеренів базується на **термічному випаровуванні графіту** або в результаті **омічного нагріву графітного електроду**, або **лазерного опромінювання**.

- 1) При **нагріві графіту** руйнуються зв'язки між окремими шарами і з фрагментів, що включають шестикутні конфігурації, утворюються фулерени. Отриманий вугільний конденсат разом з кластерами  $C_{60}$  і  $C_{70}$  містить велику кількість більш легких кластерів, значна частина яких переходить в  $C_{60}$  і  $C_{70}$  при витримці протягом декількох годин при 800...900 К, або при більш низькій температурі в неполярному розчиннику. Графіт випаровується в пульсуючому струмені інертного газу, в якості якого звичайно використовують гелій або аргон. Атоми газу охолоджують фрагменти графіту і виносять енергію що виділяється при їх об'єднанні. Утворення фулеренів найбільш ймовірно при тиску гелію 7... 13 кПа. Енергія, необхідна для утворення молекули  $C_{60}$  з графіту складає 2,27...2,42 МДж/моль.
- 2) Велика кількість методик отримання фулеренів шляхом **випаровування графітного електроду**.
- 3) Як сировину, окрім графіту, можна використовувати і **рідкокристалічну мезофазу**, отриману в результаті піролізу багатьох вуглецевмісних сполук при температурах 643...773 К.

- 4) Фулерени утворюються в **продуктах піролізу нафталіну** при 1300 К. Перераховані способи отримання фулеренів є термічними процесами розкладання вуглеводневих речовин.
- 5) Розроблено також **каталітичний метод синтезу фулеренів** з кам'яновугільної смоли. Основною ознакою даного методу є низька температура процесу, що становить 500...700 К.
- 6) Також цікавими є кінетика і механізм утворення фулеренів в **дуговому розряді у присутності водню і кисню**. Передбачається, що в каналі дуги водень і вуглець знаходяться в атомарному стані. У міру віддалення від каналу при зменшенні температури газу спочатку відбувається утворення малих (до 10 атомів) чисто вуглецевих комплексів. Вуглецеві комплекси, що надалі ростуть, служать ядрами частинок сажі. На відміну від гелію і водню, кисень, присутній в камері установки, швидко реагує з парами вуглецю. В результаті цієї реакції утворюється оксид вуглецю CO, який, ймовірно, міняє розподіл температури газу в камері, що позначається на процесі утворення фулеренів і зменшує їх вихід. Ефективність утворення фулеренів визначається концентрацією вуглецю, температурою газу і швидкістю потоку, що витікає з міжелектродного проміжку. Підвищення виходу фулеренів можливе в системах з подачею дрібнодисперсного вуглецю, при регулюванні параметрами дугового розряду.
- 7) Ефективним методом отримання фулеренів у великих кількостях є їх синтез в полум'ї при оптимальних співвідношеннях C/O, Ar



(He, N<sub>2</sub>), відповідних температурі і швидкості газу над пальником.

## 2.4. Механізми утворення фулеренів

В даний час великий інтерес представляють різні способи утворення молекули фулерена з фрагментів. Знання механізмів утворення фулеренів дозволяє цілеспрямовано створювати і змінювати способи і умови синтезу різних типів фулеренів і їх похідних. Коли вуглець випаровується, велика частина його атомів групується в кластери.

Кластери, що містять до 10 атомів, при низьких температурах в основному утворюють **моноциклічні кільця**. При дуже високих температурах такі кільця розриваються з утворенням великої кількості фрагментів, що містять приблизно 25 атомів вуглецю, у вигляді лінійних ланцюжків. У міру конденсації лінійні ланцюжки подовжуються і стають достатньо великими. Прагнучи більш низького енергетичного рівня, вони позбавляються від зайвих зв'язків і закручуються, утворюючи замкнуту структуру.

Можливе утворення молекули фулерена C<sub>60</sub> в результаті об'єднання двох фрагментів (рис.1). Перший фрагмент, що складається з семи шестикутників (30 атомів), згортається в об'ємну структуру. Другий фрагмент, що складається з двох шестикутників (10 атомів), утворює з першим фрагментом шестикутник і два п'ятикутники. Остаточна молекула C<sub>60</sub> виходить при додаванні ще двох фрагментів парних шестикутників.

Хіміки з Північно-західного університету (США) пропонують іншу послідовність утворення фулеренів. Випарувавши лазером графіт і

визначаючи хімічний склад вуглецевих фрагментів, що утворилися, вони прийшли до висновку, що окремі кластери (подвійні цикли з десяти атомів вуглецю - двох сполучених бензолових кілець) зливаються в більші, причому при підвищенні температури вони переходять у форму одиначної замкнутої петлі. Коли число атомів вуглецю в цьому кільці досягає сорока, воно може утворити кулю (рис. 2). Вірогідність такого процесу зростає, коли кільце містить більше 60 атомів вуглецю. Замкнуте кільце - єдиний несферичний *ізомер*, який може витримувати високі температури; воно і служить проміжною ланкою на шляху до молекули, що має сферичну форму.

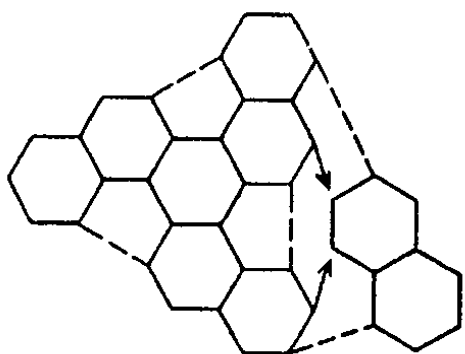


Рис.1

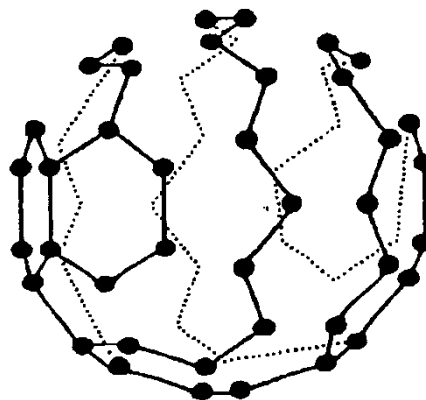


Рис. 2

## Лекція 3

### **ФУЛЕРИТИ. ЕНДОЕДРАЛЬНІ СТРУКТУРИ**

#### **План**

3.1. Загальні відомості.

3.2. Методи отримання і очистки ендоедральних фулеренів.

#### **3.1. Загальні відомості**

Молекули  $C_{60}$  можуть утворювати тверді кристали – **фулерити**. Вперше фулерити вирощені з розчину фулеренів в бензолі. Це були кристали з розвинутими поверхнями, мали різну морфологічну структуру. Тверді фулерити кристалізуються в гексагональну щільно упаковану ґратку. Густина фулерита складає  $1,698 \text{ г/см}^3$ , що значно менше густини графіту ( $2,3 \text{ г/см}^3$ ) і алмазу ( $3,5 \text{ г/см}^3$ ).

Фулерити – напівпровідники з шириною забороненої зони від 1,5 до 1,95 еВ. Молекули  $C_{60}$  при утворенні твердих фулеритів зв'язані між собою ван-дер-ваальсовими зв'язками. Оскільки фулерити є достатньо пористими структурами, то в них відносно легко упроваджуються атоми металів (Rb, Cs і ін.). Тверді фулерити з впровадженими атомами представляють **інтеркальовані сполуки**. При упровадженні одновалентних іонів в порожнечі твердого  $C_{60}$  з'являються металічні властивості.

Структура фулерита дає можливість синтезувати молекули, усередині яких укладено один або декілька атомів або молекул. Це ґрунтується на тому, що розмір внутрішньої порожнини в молекулах фуллеренів (близько 0,7 нм) значно перевищує характерний ефективний діаметр атомів і найпростіших молекул (0,1 ...0,4 нм). Молекули

фуллеренів, всередину яких укладено один або декілька атомних частинок (атомів або молекул), отримали назву **ендоедральних сполук (або ендоедралів)**. Якщо в молекулу фуллерена вводяться атоми металу, то такі ендоедральні комплекси називають металофуллеренами.

Щоб тримати макроскопічну кількість ендоедральних сполук проводять синтез фуллеренів методом електродуги в поєднанні з їх подальшим очищенням. Це дозволило використовувати для їх дослідження оптичну, електронну спектроскопію, спектроскопію комбінаційного розсіяння, електронну і рентгенівську дифрактометрію і ін. В результаті цих досліджень встановлений факт існування і хімічної стабільності широкого класу ендоедральних сполук, визначені особливості їх структури, їх електричні, оптичні і механічні характеристики. Це дозволяє розглядати ендоедральні фуллерени як новий, достатньо широкий клас молекулярних наноструктур.

До теперішнього часу накопичений значний об'єм інформації про ендоедральні сполуки фуллеренов. Список елементів, атоми яких вдалося впровадити всередину фуллерена, включає значну частину Періодичної таблиці. Отримані унікальні дані про зарядний стан цих атомів, про точне геометричне положення і характер коливального руху атомів усередині фуллерена, про тип їх хімічного зв'язку з атомами вуглецю в молекулі. Разом з цим отримані дані про властивості ендоедральних фуллеренів в конденсуючому стані (фуллеритів). Встановлено, що деякі молекули ендоедральних металофуллеренів, завдяки значному зсуву положення атома металу щодо центру молекули, володіють достатньо великим дипольним моментом, що визначає характер міжмолекулярної взаємодії в кристалі. Це, у свою чергу, є

причиною впорядкованого розташування ендоедральних молекул в кристалі, обумовлює спонтанну електричну поляризацию таких кристалів і, як наслідок, їх сегнетоелектричні властивості. Електронна структура більшості ендоедральних метало-фулеренів така, що всі або частина валентних електронів атома металу, що знаходиться усередині фулерена, переходять на зовнішню поверхню молекули фулерена, заповнюючи наявні електронні вакансії. В результаті молекули ендоедральних фулеренів набувають особливих хімічних властивостей, які відрізняються від відповідних характеристик як порожнистих фулеренів, так і ізольованих атомів металу. Наявність на зовнішній оболонці молекул ендоедральних фулеренів слабозв'язаних електронів додає цим молекулам якості сильного відновника і обумовлює можливість їх участі в різних хімічних реакціях, що приводять до приєднання до них різноманітних атомів, молекул або радикалів, що, відповідно, приводить до зміни фізико-хімічних властивостей ендоедральних сполук.

### **3.2. Методи отримання і очищення ендоедральних фулеренів**

Ендоедральна молекула може бути отримана двома шляхами. **Перший** полягає в створенні таких умов, коли вже в процесі синтезу фулеренів деяка частка молекул виявляється заповненою атомами або молекулами елемента, присутнього в зоні синтезу. В цьому випадку як вихідний матеріал для отримання ендоедральних сполук використовується графіт з додаванням дрібнодисперсного порошку впроваджуваного елемента. Термічна розпиленість графіту під дією зовнішнього джерела енергії супроводжується також атомізацією

матеріалу домішки. Це сприяє подальшому утворенню ендоедральних фулеренів. **Другий шлях** синтезу ендоедральних сполук ґрунтується на впровадженні атомів або молекул всередину клітини вже готових молекул фулерена. Якщо речовина атомів або молекул, що входять, в нормальних умовах знаходиться в газовому стані, таке впровадження здійснюється в результаті витримки фуллеренов в атмосфері газу при підвищених температурах і тиску. Нагрів сприяє збільшенню "вікон" в молекулі фулерена, а підвищений тиск полегшує проникнення частинок всередину клітини. Впровадження атомів конденсуючих речовин досягається також в результаті опромінювання кристала або плівки фуллерена атомами або іонами елемента, прискореними до енергії, при якій можливо проникнення частинки всередину клітини.

**Лазерна розпиленість.** Вперше метод лазерної розпиленості для отримання фулеренів використовував Р. Крото. Він опромінював графітний диск лазерним пучком помірної інтенсивності. При цьому в результаті випаровування графіту утворюється вуглецева пара, яка захоплювалася потоком гелію, де відбувалася його конденсація в кластери, серед яких виявилася невелика кількість фулеренів.

Для отримання ендоедральних фулеренів необхідна присутність у високотемпературній області певної кількості пари того елемента, який повинен бути вкладений в клітину фулерена.

Як виявилось певні ендоедральні сполуки можна отримати тільки методами лазерної розпиленості. Проте цей метод володіє дуже низькою продуктивністю, а також малим виходом ендоедралів.

**Метод електродуги.** Більш високими показниками характеризується метод електродуги отримання фулеренмісткої сажі. В

результаті термічної розпиленості матеріалу графітного електроду в електричній дузі, що горить в атмосфері He, утворюється сажа, яка містить до 20 % фулеренів, в основному C<sub>60</sub> і C<sub>70</sub>. Фулерени виходять при конденсації вуглецевої пари, що утворюється унаслідок термічної розпиленості матеріалу анода в нагрітій області електричної дуги, температура якої перевищує 3000 К. Додавання невеликої кількості пари металу приводить до утворення ендоедральних металофулеренів.

Особливістю методу електродуги отримання фулеренмісткої сажі є надзвичайно багатий вміст в сажі молекул фулеренів різного сорту. При додаванні деякої кількості металу це різноманіття стає ще більшим.

Важливим параметром, що визначає ефективність синтезу ендоедральних фулеренів в електричній дузі, є температура в області горіння дугового розряду. Оскільки об'єм цієї області значно менше об'єму електророзрядної камери, в дузі постійного струму створюється значний перепад температур. Через різну густину газу в областях з температурами, що відрізняються, під дією гравітаційних сил виникає вільна конвекція, що знижує температуру газу в околі міжелектродного проміжку. Це зменшує ефективність синтезу фулеренів. Подолання вільної конвекції досягається в імпульсному дуговому розряді.

**Іонна імплантація.** Ефективний метод синтезу ендоедральних фулеренів заснований на бомбардуванні порожнистих фулеренів іонами того елемента, який повинен бути укладений в клітину фулерена. Даний метод незамінний при отриманні ендоедральних сполук, що містять всередині атоми елементів підвищеної хімічної активності. В установці з іонним джерелом плівка C<sub>60</sub> напильюється на мідну підкладку, одночасно опромінюючись іонами азоту. Енергія іонів варіюється зміною напруги

між джерелом і мішенню. Типові значення енергії і сили струму іонів складають 40 еВ і 50 мкА. При напиленні протягом декількох годин товщина плівки досягала 2...4 мкм. Потім напилений матеріал видаляють з мідної підкладки, розчиняють з подальшою фільтрацією.

Залежність відношення числа ендоедралів до числа порожнистих фулеренів від енергії іонного пучка має явно виражений максимум при деякій енергії іонів. Це вказує на існування оптимальних енергій, необхідних для утворення ендоедральних фулеренів.



## Лекція 4

### ВУГЛЕЦЕВІ НАНОТРУБКИ

#### План

#### 4.1. Структура

#### 4.2. Отримання

#### 4.3. Властивості

#### 4.4. Застосування вуглецевих нанотрубок

#### 4.1. Структура

Вуглецеві нанотрубки є одними із найцікавіших природних наноструктур. Як ми вже говорили, вони існують у двох формах – одностінні і багатостінні нанотрубки. Одностінна вуглецева нанотрубка може бути представлена як лист із графіту моноатомної товщини, закручений у трубку. Такий листовий графіт називається **графеном**.

Розрізавши нанотрубку вздовж поздовжньої осі, було виявлено, що вона складається з одного або декількох шарів, кожен з яких представляє гексагональну сітку графіту, основу якої складають шестикутники з розташованими у вершинах кутів атомами вуглецю. У всіх випадках відстань між шарами однакова і дорівнює 0,34 нм, тобто така ж, як і між шарами в кристалічному графіті. Верхні кінці трубочок закриті напівсферичними кришечками, кожен шар яких складений з шести-і п'ятикутників, що нагадують структуру половинки молекули фулерену.

Для вивчення нанотрубок використовують скануючи тунельну мікроскопію.

Отже, ідеальна нанотрубка – це циліндр, отриманий при згортанні плоскої гексагональної сітки графіту без швів. Взаємна орієнтація

гексагональної сітки графіту і поздовжньої осі нанотрубки визначає дуже важливу структурну характеристику нанотрубки – **хіральність**. **Хіральність** – це стереохімічна властивість, що означає несумісність об'єкта зі своїм дзеркальним відображенням. Хіральність характеризується 2 цілими числами ( $m$ ,  $n$ ), які вказують місцезнаходження того шестикутника сітки, який в результаті згортання повинен збігтися з шестикутником, що знаходиться в початку координат. Хіральність нанотрубки може бути також однозначно визначена кутом  $\alpha$ , утвореним напрямком згортання нанотрубки і напрямком, в якому сусідні шестикутники мають спільну сторону. Є дуже багато варіантів згортання нанотрубок, але серед них виділяються ті, в результаті реалізації яких не відбувається викривлення структури гексагональної сітки. Цим напрямками відповідають кути  $\alpha = 0$  і  $\alpha = 300$ , що відповідає хіральності  $(m, 0)$  і  $(2n, n)$ .

Серед одношарових нанотрубок особливий інтерес представляють нанотрубки з хіральністю  $(10, 10)$ . Проведені розрахунки показали, що нанотрубки з подібною структурою повинні мати металічний тип провідності, а також мати підвищену стабільність і стійкість в порівнянні з трубками інших хіральностей. У 1996 р. це було експериментально підтверджено.

Таким чином, одностінні вуглецеві нанотрубки, скручені навколо осі, яка **паралельна осі С-С-зв'язкам**, мають **напівпровідникові властивості**, а скручені **вздовж осі, перпендикулярної цим зв'язкам** – **металічні властивості**.

Середній діаметр одностінних нанотрубок 1,2-1,4 нм. Ширина забороненої зони в напівпровідникових трубках складає від 0,4 до 0,7 еВ.

Багатостінні нанотрубки складаються із декількох одностінних, концентрично вкладених одна в іншу. Їх діаметр складає 10-40 нм. Вони вже не є добрими одномірними провідниками. Із-за взаємодії між окремими вкладеними одна в одну трубками електричний струм протікає переважно у стінці зовнішньої трубки.

#### 4.2. Отримання

В даний час найбільш поширеним є метод термічного розпилення графітових електродів в плазмі **дугового розряду**. Процес синтезу здійснюється в камері, заповненій гелієм під тиском близько 500 торр (**1 Торр** - позасистемна одиниця тиску, рівна **133,322 Па**, названа на честь Е. Торрічеллі. При горінні плазми відбувається інтенсивне термічне випаровування анода, при цьому на поверхні катода утворюється осад, в якому формуються нанотрубки вуглецю.

Максимальна кількість нанотрубок утворюється тоді, коли струм плазми мінімальний і його густина дорівнює  $100 \text{ A/cm}^2$ . В експериментальних установках напруга між електродами становить близько 15-25 В, струм розряду кілька десятків ампер, відстань між кінцями графітових електродів 1-2 мм. У процесі синтезу близько 90% маси анода осідає на катоді.

Утворені численні нанотрубки мають довжину близько 40 мкм. Вони наростають на катоді перпендикулярно плоскій його поверхні і зібрані в циліндричні пучки діаметром близько 50 мкм. Пучки нанотрубок регулярно покривають поверхню катода, утворюють стільникову структуру.

Вміст нанотрубок у вуглецевому осаді становить близько 60 %.

Для розділення компонентів отриманий осад поміщають в метанол і обробляють ультразвуком. У результаті виходить суспензія, яка після додавання води піддається поділу в центрифугі. Великі частки прилипають до стінок центрифуги, а нанотрубки залишаються плаваючими в суспензії. Потім нанотрубки промивають в азотній кислоті і просушують в газоподібному потоці кисню і водню в співвідношенні 1:4 при температурі 750 °С протягом 5 хвилин. У результаті такої обробки виходить легкий пористий матеріал, що складається з численних нанотрубок із середнім діаметром 20 нм і довжиною 10 мкм.

Поки що максимальна досягнута довжина нановолокна – 1 см. У зв'язку зі складністю отримання нанотрубок, 1 грам коштує кілька сотень доларів США.

**Хімічна модифікація.** Можливості використання нанотрубок в молекулярній електроніці незмірно зростають при переході від суто вуглецевих до хімічно модифікованих нанотрубок. Наприклад, завдяки наявності циліндричної порожнини всередину вуглецевих нанотрубок вдається впровадити різні елементи, включаючи важкі метали. Можливе додавання елементів (наприклад, атомів фтору) і на зовнішню поверхню трубки. Крім вуглецевих також отримують і бор-азотні нанотрубки. У всіх цих випадках повинні виходити матеріали з новими і поки що експериментально не вивченими властивостями.

Як показали розрахунки, впровадження перехідних металів у вуглецеві нанотрубки повинно призводити до різкого зростання провідності як напівпровідникових нанотрубок (за рахунок появи в забороненій зоні електронних станів металу), так і металевих (за рахунок підвищення щільності станів поблизу рівня Фермі). Всі бор-

азотні нанотрубки, на відміну від вуглецевих, незалежно від їх геометрії повинні бути широкозонними напівпровідниками. Впровадження ж у них перехідних металів повинно призводити до формування металічної зонної структури в системі. Вихідна однотипність електронних властивостей бор-азотних нанотрубок може бути корисна в технологічному плані, тому що полегшує виготовлення нанопроводів з більш відтворюваними характеристиками. Якщо одну половину напівпровідникової нанотрубки заповнити металом, а другу залишити без змін, можна отримати молекулярний гетероперехід метал-напівпровідник. У разі бор-азотної нанотрубки це буде гетероперехід широкозонний напівпровідник-метал, на основі якого можна конструювати нанодіоди та інші елементи, здатні функціонувати при високих температурах.

**Нанотрубки з впровадженими атомами на зовнішній її поверхні.** Гетероперехід може утворитися і при фторуванні нанотрубок. Теоретичні узагальнення показали, що приєднання атомів F із зовнішнього боку нанотрубки більш вигідно, ніж з внутрішнього. При цьому атоми фтору повинні приєднуватися спочатку до відкритих кінців нанотрубок, а потім вибудовуватися вздовж твірної.

При додаванні фтору на зовнішню поверхню трубки змінюється сітка р-зв'язків, а отже – електричні та інші фізичні властивості. Як випливає з розрахунків, всі нанотрубки F-(n, n) – напівметали. Наполовину фторовані нанотрубки будуть являти собою молекулярні гетеропереходи метал-напівметал незалежно від їх діаметру.

### 4.3. Властивості

**Механічні властивості.** Нанотрубки, як було сказано, є на рідкість міцним матеріалом, як на розтяг, так і на вигин. Більше того, під дією механічних напруг, які перевищують критичні, нанотрубки не "рвуться", а перебудовуються.

Як показують результати експериментів і чисельного моделювання модуль пружності вздовж осі трубки складає 7000 ГПа, тоді як для легованої сталі і найбільш пружного металу ітрію відповідно 200 і 520 ГПа.

Нанотрубки можуть стати основою для космічних ліфтів. Космічні ліфти - неймовірно високі будови, призначені для доставки вантажів на орбіту Землі. Поки що вони сприймаються як фантастика, однак команда вчених з Королівського коледжу Лондона (King's College London) заявляє, що незабаром побудова космічних ліфтів може стати реальністю.

За словами вчених, за це варто дякувати розвитку технології вуглецевих нанотрубок, які «теоретично» мають достатню міцність для того, щоб розтягнутися більш ніж на 35,4 тис. км над Землею.

Уявимо, що, як це передбачалося раніше, тросом для космічного ліфта буде служити якась клиноподібна однорідна структура, що складається з найміцніших на сьогоднішній день матеріалів, то діаметр троса на геостаціонарній орбіті Землі буде близько 2 км і звужиться до 1 мм біля поверхні Землі. У цьому випадку загальна маса складе  $60 \cdot 10^{10}$  тон. Якби в якості матеріалу використовувалися вуглецеві нанотрубки, то діаметр троса склав би відповідно 0,26 мм і 0,15 мм біля поверхні Землі, у зв'язку з чим загальна маса була б 9,2 тонн. Отже, вуглецеве

нановолокно – це саме той матеріал, який необхідний при будівництві троса, реальний діаметр якого складе близько 0,75 м, щоб витримати також електромагнітну систему, що використовується для руху кабіни космічного ліфта.

**Електричні властивості.** Електропровідність вуглецевих нанотрубок є ключовим параметром цих об'єктів, від неї залежить їх подальше використання з метою мініатюризації приладів мікроелектроніки.

Внаслідок малих розмірів вуглецевих нанотрубок тільки в 1996 році вдалося безпосередньо виміряти їх питомий електричний опір чотирьохконтактним способом. Як показують результати чотириконтантних вимірювань температурних залежностей питомого опору плівки нанотрубок, виконаних в діапазоні температур  $0,03 < T < 300$  К, питомий опір нанотрубок може змінюватися в значних межах - від  $5,1 \cdot 10^{-6}$  до 0,8 Ом/см. Мінімальна питомий опір на порядок нижче, ніж у графіту.

Як було сказано, існують металічні і напівпровідникові нанотрубки. Металічні нанотрубки проводять електричний струм навіть при абсолютному нулі температур, тоді як провідність напівпровідникових трубок рівна нулю при абсолютному нулі і зростає з підвищенням температури.

Також було відкрито таку властивість нанотрубок, як **надпровідність** (проходження електричного струму без втрат). Особливості переносу заряду в нанотрубці істотно відрізняються від тих, які притаманні звичайним, тривимірним провідникам і, мабуть, пояснюються одновимірним характером переносу.

Також цікавим є той факт, що при невеликому вигині одношарової нанотрубки різко змінюється її провідність. Ця властивість може розширити сферу застосування нанотрубок. З одного боку, нанотрубка виявляється готовим високочутливим перетворювачем механічних коливань в електричний сигнал і назад (фактично це – телефонна трубка довжиною в кілька мікрон і діаметром близько нанометра), а, з іншого боку, це практично готовий датчик найдрібніших деформацій. Такий датчик міг би знайти застосування в пристроях, контролюючих стан механічних вузлів і деталей, від яких залежить безпека людей, наприклад, пасажирів поїздів та літаків, персоналу атомних і теплових електростанцій і т. п.

**Капілярні властивості.** Як показали експерименти, відкрита нанотрубка володіє капілярними властивостями. Щоб відкрити нанотрубку, треба видалити верхню частину – кришечку. Один із способів видалення полягає у відпалі нанотрубок при температурі 850 °С протягом кількох годин у потоці вуглекислого газу. В результаті окислення близько 10% всіх нанотрубок виявляються відкритими. Інший спосіб відкриття нанотрубок полягає у витримці в концентрованій азотній кислоті протягом 4,5 годин при температурі 240 °С. У результаті такої обробки 80% нанотрубок стають відкритими.

Перші дослідження капілярних явищ показали, що рідина проникає всередину каналу нанотрубки, якщо її поверхневий натяг не вище 200 мН/м. Тому для введення будь-яких речовин всередину нанотрубок використовують розчинники, що мають низький поверхневий натяг. Так, наприклад, для введення в канал нанотрубки деяких металів використовують концентровану азотну кислоту, поверхневий натяг якої



невеликий (43 мН/м). Потім проводять відпал при 400 °С протягом 4 годин у атмосфері водню, що призводить до відновлення металу. Таким чином були отримані нанотрубки, що містять нікель, кобальт і залізо.

Вуглецеві нанотрубки можуть також заповнюватися газоподібними речовинами, наприклад воднем в молекулярному вигляді. Ця здатність має практичне значення, бо відкриває можливість безпечного зберігання водню, який можна використовувати як екологічно чисте паливо у двигунах внутрішнього згорання.

#### **4.4. Застосування вуглецевих нанотрубок**

**Приладобудування.** Вчені створили перший наномасштабний мотор на основі багатостінних нанотрубок. Вуглецева нанотрубка виконує свого роду роль осі, на якій монтується ротор. Максимальні розміри наномотора близько 500 нм, ротор має довжину від 100 до 300 нм, а ось нанотрубка-вісь має впоперек розмір всього декілька атомів, тобто приблизно 5-10 нм.

На основі нанотрубки можливе створення мікроскопічних ваг. Для цього потрібно перетворення електричних коливань в механічні. Для збудження коливань нанотрубки під дією електричного поля її закріплюють на одному з двох електродів, під кутом до другого електроду. При подачі на електроди електричної напруги трубка заряджається і за рахунок електростатичного притягання відхиляється до другого електроду. Якщо на електроди подати змінну напругу, частота якої збігається з частотою власних коливань нанотрубки, що залежать від її товщини і довжини, виникнуть механічні коливання нанотрубки. Визначивши (спектроскопічними методами) частоту її власних коливань

і прикріпивши до неї досліджуваний зразок, можна визначити частоту коливань навантаженої нанотрубки. Ця частота буде менша частоти коливань вільної нанотрубки: адже маса системи збільшилася, а жорсткість залишилася колишньою. Наприклад, в ході одного з експериментів було виявлено, що вантаж, який зменшує частоту коливань з 3,28 МГц до 968 кГц, має масою 22 8 фг (фемтограм, тобто  $10^{-15}$  грам).

Інший приклад, коли нанотрубка є частиною фізичного приладу – це "насадження" її на вістря скануючого тунельного або атомного силового мікроскопа. Зазвичай таке вістря представляє собою гостро заточену вольфрамову голку, але за атомними мірками така заточка все одно достатньо груба. Нанотрубка ж являє собою ідеальну голку діаметром порядку декількох атомів. Прикладаючи певну напругу, можна підхоплювати атоми й цілі молекули, що знаходяться на підкладці безпосередньо під голкою, і переносити їх з місця на місце.

**Нанoeлектроніка.** Незвичайні електричні властивості нанотрубок роблять їх одним з основних матеріалів нанoeлектроніки.

1. Вже зараз створені дослідні зразки польових транзисторів на основі однієї нанотрубки: прикладаючи запираючу напругу в кілька вольт, вчені навчилися змінювати провідність одношарових нанотрубок на 5 порядків.

Співробітники Нагойском університету (Японія) і Університету ім. Аалто (Фінляндія) виготовили високоякісні тонкоплівкові транзистори на вуглецевих нанотрубках.



Група дослідників виготовила на основі графенової плівки новий тип суперконденсатора, який може зберегти в перерахунку на одиницю маси стільки ж енергії, скільки і нікелево-гидридні акумуляторні батареї. Але, на відміну від акумуляторів, суперконденсатор може бути заряджений або розряджений всього за кілька секунд.

Новий суперконденсатор має щільність зберігання енергії 85,6 Вт/год/кг при кімнатній температурі і 136 Вт/год/ кг при температурі 80 ° С. Такі значення роблять ці суперконденсатори рекордсменами серед суперконденсаторів, виготовлених із застосуванням вуглецевих наноматеріалів.

**Комп'ютерна індустрія.** Також передбачається розробка плат пам'яті принципово нового зразка, створених на основі нанотехнологій. Так, компанія ТОВ Nantero активно займається розробкою нових технологій, зокрема, приділяє чималу увагу пошуку способів створення незалежної оперативної пам'яті (RAM) на основі вуглецевих нанотрубок NRAM ((енергонезалежна) RAM). Ідея полягає у використанні вуглецевих нанотрубок з товщиною стінок в один атомний шар і діаметром порядку

20 нм, які на двох кремнієвих підкладках укладені в масив таким чином, що утворюють групу взаємно пересічних під прямим кутом елементів. В початковому стані, що відповідає логічному нулю, нанотрубки не стикаються між собою і відстань між ними складає декілька нанометрів. Проте прикладена до них різниця потенціалів приводить до їх зіткнення, і знаходяться вони в такому положенні до тих пір, поки на них не подадуть протилежну напругу. За рахунок того, що в двох протилежних станах ці елементи мають різний електричний опір, можливо створення інтерпретатора двійкової системи числення. Причому, за словами фахівців, з метою досягнення надмірності і запобігання втрати даних в одному біті бере участь значна кількість таких пар. Про перспективи технології NRAM говорять такі дані: щільність запису інформації в пристроях NRAM може досягати 5 млрд біт на квадратний сантиметр (що в декілька десятків разів більше, ніж в нинішніх високоемних мікросхемах пам'яті), а частота обміну даними може складати 2 ГГц.

Крім цього, створені і випробувані прототипи тонких плоских дисплеїв, що працюють на матриці з нанотрубок.

Розглянемо вуглецеву нанотрубку, закріплену на катоді і орієнтовану у напрямку анода. Якщо на електроди подати напругу відповідної полярності, нанотрубка заряджається негативно, лінії електричного поля поблизу зарядженої нанотрубки викривляються і в околиці вістря нанотрубки напруженість поля стає величезною, причому тим більше, чим тонша нанотрубка. Таке локальне поле може виривати електрони з нанотрубки. Під дією зовнішнього поля електрони формуються в пучок. Така автоелектронна емісія, крім дисплеїв, використовується для створення випрямлячів.

Щоб за допомогою автоелектронної емісії отримати зображення, на аноді закріплюють люмінофор. Електронний удар збуджує молекули люмінофора, які потім переходять в основний стан, випромінюючи фотони. Наприклад, при використанні як люмінофора сульфїду цинку з добавками міді та алюмінію спостерігається зелене свічення, а при додаванні срібла - синє. Червоний колір отримують за допомогою легованого европїєм оксиду ітрію. При цьому зерно зображення буде дуже малим: порядку мікрона.

Сфери, способи та можливості застосування нанотрубок численні і широкі. Навіть беручи до уваги те, що більша частина результатів останніх дослідів може бути невідома громадськості, вже зараз можна передбачити, що нанотрубки із часом стануть універсальним матеріалом для побудови багатьох об'єктів. Застосування нанотрубок можна розділити на кілька категорій за їх властивостями:

1) фізичні, наприклад, присадка до композитних матеріалів, що дозволяє створити із звичайного полімеру об'єкт із більшою міцністю і витривалістю, ніж із легованих сталей. Завдяки капілярним властивостям нанотрубок нині створюють ємкості для водню, що дозволяє у десятки разів збільшити їх об'ємну ємність;

2) фізико-хімічні – тут відкривається цілий пласт невідомих реакцій та процесів, із часом нанотрубки стануть основним структурним елементом в електроніці та техніці.

## Лекція 5

### **ОБ'ЄМНІ НАНОСТРУКТУРНІ МАТЕРІАЛИ**

#### **План**

5.1. Пористий кремній.

5.2. Пористий оксид алюмінію і структури на його основі.

Існує група матеріалів з природною наноструктурою, що робить їх дуже потрібними для використання в наноелектронних і оптоелектронних пристроях. Серед таких матеріалів – пористий кремній, пористий оксид алюмінію та вуглецеві нанотрубки.

#### **5.1. Пористий кремній**

Кремнієві наноструктури, які складаються із квантових шнурів і квантових точок, утворюються в пористому кремнії, що отримується локальним анодним електрохімічним розчиненням монокристалічного кремнію в електролітах на основі кислоти HF. Пористий кремній володіє унікальними фізичним і хімічними властивостями, які визначаються густою сіткою нанорозмірних пор в кристалічній матриці і розвинутою внутрішньою поверхнею цих пор. Квантові обмеження і поверхневі ефекти в наноструктурах пористого кремнію приводять до того, що цей матеріал, на відміну від монокристалічного кремнію, веде себе як напівпровідник, демонструючи достатньо інтенсивну фото- і електролюмінесценцію. Це використовується при створенні світловипромінюючих приладів.

Найпростіша комірка для проведення електрохімічної обробки складається з хімічно інертної ванни, наповненої розчином HF, в який поміщають кремнієву пластинку і платиновий електрод. Процес

електрохімічної обробки проводять при визначеній густині анодного струму, що дозволяє отримати потрібну пористість, товщину пористого шару.

Формування пористого шару з доброю однорідністю і тільки з однієї сторони досягається в електрохімічній комірці з плоским електричним контактом вздовж всієї поверхні кремнієвої пластинки. В такій комірці з електролітом дотикається тільки одна сторона пластинки, а металічний чи графітовий контакт притискається з іншої.

Властивості пористого шару, такі як пористість, товщина, розмір і структура пор залежать від властивостей кремнію і умов анодування. Найбільш значними факторами є: тип провідності, питомий опір, кристалографічна орієнтація кремнію, концентрація кислоти в електроліті, температура, густина анодного струму, освітленість поверхні, тривалість анодної обробки.

Шар пористого кремнію може мати два типи структури: 1) утворений у водному розчині кислоти HF; 2) утворений у концентрованій кислоті HF. Перший характеризується тим, що канали пор мають більш упорядковану деревоподібну структуру, проростаючу з поверхні в об'єм. Такі пори формуються у монокристалічному кристалі n-типу. Другий тип структури пористого шару характеризується хаотичним розміщенням пор, які перетинаються, що є типовим для пористих шарів p-типу монокристалічного кремнію.

В проміжках між порами кремній зберігає свою вихідну структуру. Таким чином пори самі по собі та їх перерізи створюють наноструктури у вигляді нанокристалічних кластерів чи шнурів. Виділення яких-небудь наноструктур із пористого шару є неможливим. Тому практичне

застосування пористого кремнію обмежується оптичними і оптоелектронними приладами.

## **5.2. Пористий оксид алюмінію і структури на його основі.**

Пористий анодний оксид алюмінію володіє унікальною структурою, яка дозволяє виготовляти стовпчикові, ниткоподібні, точкові, конусні елементи з нанометровими розмірами, які неможливо отримати різними відомими методами. Особливостями структури є рівномірний розподіл мікроскопічних пор з діаметром від субмікронного до манометрового діапазону, розміщення вертикально спрямованих пор на майже однаковій відстані одна від одної, можливість керування геометричними розмірами пор і комірок пористого оксиду шляхом зміни складу електроліту та режимів електрохімічної обробки.

Прилад для отримання анодних оксидів алюмінію включає двохелектродну комірку а також систему контролю за електричними параметрами. Оскільки використовується неагресивний електроліт, то комірка може бути виготовлена з скла чи металів, а катод з графіту, чи будь-якого металу, яких не розчиняється в електроліті.

Утворення анодних оксидів в рідких електролітах при електрохімічному анодному окисненні відбувається в результаті зустрічної міграції іонів  $Al^{3+}$   $O^{2-}$  в електричному полі великої напруженості. Складний процес пористого анодного окислення можна розділити на три стадії: 1) протікання реакції передачі кисню від аніонів чи молекул розчину на метал і виникнення поре винної сполуки алюмінію з киснем; 2) формування тонкої оксидної плівки бар'єрного типу; ріст потовщеної плівки пористого типу.



Товщина пористого шару залежить від заряду, що пройшов через анод. Утворення пор починається не одночасно по всій поверхні металу, а в енергетично вигідних місцях, якими можуть бути місця виходу дислокацій на поверхню, границі зерен, домішки, структурні дефекти. Одночасно з ростом пор на зовнішній поверхні на межі метал-оксид починає рости новий шар оксиду, окремі комірочки якого мають вигляд півсфери. Спочатку на поверхні виникають окремі комірочки і, оскільки вони є першими, то мають можливість більше рости. З ростом напруги між ними починають рости інші комірочки, поступово заповнюючи всю поверхню металу. Після того як окремі комірочки покривають всю поверхню металу, вони починають рости тільки в глибину. В таких умовах, ті комірочки, які утворились пізніше мають шанс більше прорости в глибину, вирівнюючи при цьому свої розміри з першими комірочками. Таким чином через декілька секунд на поверхні металу утвориться бар'єрна плівка, зовнішній шар якої поступово перетворюється в пористий оксид. Дослідження показують, що повна забудова оксидними комірочками поверхні металу відбувається через декілька секунд (4-7 с) і в подальшому структура плівки не змінюється, якщо умови оксидного окислення залишаються сталими. На другій стадії відбувається впорядкування комірчасто-пористої структури. Швидкість росту глибини пор не залежить від напруги, вона є лінійною функцією часу анодування. Після довгого анодування і злиття окремих комірочок утворюються комірочки з циліндричними порами і з проміжними металічними стовпчиками трикутного перерізу.

Таким чином, аналіз теоретичних і експериментальних результатів дозволяє визначити послідовність процесів при формуванні само впорядкованої структури пористого оксиду алюмінію:

- 1) утворення без пористої плівки оксиду алюмінію бар'єрного типу;
- 2) зародження пор, хаотично розподілених по поверхні;
- 3) розвиток пор і комірок на межі розділу оксид і метал в бар'єрному шарі;
- 4) формування регулярних комірок і пор циліндричної форми з сталим діаметром за рахунок підкладки (в глибину);
- 5) формування гексагонально-впорядкованих комірок пористого оксиду.

Пористий оксид алюмінію використовується при розробці функціональних шарів для пристроїв оптоелектроніки, сенсорики, наноелектроніки, при виготовленні фільтрів, мембран, фотоприладів.

## Лекція 6

# ТЕХНОЛОГІЯ ОТРИМАННЯ ІЗОЛЬОВАНИХ НАНОЧАСТОК

### План

- 6.1. Основи технології наночастинок
- 6.2. Фізичні методи отримання наночастинок
- 6.3. Золь-гель процес

### 6.1. Основи технології наночастинок

Методи отримання нанорозмірних частинок (НРЧ) (рис. 6.1) спираються на два основних підходи: *фізичний та хімічний*.

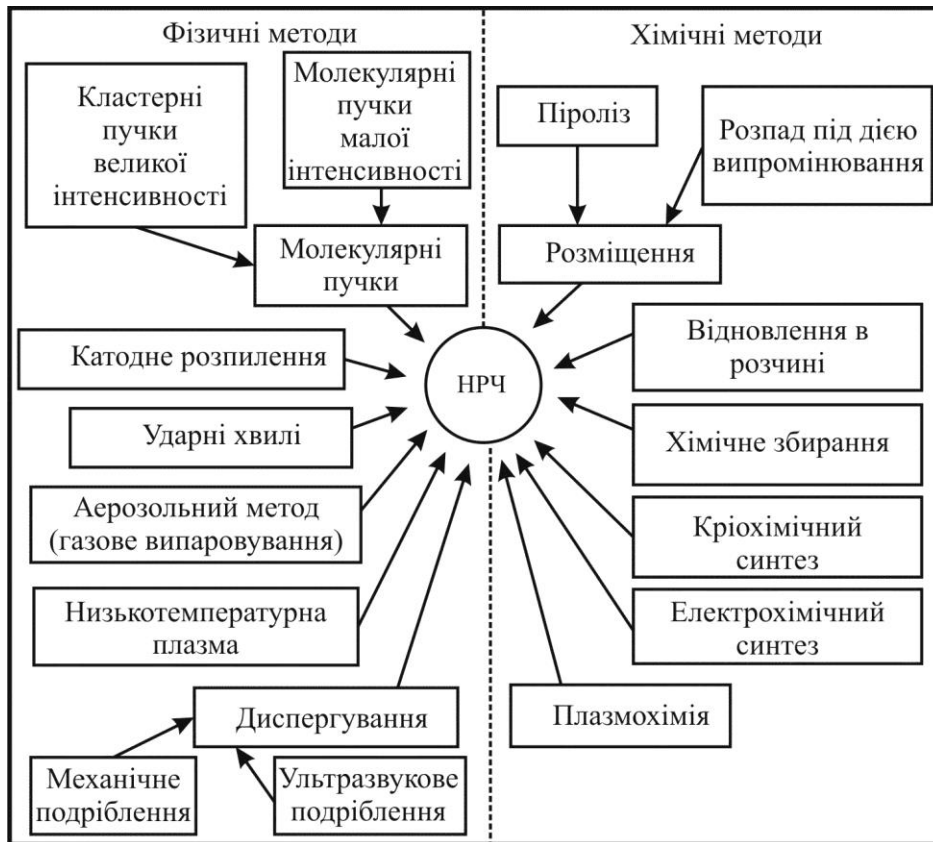


Рис. 6.1. Класифікація методів отримання НРЧ

З хімічних методів найчастіше використовують відновлення сполук металів у розчині в присутності різних стабілізаторів. Як відновники використовують водень та водневмісні сполуки, наприклад, тетрагідроборати і цитрати лужних металів, гіпофосфіти, спирти, металоорганічні сполуки тощо. До хімічних методів належать також різноманітні варіанти електрохімічних синтезів, термічний розклад нестабільних ковалентних металовмісних сполук. Спільними кінетичними закономірностями формування НРЧ є висока швидкість зародження та мала швидкість їх росту. Ця специфіка визначає перспективність і технологічні шляхи здійснення багатьох синтезів. Загальний недолік практично всіх методів – утворення полідисперсних систем із широким розподілом частинок за розмірами.

Особливо слід виділити новий напрямок у фізико-хімії НРЧ – *хімію гігантських кластерів*. Гігантські кластери являють собою НРЧ, вкриті оболонкою, що захищає їх від впливу довкілля. Розроблено методи синтезу сполук зі зв'язком метал-метал, нуклеарність яких може сягати кількох сотень. Такі величезні кластери є сполуками, що містять частинки різного розміру і складу в межах вузького розподілу. Дуже високі (або низькі) температури, великі швидкості процесів, різний зовнішній вплив (наприклад, швидка конденсація, загартування) сприяють утворенню нерівноважних “заморожених” станів в них.

Розвинута міжфазна поверхня, надлишкова енергія поверхневих атомів НРЧ, понижені значення енергій активації різних реакцій сприяють високій хімічній активності таких частинок. Тому одна з найважливіших особливостей енергонасичених НРЧ, одержаних у дуже нерівноважних умовах, – сильна взаємодія з компонентами середовища,

в якій вони формуються. Якщо їх отримують в інертній атмосфері, то, як правило, відбувається самовільне укрупнення, що остаточно призводить до утворення порошку звичайної дисперсії. Така висока хімічна активність НРЧ часто буває корисною, однак створює порівняно складну проблему їх стабілізації під час транспортування та зберігання. Для численних сфер застосування (наприклад, для каталізу) значна пасивація активності небажана. Тому необхідна пасивація зі збереженням високої хімічної активності НРЧ. Збереження унікальних властивостей НРЧ, а іноді й формування нового комплексу їхніх фізико-хімічних параметрів, досягається використанням, наприклад, полімерних стабілізаторів. В деяких випадках використовують мінімально необхідну кількість полімерного стабілізатора, щоб тільки подолати поріг коагуляції. Під час одержання наноконпозиційних матеріалів частка НРЧ є малою порівняно з товщиною захисної оболонки. Механізм стабілізації ґрунтується на структурно-механічних факторах стійкості дисперсних систем і просторових сіток типу коагуляційних структур, формуванні адсорбційно-сольватних структурованих плівок на поверхні НРЧ.

Широке використання знаходять наноконпозити, в яких наночастинки локалізовані лише на поверхні порошків чи плівок. Особливу увагу приділяють сітчастим полімер-неорганічним композитам, в яких компоненти зв'язані сильними ковалентними або іонними хімічними зв'язками. Практичний інтерес становить інтеркаляція полімерів у пористі та шаруваті структури, внутрішньокристалічні порожнини неорганічних оксидів, халькогенідів металів із регульованою системою внутрішніх каналів нанометрових

розмірів, здатних заповнюватися кластерами, НРЧ, координаційними структурами типу *CdS*, ланками полімерів.

Для створення самоорганізованих гібридних нанокомпозитів перспективними є молекулярні конструкції – кластери і НРЧ в плівках Ленгмюра-Блоджетта. Такі наноструктури є містками для моделювання поверхневих і біологічних процесів, формування самоорганізованих шарів на молекулярному рівні. Взаємодія металовмісних частинок з біополімерами (білками, нуклеїновими кислотами, полісахаридами) та клітинами є надзвичайно важливою в ферментативному каталізі, геобіотехнології та біогідрометалургії, в процесах біомінералізації. Вдосконалення процесів утворення таких матеріалів, принципи їхньої саморегуляції сприяють розвитку моделювання і створення синтетичних аналогів, близьких за своїми характеристиками до живих організмів.

## **6.2. Фізичні методи отримання наночастинок**

Морфологічні особливості, дисперсність, атомна структура і властивості наночастинок істотно залежать від технології їхнього формування. Найпоширенішими серед фізичного підходу є *конденсаційні* методи - “збирання” нанорозмірних частинок з окремих атомів (молекулярних і кластерних пучків) металу. Ці атоми колективізуються, стають зародками нової фази через перехідний стан після досягнення певних розмірів і виникненні різко вираженої фізичної поверхні розділу.

Рідше використовують *диспергуючий* метод отримання НРЧ, пов’язаний з подрібненням дисперсних частинок (колоїдні млини,

струшуючі апарати, ультразвукове, високочастотне та електродугове дроблення).

Основою фізичних методів отримання високодисперсних частинок є фазові перетворення 1-го роду за відсутності хімічних реакцій. Такі фазові перетворення спостерігаються під час конденсації атомів на підкладці, конденсації крапель рідини з наступним твердненням, кристалізації з розплаву або розчину, під час розпаду твердих розчинів.

**Метод молекулярних пучків.** Суть методу полягає в тому, що компактне джерело, нагріте до високих температур у вакуумі (з залишковим тиском  $p_{\text{зал}} \leq 0,1 \text{ мПа}$ ), випромінює атоми, молекули або кластери, що конденсуються на підкладці. Для цього речовину, що випаровується, поміщають у нагрівальну камеру з діафрагмою, через яку частинки з певною швидкістю попадають у вакуумний простір, де відбувається формування молекулярного пучка. Така речовина здебільшого розміщена в тиглі або човнику з тугоплавких, хімічно інертних металів (*W, Mo, Ta*). Характер взаємодії з поверхнею підкладки пучка кластерних іонів залежить від його енергії. Так, у випадку малих енергій кластери прилипають до поверхні, розбиваються на окремі атоми, мігрують поверхнею як рідкі краплини. Взаємодія утворених НРЧ значною мірою залежить від матеріалу підкладки, температури, стану і структури її поверхні. Кластери з великою енергією можуть викликати ерозію матеріалу поверхні підкладки.

*Іонне бомбардування (катодне розпилення).* В цьому разі для випаровування металевих мішеней використовують високоенергетичні ( $E > 10^4 \text{ eV}$ ) потоки позитивних іонів інертних газів (*Ne, Kr, Xe*). За певних умов у результаті вторинної іонної емісії з мішені вилітають кластерні

іони, які конденсуються на підкладці або в пучку, утворюючи НРЧ. Ефективність катодного розпилення залежить від маси та енергії іона інертного газу, кута падіння первинного пучка на мішень, довжини вільного пробігу первинного іона в матеріалі мішені, маси вибитого атома мішені, складу, структури поверхневих шарів мішені та сил міжатомної взаємодії в ній.

*Ударні хвилі.* Кластери металів також отримують та досліджують в експериментах з ударними трубами. Кластери формуються в результаті значного перенасичення парів металів, утворених під час високотемпературного розпаду металовмісних сполук в ударній трубі. Ударна труба – газогідродинамічний пристрій для отримання хвиль – являє собою довгу (десять і більше метрів) трубу з діаметром від кількох до десятків сантиметрів, що складається з двох камер. В камеру високого тиску (меншого об'єму) нагнітають робочий газ (*He, Ar* або суміш *He* з *N<sub>2</sub>*) до тиску кілька сотень атмосфер. Камера низького тиску (більшого об'єму) заповнюється досліджуваним металовмісним газом, зокрема сумішами парів летких металоорганічних сполук з аргоном. Частка досліджуваної сполуки в суміші становить переважно 0,01...2,0% (мол.), тиск аргону приблизно 1...10 кПа. Камера низького тиску відділена від камери високого тиску діафрагмою, яка в потрібний момент розривається. При цьому стиснений робочий газ, розширюючись, надходить у камеру низького тиску, створюючи ударну хвилю. Між фронтом ударної хвилі та контактною поверхнею, яка розділяє робочий та досліджуваний газ, утворюється “корок” з нагрітого досліджуваного газу, температура якого сягає 1000...2000 К.



Металовмісні сполуки, що знаходяться в досліджуваному газі, після проходження фронту ударної хвилі розкладаються протягом кількох мікросекунд з утворенням вільних атомів металу. Останні утворюють перенасичену пару з високим ступенем перенасичення, здатну швидко конденсуватися. Процес конденсації реєструється кількома способами: за тепловим випромінюванням, за послабленням світла, за релеєвським розсіюванням світла. Комбінація останніх двох способів дозволяє незалежно визначити середній радіус і густину (концентрацію) кластерів та прослідкувати їх еволюцією від моменту зародження.

**Аерозольний метод.** Суть цього методу отримання високодисперсних металевих частинок полягає у випаровуванні металу в розрідженій атмосфері інертного газу при пониженій температурі (<300 К) з наступною конденсацією пари у реакторі. За допомогою цього методу були отримані нанорозмірні частинки *Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Al* та інші металовмісні частинки оксидів, нітридів, сульфідів. Залежно від умов проведення конденсації середній розмір частинок міняється в інтервалі 2...400 нм.

До аерозольного методу належить також отримання НРЧ металів за допомогою електричного вибуху дротинок в атмосфері газу з *N<sub>2</sub>, Ar* чи *He*. Залежно від густини енергії стан продуктів вибуху може мінятися від рідкого до плазмового та суттєво впливати на розмір і властивості утворених частинок. Електроактивні порошки в залежності від умов отримання містять 90...95 % цільового металу (решту складають в основному оксиди та супутні металовмісні домішки). Порошки стійкі під час тривалого зберігання на повітрі, реакційно здатні і взаємодіють з органічними реагентами значно ефективніше, ніж звичайні. Таким

способом одержано фракції НРЧ срібла з середнім розміром  $\sim 100$  нм з вибірковою каталітичною активністю. В середовищі, що містить кисень, одержують НРЧ оксидів металів. Наприклад, під час електричного вибуху дроту в атмосфері  $N_2+O_2$  отримують порошки  $Al_2O_3$  з середнім розміром частинок  $\sim 20$  нм і  $4,1$  нм,  $AlN$  в атмосфері  $NH_3$   $\sim 15,0$  нм.

**Низькотемпературна плазма.** Одним із методів отримання порошків НРЧ металів, в якому поєднуються високі температури парогазової суміші і великі швидкості її охолодження, є технологія низькотемпературної плазми. В низькотемпературній плазмі ( $T=(3\dots 10)\cdot 10^4$  К,  $p\geq 10$  кПа) суттєво зростають швидкості плазмохімічних процесів, характерний час яких становить  $0,1\dots 10$  мс. Плазмохімічними процесами можна легко керувати та оптимізувати їх. За плазмовою технологією отримують високодисперсні порошки *Fe, Al, Ti, Cu, Ni, In*. Електронно-мікроскопічні дослідження показали, що частинки мають форму близьку до сферичної з  $d = 3\dots 80$  нм. Частинки алюмінію сферичної форми мають кристалічне ядро й аморфний поверхневий шар. Використання плазмової технології у варіанті плазмово-активованого хімічного газофазного осадження дозволяє отримувати як дисперсні порошки і наночастинки, так і плівки нанорозмірної товщини. Наприклад, плазмовою активацією розкладання парів алкилциклопентадієніл паладію в імпульсній високочастотній плазмі ( $U=1\dots 2$  кВ, частота  $50$  Гц) були осаджені на поверхню підкладки (скло, *KBr, Si*) металополімерні плівки з  $80\%$  вмістом металу. В залежності від умов осадження товщина плівки може коливатися в межах від  $54$  до  $113$  нм, а *Pd* у ній може перебувати у зв'язаному, аморфному або кристалічному стані з різною будовою відповідних фаз. Розмір частинок

$Pd$  - 5 і 20 нм. В дослідницько-промислових умовах реалізовано також плазмохімічні процеси отримання ультрадисперсних порошків  $Al$ ,  $W$ .

**Методи диспергування.** Процес диспергування складається зі стадії механічного деформування (підведення енергії) та стадії релаксації (розподілу) поглинутої енергії в об'ємі матеріалу.

Швидкість диспергування залежить від модуля зсуву, мікротвердості, міцності, амплітуди теплових коливань. Через велику кількість контактів між подрібненими частинками можливою стає їх агрегація. Підвищення реакційної здатності в результаті подрібнення частинок може призводити до протікання механохімічних реакцій, наприклад, викликати сплавлення частинок, зміну напрямку масоперенесення тощо. Тому зі збільшенням тривалості обробки в залежності від співвідношення швидкостей диспергування і агрегації питома поверхня  $S_{num}$  може мінятися з часом. Якщо, наприклад, під час диспергування швидкість агрегації починає зростати, то залежність  $S_{num}(t)$  пройдётиме через максимум. Зміну ефективності диспергування регулюють температурою, введенням поверхнево-активних речовин, зміною середовища. Зменшення розміру частинок досягається введенням поверхнево-активних речовин, що знижують їх реакційну здатність у результаті формування стабілізуючих адсорбційних шарів, які перешкоджають їхній агломерації.

Залежно від вимог до продукту подрібнення (гранулометричний склад, форма та розмір частинок тощо), властивостей тіла, що подрібнюється (міцність, твердість, крихкість, пластичність, когезійні характеристики тощо) використовують різні способи і апарати механічного диспергування. Як правило, для механічного диспергування

використовують ударний вплив та розчавлювання, розтирання, розрив тощо.

Основними характеристиками диспергованого продукту є дисперсність, ступінь подрібнення (відношення середнього розміру вихідних та диспергованих частинок), гранулометричний склад, питома поверхня частинок, доза підведеної механічної енергії.

Для механічного диспергування використовують різні типи млинів: з низькою, середньою та високою швидкістю навантажень.

Для отримання високодисперсних (з середнім розміром частинок меншим від 1000 нм) і однорідних суспензій низки металів, таких як *Na*, *Ag*, *Sn*, *Pb*, *Bi*, *Ni*, *Fe*, *Mg*, *Zn*, *Al*, *Cd* або їхніх сплавів, застосовують *ультразвукове диспергування*. Здебільшого подрібнення металів ультразвуком здійснюється в диспергаційному середовищі. В його якості використовують воду, розчинні сполуки з добавками поверхнево-активних речовин.

### ***Отримання наноматеріалів розпилюванням розплавів.***

Метод розпилювання струменя розплаву рідиною або газом полягає в тому, що тонкий струмінь подається в камеру, де розбивається на дрібні краплі потоком стисненого інертного газу або струменем іншої рідини. Схеми здійснення цього процесу наведені на рис.6.5.

Як робочі гази використовують аргон або азот; як рідини – воду, спирти, ацетон, ацетальдегід. На розпад струменя рідини в результаті дії на неї диспергуючого потоку впливають аеродинамічні сили, що визначаються швидкістю переміщення диспергуючої речовини та її густиною. Поверхневий натяг і в'язкість розплаву на початковій стадії протистоять цим силам і втримують струмінь диспергуючого матеріалу

від розпаду. Відбувається диспергування струменя рідини, тобто послідовне подрібнення спочатку на первинні краплі, а потім їх подрібнення на більш дисперсні частинки.

Розпилення рідинами забезпечує значно більшу густину струменя та високу швидкість на більших віддальх від сопла. Схему диспергування металевого розплаву рідиною наведено на рис.6.6. Робоча рідина подається через отвір у круглому диску, який обертається з великою швидкістю.

Струмінь рідини, контактуючи з гарячим диспергованим розплавом, зумовлює інтенсивне випаровування як навколо струменя розплаву, так і навколо кожної розпиленої частинки. Отже, диспергування здійснюється не рідиною, а перегрітою стисненою парою.

Для отримання наноматеріалів з розмірами частинки меншими, ніж 100 нм, створюють додатковий температурний градієнт, охолоджуючи поверхню осадження. На гранулометричний склад, морфологію частинок, розмір порошку впливають робочий тиск розбиваючого струменя, температура розплаву під час розпилення і площа поперечного перерізу його струменя. Чим більший тиск, тим менший розмір частинок диспергованого матеріалу.

Склад порошку здебільшого визначається чистотою вихідного матеріалу, проте можливе забруднення речовинами-розпилювачами: азотом, інертними газами, а у разі застосування органічних речовин – вуглецем. Використання води уможливорює утворення на частинках оксидної плівки.

Цим методом отримують порошок краплеподібної чи сферичної форми частинок з розмірами 50–100 нм.

Для отримання порошків розміром від 1 до 10 нм використовують подвійне розпилення шляхом насичення розплаву металу розчинним газом з високим тиском і подальшим розпиленням такого розплаву іншим, нерозчинним газом. Під час остигання пересичених газом крапель відбувається вибухове виділення розчиненого газу і розрив напівзатверділої краплі на менші частинки.

Відоме відцентрове розпилення шляхом розбризкування розплавленого матеріалу у неокиснювальній атмосфері відцентровою силою (рис. 6.7).

З поверхні підплавленого торця електрода, що швидко обертається, розлітаються краплі рідини, перетворюючись під час затвердіння на дисперсний порошок. Нагрівання здійснюється енергією лазерного випромінювання плазмовим електродуговим нагріванням у вакуумі. Розміри частинок, отриманих цим методом, – близько 100 нм.

**Для механічного диспергування використовують різні типи млинів:**

- з низькою швидкістю навантаження, руйнуванням матеріалу, що диспергується, за допомогою стиснення (шарові, стрижневі, відцентрові тощо);
- з середньою швидкістю навантаження, руйнуванням матеріалу, що диспергується за допомогою стисненого удару (вібрацій, центрально-планетарні, магнітно-вихрові тощо);
- з високою швидкістю навантаження, що подрібнюють матеріал переважно вільним ударом (ударні, струменеві, дезінтегратори тощо).

Найбільш високонапруженими подрібнювальними апаратами є планетарні та диференційні планетарні млини, що можуть здійснювати термостатування, проводити подрібнення в різних середовищах і в широкому діапазоні температур (100...1000 К).

Механічне подрібнення або розлом проводиться у різних пристроях, а саме: у шарових, планетарних, вібраційних, вихрових, гігроскопічних, струменевих атриторах.

Кульовий млин являє собою сталевий циліндричний барабан, всередині якого знаходяться розмельні тіла, сталеві або твердосплавні шари. У ході обертання млина розмельні тіла піднімаються по барабану в напрямку обертання доти, доки сила тяжіння не перевершить суму всіх інших сил, що діють на тіло. Після досягнення критичної висоти розмельні тіла скочуються вниз і подрібнюють матеріал, стираючи його об поверхню барабана чи інших шарів, або, подрібнюючи матеріал ударами при падінні. Швидкість обертання млина, кількість розмельних тіл і їхня форма, маса матеріалу, завантаженого на подрібнення, тривалість і середовище розмелювання визначають інтенсивність і механізм розмелювання.

### **6.3. Золь-гель процес**

**Золь-гель процес** відомий вже близько 150 років. На противагу методу осадження (співосадження) золь-гель метод полягає у неперервному перетворенні розчину прекурсорів у тверді продукти – гідрогель, алкогель. Назва продукту пов'язана із складом (типом)

використаного розчинника. Заміна розчинника повітрям перетворює гідрогель (алкогель) у гель – готовий пористий матеріал. **Золь-гель процес** (гелева технологія) – технологія отримання матеріалів з певними хімічними та фізико-механічними властивостями, що включає отримання золю і наступне переведення його в гель. Золь-гель процес використовують при виробництві неорганічних сорбентів, каталізаторів і носіїв каталізаторів, синтетичних цеолітів, в'язучих неорганічних речовин, кераміки зі спеціальними теплофізичними, оптичними, магнітними і електричними властивостями, скла, склокераміки, волокон, керамічного ядерного палива та інших.

На першій стадії золь-гель процесу формується хімічний склад продукту (хімічна форма речовини і співвідношення компонентів), який отримують у вигляді високодисперсного колоїдного розчину – золю. Розмір часток дисперсної фази в стабільному золі  $10^{-9}$ - $10^{-6}$  м.

Збільшення концентрації дисперсної фази призводить до появи **коагуляційних контактів** між частинками і початку структурування – **гелеутворення** (друга стадія золь-гель процесу).

**Коагуляція** – об'єднання часток дисперсної фази в агрегати внаслідок зчеплення (адгезії) часток при їх зіткненні. Зіткнення відбуваються в результаті броунівського руху, а також седиментації, переміщення частинок в електричному полі (електрокоагуляція), механічного впливу на систему (перемішування, вібрації) та ін.

Коагуляційні структури характеризуються низькою міцністю, яка визначається ван-дер-ваальсовими силами, при цьому взаємодія частинок здійснюється через рівноважний за товщиною прошарок дисперсного середовища. Для так званих коагуляційних структур



далекої взаємодії сила взаємодії частинок складає  $10^{-11}$ - $10^{-10}$  Н / контакт, а відстань між ними -  $10^{-8}$ - $10^{-7}$  м. Такі структури характеризуються повним самовільним відновленням після механічного руйнування. Подальше підвищення об'ємної концентрації і поверхні дисперсної фази призводить до поступового зникнення здатності до відновлення, а в міру зниження вмісту дисперсного середовища втрачаються також еластичні і пластичні властивості.

При фіксації часток у структурі, що відповідає ближній коагуляції, міцність коагуляційних контактів зростає до  $10^{-9}$ - $10^{-8}$  Н, а відстань між частинками знижується до  $10^{-9}$  м. На цій стадії можуть виникнути і атомні (точкові) контакти, що характеризуються міцністю  $10^{-8}$ - $10^{-6}$  Н / контакт. На практиці частіше зустрічаються коагуляційні структури обох типів. Для підвищення стабільності структур і управління процесами структуроутворення, впливають на міцність контактів шляхом модифікації поверхні частинок добавками ПАР або шляхом створення в розчині просторової структури високомолекулярного органічного полімеру.

Коагуляційні сили здатні не тільки зберігати форму гелю, що важливо при формуванні виробів, але викликати поступове ущільнення гелю, що супроводжується виділенням дисперсної фази з пор гелю, зменшенням його об'єму, підвищенням щільності і міцності. Цей ефект використовується при формуванні структури гелю з певними об'ємним вмістом дисперсійного середовища і розміром пор, що важливо при виробництві сорбентів, у тому числі молекулярних сит, і каталізаторів.

При видаленні дисперсного середовища (третя стадія процесу) з'являються міцні фазові контакти, при цьому тиксотропні властивості

втрачаються і механічні руйнування структури стають незворотними. Тиксотро́пія – здатність деяких структурованих дисперсних систем мимоволі відновлювати зруйновану механічною дією початкову структуру. При висушуванні гель перетворюється на тверде тонкопористих тіло (ксерогелі) з конденсаційно-кристалізаційною структурою. У процесі висушування може відбуватися помітне ущільнення гелю і зміна його структури. Розроблено способи сушіння, що зменшують цей ефект і забезпечують отримання матеріалів з високою відкритою пористістю.

## Лекція 7

### **ОСНОВНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ**

#### **План**

7.1. Електронна мікроскопія

7.2. Спектральні методи дослідження

7.3. Скануючі зондові методи дослідження

Для дослідження наноматеріалів можуть застосовуватися практично ті ж методи, що і для дослідження звичайних кристалічних матеріалів. Проте у наноматеріалів існує особлива специфіка, яка полягає у підвищених вимогах до роздільної здатності методів, а саме можливість досліджувати ділянки поверхні зразків з розмірами менше 100-200 нм. Таким чином, можна виділити ряд методів структурного і хімічного аналізу, застосування яких дозволяє врахувати специфіку наноматеріалів.

#### **7.1. Електронна мікроскопія**

В порівнянні з світловими мікроскопами використання електронного променя з малою довжиною хвилі дозволяє істотно збільшити роздільну здатність.

В даний час використовуються декілька конструкцій електронних мікроскопів: просвічуючі, растрові (скануючі), емісійні і відбиваючі. Найбільшого застосування при дослідженнях наноматеріалів знайшли методи електронної мікроскопії – просвічуючі, растрові (скануючі).

## Просвічуюча електронна мікроскопія

Просвічуюча електронна мікроскопія дае можливість отримати в одному експерименті зображення з високою роздільною здатністю і мікродифракційні картини однієї і тієї ж ділянки зразка. Просвічуючі електронні мікроскопи забезпечують роздільну здатність до 0,1 нм і розмір ділянки, з якої знімається мікродифракційна картина - до 50 нм. За отриманим зображенням можна говорити про будову матеріалу, а за дифракційною картиною – про тип кристалічних ґраток.

Принципова схема просвічуючого електронного мікроскопа показана на мал. 7.1. Він складається з електронної гармати і системи електромагнітних лінз, укладених у вертикально розташовану колону, в якій підтримується вакуум  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  Па [128-130]. Освітлювальна система мікроскопа включає електронну гармату і двохлінзовий конденсатор. Електронна гармата складається з катода (нагріта нитка з W або LaB6), що емітує електрони, фокусуючих електродів (на них подається більший негативний потенціал) і анода у вигляді пластинки з отвором. Між катодом і анодом створюється електричне поле з прискорюючою напругою (в сучасних мікроскопах 500-3500кВ). Із збільшенням швидкості відбувається зменшення довжини хвилі ( $\lambda=h/mv$   $\lambda=h(2meU)^{-1/2}$ ) і зміна маси електрона. Із зменшенням довжини хвилі зростає роздільна здатність оптичної системи електронного мікроскопа. Зростання прискорюючої напруги також приводить до зростання проникної здатності електронів. На мікроскопах з напругою 1000 і більш кВ можливо вивчення зразків товщиною до 5-10 мкм. Проходячи через отвір анода пучок електронів потрапляє в конденсори і коректор юстування, де відбувається остаточне наведення електронного променя

на зразок, що вивчається. Після проходження об'єкту електрони розсіваються. Їх фокусування і отримання первинного зображення на екрані здійснюється за допомогою системи лінз (об'єктивної, проміжної і т.п.). Діафрагма дозволяє вибирати зі всіх електронів, що пройшли через зразок, або тільки сильно розсіяні електрони, або нерозсіяні або слабозсіяні електрони. Фіксація зображення на раніше випущених мікроскопах здійснювалася на фотоплівку або фотопластилини. У сучасних мікроскопах використовуються цифрові фото- і відеокамери.

### **Растрова електронна мікроскопія (РЕМ)**

У растровому електронному мікроскопі зображення досліджуваного об'єкту формується при скануванні його поверхні точно сфокусованим (5-10 нм) променем електронів. Такий промінь часто називають електронним зондом. Діаметр зонда може складати 5-1000 нм [128-130]. При взаємодії електронів з поверхнею досліджуваного матеріалу протікає ряд складних процесів, що приводять до появи випромінювань різної природи. Ці випромінювання можна реєструвати із застосуванням різних приладів і датчиків. Для формування картини поверхні використовують відображені електрони і вторинні електрони. Створювані ними сигнали після їх реєстрації приладами підсилюють, а потім використовують для модуляції яскравості зображення на електронно-променевої трубки, розгортка якої синхронна із зсувом електронного зонда. Таким чином, кожній точці на поверхні зразка ставиться у відповідність точка на екрані електронно-променевої трубки. Яскравість зображення точки пропорційна інтенсивності сигналу від відповідної точки на поверхні, що вивчається.

При використанні сигналу від відбитих електронів виходить інформація від шару завтовшки 1-2 мкм і діаметром істотно більшим зони падіння електронного променя. Зображення поверхні виходить з не дуже високою роздільною здатністю, зате відрізняється сильним чорно-білим контрастом. Такий режим може бути корисний при вивченні структури на шліфах металографії.

При використанні сигналу від вторинних електронів досягається найбільша роздільна здатність, оскільки вторинні електрони виникають в шарі товщиною порядку 1 нм, а зона їх виникнення обмежена областю падіння електронного променя. Контрастність зображення дещо нижча, ніж при використуванні відбитих електронів, проте воно має стереометричний характер.

Важливою перевагою растрової електронної мікроскопії є поєднання великої роздільної здатності (до 10 нм, а при використуванні спеціальних катодів з гексаборида лантану – до 5 нм) з великою глибиною фокусу. Це дозволяє проводити високоякісні дослідження поверхні шорстких зразків. Недоліком методу РЕМ є можливість дослідження тільки провідних матеріалів. Для дослідження ізоляторів на їх поверхню звичайно напилюють тонку плівку електропровідної речовини, наприклад вуглецю. Існують і інші методи пристосування РЕМ до дослідження таких об'єктів.

У зв'язку з тим, що при опромінюванні матеріалу електронами виникає рентгенівське випромінювання в РЕМ широке застосування знаходить також метод рентгеноспектрального мікроаналізу (РСМА). Тому майже для всіх растрових електронних мікроскопів передбачено конструктивне поєднання цих методів. Є можливість реєструвати

спектри довжин хвиль компонентів рентгенівського випромінювання і енергій рентгенівських квантів. Це забезпечує проведення високочутливого якісного і кількісного аналізу хімічного складу поверхні матеріалу, що вивчається, у тому числі в окремо вибраній точці. Просторовий дозвіл РСМА складає до 200-500 нм і сильно залежить від якості підготовки поверхні зразків.

## **7.2. Спектральні методи дослідження**

До спектральних методів відносять методи дослідження поверхні твердих тіл, що ґрунтуються на аналізі енергетичних спектрів відбитого випромінювання, що виникає при опромінюванні матеріалу, який вивчається, електронами, іонами і фотонами. Таких методів в даний час відомі декілька десятків. Проте не всі з цих методів мають переважне або особливе застосування в області дослідження наноматеріалів.

### **Електронна Оже-спектроскопія**

Цей метод ґрунтується на енергетичному аналізі вторинних Оже-електронів. Ефект Оже названий на ім'я французького фізика, що відкрив його в 1925 р. Падаючий електрон вибиває електрон внутрішньої оболонки атома. В результаті збудження атомів на поверхні зразка спостерігається емісія вторинних електронів. Мала частина з них покидає зразок в результаті міжорбітальних переходів без одночасного випуску фотонів (квантів рентгенівського випромінювання). Такі електрони називаються Оже-електронами. Кінетична енергія Оже-електрона визначається різницею енергій внутрішньої оболонки, з якої електрон був вибитий, і енергією більш вищого енергетичного рівня,

звідки на утворену вакансію переходить електрон з випромінюванням Оже-електрона. За енергією Оже-електронів можна говорити про властивості атомів, які їх випустили. Таким чином, аналіз енергетичних спектрів Оже-електронів дозволяє аналізувати хімічний склад поверхневого шару досліджуваної речовини, а у ряді випадків також дає відомості про хімічні зв'язки атомів в ньому. При цьому досліджується склад поверхні на глибині 0,5-3,0 нм. Основний внесок в сигнал дають перші два-три шари атомів. Роздільна здатність по поверхні визначається діаметром первинного пучка електронів і складає до 50 нм.

### **Масс-спектроскопія вторинних іонів**

При цьому методі відбувається розпиленість поверхні досліджуваного матеріалу пучком іонів з подальшим аналізом продуктів розпиленості, а саме вибитих вторинних іонів. Вторинні іони несуть інформацію про хімічний склад 2-3 поверхневих атомних шарів в зоні зонда і досліджуються за допомогою мас-спектрометра. Метод володіє високою чутливістю і дозволяє визначати всі хімічні елементи, включаючи водень і гелій. Роздільна здатність за глибиною складає 1-10 нм, а по поверхні залежить від пристрою формування іонного пучка і може складати від 3 мм до 500 нм, а при використуванні спеціальних джерел іонів і до 40 нм [129,130].

### **Лазерний мікрозондовий аналіз**

Метод ґрунтується на використуванні пучка імпульсного лазерного випромінювання, під дією якого відбувається випаровування мікрооб'єму матеріалу з вибраної точки поверхні і його іонізація [130]. Іони, що



утворюються, аналізуються мас-спектрометром. Дослідження матеріалу проводять у вакуумі. Тривалість імпульсу випромінювання в ультрафіолетовому діапазоні світлового спектру складає 30 нс і менш. Діаметр плями досягає порядку 100-500 нм. Завдяки відносно малій густині енергії в плямі (108-1011 Вт/см<sup>2</sup>), невисокій початковій енергії іонів (порядка 60 еВ), що випарувалися, і малому розсіянню цієї енергії забезпечується висока чутливість аналізу. Недоліком методу є достатньо низька точність визначення кількісного змісту елементів.

### **7.3. Скануючі зондові методи дослідження**

Дана група методів є тією, що найбільш широко використовується в області наноматеріалів і нанотехнологій. Основна ідея всіх методів даної групи полягає у використуванні зонду – пристрою читання інформації з поверхні досліджуваного матеріалу. В більшості випадків як робоче тіло зонда використовується алмазна голка з радіусом при вершині порядку 10 нм. За допомогою високоточного скануючого механізму зонд переміщують над поверхнею зразка по трьох координатах. Як правило є два діапазони переміщення зонда: грубе переміщення з відносно низькою точністю і високою швидкістю і точне переміщення з достатньо низькою швидкістю і високою точністю позиціонування до 0,1-1 нм. Велика точність позиціонування забезпечується як правило по висоті. Сигнал від зонда обробляється за допомогою комп'ютера і перетворюється в тривимірне зображення. Для обробки сигналів, їх фільтрації і коректування, що знімаються, використовуються спеціальні пакети програм. Дослідження можуть проводитися без істотного пошкодження

об'єкту і з достатньо простою підготовкою його поверхні (наприклад тільки поліровка окремої ділянки).

### **Скануюча тунельна мікроскопія**

В цьому методі як зонд використовується електропровідне вістря. Між зондом і зразком створюється електрична напруга порядку 01-10 В. У зазорі виникає тунельний струм величиною близько 1-10 нА, який залежить від властивостей і конфігурації атомів на досліджуваній поверхні матеріалу. Цей струм реєструється приладами. Тунельним цей метод називається у зв'язку з тим, що струм виникає унаслідок тунельного ефекту, а саме квантового переходу електрона через область, заборонену класичною механікою. Цією областю і є зазор величиною 0,2-1 нм між кінчиком голки і найближчою точкою поверхні досліджуваного матеріалу. Енергія тунельних електронів складає порядку 1 еВ [4]. ака скануюча тунельна спектроскопія заснована на аналізі вольтамперних характеристик в різних точках поверхні або отриманні зображень поверхні при різних напругах. В першому випадку можна за величиною другої похідної тунельного струму визначати тип атома, над яким зупинилася голка, а в другому випадку – визначати параметри зонної структури для напівпровідників і надпровідників[4].

Обмеженнями методу скануючої тунельної мікроскопії є обов'язковість електропровідності матеріалу досліджуваного зразка і необхідність високого або надвисокого вакууму і низьких температур (до 50-100 К) для отримання високої роздільної здатності.

### **Атомно-силова мікроскопія (AFM)**

У цьому методі реєструють зміну сили взаємодії кінчика зонда (голки) з досліджуваною поверхнею. Голка розташовується на кінці консольної балочки з відомою жорсткістю, здатною згинатися під дією невеликих сил, що виникають між поверхнею зразка і вершиною вістря. Ці сили можуть бути Ван-дер-Ваальсовими (молекулярними), електростатичними або магнітними. Деформація балочки вимірюється за відхиленням лазерного променя, падаючого на його поверхню, або за допомогою п'єзорезистивного ефекту, що виникає в матеріалі балочки при вигині [4].

Є два варіанти методу атомно-силової мікроскопії: контактний і квазіконтактний. При першому кінчик голки (алмазної, фулеритової або кремнієвої із зміцнюючим покриттям) в робочому режимі безперервно знаходиться у контакті з досліджуваною поверхнею. При простоті реалізації цієї моди є і недолік – можливість пошкодження досліджуваного матеріалу або голки. При квазіконтактному або неконтактному режимі голка знаходиться на деякій відстані від поверхні зразка (1-50 нм) і взаємодіє з нею за допомогою сил Ван-дер-Ваальса [4].

### **Магнітосилова зондова мікроскопія**

Даний метод фактично є різновидом попереднього. Відмінність полягає в тому, що кінчик голки виконується з магнітного матеріалу або голка має феромагнітне покриття. При цьому балочка стає чутливою до магнітної структури зразка.

## Лекція 8

### **ПРОЦЕСИ САМООРГАНІЗАЦІЇ У МАТЕРІАЛОЗНАВСТВІ**

#### **План**

8.1. Нелінійна поведінка фізико-хімічних систем у процесах формування матеріалів.

8.2. Консервативна та дисипативна самоорганізація.

8.3. Оптимальна організація реакційної зони при синтезі матеріалів.

8.4. Застосування моделей детерміністського хаосу до фізико-хімічних процесів з низькою відтворюваністю.

8.5. Самоорганізація з утворенням супрамолекулярних сполук.

8.6. Самоорганізація в наносистемах.

8.7. Фрактальні, епітаксiальні, темплатні структури та нанокомпозит.

#### **8.1. Нелінійна поведінка фізико-хімічних систем у процесах формування матеріалів**

Методи створення нових матеріалів можна умовно поділити на дві групи:

- методи, у яких варіюють складом системи;
- методи, у яких варіюють процесами (включаючи синтез) та умовами наступної обробки.

Нерівноважні процеси можуть відбуватися в ізольованих, закритих (або замкнутих) і відкритих системах, що відрізняються одна від одної характером взаємодії з навколишнім середовищем та еволюцією. Для

будь-якої системи повна зміна ентропії складається із двох величин  $dS=d_eS+d_iS$ , де  $d_eS$  - зміна ентропії внаслідок обміну з навколишнім середовищем, а  $d_iS$  - зміна ентропії усередині самої системи, що для нерівноважного стану завжди позитивна.

В ізольованій системі, не здатній обмінюватися з навколишнім середовищем ні речовиною, ні енергією,  $d_eS = 0$ , а  $dS = d_iS > 0$ . Отже, в ізольованій системі самовільність процесу визначається прагненням до збільшення ентропії, яка стає максимальною у разі досягнення рівноваги, тобто в ізольованій системі еволюція приводить до зникнення причин, що її породжують.

Незворотними процесами в ізольованих системах є змішування, взаємна дифузія, забруднення хімічно чистих речовин. Однак ідеально ізольованих систем не існує, можна говорити лише про деякий ступінь наближення до таких систем.

У закритих системах, що здатні на обмін з навколишнім середовищем енергією, але не речовиною, самовільність процесів, що відбуваються, визначається прагненням до зменшення енергії Гіббса  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$ .

Для виконання даного співвідношення, ентропійний внесок  $T\Delta S$  має перевищувати ентальпійну складову  $\Delta H$ . Це означає, що в закритих системах із підвищенням температури від 0 К термодинамічно неминучі процеси дефектоутворення, пов'язані з різними типами розупорядкування та появою нестехіометрії в бінарних і більш складних кристалах із переважно іонним типом зв'язку. При цьому немає значення, що є джерелом збільшення ентропії - вільна поверхня, дислокації чи точкові дефекти. Залежно від конкретних умов, кристал, що формується,

набуває тих дефектів, які при найменших енергетичних витратах забезпечують максимальне збільшення ентропії.

Беручи до уваги прагнення систем до мінімуму вільної енергії Гіббса та використовуючи принцип еквівалентності різних джерел ентропії, легко зрозуміти, чому ідеальний монокристал термодинамічно нестабільний і в разі підвищення температури самовільно прагне набути дефектів (утворення дислокацій, втягування домішкових атомів із навколишнього середовища), якщо штучно не створити дефектну структуру, нешкідливу для технічних параметрів матеріалу. Очевидно, чим менше власне розупорядкування у ґратці монокристалу, тим більше в нього виражена здатність до самовільного утворення дислокацій, блокової структури, поглинання домішкових атомів.

## **8.2. Консервативна та дисипативна самоорганізація**

У разі зниження температури в закритій системі, що перебуває в рівновазі або за умов, близьких до рівноважних, мимовільно відбуваються процеси впорядкування, які отримали назву консервативної самоорганізації. Цей термін був уведений у зв'язку з розвитком супрамолекулярної хімії, однак його зміст більш глибокий і охоплює багато фізичних явищ, наприклад процеси кристалізації з розчинів або розплавів, рекристалізації при спіканні в полікристалічних системах, мартенситні перетворення, спінодальний розпад, утворення магнітних або сегнетоелектричних доменів при охолодженні відповідних матеріалів.

У супрамолекулярній хімії процеси впорядкування в закритих системах, що відбуваються у напрямі мінімізації енергії Гіббса, нази-

вають статичним самозбиранням (static self-assembly) або точним самозбиранням (strict self-assembly). До таких процесів відносять гідратацію іонів, комплексоутворення, кластероутворення та утворення молекулярних кристалів внаслідок прояву ван-дер-ваальсових сил. Класичним прикладом статичного самозбирання в біології може слугувати самозбирання подвійної спіралі ДНК.

Відкриті системи здатні до обміну з навколишнім середовищем речовиною та енергією і, по суті, є завжди нерівноважними. Для характеристики еволюції у відкритих системах використовують поняття вироблення ( $dS_i/dt$ ) і потоку ( $dS_e/dt$ ) ентропії.

Якщо негативний потік ентропії в навколишнє середовище перевищує її виробництво усередині системи, то повна зміна ентропії у відкритій системі від'ємна

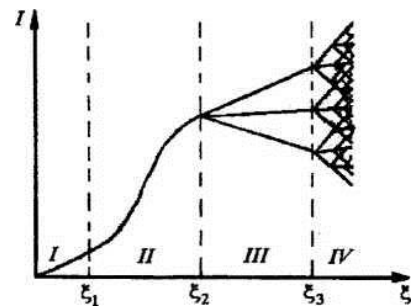
$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_e}{dt} + \frac{dS_i}{dt} < 0 \quad (8.1)$$

Іншими словами, негативна ентропія (негентропія) системи збільшується. Коли негентропія перевищує деяке критичне значення, у системі можуть утворюватися нові структури, названі Ніколісом і Пригожиним дисипативними. Дисипативні структури виникають внаслідок кооперативних взаємодій мікроелементів у досить нерівноважній макросистемі. Здатність останньої до структурування іноді характеризують ексергією – максимальною роботою, яку може виконати система на шляху до рівноваги.

Спонтанне утворення і розвиток складних упорядкованих структур у відкритих системах називають **самоорганізацією**, а теорію самоорганізації – **синергетикою**. Остання, акумулюючи ідеї кіберне-

тики, нелінійної оптики та нерівноважної термодинаміки, істотно вплинула на розвиток сучасної фізики, хімії, біології, наук про Землю, економіки, соціальних і політичних наук. Мова синергетики специфічна й оперує такими поняттями, як біфуркація, критичний стан, дисипативні структури, зворотні зв'язки, автокаталіз, гістерезис, атрактори, скейлінг, топохімічна пам'ять, стохастичний і детерміністський хаос. Поняття синергетики і явищ самоорганізації є конструктивними при створенні нових матеріалів і технологій.

Еволюцію відкритої системи можна проілюструвати залежністю величини узагальненого потоку  $I$  (маси, теплоти і т.д.) від рушійної сили процесу  $\xi$ . У хімічній системі як рушійна сила може виступати надлишкова енергія Гіббса. Значення  $\xi = 0$  відповідає рівноважному стану системи. Коли відхилення від рівноваги невелике (область I), залежність потоку від рушійної сили лінійна.



В області II залежність  $I = f(\xi)$  стає нелінійною, а перехід в область III, що відбувається за деякого критичного значення  $\xi = \xi_2$ , пов'язаний з виникненням біфуркації, тобто замість одного стабільного шляху розвитку процесу з'являється кілька можливих напрямів еволюції системи, причому вибір напрямів здійснюється самою системою за рахунок випадкових флуктуацій. Перехід в область IV означає появу так званого детерміністського або турбулентного хаосу, який має надзвичайно складну структуру і принципово відрізняється від стохастичного хаосу, що характеризує систему в стані рівноваги.

Можна виділити принаймні три необхідних (але не завжди



достатніх) умови самоорганізації у відкритих системах з утворенням дисипативних структур:

- відхилення від рівноваги має перевищувати критичне значення, тобто система повинна перебувати в області існування біфуркацій;
- об'єм системи має бути досить великий і перевершувати деякий критичний об'єм, у якому відбувається необхідна кількість незгасаючих флуктуацій; взаємодія яких створює впорядкування у системі;
- наявність позитивного зворотного зв'язку.

Стосовно реальних систем, розглянута поведінка може бути обумовлена тим, що локальні нелінійні процеси (наприклад, автокаталітична реакція в малому об'ємі простору або утворення нової твердої фази з упорядкованою будовою кристалічної ґратки) співіснують із транспортними (дифузія) процесами, які здійснюють зв'язок між сусідніми локальними елементами об'єму. Якщо в останніх протікають процеси хімічного типу, вони намагатимуться відхилити систему від просторової однорідності, а процеси дифузійного типу, навпаки - максимально її підвищити. Очевидно, що відсутність зв'язку між локальними елементами об'єму (дифузія утруднена або відсутня) призведе до випадкового набору комбінацій локальних станів. У випадку нескінченно швидкої дифузії - «миттєвий» зв'язок між осередками (комірками) - флуктуації миттєво «розсмоктуються» і знищуються. При цьому в обох розглянутих граничних випадках просторове впорядкування не виникає.

Дифузія та локальні хімічні взаємодії власне і є тими істотно нелінійними за своєю природою процесами, які обумовлюють нелінійну

поведінку системи в цілому. При значному відхиленні від рівноваги може виникнути ситуація, коли ці різні за своєю природою процеси матимуть близькі характерні часи  $\tau_d$  і  $\tau_r$ . У цьому випадку буде великою як частота виникнення хімічних флуктуацій ( $\sim 1/\tau_r$ ), так і ймовірність їх передачі сусіднім елементам об'єму (релаксації в даному елементі об'єму) ( $\sim 1/\tau_r$ ).

Таким чином, у складних системах за певних умов виникає деякий «критичний стан», при якому реалізуються умови для узгодженої поведінки системи загалом і для випадкового вибору нею конкретного шляху розвитку.

Серед різноманітних дисипативних структур можна виділити:

- просторово неоднорідні;
- періодичні в часі (автоколивання);
- просторово-часові періодичні (хвилі);
- співіснування декількох стаціонарних станів (бістабільність, тристабільність);
- структури зі скейлінговими властивостями (просторова самоподібність - фрактали);
- динамічні структури з хаотичною поведінкою.

Прикладом самоорганізації може бути деформація тіл. Такі важливі властивості, як пластичність і текучість матеріалів, неможливо задовільно описати на основі лише рівноважних уявлень. Будь-яке руйнування матеріалу під дією механічного навантаження неодмінно супроводжується попереднім упорядкуванням планарних дефектів з утворенням дислокації в області подальшого руйнування матеріалу. Так, прикладаючи періодичні навантаження до металевого стрижня утво-

рюються пакети дислокацій, які розташовуються в певному порядку. Саме механічне руйнування матеріалу можна розглядати як наслідок критичного переходу (біфуркації) з режиму пружної деформації у режим пластичної деформації під дією досить великого зовнішнього навантаження, що відіграє роль рушійної сили.

### **8.3. Оптимальна організація реакційної зони при синтезі матеріалів**

На всіх етапах еволюції від прекурсорів до кінцевого продукту система є термодинамічно нерівноважною і може бути описана свого роду біфуркаційною діаграмою з однією або кількома точками біфуркації, що відповідають проміжним фазовим перетворенням.

Еволюцію такої системи доцільно розглядати в рамках моделі детерміністського хаосу. Це означає, що:

- поведінка системи з еволюцією стає більш непередбачуваною (тобто невідтворюваною);
- чим складніша система в хімічному або структурному відношенні, тим швидше відбувається перехід в область недетермінованого поведіння;
- чим довший процес, тим більш жорстким вимогам повинен відповідати вихідний стан системи, тобто прекурсор.

Для оптимальної організації реакційної зони слід брати до уваги такі міркування:

1. Досягти визначеності та відтворюваності вихідного стану прекурсорів тим важче, чим складніша система. Під складністю в цьому випадку варто розуміти не тільки хімічний або фазовий склад, а й

активність прекурсору, обумовлену його хімічною й термічною передісторією (ефект «топохімічної пам'яті»),

2. Ступінь нерівноважності процесів переходу від прекурсору до кінцевих продуктів є рушійною силою твердофазної взаємодії, впливає не тільки на швидкість, а й на механізм реакції і здатна як позитивно, так і негативно впливати на формування кінцевого продукту.

3. Тривалість еволюції на шляху від прекурсорів до кінцевого продукту. Чим коротша еволюція, тим легше забезпечити детерміновану поведінку системи й отримати продукт із відтвореними властивостями. Виникає питання: як скоротити тривалість процесу, якщо використання підвищених температур веде до його багатоспрямованості та виникнення проміжних продуктів, кристалізація яких не уможливорює скоротити тривалість синтезу. Більш ефективними від нагрівання, можуть виявитися інші шляхи активації реакційної суміші, особливо при їх одночасному застосуванні.

4. Біфуркаційні перетворення в процесі еволюції системи, які реалізуються в реакційній зоні як утворення проміжних продуктів розкладання, по можливості мають бути усунуті, особливо якщо ці продукти з'являються у вигляді фаз, що добре кристалізуються з низькою дифузійною рухливістю компонентів.

5. Для детермінування напряму еволюції системи можна використати темплати у вигляді досконалих кристалів границь розділу або умови, що забезпечують епітаксіальний ріст плівок.

6. Для інтенсивного пригнічення хаосу протинаправленим впливом, що базується на зворотному зв'язку, потрібне знання деталей хаотичної поведінки системи. Такий метод контролю хаосу пов'язаний

як із застосуванням комп'ютерного моделювання, так і з експериментальним вивченням топонімічних реакцій, які відбуваються у кінетичному, дифузійному або змішаному режимах. Спрямоване пригнічення хаосу може бути досягнуте різними способами, у тому числі за рахунок хімічного ускладнення системи. Синтез багатьох хімічно складних продуктів і матеріалів з відтвореними сполукою, структурою і властивостями ускладнюється внаслідок нелінійного характеру розвитку процесів у відкритих фізико-хімічних системах. Це завдання можна розв'язати з тим або іншим ступенем наближення за оптимальної організації реакційної зони, яка включає:

- застосування максимально гомогенних прекурсорів, переважно з молекулярним типом зв'язку (алкоголяти) або комплексних сполук у формі розчинів, розплавів, парів;
- використання оптимальних впливів на прекурсор, що забезпечують отримання рентгеноаморфних проміжних станів і формування кінцевих кристалічних продуктів за нижчих температур завдяки синергізму різних впливів (низький тиск, інтенсивний помол, ультразвук і надвисокочастотні поля);
- застосування темплатів або прийомів спрямованого хімічного ускладнення системи, що забезпечують краще утворення заданої структури.

#### **8.4. Застосування моделей детерміністського хаосу до фізико-хімічних процесів з низькою відтворюваністю**

У матеріалознавстві часто зустрічаються твердофазні або гетерофазні процеси з низькою відтворюваністю. Наприклад, при

промислового виробництві монокристалів багатьох функціональних матеріалів (ферити, п'єзоелектрики) задовільним результатом вважається, якщо брак становить менше ніж 75%. У монокристалах можуть варіюватися такі характеристики кристалів, як розмір, форма, склад, дислокаційна структура і ряд інших, незважаючи на те, що умови синтезу контролюються з високою точністю.

Традиційним методом вивчення динаміки хаотичних систем є аналіз тимчасових рядів, у яких ведеться спостереження за зміною деякого експериментально вимірюваного параметра. Цей підхід дає змогу визначити, чи проявляє досліджувана система хаотичну поведінку, а також отримати інформацію про динаміку системи. Однак, через специфіку твердофазних систем, отримання характеристичної залежності їх параметрів від часу не завжди можливо (наприклад, у випадку росту монокристалів). Разом з тим, досить легко отримати статистичні дані про результати багаторазових експериментів, що проводилися в практично ідентичних умовах.

Існує процедура знаходження фундаментальних характеристик хаотичної системи зі статистичних даних, отриманих при багаторазовому відтворенні експериментів. Передбачалося, що низька відтворюваність в експериментах, виконаних у практично ідентичних умовах, пов'язана з високою чутливістю динаміки системи до малих змін вихідних параметрів. Початкові умови для різних експериментів можуть задаватися лише з деякою кінцевою точністю. Однак, якщо досліджувана система хаотична, навіть малі, нефіксовані в експерименті, розходження можуть сильно впливати на кінцевий результат.

Розглянемо міжфазну границю як відкриту нерівноважну систему, що складається з декількох підсистем, взаємодія між якими характеризується наявністю зворотних зв'язків і має нелінійний характер. Прикладом міжфазної границі, при формуванні якої можна спостерігати ефекти самоорганізації, є границя напівпровідника та електроліту. Така границя містить у собі прилеглий до поверхні напівпровідника іонний шар електроліту, область чужорідних фаз на поверхні, область зі зміненою або порушеною кристалічною структурою напівпровідника та область локалізації просторового заряду, що зберігає об'ємну кристалічну структуру напівпровідника, але з іншими, ніж в об'ємі, електронними характеристиками. Специфічні властивості такої поверхні визначаються як процесами, що відбуваються у кожній із цих областей, так і їх взаємним впливом один на одного. Важлива особливість, яка є передумовою виникнення ефекту самоорганізації, полягає в тому, що границя формується внаслідок взаємодії електронної підсистеми напівпровідника з іонною підсистемою електроліту, що має нелінійний характер. Ефекти, що відбуваються при поляризації напівпровідників і при адсорбції на їх поверхні молекул, найчастіше мають характер фазових переходів і призводять до стрибкоподібної зміни заряду міжфазної границі. Інколи ці процеси супроводжуються незворотною зміною заряду, характерним для поверхні напівпровідників з низькою густиною поверхневих станів. Наприклад, наслідком цього ефекту може бути зняття піннінга рівнів Фермі на поверхнях GaAs і Ga та збільшення діапазону значень поверхневого потенціалу, що може бути використано на практиці при розробці та створенні МДН- (метал-діелектрик-напівпровідник) транзисторів.

## 8.5. Самоорганізація з утворенням супрамолекулярних сполук

Еволюція фізико-хімічної системи на шляху від атомарної пари до твердого тіла залежить від її складу. Якщо система складається з атомів одного і того самого елемента, то спочатку утворюються двоатомні молекули з ковалентним зв'язком, потім асоціати та кластери, що містять більшу кількість атомів, далі – наночастинки, які нерідко можуть стабілізуватись в інертній матриці у формі нанокомпозитів. Кінцевим продуктом збирання є кристал з ковалентним (алмаз), молекулярним (йод) або металевим (лужні та лужноземельні метали) зв'язками, що за будь-якої температури, відмінної від абсолютного нуля, зазнає розупорядкування з утворенням точкових дефектів типу вакансій або атомів, вбудованих у міжвузля кристалічної ґратки. Таким чином, еволюція, кінцевим продуктом якої є елементарний кристал, може бути подана такою схемою: атомарна пара → молекули → асоціати → кластери → наночастинки і нанокомпозити → реальний кристал із точковими дефектами → досконалий кристал.

Для більш складної в хімічному відношенні системи, взаємодія різнорідних атомів призводить до утворення молекул з переважно ковалентним або змішано ковалентно-іонним зв'язком, ступінь іонності якого зростає в міру збільшення різниці електронегативностей елементів, що утворюють молекули. Наступною стадією взаємодії є утворення супрамолекулярних сполук і супрамолекулярних матеріалів з міжмолекулярним нековалентним зв'язком. Як рушійну силу процесу утворення супермолекул зазвичай розглядають прагнення системи до мінімуму енергії Гіббса, домінуючою складовою якої є ентальпія



утворення супермолекул з індивідуальних молекул або атомів та іонів. Однак, природа самоорганізації в супермолекулах і супрамолекулярних кристалах залишається практично невивченою. Ця невизначеність існує навіть термінології, яку використовують в супрамолекулярній хімії. Насамперед мова йде про так звані процеси самозбирання і самоорганізації, які іноді розрізняють. Термін самозбирання має більш широкий зміст. Він включає будь-які види спонтанного зв'язування компонентою з використанням як ковалентної, так і нековалентної взаємодій. За визначенням Лена, самоорганізація

- 1) включає взаємодію систем, здатних до спонтанного виникнення порядку в просторі й/або в часі;
- 2) включає просторовий (структурний) і тимчасовий (динамічний) порядок як у рівноважних, так й у нерівноважних дисипативних структурах;
- 3) стосується лише нековалентного, супрамолекулярного рівня;
- 4) приводить до утворення полімолекулярних ансамблів за рахунок специфічно взаємодіючих актів розпізнавання молекулярними компонентами один одного.

Чим вище ступінь і розмірність просторової організації фрагментів, тим з більшою підставою їх можна розглядати як організовані (молекулярні шари, мембрани, міцели, колоїди, рідкі кристали, молекулярні кристали). Таким чином, самоорганізація включає взаємодію між частинами та інтеграцію цих взаємодій, що обумовлюють колективну поведінку системи (спостережувану, наприклад, при фазових переходах або при виникненні просторових і тимчасових хвиль).

Співвідношення консервативної та дисипативної самоорганізації в процесах еволюції фізико-хімічних систем з утворенням супермолекул поки що не вивчено, хоча тільки складна комбінація дисипативної і консервативної самоорганізації, заснованої відповідно на випадковості й необхідності, допомагає здійснити таку еволюцію. Вирішальну роль у формуванні супермолекул відіграють процеси консервативної самоорганізації, але вивчення дисипативних нерівноважних процесів, подібних тим, що відбуваються у біологічних системах, буде головним завданням супрамолекулярної хімії на майбутньому етапі її розвитку. Важливу роль в утворенні супермолекул відіграє передісторія, або топохімічна пам'ять, так само як і темплатний ефект, здійснюваний центральним іоном або молекулою стосовно інших фрагментів супермолекул, що утворюються. Внаслідок самозбирання останніх можливе створення нових функціональних матеріалів.

Як приклад, розглянемо самозбирання гребенеподібних супермолекул з утворенням первинних і вторинних структур. Почнемо із гнучкого полімеру, що має вільні еднальні позиції уздовж основного ланцюга (компонент А на рис. 1.8). Останній звичайно є полярним, а неполярні бічні групи приєднуються додатковими зв'язками, утворюючи гребенеподібні супермолекули, які потім самоорганізуються. Бічні ланцюги з'єднуються з основним за рахунок водневих або координаційних зв'язків. Полідоменні структури, що виникають під час самоорганізації, можуть бути трансформовані в монодоменні. Властивості останніх можна направлено формувати, варіюючи природу побічних ланцюгів. Наприклад, якщо побічні ланцюги частково

фторовані, то поверхнева енергія та коефіцієнт тертя матеріалу виявляються зниженими.

## 8.6. Самоорганізація в наносистемах

Зменшення розміру частинок у дисперсійній системі до нанометрових величин супроводжується зміною об'ємних властивостей (параметрів та типу кристалічної ґратки, температури плавлення, теплопровідності, електропровідності тощо). Подібна зміна розміру частинок змінює характер їх взаємодії, внаслідок чого утворюються різноманітні наноструктури з унікальними оптичними, магнітними, каталітичними та реакційними властивостями. Ці зміни та ефекти виявляються тим сильніше, чим ближче розмір часток до атомарного.

Розрізняють два типи наночастинок: частинки впорядкованої будови розміром 1...5 нм, що містять до 1000 атомів (нанокластери або нанокристали), і власне наночастинки діаметром 5...100 нм, що складаються з  $10^3$ ... $10^6$  атомів. Така класифікація справедлива лише для ізотропних (сферичних) частинок. Ниткоподібні та пластинчасті частинки можуть містити набагато більше атомів і мати один або навіть два лінійних розміри, які перевищують граничне значення, але їх властивості залишаються характерними для речовини в нанокристалічному стані. Співвідношення лінійних розмірів наночастинок дає змогу розглядати їх як одно-, дво- або тривимірні (відповідно 1D-, 2D- і 3D-наночастинки). Якщо наночастинка має складну форму й будову, то як характеристичний розглядають не лінійний розмір частинки, а розмір її структурного елемента. Такі частинки, як правило, називають наноструктурами, причому їх лінійні розміри можуть значно переви-

щувати 100 нм. Залежно від того, яку переважну анізотропію мають структурні елементи наноструктур, їх також поділяють на одно-, дво- і тривимірні.

Найважливішою відмінною рисою наносистем є прояв ефектів розмірного квантування [28]. У міру зменшення розмірів частинок у системі відбувається збільшення їх питомої поверхні. При цьому вплив розмірів частинок на термодинаміку системи враховується введенням у рівняння для вільної енергії доданка  $\gamma ds$ , де  $\gamma$  - коефіцієнт поверхневого натягу, що не залежить від розміру;  $s$  - площа поверхні. Відповідно до рівняння Томпсона, у міру зменшення розмірів частинок відбувається збільшення рівноважного тиску пари й розчинності, зміна температури плавлення та інших параметрів. Низка екстенсивних властивостей системи, пов'язаних із перебігом процесів на її поверхні, таких як адсорбція й каталіз, пропорційна питомій поверхні. Значення питомої поверхні частинок різко зростає в міру наближення їх розміру до атомарного, що пов'язано зі значним збільшенням кількості поверхневих атомів.

Магнітні, оптичні, електричні властивості матеріалів є наслідком колективних взаємодій у твердому тілі й не можуть зберігатися при переході від об'ємного матеріалу до наночастинки. У цьому випадку властивості речовин не можуть бути пояснені лише збільшенням їх питомої поверхні й ростом числа поверхневих атомів без урахування квантоворозмірних ефектів. Прикладами можуть бути такі явища, як утворення квантових точок у випадку, коли розміри частинок напівпровідника порівнянні з дебройлівською довжиною хвилі електрона, зміна ширини забороненої зони за рахунок локалізації

екситонів, перехід феромагнітних матеріалів у суперпарамагнітний стан. Однак іноді розмірний ефект виявляється навіть у таких властивостях речовин, як каталітична активність або реакційна здатність. Зі зменшенням розміру частинок може спостерігатися як різке збільшення, так і зменшення активності, віднесеної до одного атома металу. Як правило, цей ефект особливо яскраво виражений для нанокластерів. Наявність у нанокластерів унікальних властивостей пов'язана з обмеженим числом атомів, з яких вони складаються. Встановлено, що в більшості випадків формування ядра кластера відбувається відповідно до концепції щільного пакування атомів. Мінімальне за розміром і щільно упаковане ядро містить 13 атомів, один з яких є центральним, а інші належать першому зовнішньому шару. У результаті маємо набір «магічних» чисел  $N=13, 55, 147, 309, 561, 923, 1415, 2057, 2869$  і т.д., що відповідають найстабільнішим ядрам кластерів.

Завдяки малому числу атомів властивості наночастинок можна задовільно описати з використанням підходів квантової механіки. Однак багато фундаментальних властивостей речовини в нанокристалічному стані відмінні від властивостей масивних матеріалів у досить широкому діапазоні розмірів, аж до сотень нанометрів. У цьому випадку можливе використання як статистичних, так і термодинамічних підходів, що враховують надлишкову поверхневу енергію.

Великий інтерес становить створення функціональних наноматеріалів на основі наночастинок. Останнім часом особлива увага привертається до магнітних і напівпровідникових наноматеріалів. Це пов'язано з практичною значущістю цих матеріалів для розвитку інформаційних технологій. Так, суперпарамагнітні матеріали на основі

нанокристалів перехідних металів (Fe, Co, Ni) застосовують у пристроях пам'яті з надвисокою густиною запису інформації. Наноматеріали на основі напівпровідників (типу  $A^{II} B^{VI}$ ,  $A^{IV} B^{VI}$ ) мають унікальні оптичні властивості і є перспективними матеріалами для активних елементів лазерів зі змінною довжиною хвилі, елементів нелінійної оптики й пристроїв наноелектроніки.

У хімії наноматеріалів процеси самоорганізації можливі на різних стадіях їх синтезу й експлуатації, починаючи з формування нанокристалітів або нанокластерів і закінчуючи тривалим функціонуванням наноструктур у різноманітних технічних, технологічних або біомедичних системах. У більшості випадків наночастинки (нанокластери) формуються в умовах, далеких від рівноваги, що дає змогу забезпечити необхідне співвідношення швидкості спонтанного зародкоутворення та росту зародків до певних розмірів. Історично першими виникли методи отримання наночастинок, що використовують прийоми колоїдної науки та уможлиблюють синтезувати частинки розміром від 1 нм до 100 мкм.

Наступну групу методів одержання наночастинок становлять високоенергетичні методи, засновані на швидкій конденсації парів в умовах, що виключають агрегацію й ріст частинок, які утворюються.

Ще одна група методів заснована на використанні просторово-обмежених систем - так званий синтез у нанореакторах (міцелах, краплинах, плівках тощо). До таких методів належить синтез у обернених міцелах, у плівках Ленгмюра-Блоджетт, в адсорбційних шарах та ін. Очевидно, що розмір часток, що утворяться при цьому, не може бути більше, ніж розмір відповідного нанореактора, тому

зазначеними методами можна отримувати монодисперсні системи. Метод синтезу в колоїдних нанореакторах дає змогу не тільки одержувати наночастинки з дуже вузьким і контрольованим розподілом по розмірах, а й частинки з різними формами й анізотропією (у тому числі й малорозмірні), а також частинки з покриттями. Цей метод використовують для одержання практично всіх класів наноструктур - від однокомпонентних металевих до багатоконпонентних оксидних.

### **8.7. Фрактальні, епітаксіальні, темплатні структури та нанокмпозити**

Внаслідок еволюції фізико-хімічних систем, що перебувають у нерівноважних умовах, можливе утворення різноманітних структур (включаючи фрактальні, епітаксіальні, темплатні) і нанокмпозитів.

Формування фрактальних структур у макро- і наносистемах пов'язане із проявом дисипативної самоорганізації в умовах, коли рушійна сила процесу (наприклад, градієнт температури або хімічного потенціалу) перевищує критичне значення, що відповідає точці (ифуркації. Багато матеріалів мають фрактальну структуру на різних і етапах їх одержання та експлуатації. Класичним прикладом може бути уміорення фрактальних частинок у процесах агрегації в розчинах і їх газах. Широко відоме утворення дендритоподібних структур, наприклад ,при нерівноважному електрохімічному осадженні металів, при твердінні сплавів в умовах сильного переохолодження або в процесах ф.і юного розпаду. Структура поверхні багатьох каталізаторів й адсорбентів також описується в рамках фрактальної геометрії. Фрактальну сруктуру мають тріщини та поверхні, що утворюються при руйнуванні багатьох

матеріалів. Очевидно, що характерна для фрактальних об'єктів геометрична періодичність істотно впливає на їх поведінку в іп тих фізико-хімічних процесах, серед яких найбільш важливими для матеріалознавства є процеси термічної обробки, каталітичні та поверхневі явища, твердофазні реакції. Фрактальна структура також впливає на дифузію в таких об'єктах.

Основні закономірності й особливості дифузійних і реакційних процесів у фрактальних середовищах, що відбуваються без зміни фрактальної структури, досліджені досить детально. Набагато менша увага приділена впливу надлишкової поверхневої енергії та значної і симетричної неоднорідності на термодинамічні та кінетичні властивості фрактальних об'єктів, зокрема, на їх поведінку в процесах старіння, спікання тощо. При цьому певний інтерес для матеріалознавства становлять процеси еволюції дендритних включень при відпалі, явища заліковування тріщин у керамічних матеріалах, структурні зміни в композитах при підвищених температурах тощо. Загальною властивістю зазначених процесів є те, що вони відбуваються в умовах стабільності кількості речовини в системі. Цим вони відрізняються від процесів розчинення частинок в активному середовищі або травлення.

Пористі структури з діапазоном розмірів пор від 10 нм до 10 мкм формуються внаслідок темплатного синтезу. Схема такого синтезу представлена на рисунку.





Навколо частинок темплата або шаблону в результаті самоорганізації структурних одиниць майбутньої матриці утворюється суцільний каркас, так що наступне видалення темплата залишає порожнини, які у точності копіюють розміри і форму частинок шаблону. Як шаблон найчастіше використовують полістирольні або кремнеземні кульки, які видаляють після утворення каркаса: полістирольні кульки випалюють на повітрі або розчиняють у толуолі, а кремнеземні - витравлюють плавиковою кислотою.

Темплатний синтез виявився привабливим для одержання мезопористих, металевих, металооксидних, халькогенідних, полімерних і кремнеземних матеріалів, але найбільший інтерес такий синтез становить для формування фотонних кристалів - просторово-періодичних структур, що складаються із фрагментів з різною діелектричною проникністю.

Найважливішою особливістю фотонних кристалів є наявність фотонної смуги заборонених енергій, що виключає проходження крізь кристал фотонів з певною довжиною хвилі. Фотонні кристали є аналогами напівпровідникових кристалів з тією різницею, що перші дають змогу маніпулювати не електронами, а фотонами, відкриваючи тим самим шлях до розвитку фотоніки.

На відміну від напівпровідникових кристалів, у яких періодична атомна структура формується самовільно, фотонні кристали одержують штучно, реалізуючи, як правило, ті або інші прийоми темплатного синтезу. Постійна «ґратки» фотонного кристала, порівнянна з довжиною хвилі світла (порядку одного мікрометра), на три порядки перевершує постійні ґраток звичайних кристалів, проте й вона майже в 100 разів менше діаметра волосся людини.

Особливу групу становлять гібридні наноконпозити, сформовані з органічних молекул або макромолекул, які виступають у ролі темплати, і неорганічних компонентів, що містять оптично активні молекули або іони. Використання методів «м'якої хімії» дає змогу створити внаслідок самозбирання на нанорівні найскладніші ієрархічні структури, що мають унікальні оптичні параметри, включаючи високу світловипромінювальну здатність, фотохромний і електролюмінесцентний ефекти.

## Лекція 9

### САМООРГАНІЗАЦІЯ НАНОЧАСТИНОК

#### План

9.1. Самоорганізація наночастинок на міжфазних поверхнях

9.2. Використання шаблонів

9.3. Фізико-хімічні властивості ансамблів наночастинок

#### 9.1. Самоорганізація наночастинок на міжфазних поверхнях

**Тверді підкладки.** Наночастинки мають здатність до самоорганізації в упорядковані структури як в об'ємі дисперсії, так і на міжфазних поверхнях. Упорядковані шари наночастинок мають унікальні оптичні, електричні, магнітні й каталітичні властивості. На основі впорядкованих колоїдних структур останнім часом намагаються створити оптоелектронні пристрої, фотонні матеріали, біосенсори і носії пам'яті нового покоління. Використання наночастинок уможливило істотно прискорити процес створення нанопристроїв порівняно, наприклад, з електронно-променевою літографією. Наноструктуровані поверхні необхідні також для вивчення взаємодії біологічних клітин з поверхнями.

Залежно від характеру взаємодії між частинками (електростатичні, капілярні, ван-дер-ваальсові сили, біоспецифічні розпізнавання) і поставленої мети, використовують різні методи конструювання впорядкованих ансамблів із наночастинок. Спеціальними методами формують дво- і тривимірні впорядковані ансамблі частинок, мезопористі структури й агрегати частинок специфічної форми. Властивості таких систем залежать від розміру, форми, складу

наночастинок і будови ансамблів (відстані між частинками, ієрархії структур тощо).

Найпростіший метод формування впорядкованих структур з наночастинок - це випарювання нанесеної на підкладку краплі дисперсії наночастинок, внаслідок чого впорядковується їхня просторова організація за рахунок капілярних ефектів.

Колоїдний кристал формується у дві стадії. На першій стадії зі сфер внаслідок дії капілярних сил утворюються зародки. Потім у процесі випарювання рідини із плівки на периферії краплі йде подача до зародків нової фази розчинника й сфер. На формування колоїдного кристала впливають кут нахилу підкладки і швидкість випарювання розчинника. Нахил підкладки необхідний, щоб процес нуклеації почався на верхньому краї краплі та ріст кристала поширювався вниз по підкладці. Деформація краплі визначається граничним кутом нахилу підкладки: він пов'язаний з гістерезисом крайового кута, при цьому капілярні сили компенсують силу гравітації. Змінюючи кут нахилу, можна варіювати параметри вирощених кристалів.

Інший важливий параметр - швидкість випарювання дисперсійного середовища. У загальному випадку, чим нижче швидкість випарювання, тим більші колоїдні кристали формуються. Встановлено, що частинка, що приєдналася до краю кристала, якийсь час зберігає рухливість, тому новоутворені «мікрокристали» перебудовуються й переорієнтуються при вбудовуванні в більший кристал. Швидке випарювання зменшує час перебудови, що приводить до формування полікристалів. Велике значення має і природа підкладки. Наприклад, наявність на поверхні підкладки зі скла гідроксильних груп сприяє росту кристалів більшого

розміру з негативно заряджених колоїдних частинок, тому що відштовхування від поверхні підвищує їх рухливість. Для позитивно заряджених частинок у цьому випадку ріст кристалів помітно пригнічується. Нарешті, важливу роль відіграє концентрація дисперсії. Знаючи розмір краплі, можна оцінити концентрацію, за якої на підкладці сформується моношар частинок. Однак у реальних експериментах завжди спостерігається формування багатошарових кристалів по периметру краплі. Це пов'язано з тим, що випарювання краплі більш інтенсивно йде на її периферії й конвективні потоки дисперсійного середовища сприяють винесенню частинок. Тому для створення моношару концентрація частинок повинна бути вища ніж розрахункова.

Методом випарювання краплі були отримані колоїдні кристали з наночастинок оксидів, сульфідів, благородних металів і полімерів, причому, вдалося виростити двовимірні колоїдні кристали практично мікрометрового розміру. Методи, розроблені для формування впорядкованих ансамблів металевих і напівпровідникових частинок, застосовні й до магнітних наночастинок. Установлено, що на відміну від сфер мікрометрового розміру, самоорганізація нанорозмірних частинок визначається не лише ентропійним фактором. Важливу роль відіграють взаємодії частинок між собою та з підкладкою, а також природа молекул, що стабілізують і зв'язують наночастинки.

У методі випарювання краплі самоорганізація частинок відбувається також на мезоскопічному рівні: у процесі випарювання великих крапель формуються кільцеві структури, наявність яких можна досить просто пояснити при розгляді гідродинаміки процесу. Однак, застосування

більш складних методів формування впорядкованих шарів наночастинок іноді призводить і до ускладнення структурної організації на мезоскопічному рівні. На нанометровому рівні ступінь упорядкованості осаджених наночастинок значно залежить від їх середнього розміру, оскільки більші частинки звичайно характеризуються меншою полідисперсністю і тому легше утворюють упорядковані структури. Впорядковані структури із частинок розміром менше 2 нм зустрічаються рідко. У двовимірних зразках з «більшими» частинками спостерігається орієнтація атомних ґраток наночастинок одна відносно іншої, однак у тривимірних системах такої впорядкованості, як правило, немає. Разом з тим навіть класична схема створення впорядкованих ансамблів методом випарювання краплі дисперсії в певних умовах дає змогу отримувати колоїдні кристали високої якості із частинок різного розміру. Це було показано на прикладі стабілізованих алкіламінами наночастинок золота, розмір яких змінювався від 1,8 до 8 нм. За допомогою електронної мікроскопії встановлено високий ступінь упорядкованості наночастинок у колоїдних кристалах, причому певну орієнтацію мали й атомні ґратки наночастинок. Упорядковані структури спостерігали як для більших, так і для малих частинок, організованих у дво- й тривимірні ансамблі.

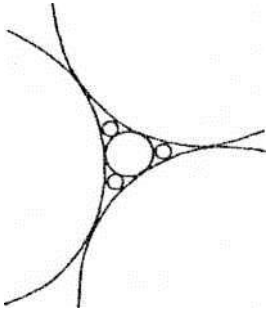
Ці дані свідчать про те, що закономірності самоорганізації частинок в упорядковані структури до кінця не з'ясовані. Тому вивчають вплив різних факторів на властивості кристалів, що формуються з наночастинок. Так, досліджений вплив температури й початкової концентрації частинок на нуклеацію та ріст тривимірних структур з наночастинок срібла розміром 5 нм, стабілізованих додекангіолом. Були використані різні варіанти нанесення дисперсії частинок на підкладку.

У всіх випадках з доброю відтворюваністю формувалися тривимірні кристалічні структури. Середня відстань між моношарами сфер відповідала ГЦК-ґратці або щільному гексагональному пакуванню. Як і у випадку моношарів, у міру підвищення температури розмір областей з упорядкованою структурою зменшувався. Це можна пояснити тим, що при більш швидкому випарюванні розчинника при підвищених температурах час формування кристала зменшується, і частинки не встигають вишикуватися в упорядковані ансамблі на протяжних ділянках. Як наслідок, формуються дрібнодисперсні полікристали.

Метод випарювання краплі, однак, не завжди дає відтворювані результати і не дає змогу одержувати впорядковані структури на великій площі, потрібні при створенні біосенсорів, біоматеріалів і каталізаторів. Наноструктури великої площі необхідні також при створенні функціональних біоактивних поверхонь. Відомо, що структура поверхні на манометровому рівні істотно впливає на її взаємодію із біологічними клітинами і враховується при створенні імплантатів.

Застосовують різні методи регулювання взаємодії наночастинок із підкладкою. Насамперед використовують здатність молекул ПАР до самоорганізації на підкладці і проводять модифікування підкладок моношарами ПАР різної густини, що позначається на структурній організації осаджених шарів наночастинок. У певних випадках на підкладку наносять моношари молекул, що містять кінцеві групи  $-NH_2$ ,  $-CN$ ,  $-SH$ , які характеризуються високою спорідненістю до металевих частинок, причому використовують і дендримерні молекули. Частинки покривають біфункціональними молекулами, які з'єднують їх з поверхнею, що дозволяє частинкам самоорганізовуватися на поверхні

підкладки подібно молекулам ПАР. Цим методом з наночастинок можна отримувати досить міцні структури. Однак його застосовність обмежена необхідністю формування сильних зв'язків, використовуваних молекул як із частинкою, так і з підкладкою.



У чисельних експериментах показано, що за певної «ієрархічної» полідисперсності утворюються так звані фігури Аполлона, коли дрібні частинки заповнюють порожнечі, що формуються при контакті великих частинок.

Більш складні структури з полідисперсних наночастинок спостерігали в експериментах: частинки уклалися в упорядковані структури згідно з їх розміром, і переходи між областями, що відповідають частинкам різного розміру, були головними й бездефектними. Досліджено формування структур в ансамблях колоїдних сфер з контрольованою полідисперсністю. Розміри частинок лежали в діапазоні від 5 до 50 нм.

**Несферичні частинки.** Структурна організація несферичних частинок на підкладках відповідає результатам досліджень для об'ємних систем. У «двовимірному» випадку фазова поведінка також обумовлюється максимумом ентропії. Розробляються різноманітні прийоми створення двовимірних упорядкованих структур із несферичних наночастинок. Установлено, що вирощування нанокристалів кремнію з розплаву в зазорі між пластинками з  $\text{SiO}_2$  уможливило одержати їх упорядковані ансамблі, причому має місце також взаємна орієнтація й атомні ґратки нанокристалів.

Стрижнеподібні наночастинки селеніду кадмію можна осадити у такий спосіб, що їх головна вісь спрямовуватиметься по нормалі до



поверхні, а в площині підкладки частинки матимуть гексагональне пакування. Такий спосіб пакування наночастинок надає кристалу незвичайні оптичні властивості. Можна отримати впорядковані ансамблі стрижнеподібних частинок і методом випарювання краплі, що показано на прикладі частинок золота завдовжки 55 нм і діаметром 12 нм. Отримані не тільки трансляційно-симетричні, а й орієнтаційно-симетричні шари частинок. У масштабах порядку 500 нм для нанострижнів характерна приблизно однакова кристалографічна орієнтація, а саме: -200 стрижнів мають ту саму кристалографічну орієнтацію (або [110], або [100]). Це можна пояснити тим, що нанострижні мають грані {110} й {100}, по яких відбувається контакт.

Формування впорядкованих структур приписано капілярним силам, причому за нормальної щодо поверхні орієнтації стрижнів, сили, що діють уздовж стрижнів, більші від сил, що діють уперек (для сферичних частинок латеральні капілярні сили пропорційні квадрату радіуса частинок). Це, а також тиск, що діє на моношар частинок, і визначає пакування нанострижнів.

**Вплив зовнішніх полів.** Самоорганізації частинок, у першу чергу магнітних, можуть сприяти зовнішні поля. Більшість робіт у цій області присвячено вивченню однодоменних частинок та їх ансамблів, однак існує значний розкид даних по магнітних властивостях ансамблів наночастинок. Одна з можливих причин розбіжностей складається в неоднорідності досліджених ансамблів. Тому останнім часом зріс інтерес до спрямованого синтезу впорядкованих ансамблів магнітних частинок. При створенні впорядкованих ансамблів з наночастинок, здатних до інтенсивної взаємодії із зовнішніми полями, формуються структури,

властивості яких змінюються під дією зовнішнього впливу, самі ж структури схожі на спостережувані для «інертних» частинок.

**Біосистеми й полімери.** Один із напрямів розвитку методів синтезу колоїдних нанокристалів - це стабілізація наночастинок молекулами, які мають центри, здатні до зв'язування. Центри слугують «показчиками» місць, до яких повинні приєднуватися інші наночастинки. При змішуванні наночастинок однієї дисперсії з'єднуються по цих центрах із частинками іншої дисперсії. У такий спосіб можна створити необхідну архітектуру колоїдного кристала. Практичний і науковий інтерес становить формування агрегатів з наночастинок, між якими виявляється біоспецифічна взаємодія. Дослідження таких об'єктів обумовлені також і широкими можливостями їх застосування як у мікроелектроніці, так і в біології.

Стратегія використання біомолекул заснована на їх здатності взаємодіяти з нанокристалом, що мають активні центри різного роду. У разі введення в систему таких сполук відбувається розпізнавання центрів і формування певної архітектури з нанокристалів. При цьому можна отримувати копії ансамблю наночастинок.

## **9.2. Використання шаблонів**

Останнім часом інтенсивно розробляються методи, які дають змогу збільшити масштаб структурної організації неорганічних матеріалів. Існує кілька різних способів збільшення масштабу, на який поширюється структурна організація створюваних ансамблів. Один з них складається в попередньому формуванні «будівельних блоків». Дану схему побудови організованих матеріалів запропоновано називати «нанотектонікою».

При розробці таких структур значною мірою іде відтворення біологічних систем (Biomimetic Materials Chemistry). Створення ієрархічно впорядкованих структур становить інтерес для каталізу, матеріалознавства й розвитку методів поділу. Наслідкування біосистемам уможливило досягти певних успіхів у створенні неорганічних матеріалів із заданими формою, орієнтацією молекул і поліморфною структурою кристалів, а також розробити методи синтезу структур досить складної форми і високовпорядкованих гібридних ансамблів, які нагадують ієрархічні структури, що зустрічаються в природі. Однак ці структури поки становлять лише теоретичний інтерес. Для практичних цілей більш прийнятні класичні шаблони, насамперед - шаблони з мікро- і наносфер.

Шаблони з наносфер використовують у літографії, а також для отримання композиційних матеріалів з упорядкованою структурою або пористими металами із системою впорядкованих пор. З пористих металів створюють фільтри, каталізатори, різного роду носії, теплообмінники, паливні елементи, електролітичні осередки, теплові екрани і віброгасії. У багатьох випадках потрібні пористі метали з дуже високою питомою поверхнею, отримати які звичайними методами (спіканням порошків, вспінюванням тощо) досить складно. Вирішити цю проблему дає можливість метод колоїдних шаблонів. Спочатку створюють упорядковану структуру зі сферичних частинок, а потім простір між частинками заповнюють необхідним матеріалом, зокрема, металом. Оскільки вихідні сфери звичайно перебувають у контакті, вдається провести їхнє повне травлення так, щоб утворити систему впорядкованих сферичних порожнин (обернені опали). При розмірі пор у кілька сотень нанометрів у такий спосіб одержують матеріали, що володіють високою

питомою поверхнею, у яких пори тримірновпорядковані. Система пор є відкритою й має унікальні транспортні властивості; ці матеріали становлять інтерес і для фотоніки.

Технологія отримання таких матеріалів базується на різних методах. Наприклад, при отриманні пористих структур з Ni, Cu, Ag, Au, Pt були використані метод хімічного відновлення й колоїдні кристали із кремнезему як шаблони, а нанокристали металу - як каталізатори. Для формування «зворотних» колоїдних кристалів із золота в простір між великими частинками вводили наночастинки золота. Залучали також метод електрохімічного відновлення металів. Для отримання тривимірних пористих кристалів використали метод термічного розкладання солей металів (Ni, Co, Fe). Шаблони видаляли різними способами, причому властивості одержуваного матеріалу істотно залежали від методу їх синтезу. Цей же підхід використали й для формування впорядкованих структур з металевих частинок. Для цього була отримана пориста матриця з неметалічного матеріалу (наприклад, оксиду), що заповнювали металом, а потім стравлювали матрицю. Запропоновану схему можна використати для формування впорядкованих структур не тільки з металів і сплавів, а й з напівпровідникових матеріалів.

Іншими широко використовуваними шаблонами є пористі мембрани, а також ансамблі вуглецевих нанотрубок, У цьому випадку утворюються або частинки неправильної форми, розподілені в тонких каналах, або нанострижні. Можна отримати також ансамблі, досить складні за складом і будовою. Таким способом були синтезовані композиційні нанодроти з полімеру й сульфїду кадмію, різного роду нанотрубки, у

тому числі заповнені металом. Як шаблони для отримання нанострижнів найчастіше використовують шари анодного пористого оксиду алюмінію. Діаметр пор цих шаблонів змінюється від 5 до 300 нм, а довжина >100 мкм; пори характеризуються високою прямолінійністю. Методи створення шаблонів з оксиду алюмінію добре відпрацьовані. Шаблони з оксиду алюмінію уможливають одержувати композиційні матеріали з нанодротами різного типу. При цьому, використовуючи додаткові прийоми, можна заповнити практично всі пори на глибину до 100 мкм (звичайно заповнюється тільки 10...20% об'єму пор). Отримані в матрицях нанодроти мають кристалічну структуру, а їх діаметр контролюється розміром пор. Для формування ансамблів металевих нанодротів використовують також мезопористий кремнезем SBA-15.

Для отримання впорядкованих ансамблів з наночастинок металів застосовують мезопористі кремнеземи, що володіють упорядкованою структурою пор - MCM-41 (гексагональна структура) і MCM-48 (кубічна структура). Кремнезем просочують розчином солі відповідного металу, і при термічній обробці в порах утворюються наночастинки металу, які при підвищеній температурі збираються на зовнішній поверхні кремнезему, формуючи впорядковану ґратку, структура якої відтворює двовимірну структуру пор кремнезему.

Упорядковані ансамблі наночастинок отримують також відновленням металу в «міцелах» блок-сополімерів, які самі можуть бути просторово організовані. Розглянутий спосіб отримання наночастинок золота в сополімері стиролу й 4-вінілпіридину під дією лазерного випромінювання. Близькими до блок-сополімерів є матриці з гелів сумішей поліелектроліту, ПАР і кремнійорганічного полімеру, у яких

методом хімічного відновлення отримано впорядковані ансамблі наночастинок золота й платини. Варіюючи параметри мікросітки гелю, можна досить легко змінювати розмір частинок та їх просторовий розподіл.

### **9.3. Фізико-хімічні властивості ансамблів наночастинок**

**Електронні властивості.** Упорядковані ансамблі наночастинок розглядають як перспективні елементи електронних пристроїв, тому вивченню їх електронних і оптичних властивостей приділяють значну увагу. Самоорганізовані ансамблі наночастинок у разі пропускання через них електричного струму також дають нелінійну вольт-амперну характеристику у вигляді кулонівських сходів. Для наночастинок в органічних середовищах установлена досить повна аналогія між кулонівськими сходами окремих частинок і їх моношарів. Для водних середовищ виявлене помітне розходження вольт-амперних характеристик при подачі позитивного й негативного потенціалів на моношар (експерименти проводили із частинками золота розміром 2 нм, стабілізованими алкантіолами й зібраними в самоорганізований моношар за допомогою дитіолів): при подачі позитивного потенціалу кулонівські сходи спостерігали, а при подачі негативного - ні. Однозначного пояснення цьому ефекту поки немає. Сьогодні значна увага приділяється вивченню закономірностей перенесення електронів у площині моношару. Перенесення електронів у моношарових плівках з наночастинок полягає у їх русі через металеві наночастинки та перенесенні через потенційний бар'єр в області, яку займають молекули стабілізатора (ПАР).

Висота бар'єра близька до роботи виходу електрона з металевої частинки в матрицю і включає внесок сил зображення, які стають істотними у випадку малих частинок.

Провідні властивості ансамблів наночастинок можна змінювати, варіюючи склад шарів і використовуючи частинки, стан яких легко змінюється під впливом зовнішніх чинників. Вдалося регулювати фотоіндуковане перенесення електронів між моношарами донорного (поліпіридилний комплекс Ru(II)) і акцепторного (ацетилацетонатний комплекс Ru(III)) комплексів шляхом введення непровідних прошарків між ними, для магнітних частинок кобальту ймовірність тунелювання електронів у надгратці залежить від прикладеного зовнішнього поля, тобто від орієнтації спінів електронів.

**Оптичні властивості.** Останнім часом зростає інтерес до оптичних властивостей наносистем. Це пов'язано насамперед із тим, що з'явилися перспективи використання ефектів ближнього поля для забезпечення надщільного запису інформації й створення надшвидких пристроїв, що зчитують. У випадку тривимірних упорядкованих структур особливу увагу привертають так звані фотонні кристали.

Оптичні властивості впорядкованих плівок наночастинок, як і їх електронні характеристики, визначаються класичною (дипольною) і квантовою (обмінною) взаємодією між наночастинками. Квантова взаємодія спостерігається тільки на відстанях, менших від 1 нм. Тому як перше наближення для опису оптичних властивостей композиційних матеріалів найбільше використовують теорію Максвелла-Гарнетта. Відповідно до даної теорії діелектрична сприйнятливість середовища загалом визначається через діелектричну сприйнятливість окремої

частинки. Ця теорія добре працює у випадку розведених колоїдних систем. Для розрахунку діелектричної сприйнятливості при великій об'ємній частці частинок розроблені інші різні підходи.

Викликають інтерес оптичні характеристики тривимірних упорядкованих колоїдних структур. Такі структури мають незвичайну гаму кольорів. У багатьох випадках вони створюють унікальне захисне забарвлення тварин, на поверхні тіла яких формуються мікроструктури з колоїдних частинок. Дифракція світла на подібних структурах забезпечує появу гами кольорів, відмінної від тієї, що формується при поглинанні світла барвниками.

Колоїдні кристали використовують як сенсори, керовані дифракційні ґратки, вузькосмугові фільтри і фотонні кристали. Фотонні кристали є основою для розробки пігментів та створення оптичних приладів нового покоління. З використанням тривимірних колоїдних кристалів відкриваються нові можливості в нанофотоніці (тому їх стали називати фотонними кристалами). Нанофотоніка - область оптики, що описує процеси поширення, розсіювання й взаємодії електромагнітних хвиль на нанометровому масштабі.

Дослідження в цій області присвячені вивченню взаємодії електромагнітних хвиль і речовини на масштабах, менших за довжину хвилі електромагнітного випромінювання. Її предметом є, зокрема, локалізовані фотохімічні реакції. Нанофотоніка стимулювала розвиток низки новітніх технологій: створено лазери нового типу, розроблені оптичні системи і фізико-хімічні методики. Колоїдні кристали уможливили експериментально здійснити локалізацію світла й знайшли застосування в лазерній фізиці й хімії. Фотонні кристали із зонною



оптичною структурою при ретельному підборі їх параметрів дають змогу локалізувати електромагнітне випромінювання, що багаторазово розсіюється по наночастинках.

Фотонні кристали - це тривимірна структура з періодичним розміщенням частинок (різних фаз). Для такої системи коефіцієнт заломлення є періодичною функцією з періодом порядку довжини хвилі оптичного випромінювання, а поширення в ній світла подібне до руху електронів у звичайній кристалічній ґратці. Розходження коефіцієнтів заломлення частинок і матриці, а також упорядковане розміщення частинок приводять до сильного розсіювання електромагнітних хвиль певної довжини. Має місце брегівська дифракція, за якої хвилі певної довжини не можуть поширюватися у фотонному кристалі. На рис. 2.17 наведена залежність пропускання колоїдного кристала завтовшки 12 мкм, утвореного частинками латексу полістиролу діаметром 0,23 мкм, від довжини хвилі для різних кутів падіння випромінювання.

**Магнітні властивості.** Магнітні наночастинки через одноіменність становлять значний інтерес, особливо при створенні магнітних носіїв пам'яті. Магнітні параметри наночастинок відрізняються від параметрів об'ємних магнітів, оскільки у міру зменшення розміру частинок збільшується частинка атомів, що перебувають на поверхні. На електронну й магнітну структуру цих атомів впливає менше число атомів, що належать частці, ніж в об'ємному матеріалі, але значна кількість атомів дисперсійного середовища (матриці). Поверхневі ефекти можуть понизити магнітний момент частинок.

Магнітні наночастинки - зручні об'єкти для вивчення квантових ефектів, що виявляються на проміжному масштабі між квантовим

мікроскопічним і класичним макроскопічним. У реальних системах, однак, мають справу з ансамблями частинок, які характеризуються різними розміром і формою, що ускладнює, вимір квантових ефектів. Властивості таких систем визначаються властивостями як самих частинок, так і ансамблю загалом. Ці внески досить важко розділити, тому йде пошук систем, у яких можна було б у широких межах варіювати середній розмір частинок, їх розподіл за розмірами і розміщення в просторі. Властивості моношарів магнітних частинок залежать також від способу їх формування.

**Термічні й механічні властивості.** Колоїдні кристали є унікальним об'єктом для вивчення фазових переходів. Особливо цікавими є двовимірні колоїдні кристали. Встановлено, що перехід плавлення у двовимірних системах відрізняється від переходу плавлення в тривимірних кристалах і відбувається безупинно через дисоціацію дислокаційних пар. Фаза, що формується при цьому, не є ізотропною рідиною, тобто потрібен другий перехід, викликаний утворенням дисклинацій, для переходу системи з гексатичної фази в ізотропну рідину. Така двоступенева модель плавлення називається теорією Костерліца-Таулесса-Гальперіна-Нельсона-Янга (КТТНЯ). Ця теорія передбачає значення температур, за яких система стає нестійкою й у ній формуються топологічні дефекти (дислокації й дисклинації).

Разом з тим не можна вважати остаточно вирішеними багато проблем, які виникли при вивченні ансамблів нанорозмірних частинок. Ще не розроблені ефективні методи отримання ансамблів монодисперсних частинок; виникають складності у керуванні поведінкою наночастинок на міжфазних поверхнях; є великі прогалини в описі

фізико-хімічних властивостей упорядкованих ансамблів наночастинок з урахуванням прояву колективних ефектів, оскільки більшість теорій до цього часу базується на одночастинковому наближенні.

## ЛІТЕРАТУРА

1. А.П.Шпак, Ю.А.Куницкий, В.А. Прокопенко, С.Ю. Смик. Процеси самоорганізації в матеріалах різної природи // Київ, 2004. – 113 с.
2. З. Готра, І. Григорчак, Б. Лукіянець та ін. Субмікронні та нанорозмірні структури електроніки. – Чернівці, 2014. – 839 с.
3. Лозовский В. Н., Константинова Г. С., Лозовский С. В. Нанотехнология в электронике. Введение в специальность.— СПб.: Лань, 2008 .— 328 с.
4. А.П.Шпак, Ю.А.Куницкий, В.Л.Карбовский. Кластерные и наноструктурные материалы. – К.: Академперіодика, 2001.— 588 с.
5. Ген М.Я., Миллер А.В. Левитационный метод получения наноразмерных частиц. – Поверхность, 1983. №2. – С.150.
6. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы – методы получения и свойства. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 200 с.
6. Киреев В. Нанотехнологии:история возникновения и развития // Наноиндустрия. – 2008. – № 2. – С. 2-10.
7. Проценко І.Ю., Шумакова Н.І. Основи матеріалознавства наноелектроніки: Навчальний посібник. – Суми: Вид-во СумДУ, 2004. – 108 с.

## ЗМІСТ

Лекція 1. Поняття про нанотехнології . . . . .	3
Лекція 2. Фулерени . . . . .	19
Лекція 3. Фулерити. Ендоедральні структури . . . . .	24
Лекція 4. Вуглецеві нанотрубки . . . . .	29
Лекція 5. Об'ємні наноструктурні матеріали . . . . .	41
Лекція 6. Технологія отримання ізольованих наночасток . . . . .	45
Лекція 7. Основні методи дослідження наноматеріалів . . . . .	59
Лекція 8. Процеси самоорганізації у матеріалознавстві . . . . .	76
Лекція 9. Самоорганізація наночастинок . . . . .	99
Література . . . . .	116

Любов Степанівна Яблонь

**Синергетика нанорозмірних систем  
Курс лекцій**

Підписано до друку 20.05.2016 р. Формат 60x84/16.

Папір офсетний, друк цифровий.

Умовн. др. арк. 7,375.

Тираж 100 пр. Зам. № 112 від 20.05.2016 р.

Віддруковано:

Приватний підприємець Голіней О.М.,  
76008, м. Івано-Франківськ, вул. Галицька, 128, тел.: (0342)580432