



Основные принципы формирования наносистем и наноматериалов

НОЦ МГУ по нанотехнологиям

www.fnm.msu.ru

www.nanometer.ru

Подготовлено Е.А.Гудиным

1

«Пятое измерение»

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

www.calc.ru



Д.И. Менделеев
1834-1907

СИМВОЛ ЭЛЕМЕНТА

ПОРЯДОК НЕТО

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ АТОМНАЯ МАССА

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПО СЛОЯМ

- s-элементы
- p-элементы
- d-элементы
- f-элементы

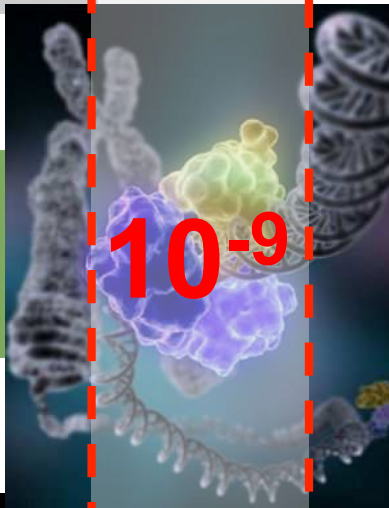
ЛАНТАНОИДЫ

АКТИНОИДЫ

?

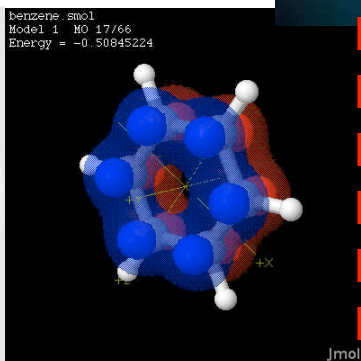
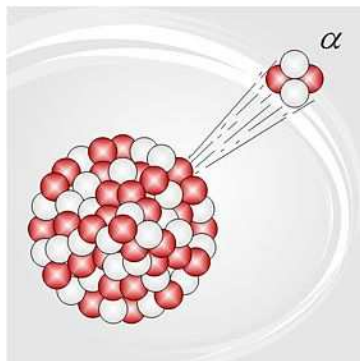


← 1 Ангстрем
 10^{-10} м

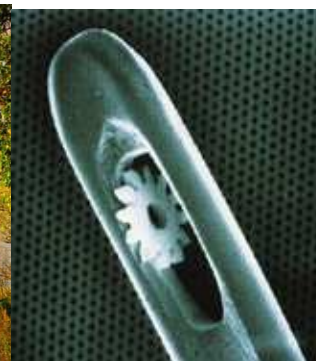


1 мкм
 10^{-6} м

1 мм
 10^{-3} м



?



Три подхода к «нано»



**Физик: квантование
- туннелирование**

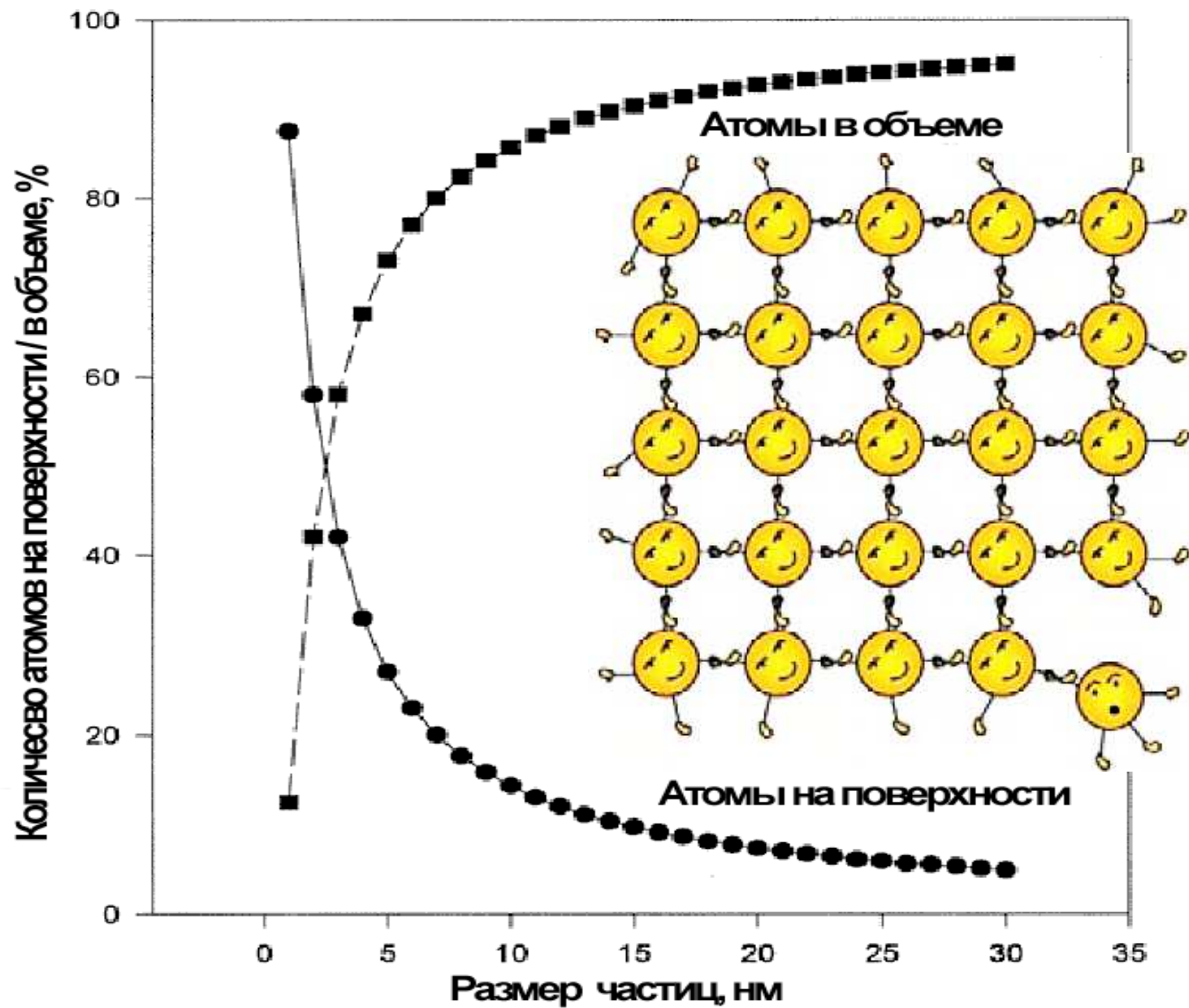


**Химик: слабые взаимодействия
и «оборванные» связи на поверхности**

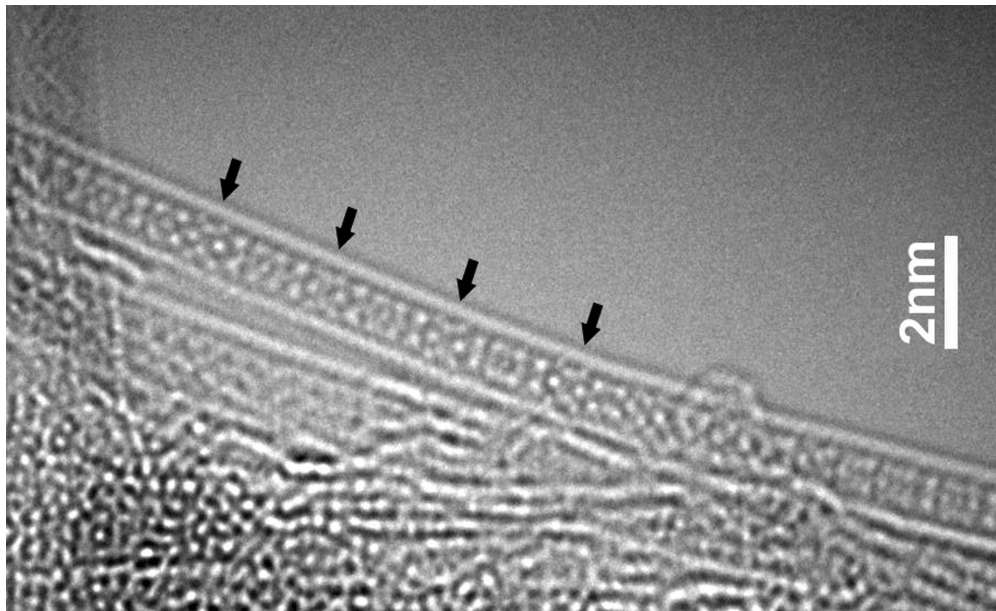


**Биолог: молекулярные
машины в каждом из
нас уже давно работают!**

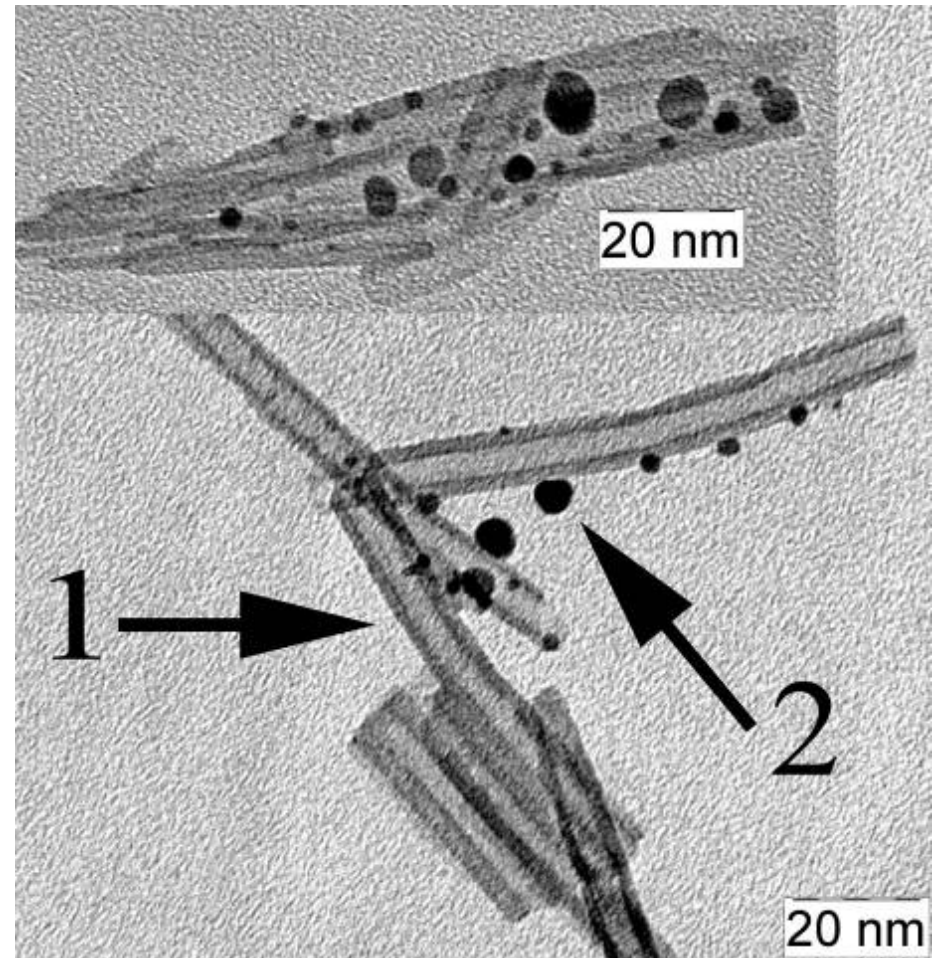
Вклад поверхности



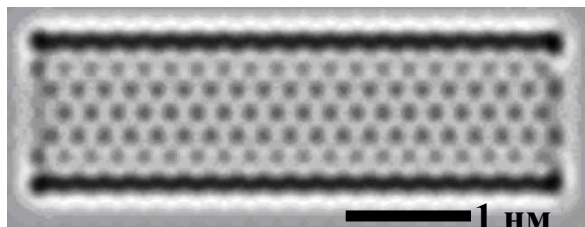
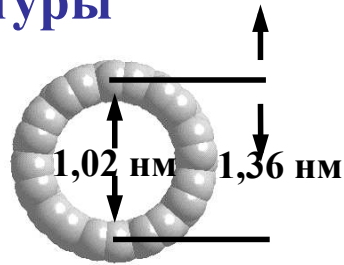
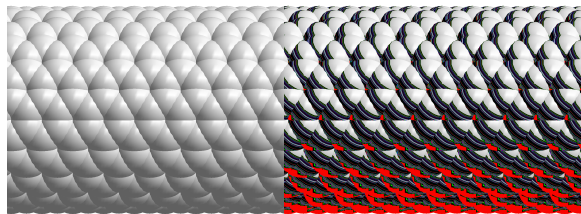
Нанотрубки



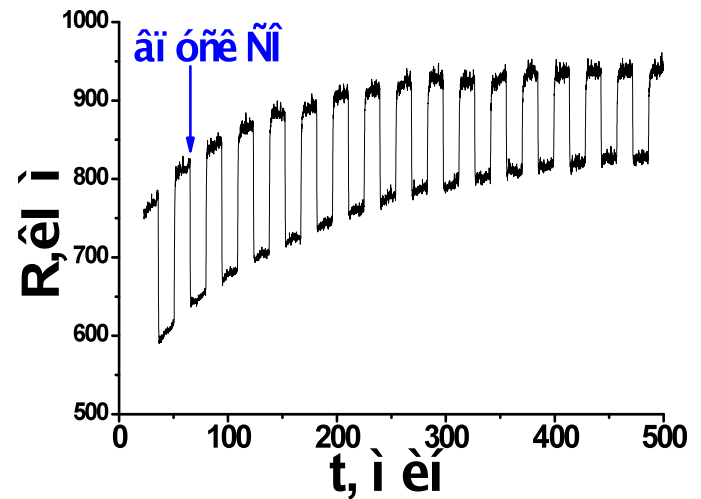
ПЭМ высокого разрешения

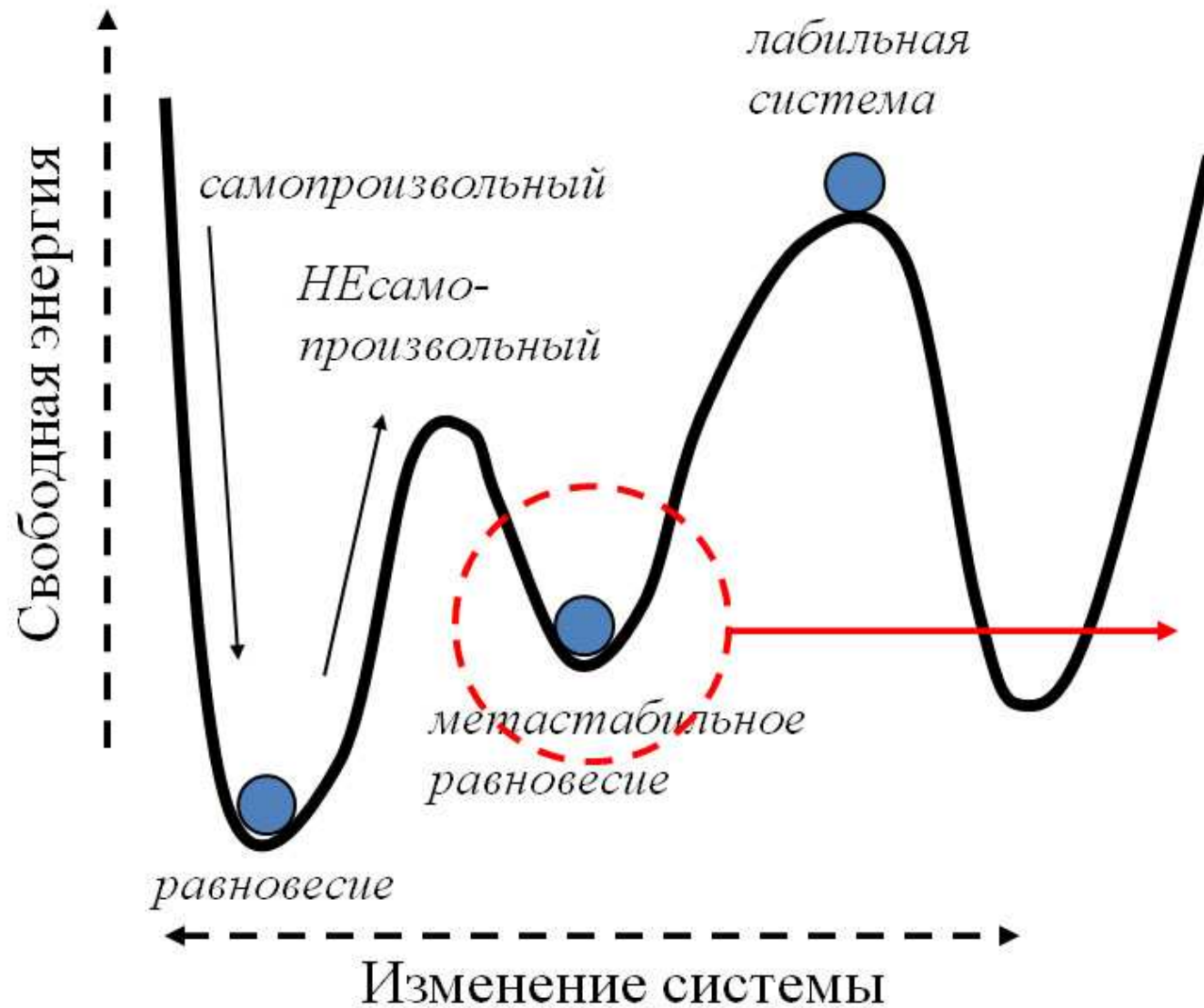


Моделирование структуры

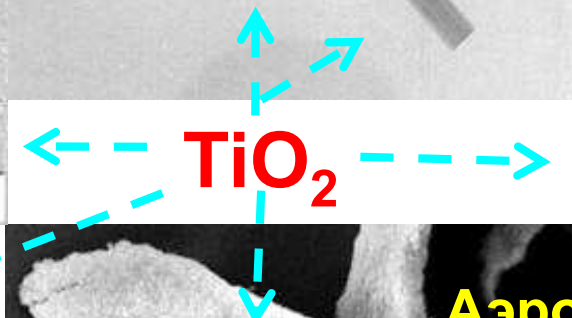
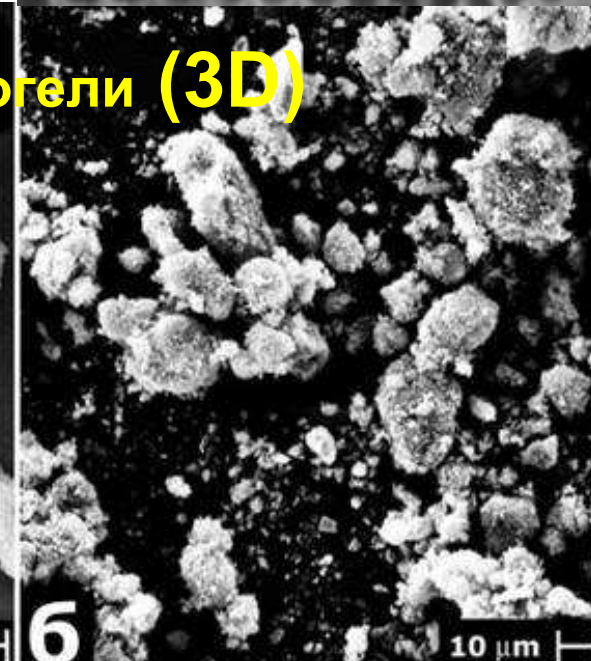
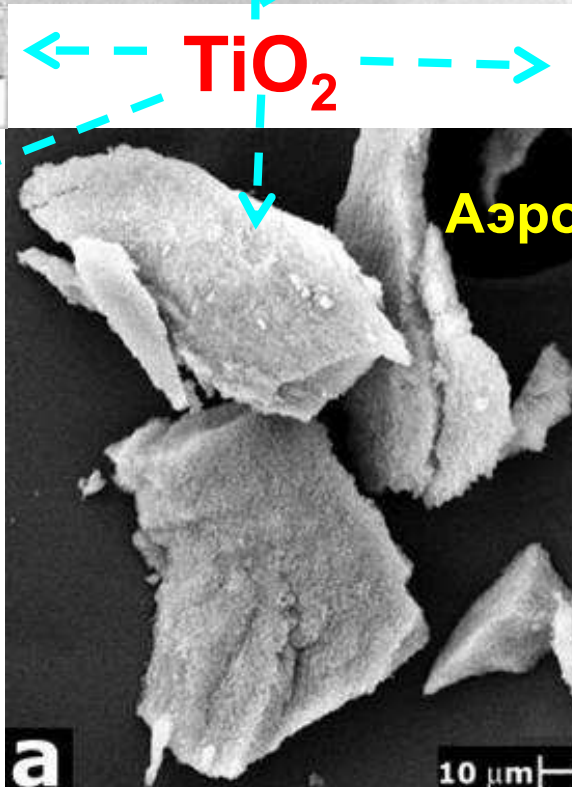
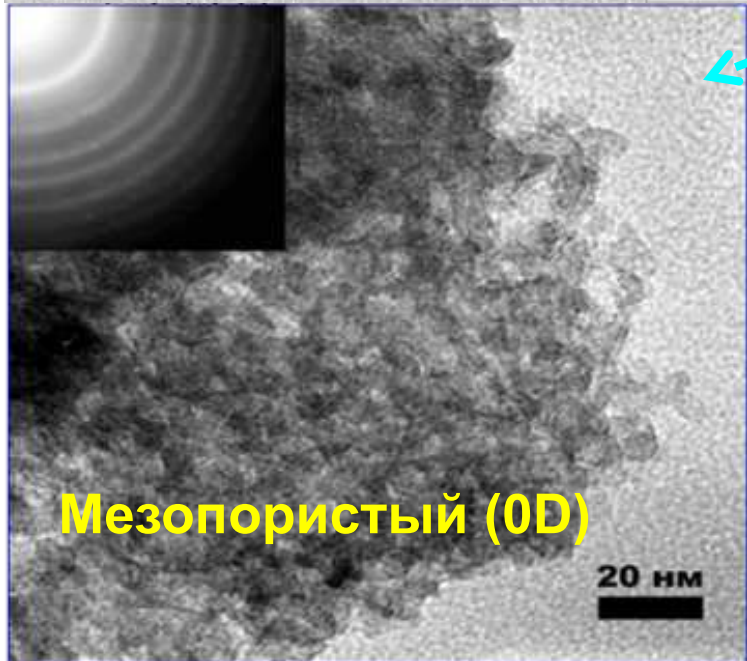
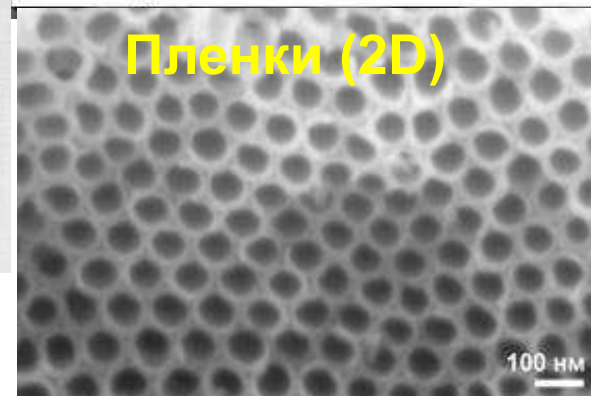
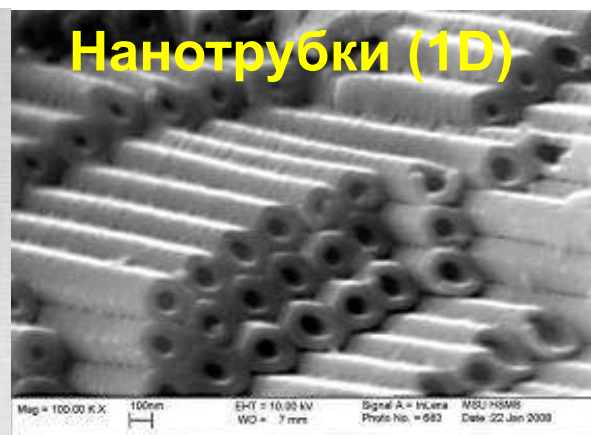
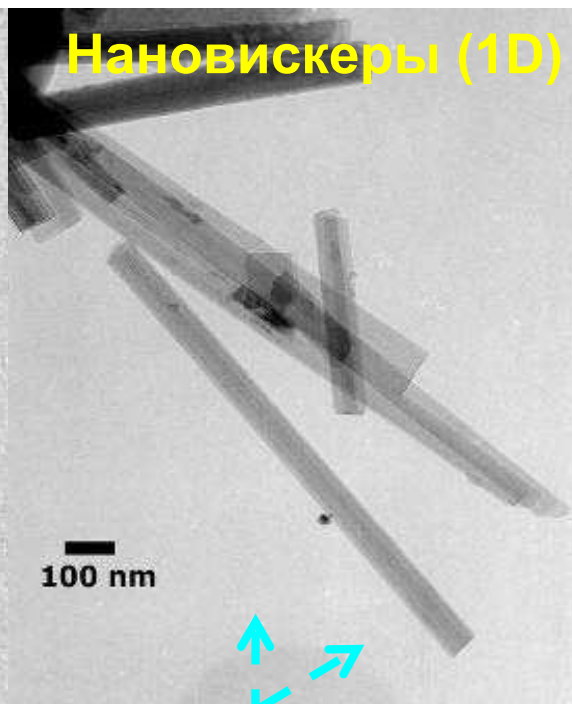
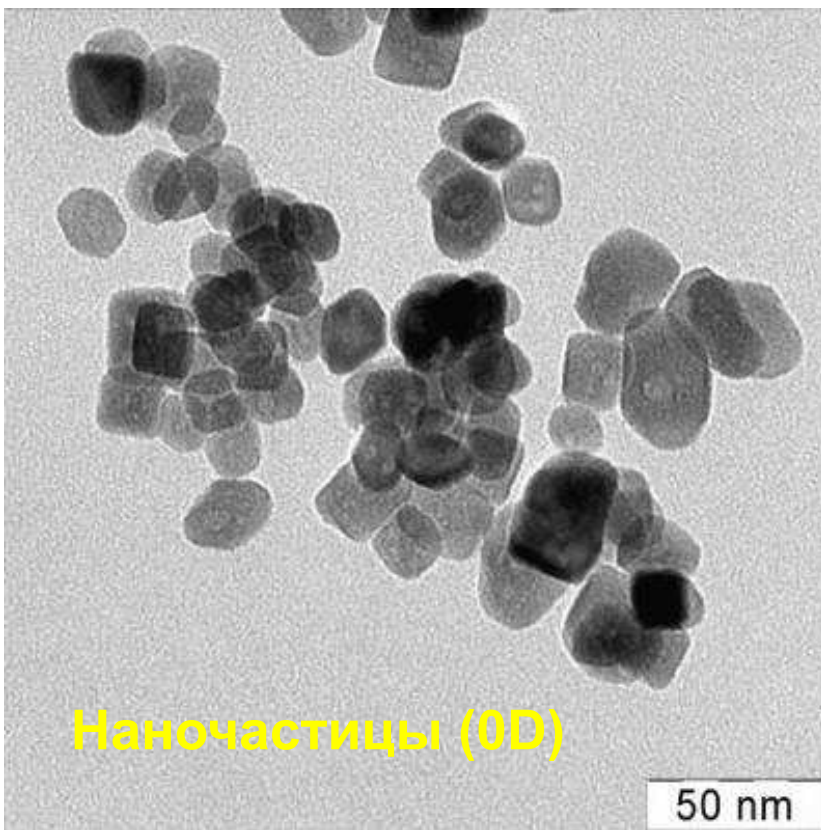


фокус -43,5 нм

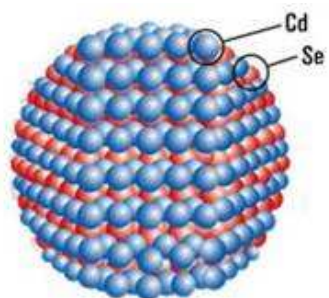




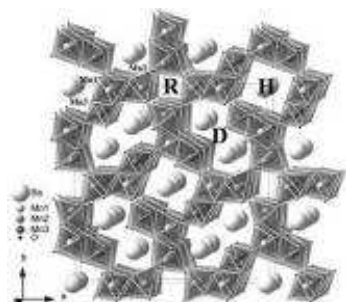
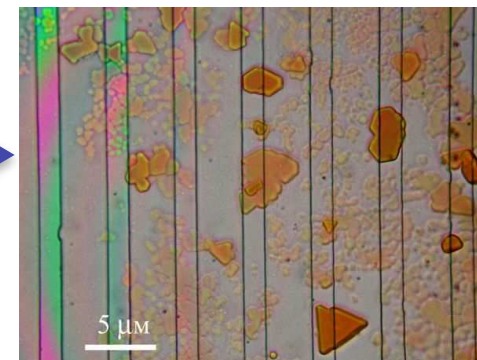
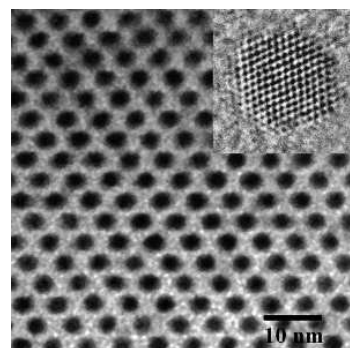
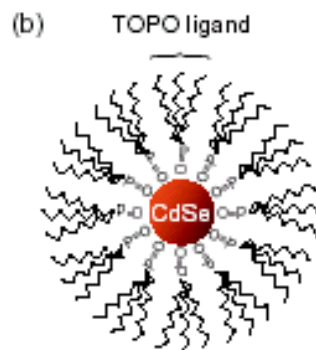
- Фактор времени
 - Зависимость от пути перехода
 - Дефекты, «состав-структура-свойства»
- ↓
- Разные формы материалов**



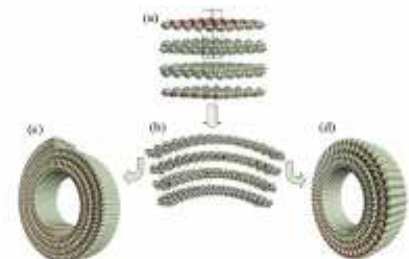
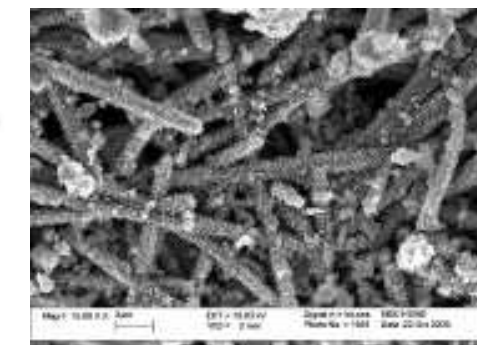
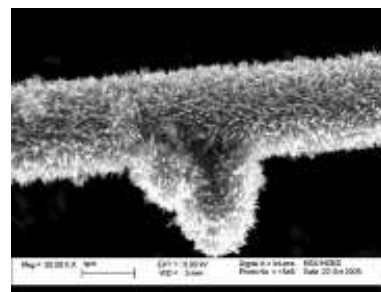
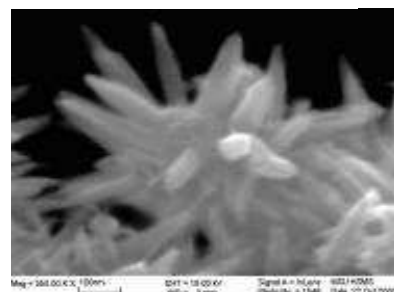
Иерархия структур и наноматериалы



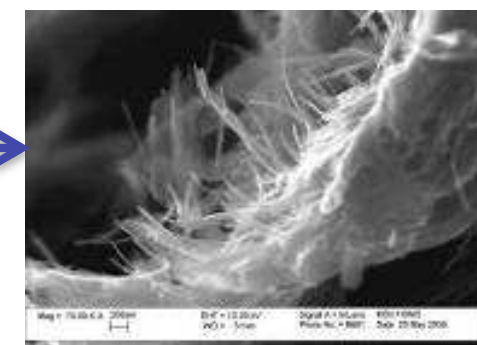
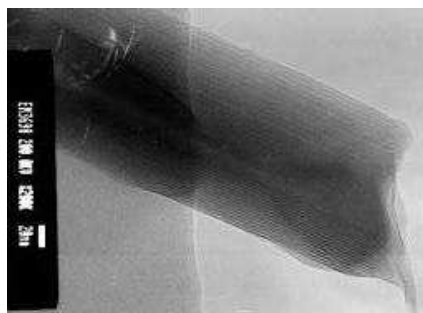
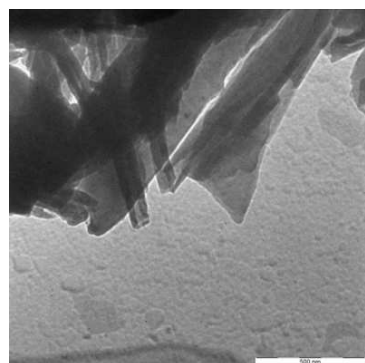
Квантовые точки



Каркасные
манганиты



Нанотрубки
VO_x



АТОМЫ, МОЛЕКУЛЫ

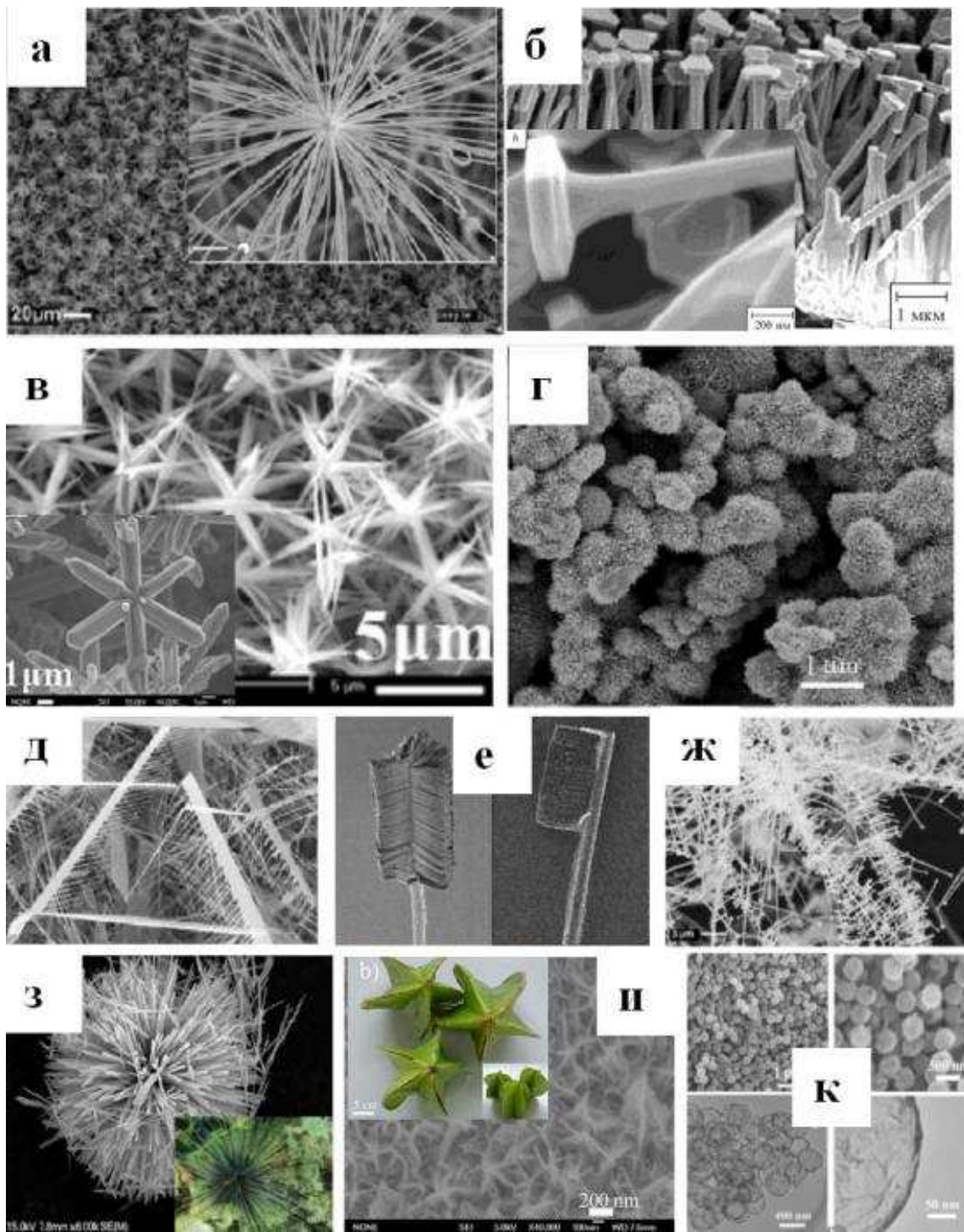
БЛОКИ

НАНОСТРУКТУРА

АССОЦИАТЫ



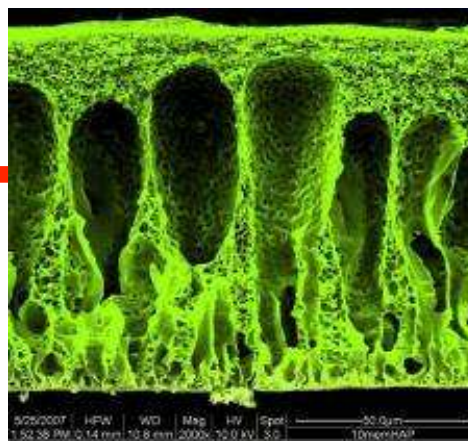
«Наночуровень» структуры (1 - 100 нм) существует всегда, и если он предопределяет свойства материала, то говорят о наноматериале.



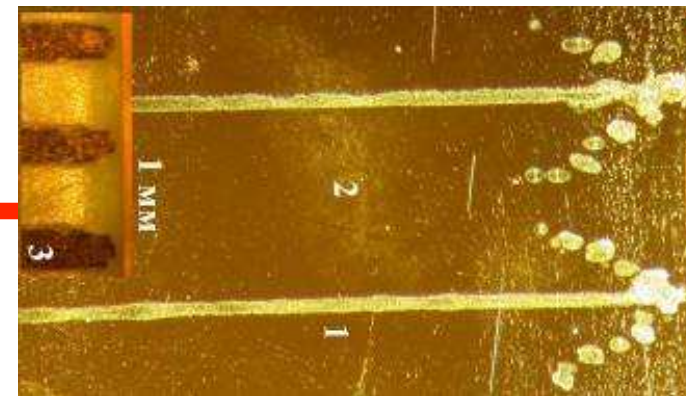
Наноматериалы (НМ) – материалы, функциональные свойства которых определяются наноуровнем их структуры (1 - 100 нм).

Наноструктурирование – проявление фундаментальной особенности наноматериалов – наличие развитой поверхности с особыми свойствами...

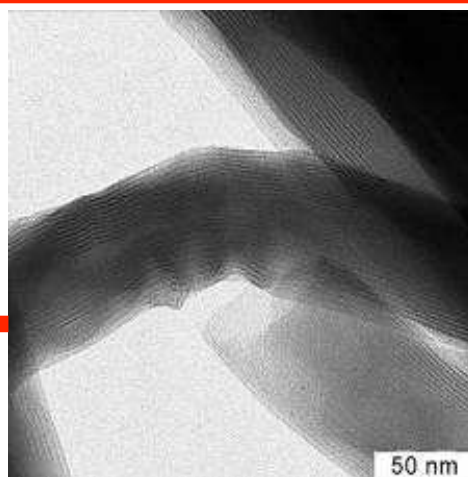
- Объемные (3D) наноструктурированные материалы Ж: металлы и сплавы с ультрамикроструктурой, нанокерамика



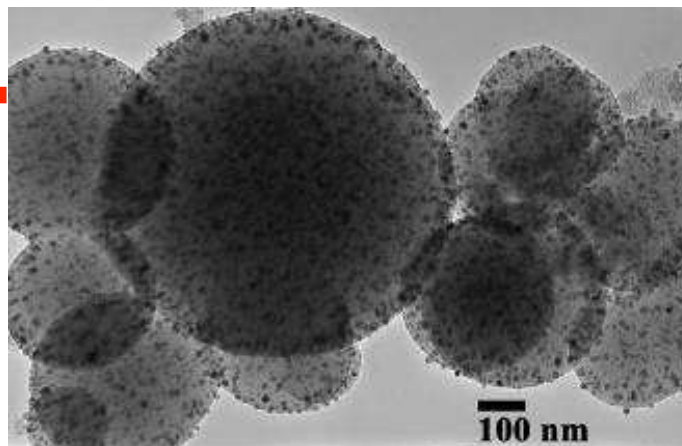
- Наноструктурированные планарные материалы 2D: пленки и покрытия, нанопечатная литография, самособирающиеся монослои



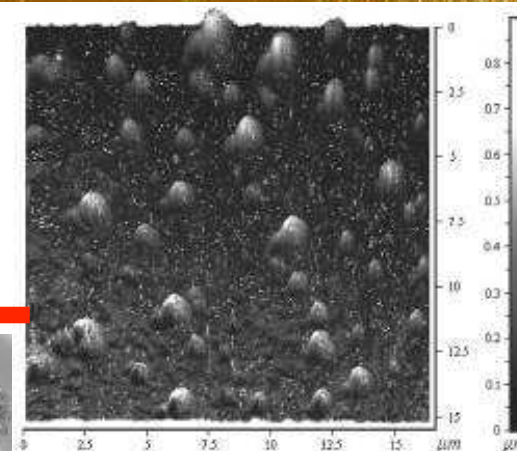
- Наноструктурированные (1D) материалы: нанотрубки, нановолокна, наноагрегаты и нанопроволоки



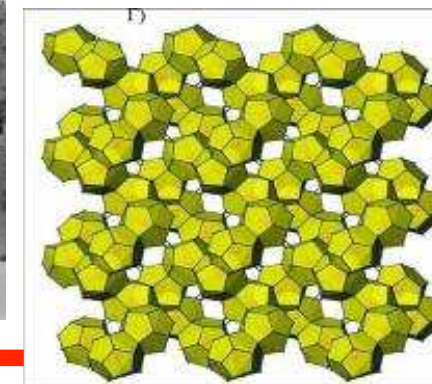
- Нанодисперсные (0D) материалы: нанопорошки, нанокристаллы, квантовые точки



- Нанокompозиты: наноструктурированные матрицы, наночастицы в керамической, металлической или полимерной матрице



- Супрамолекулярные материалы



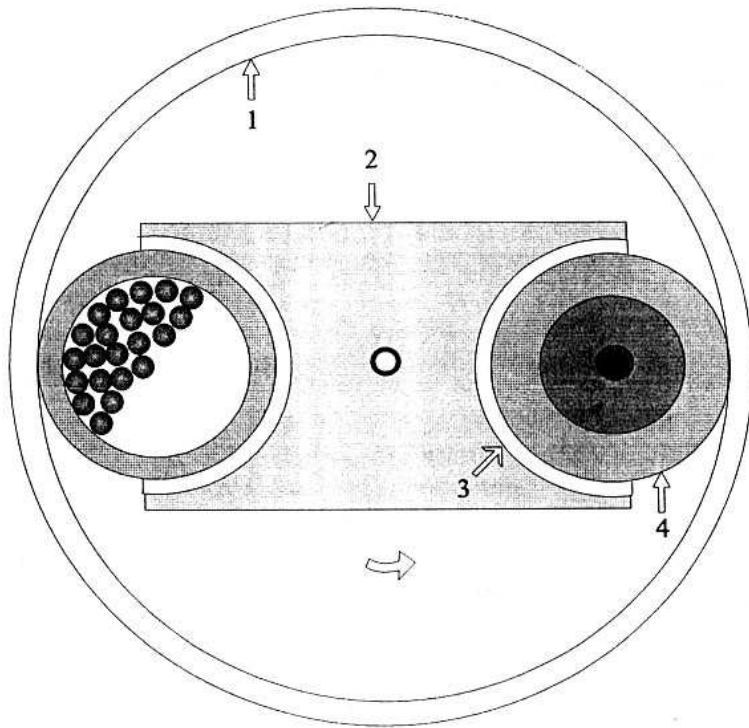
«Сверху» или «снизу»?..

Процесс формирования наноструктур по принципу **«сверху-вниз»** предусматривает обработку макромасштабного объекта или структуры и постепенное уменьшение их размеров, вплоть до **получения изделий с нанометровыми параметрами...**

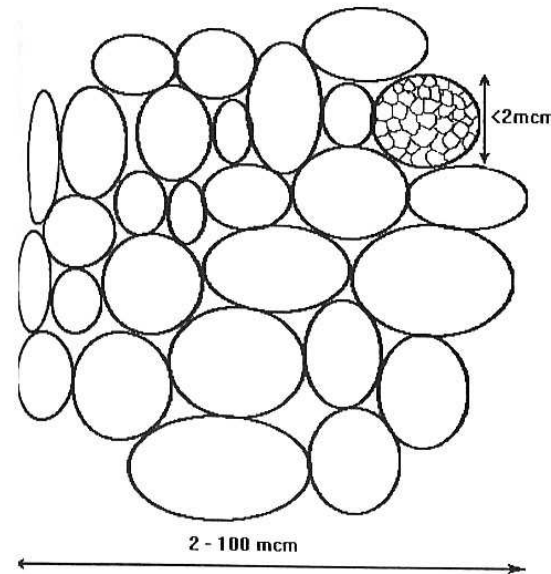
Технология **«снизу-вверх»** заключается в том, что при создании наноструктур набирают и выстраивают отдельные атомы и молекулы в упорядоченную структуру...

(группа ОНЭКСИМ)

Помол и диспергирование



**Схема мельницы
планетарного типа**



**Структура агрегатов субмикронных частиц
после помола: деагрегация + активация =
агрегация**

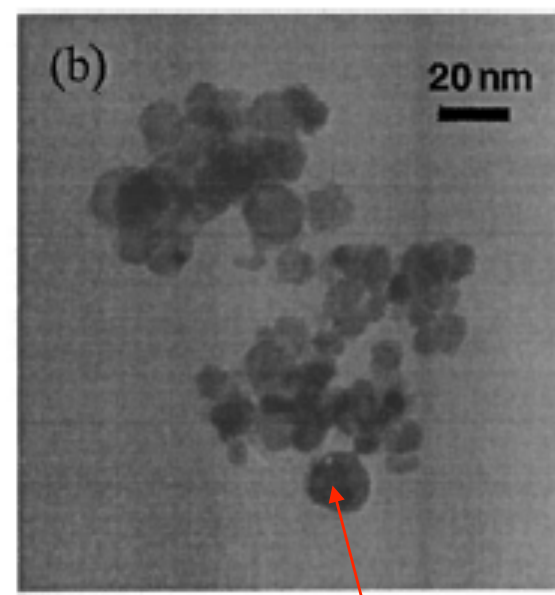
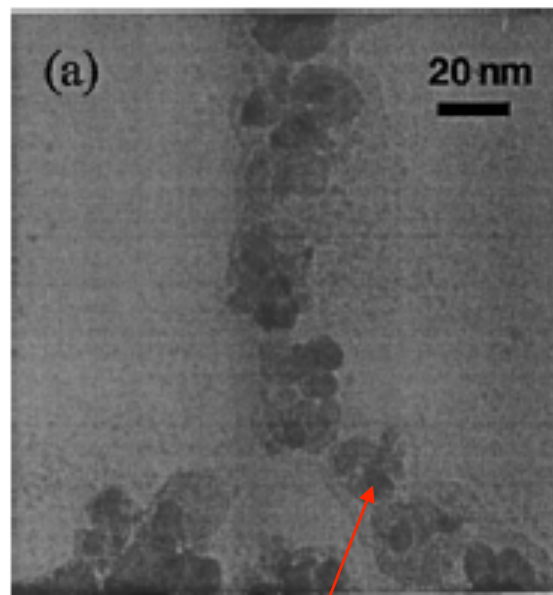
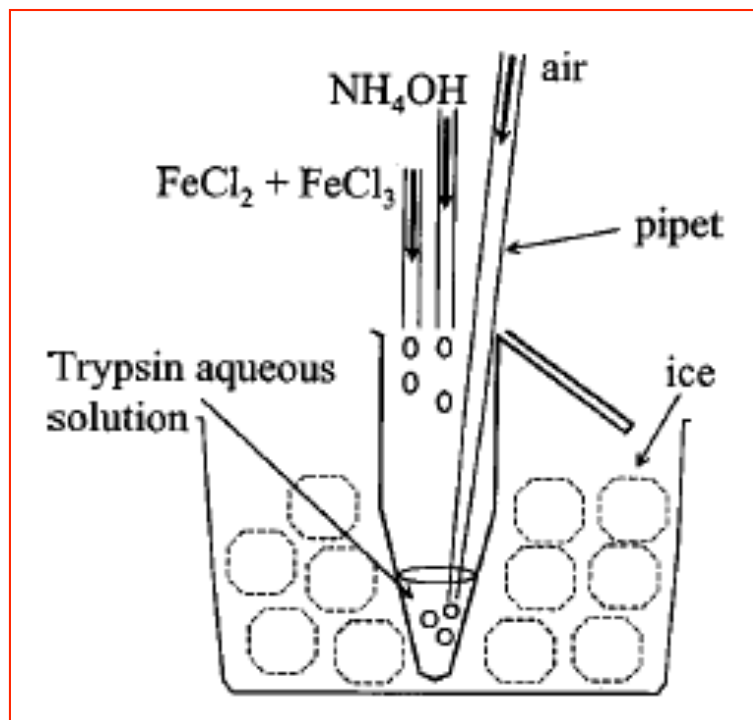
**Перемешивание + истирающие / сдвиговые + ударные +
(термические) + (электрические) воздействия + ...
(загрязнения материалом барабана)**

РЕАГЕНТЫ – Раствор – Обработка - Продукты

Основные методы «мокрой и мягкой» химии:

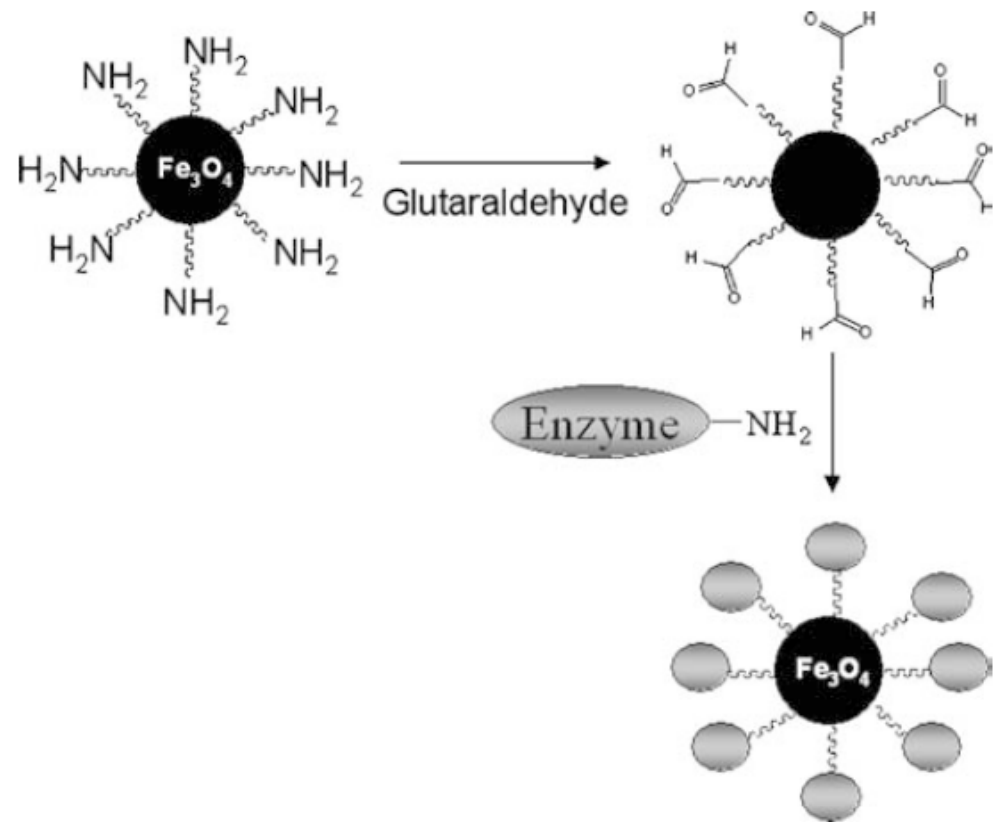
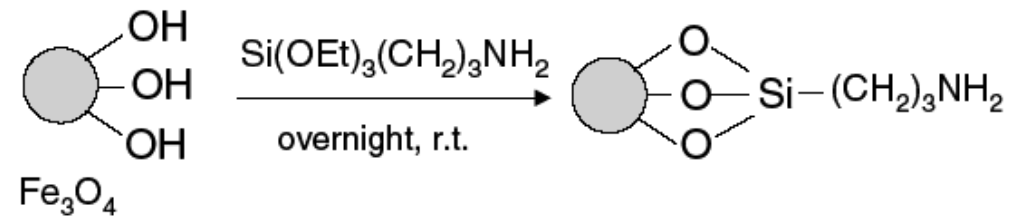
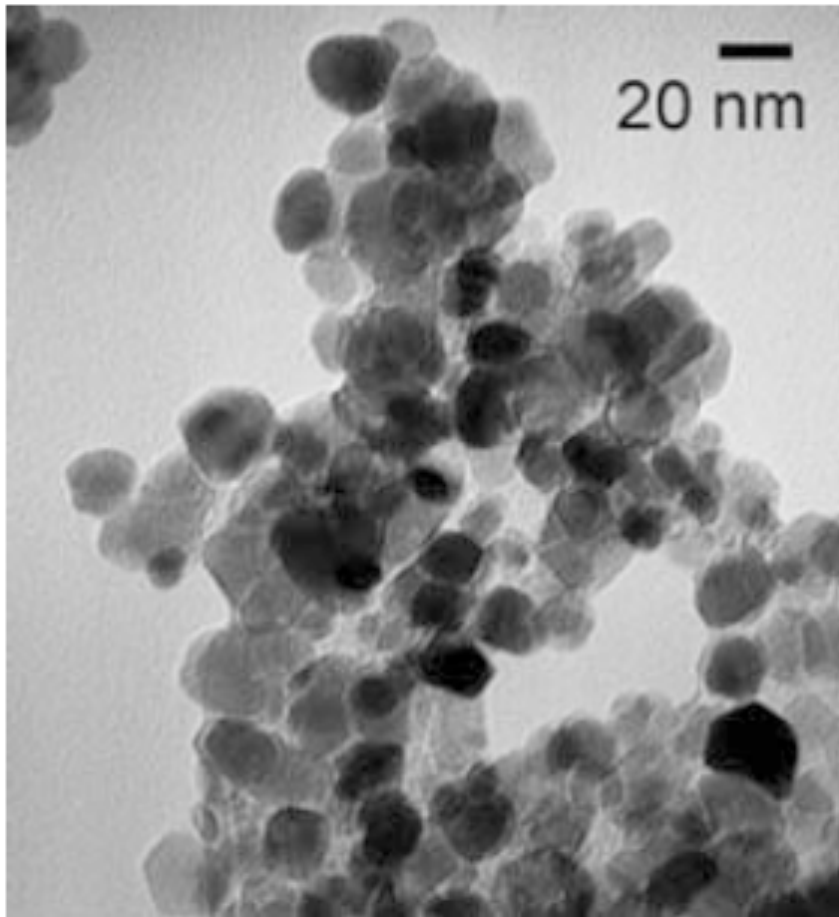
- соосаждение
- золь-гель метод
- пиролиз аэрозолей
- сольвотермальная обработка
- криохимическая технология

Простейший метод получения магнитных наночастиц



без добавления трипсина
с добавлением трипсина

Модификация поверхности

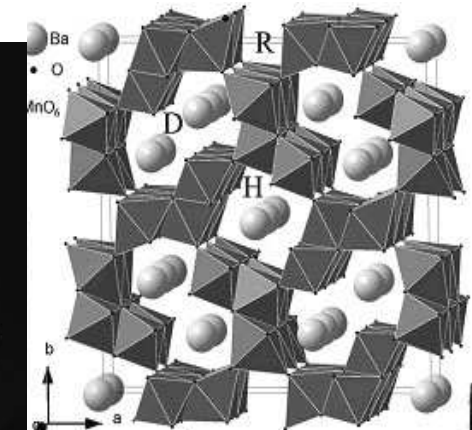
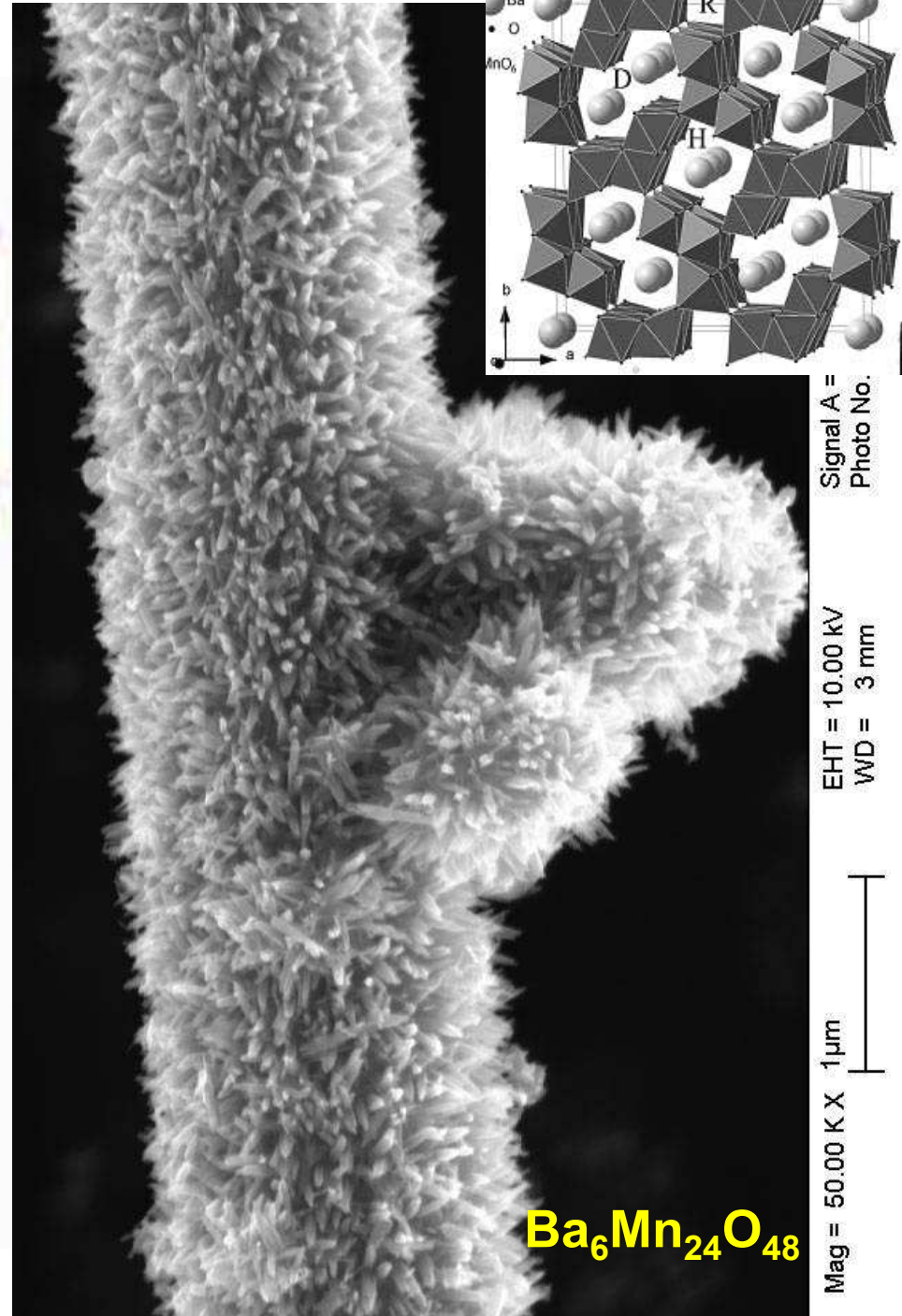


Ферменты + Связка + наночастица = Сенсор / Транспорт

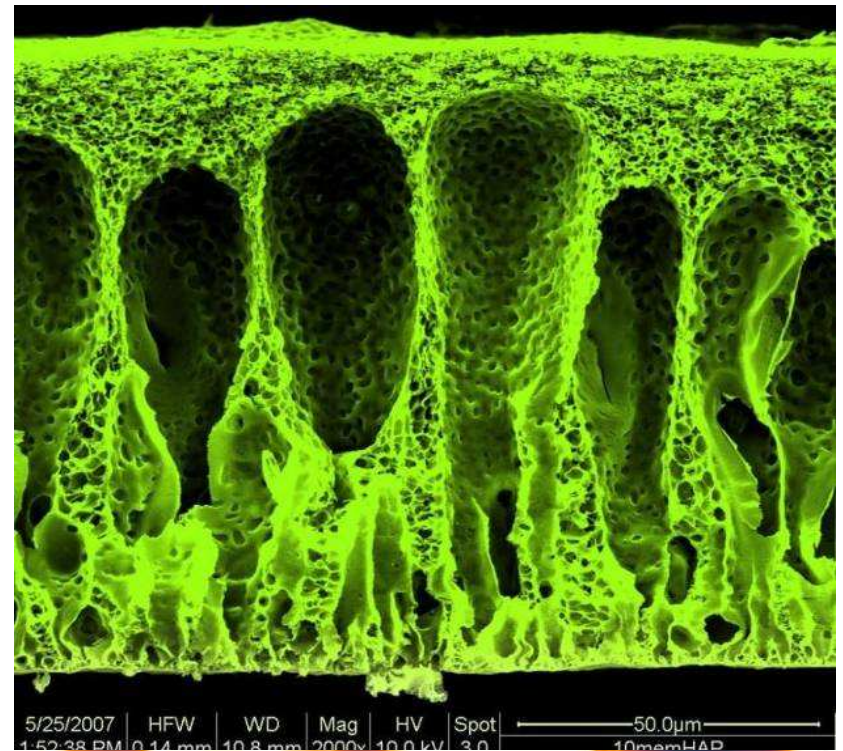
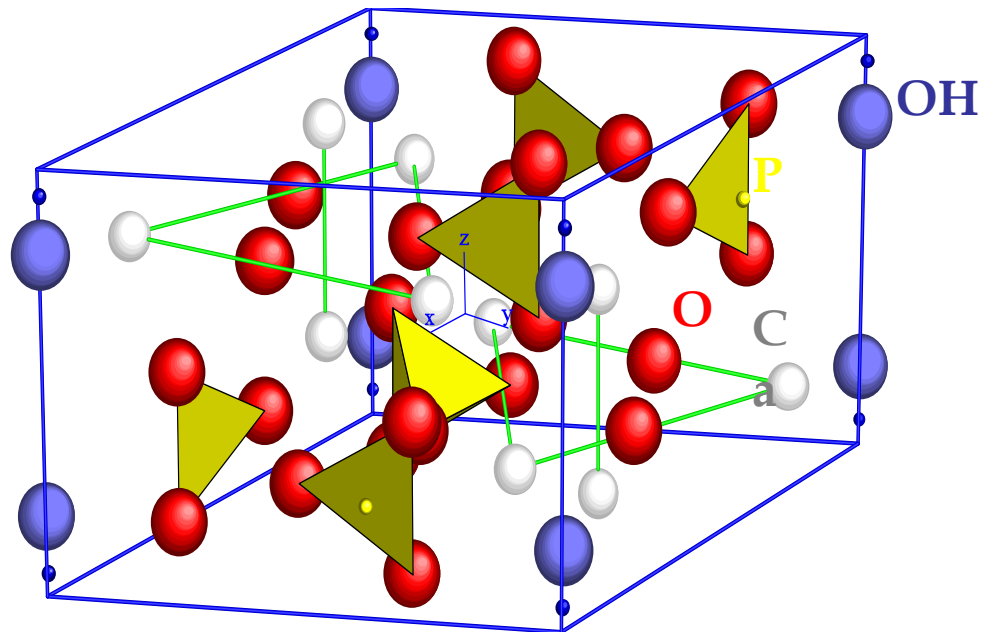
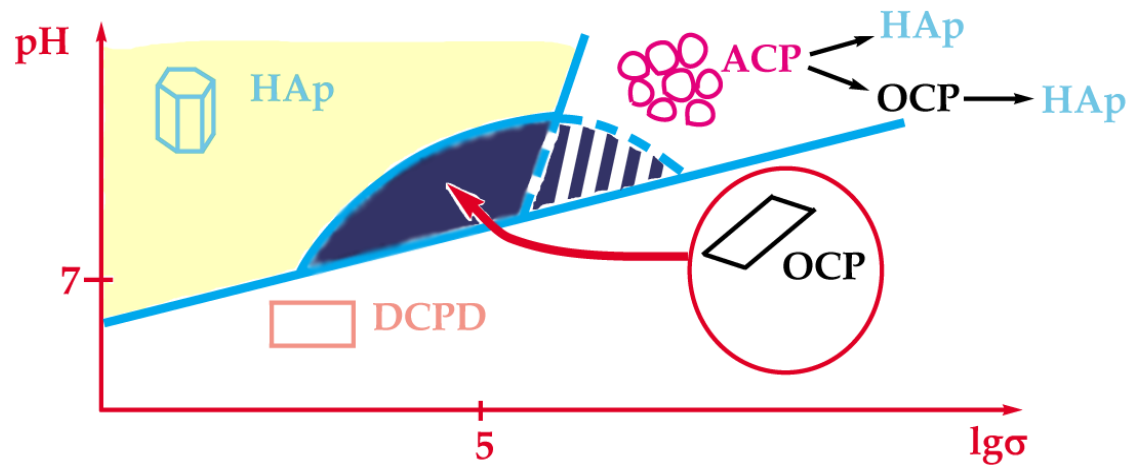
~330K



Вискеры
 MnSO_4



Наномедицина



Золь-гель метод

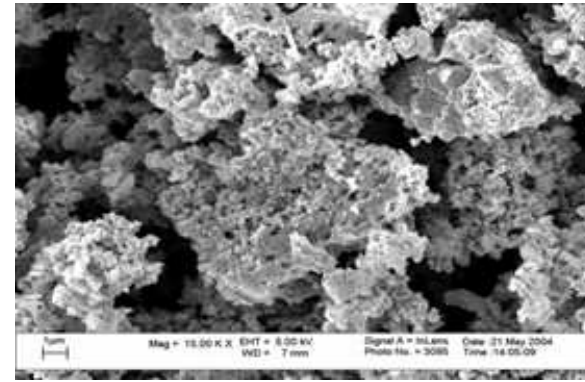
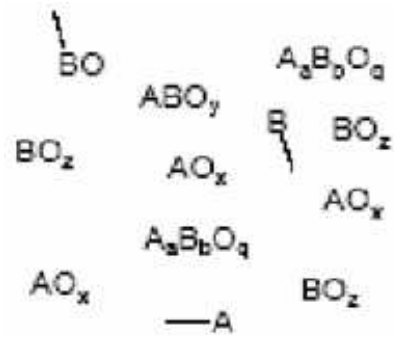
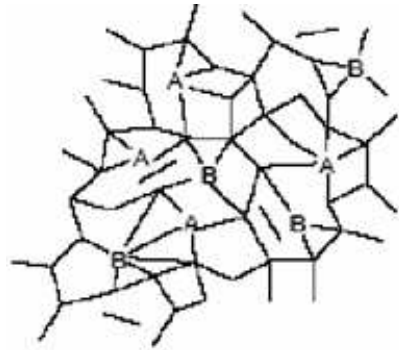
Раствор солей металлов

Образование хелатных комплексов металлов с многофункциональными органическими кислотами

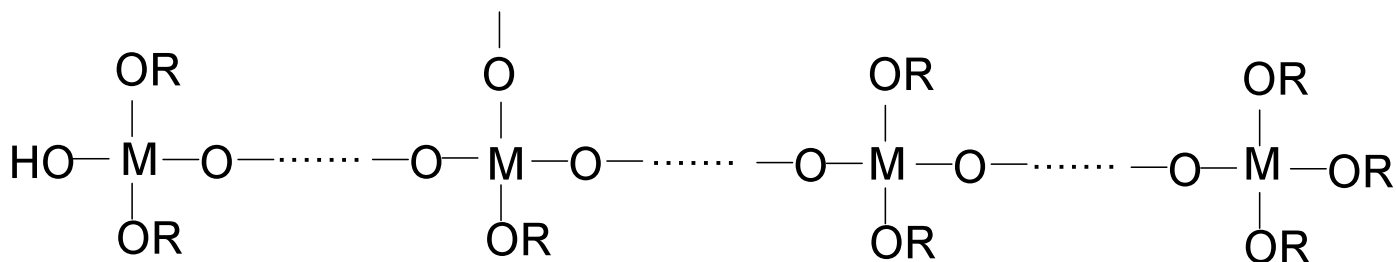
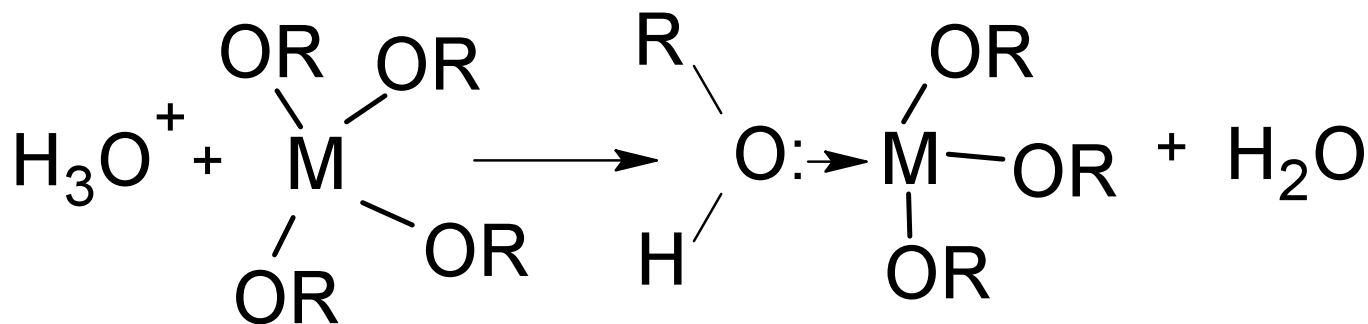
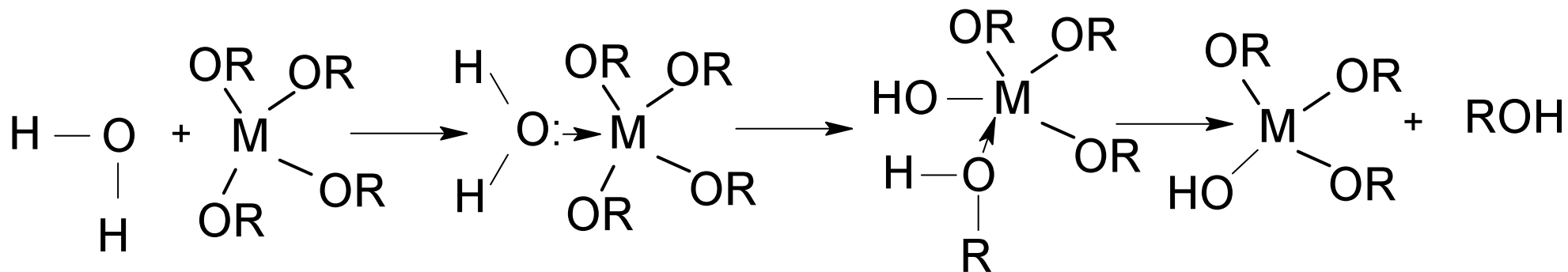
Реакция полимеризации с многоатомными спиртами

Термическое разложение

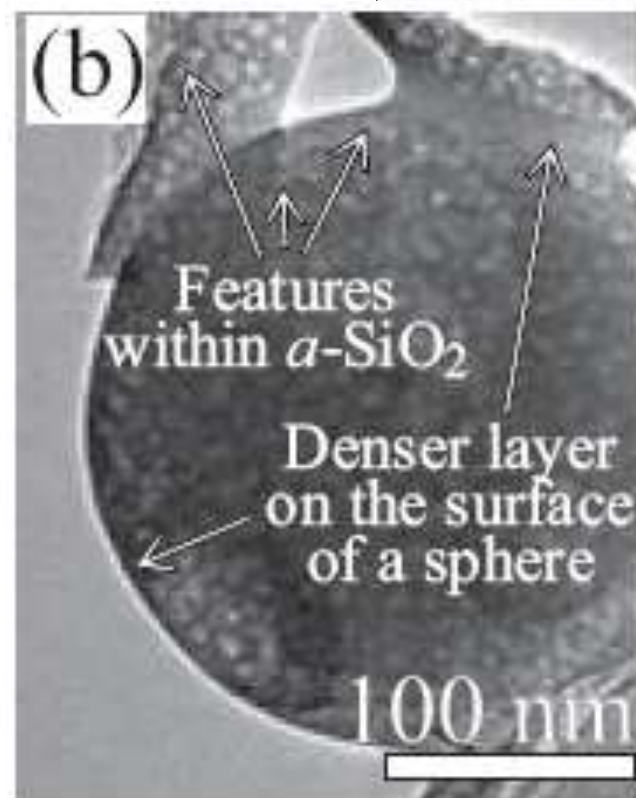
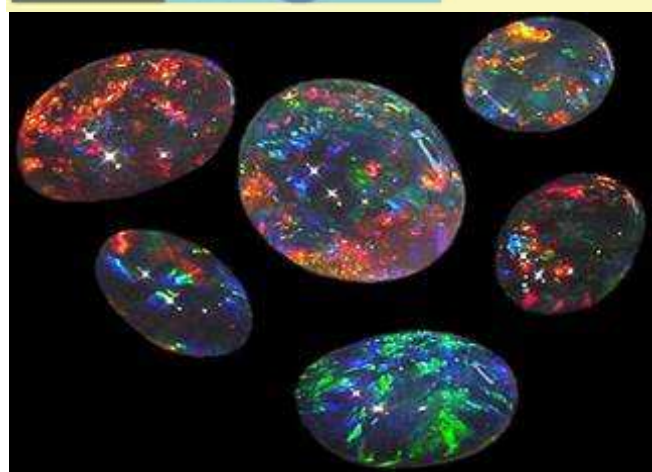
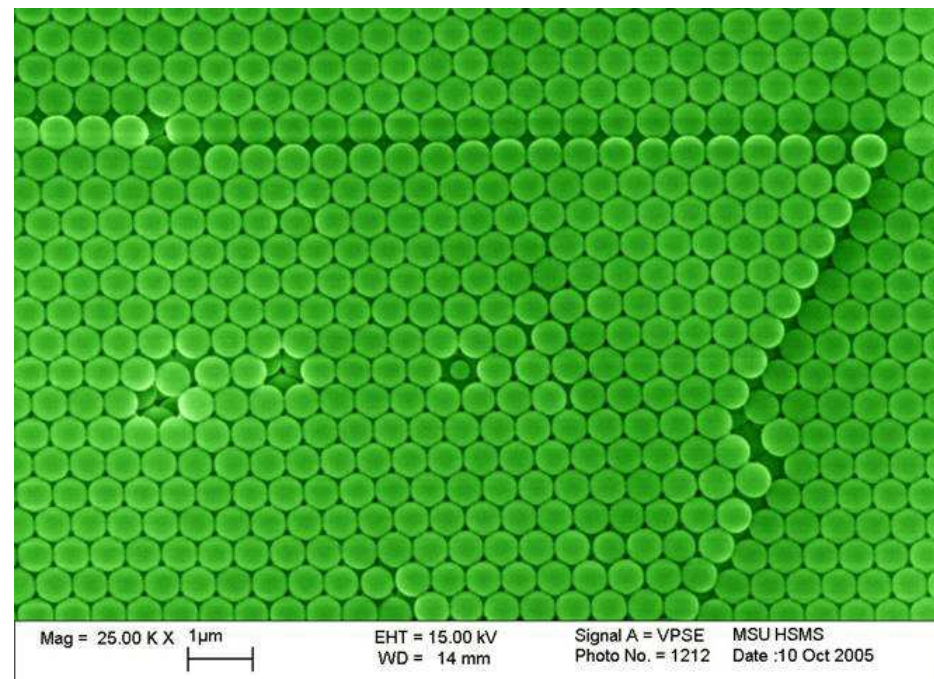
Получение материалов



Гидролиз



ФОТОННЫЙ кристалл



Ксерогели оксидов ванадия

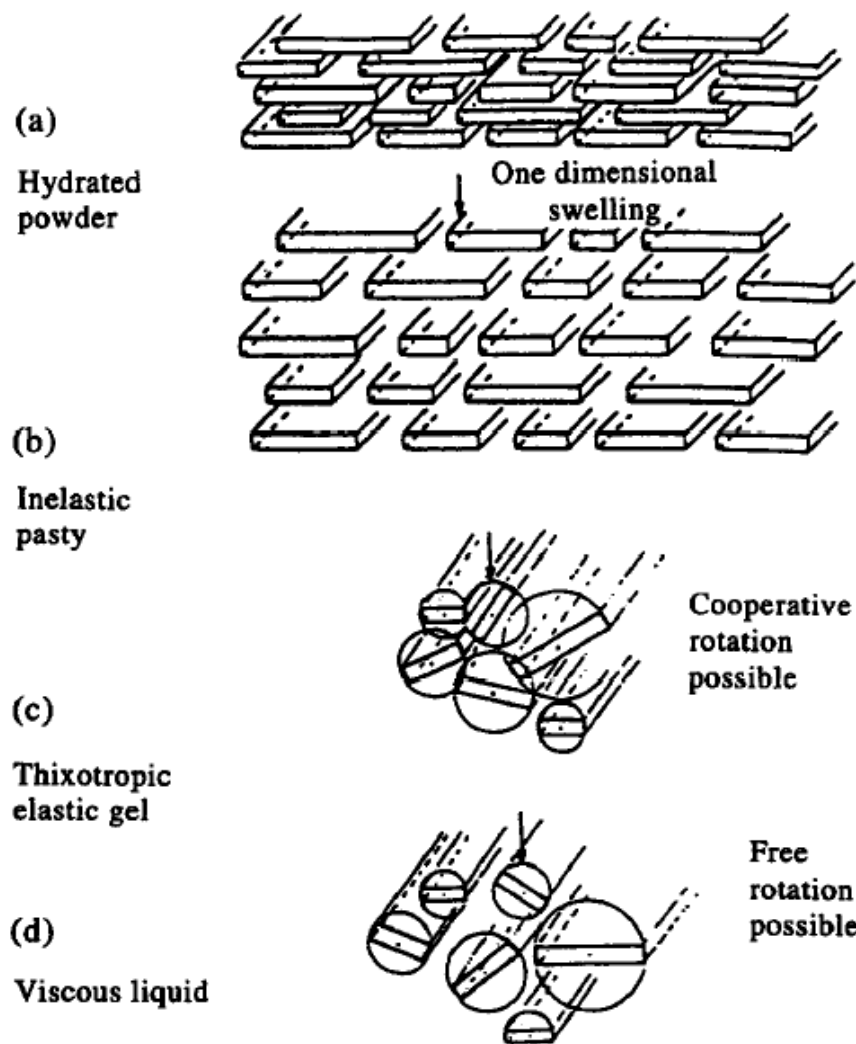
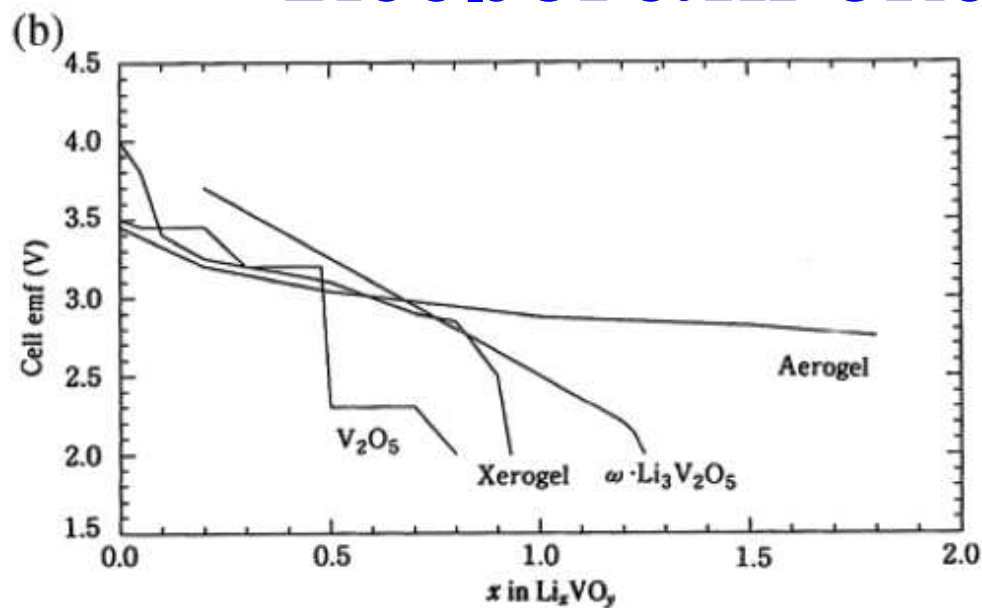


Figure 8. (a) Structure of the two-layer structure found

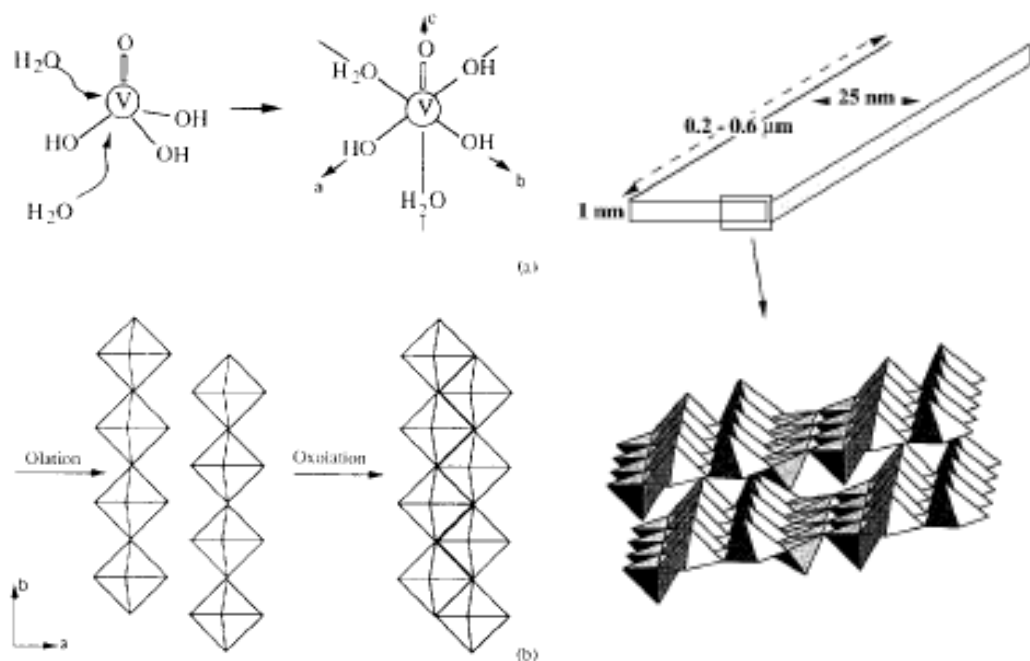


Fig. 8. Ribbon behaviour on dilution.

Методы химической гомогенизации

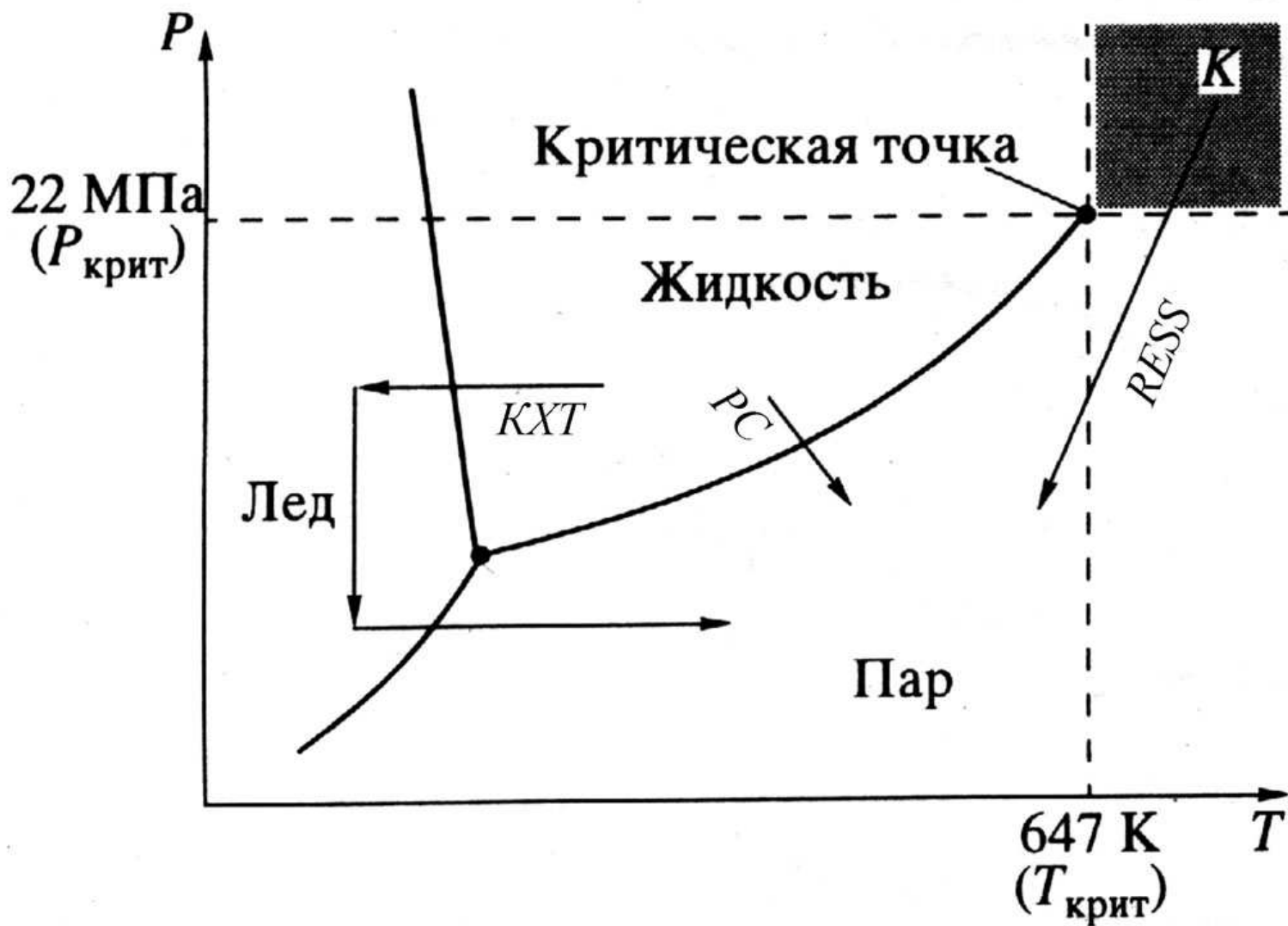
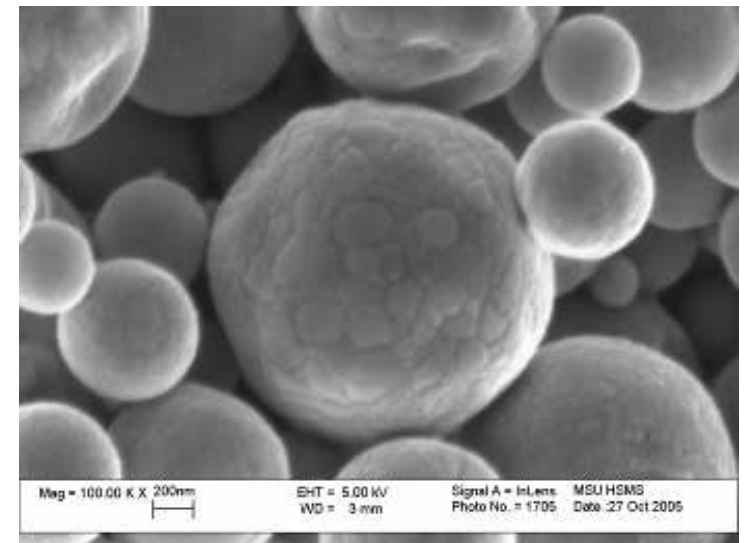
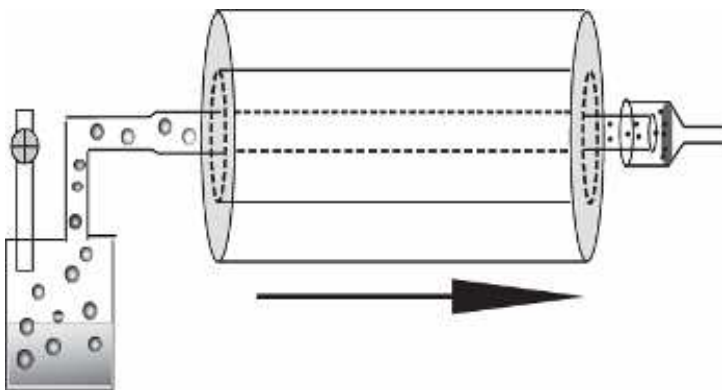
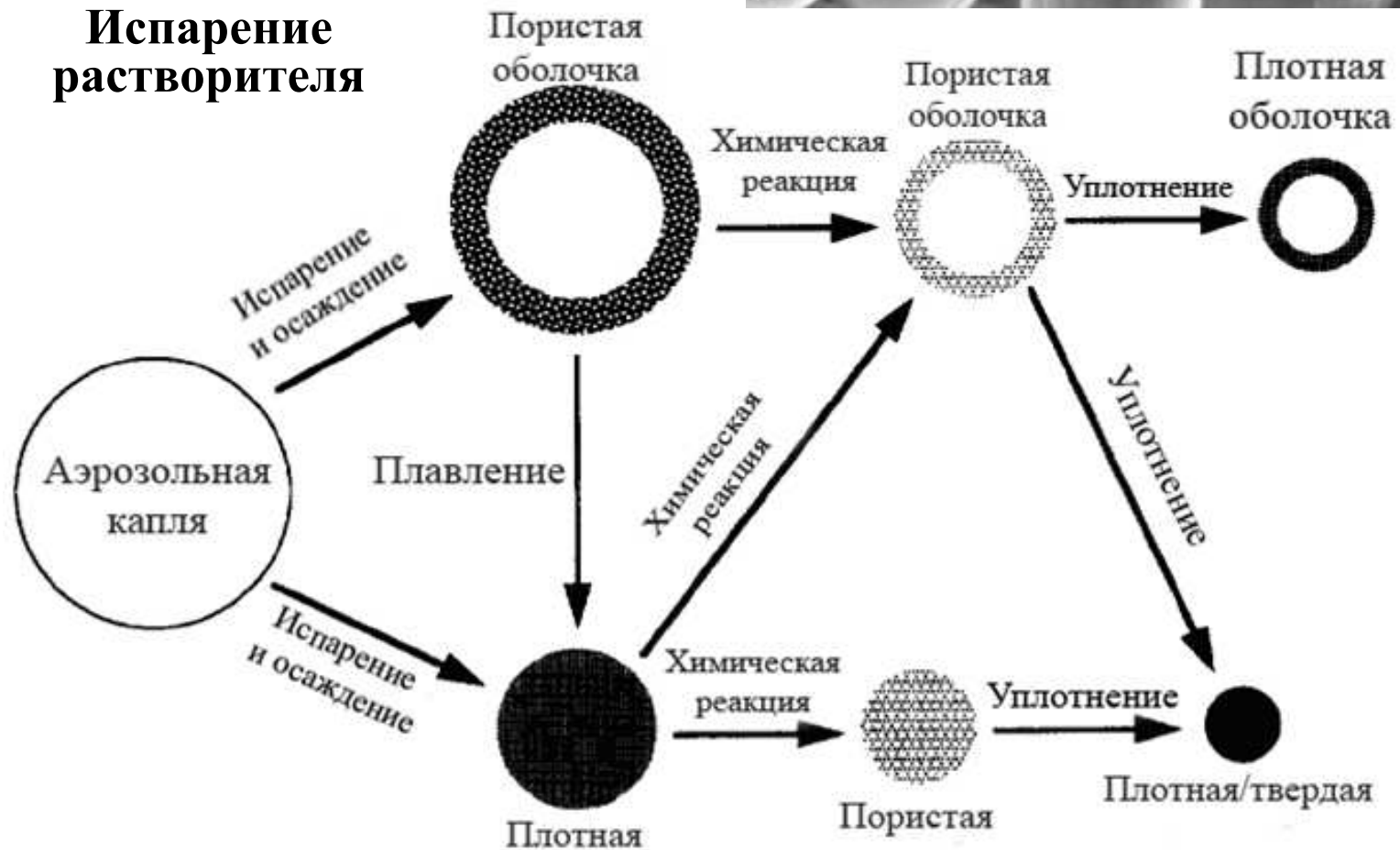


Схема метода

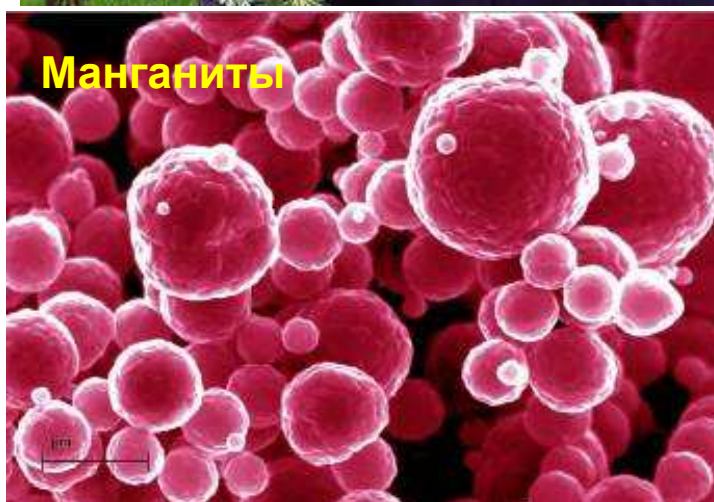
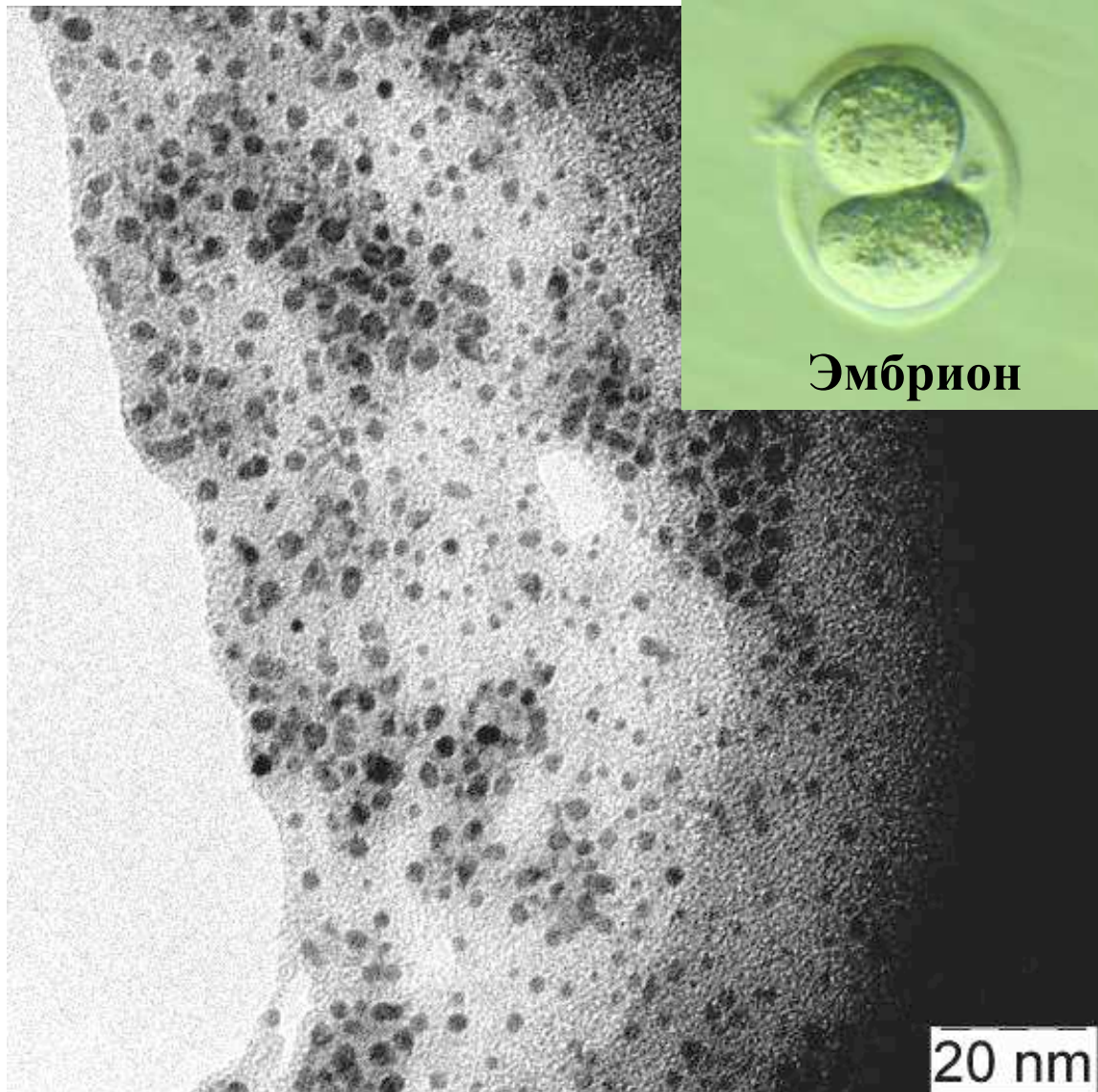


Капля
раствора

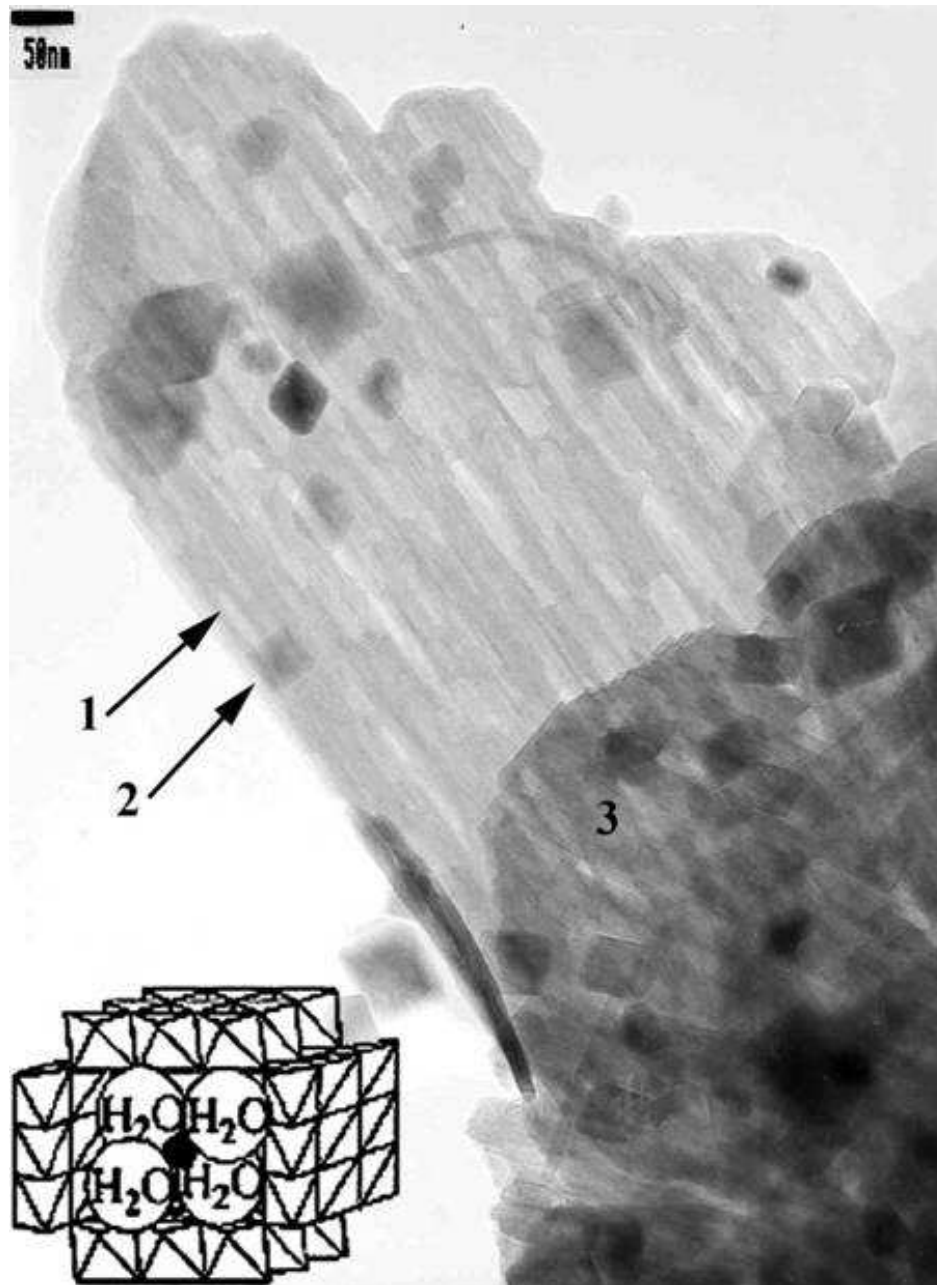
Испарение
растворителя



Исследование путей создания «умных» (магнитоуправляемых) наноматериалов для применения в биологии и медицине

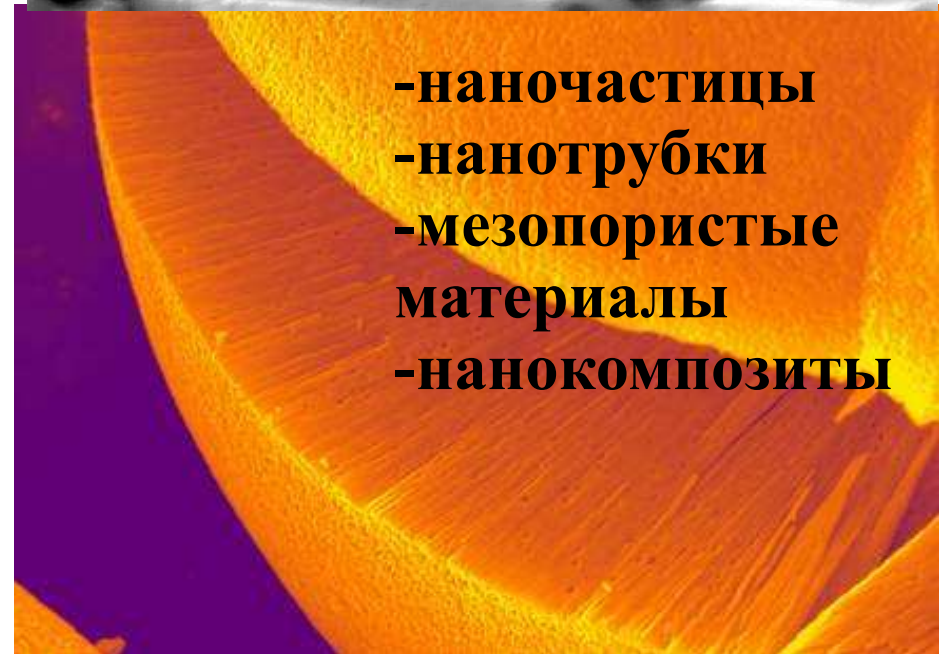
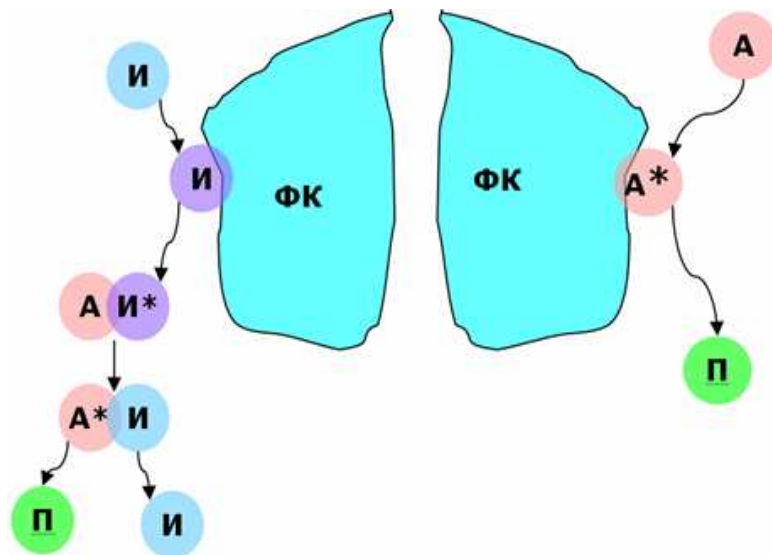
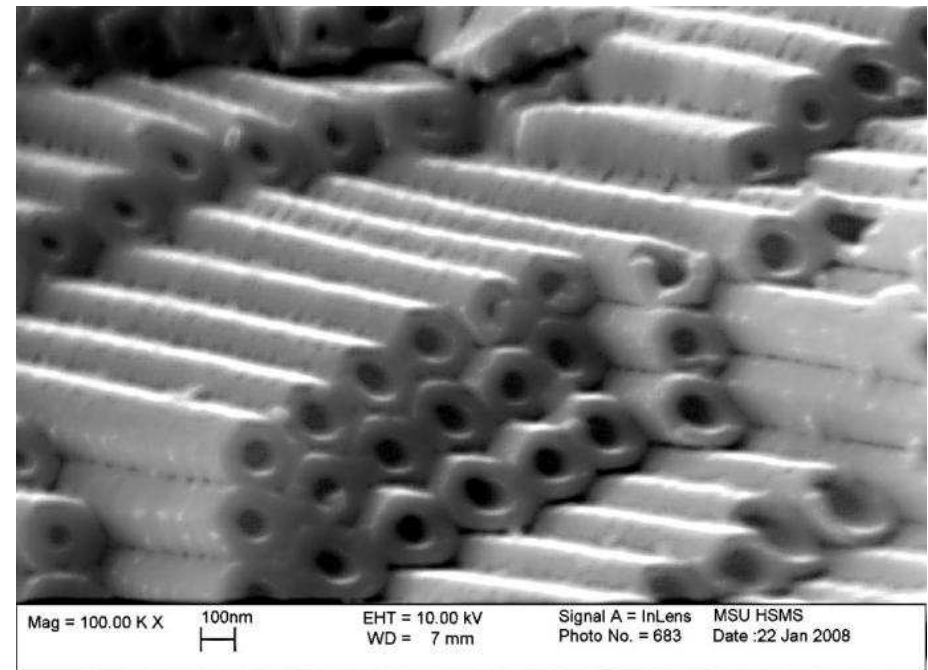
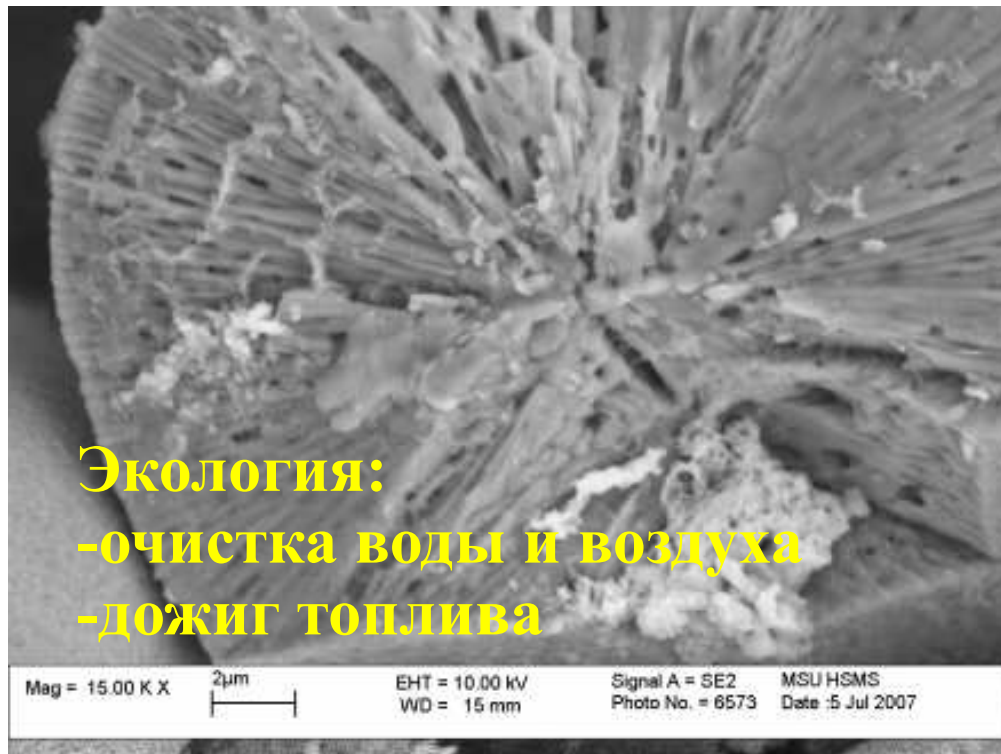


Гидротермальный синтез



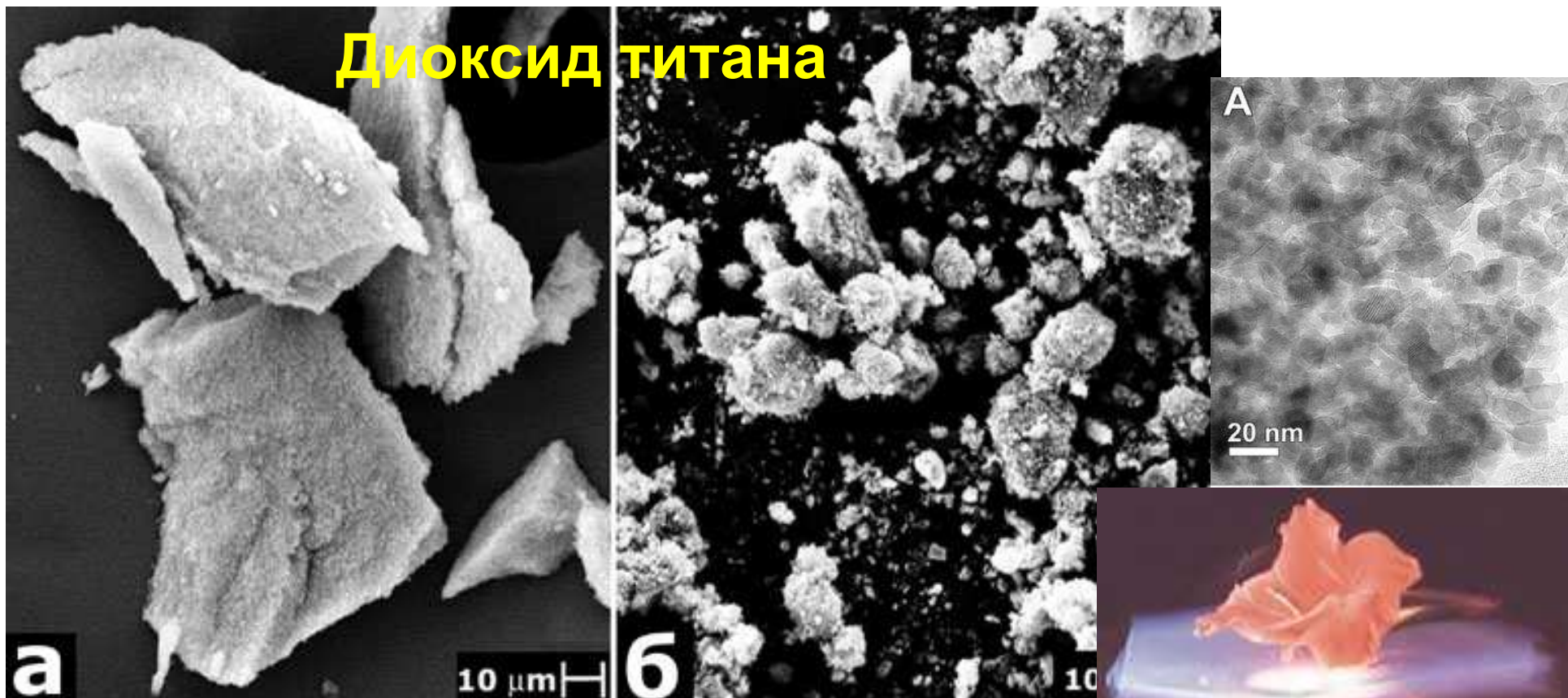
Тодорокит $\text{Mg}_x\text{MnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 26

Диоксид титана

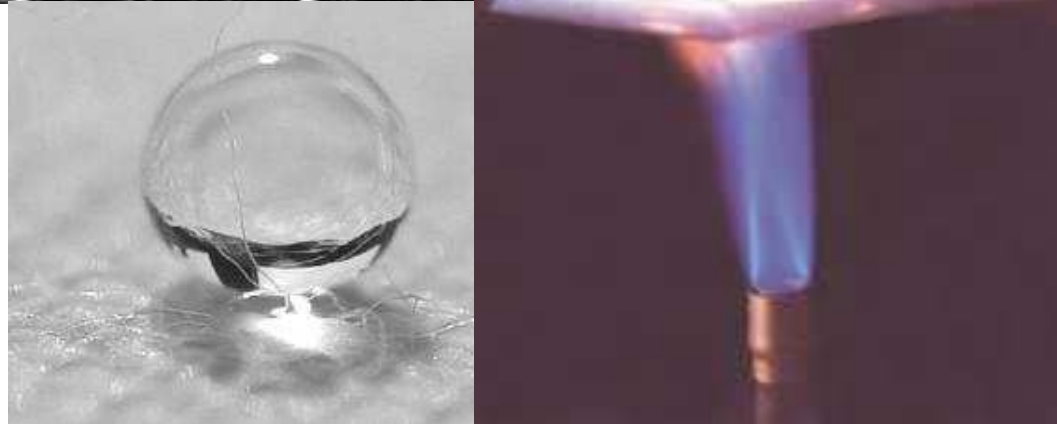


Аэрогели

Диоксид титана

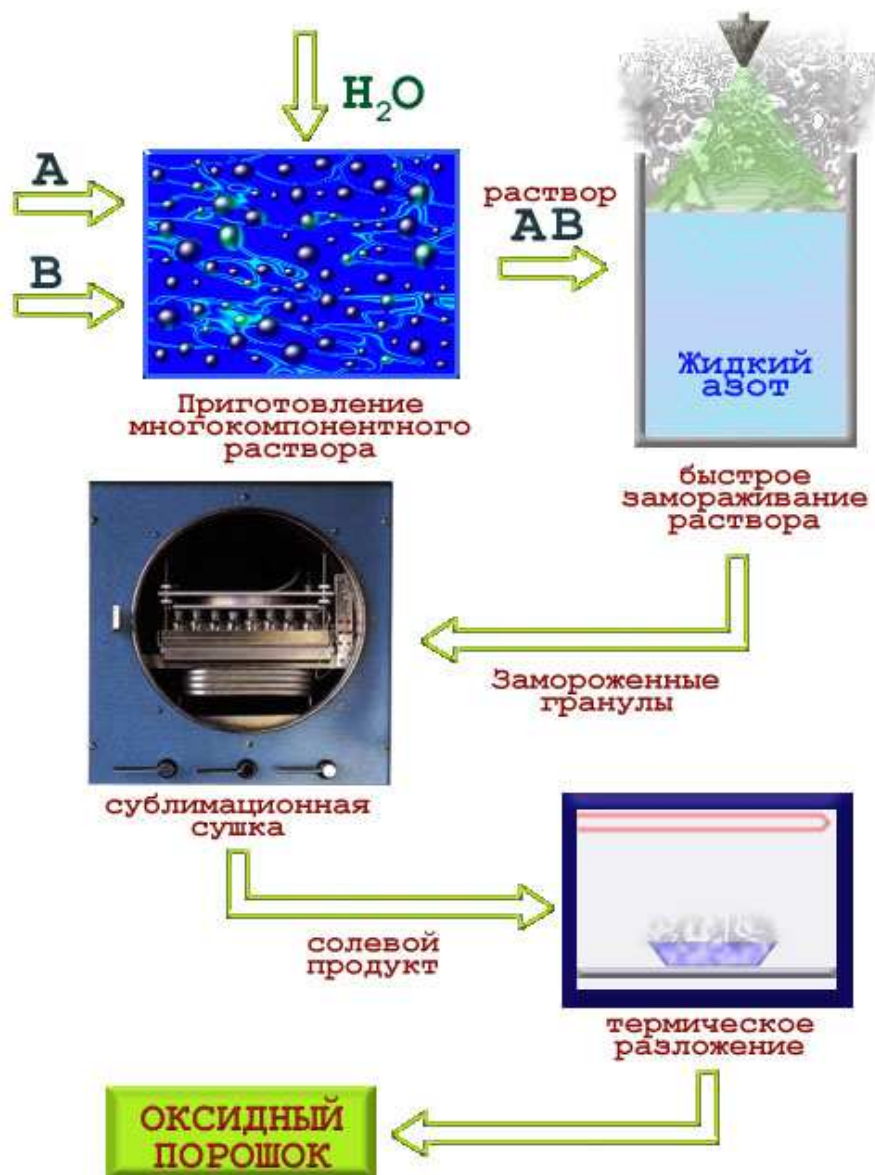


- малая плотность
- высокая пористость
- эффект «лотоса»

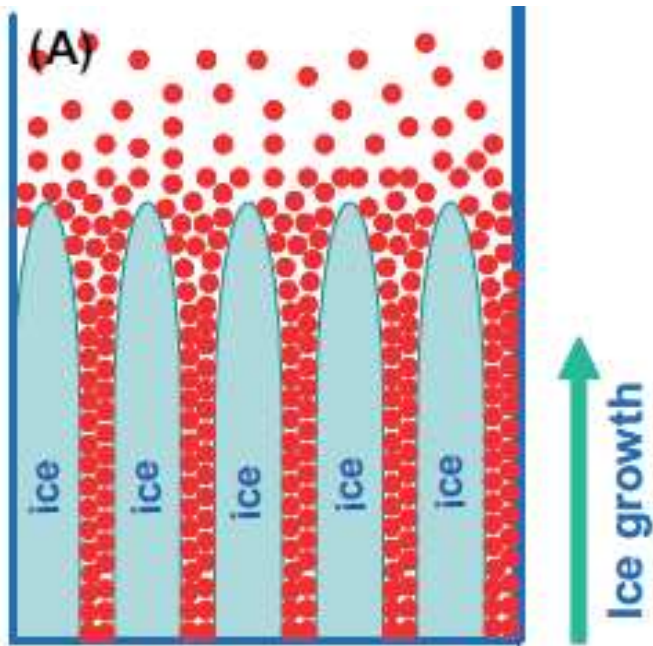


Сублимационная сушка

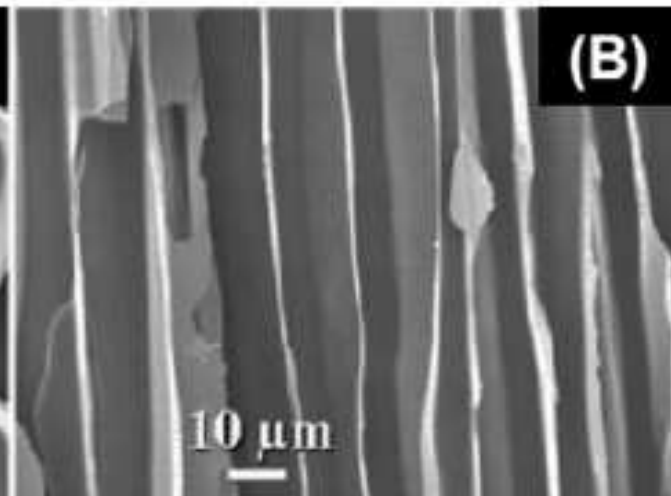
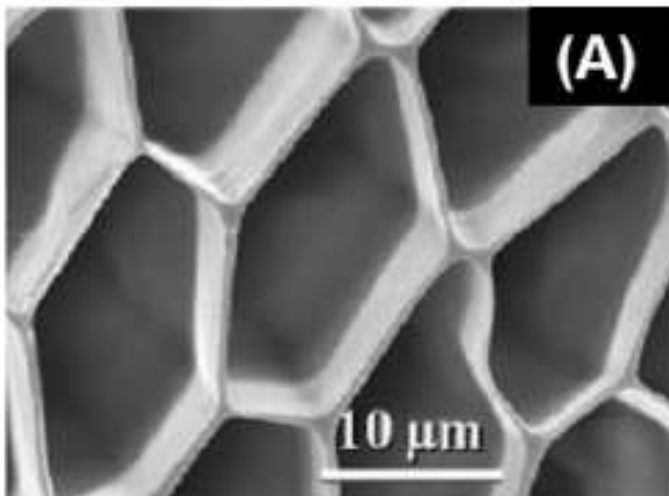
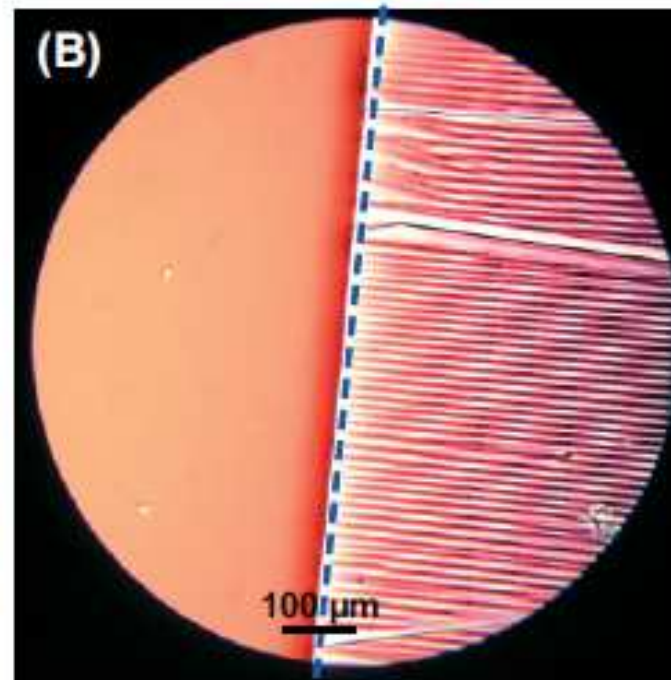
СХЕМА КРИОХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

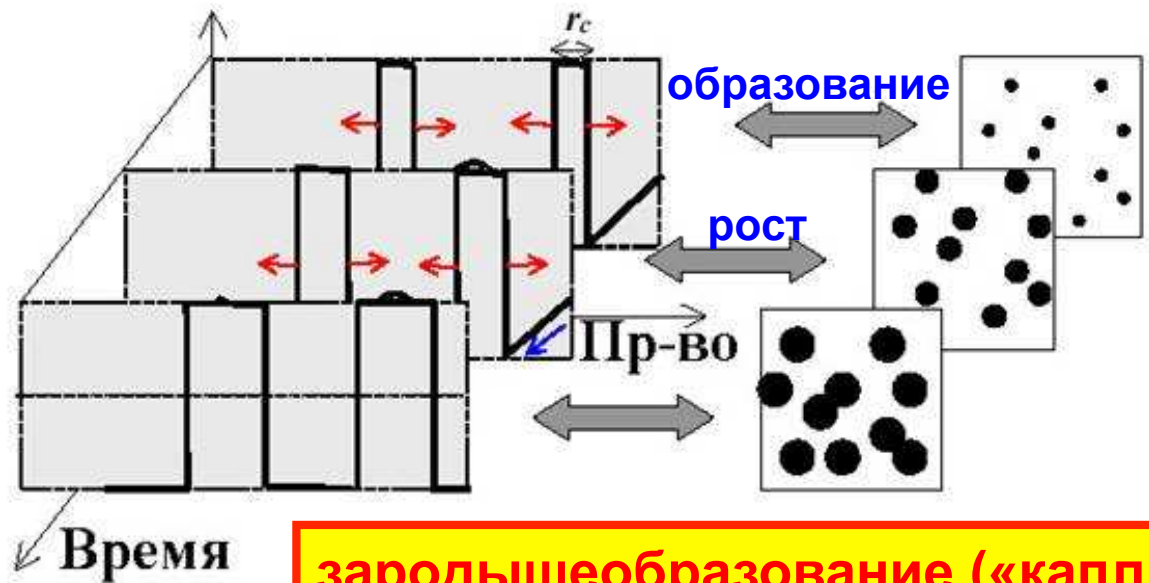


Текстурирование холодом

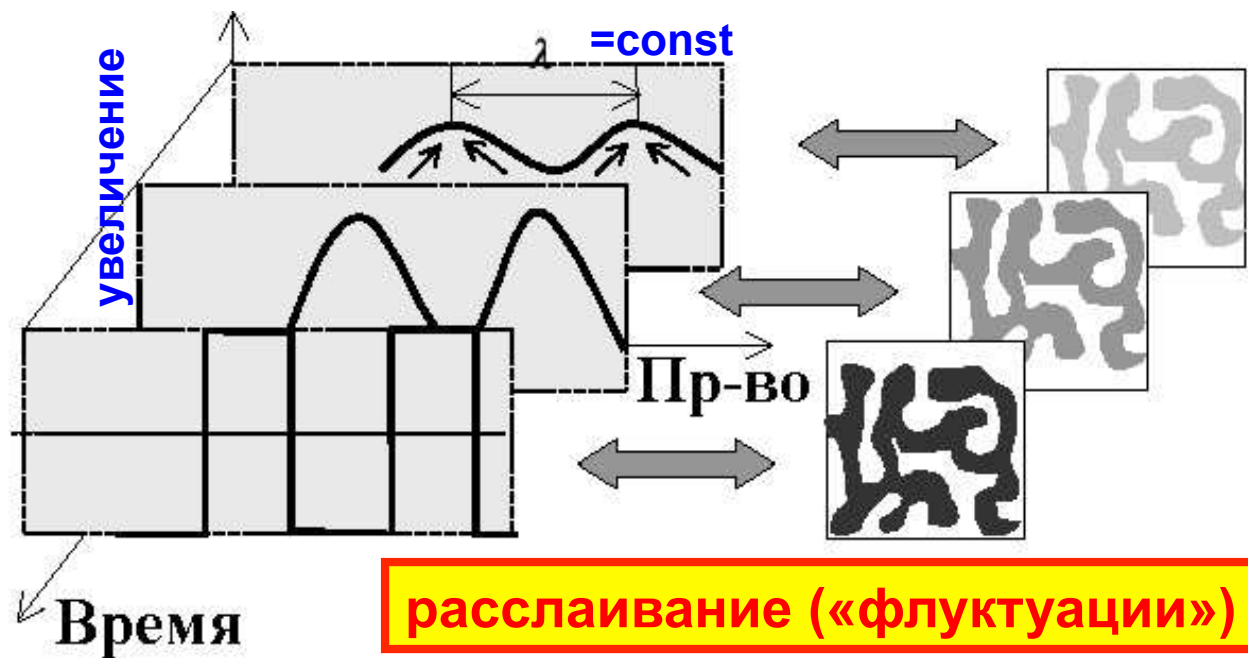


● particles, polymeric molecules or mixture of them



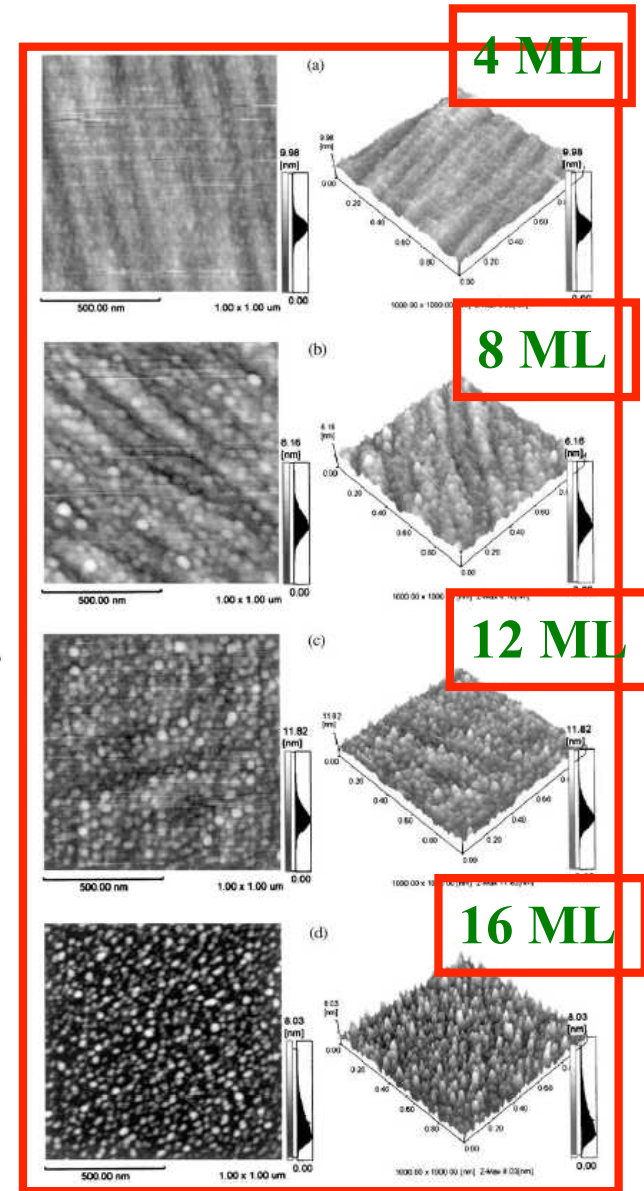


зародышеобразование («капли»)



расслаивание («флуктуации»)

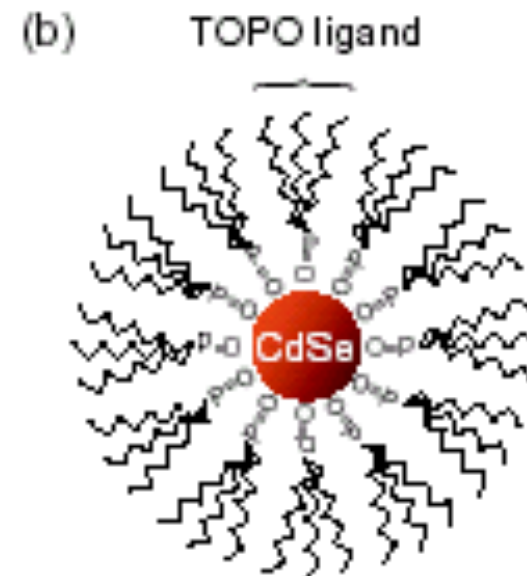
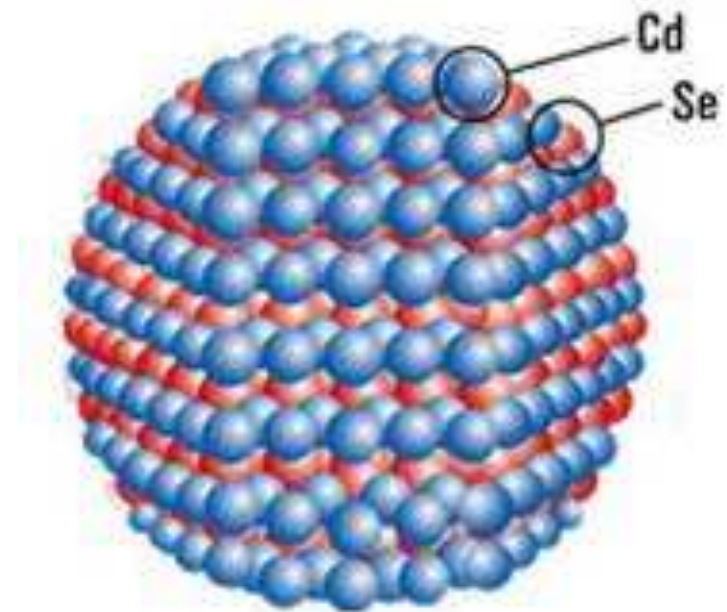
«Самоорганизация» КТ



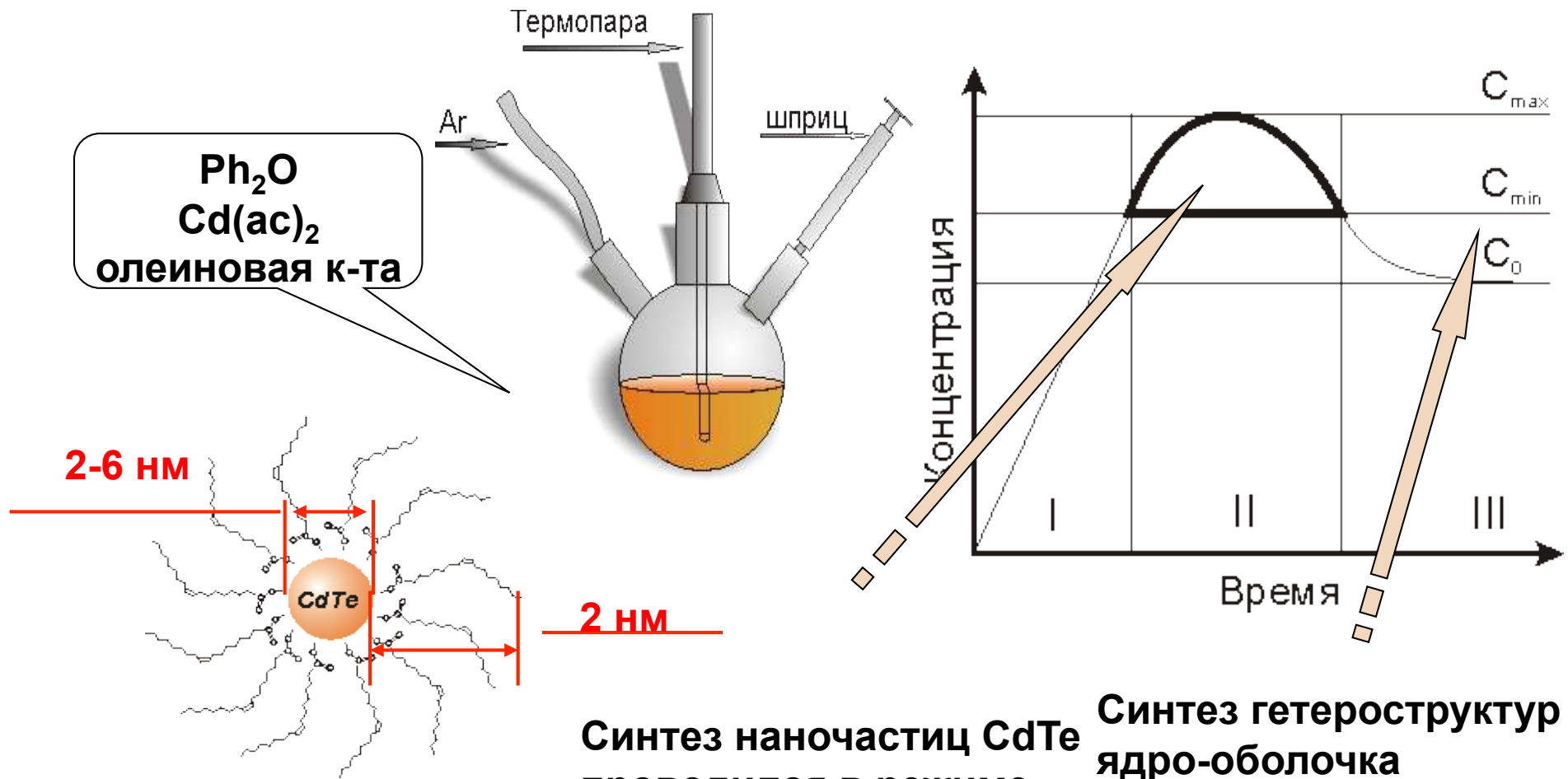
Коллоидные квантовые точки

- Наночастицы полупроводника, покрытые стабилизатором
- Требования к наночастицам
 - узкое распределение по размерам
 - отсутствие агломерации
 - пассивирование оборванных связей на поверхности
- Требования к стабилизатору
 - объемный “хвост”
 - прочная связь с поверхностью
 - сродство к растворителю

«Зародыш» - баланс изменения «объемной» и «поверхностной» свободной энергии...



Химический синтез квантовых точек

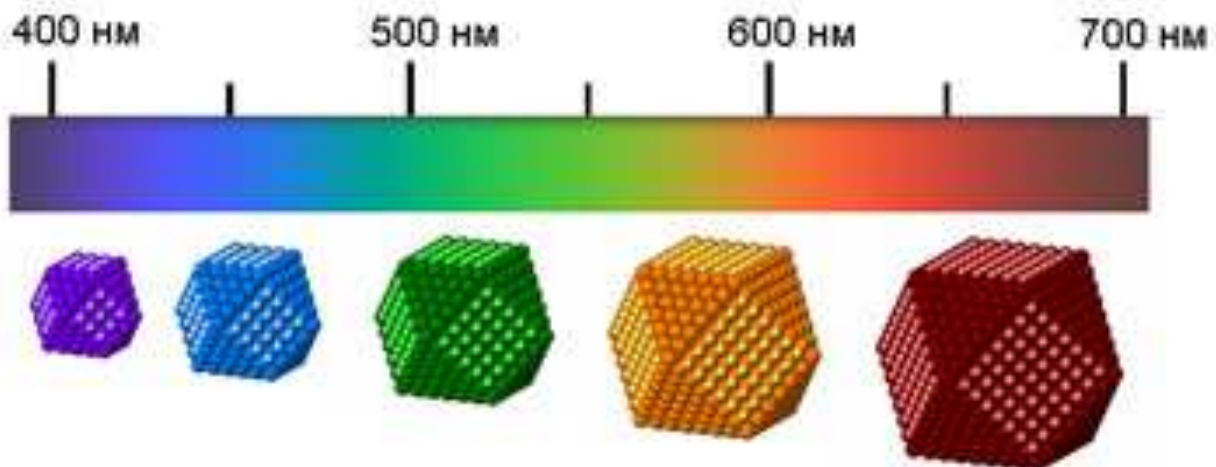
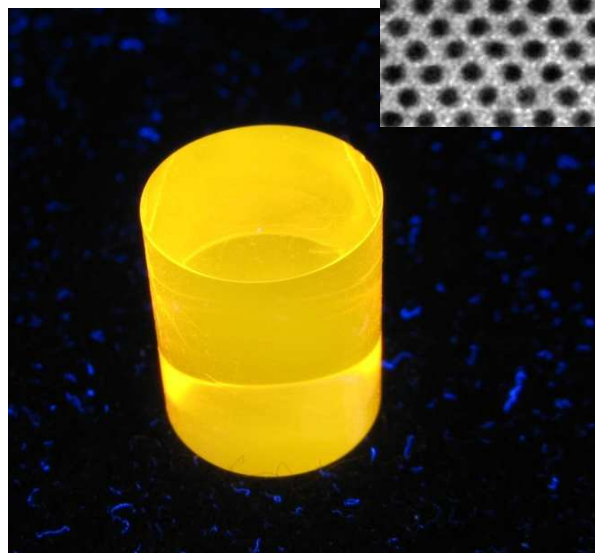
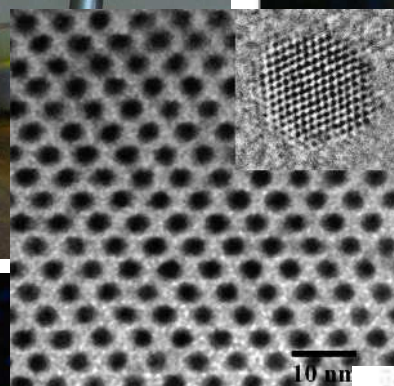
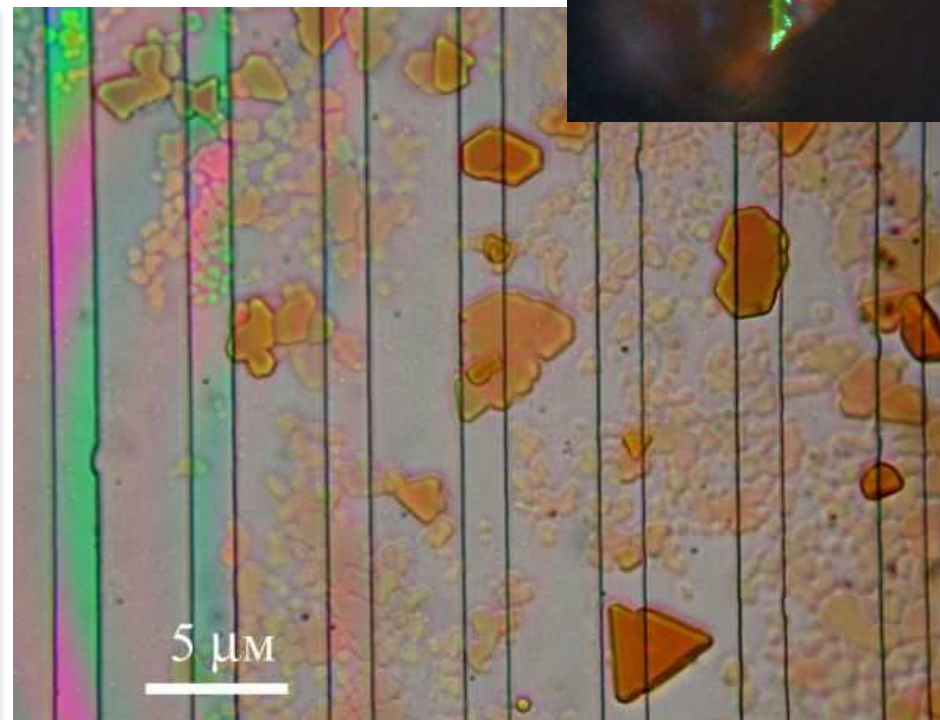
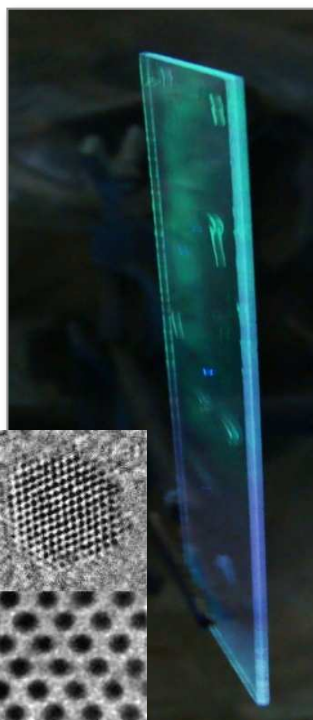
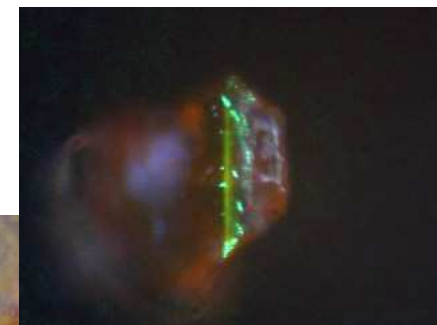


Синтез наночастиц CdTe проводился в режиме пересыщения (II)

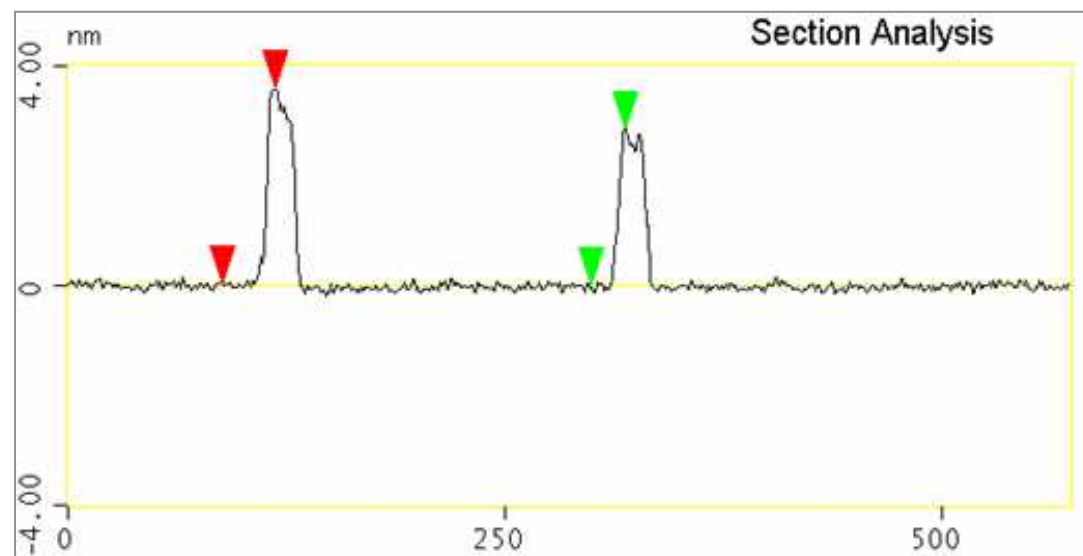
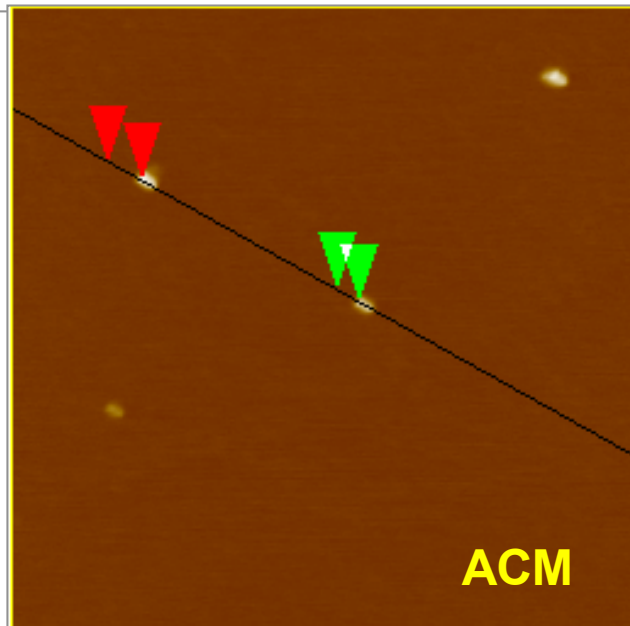
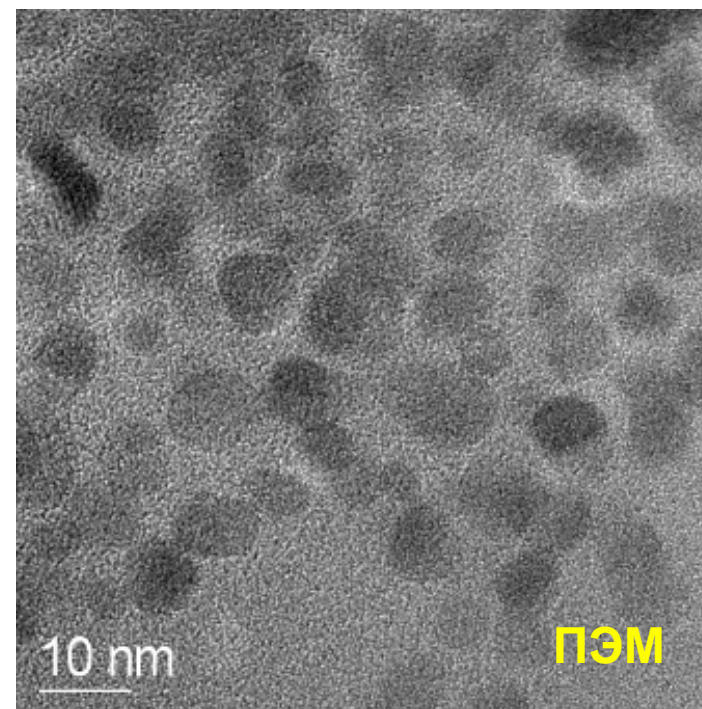
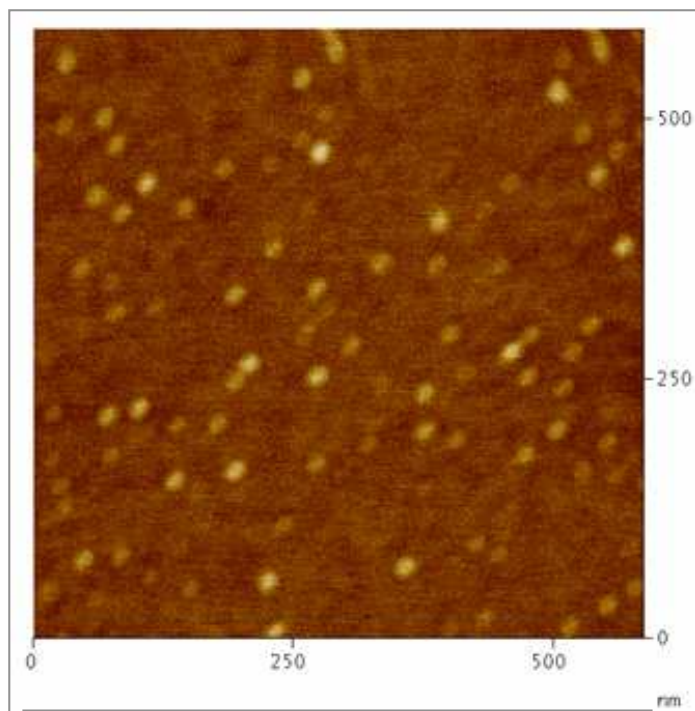
Синтез гетероструктур ядро-оболочка проводился в режиме III методом наращивания на ядре CdTe слоя CdSe.

- мин. время
- макс. пересыщение
- > монодисперсная система

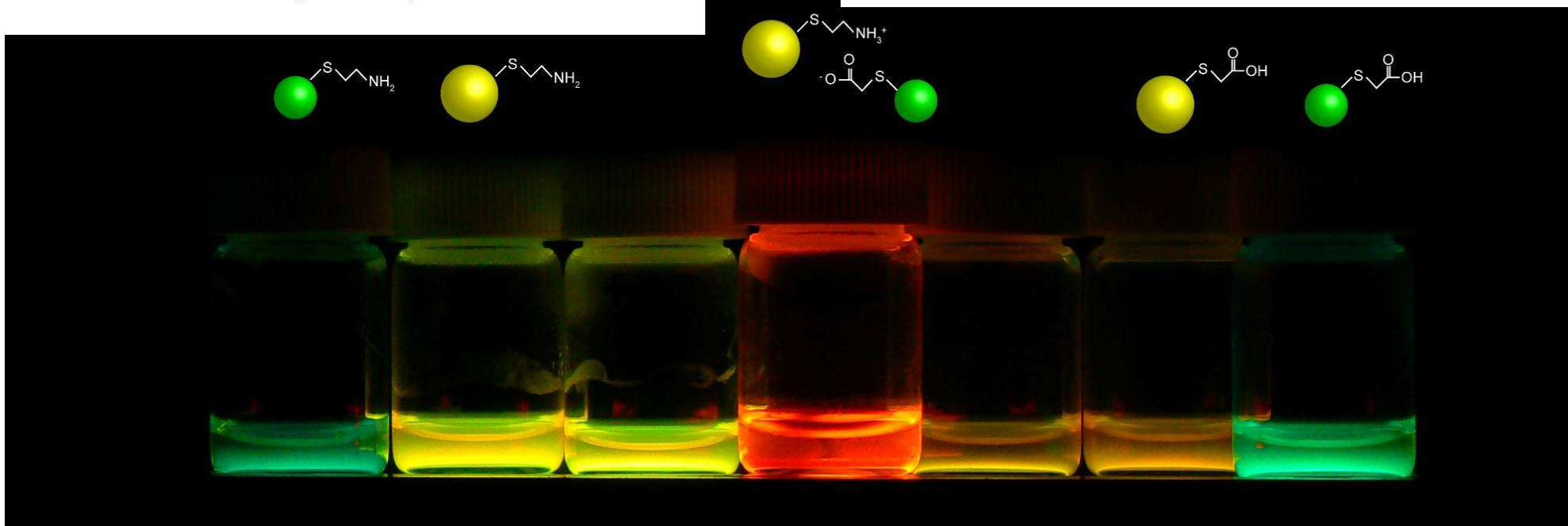
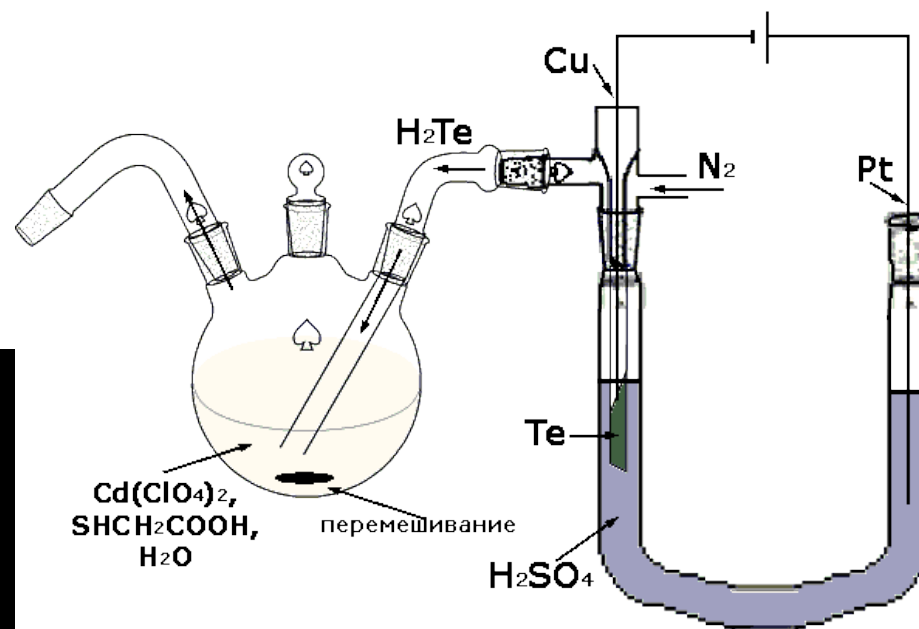
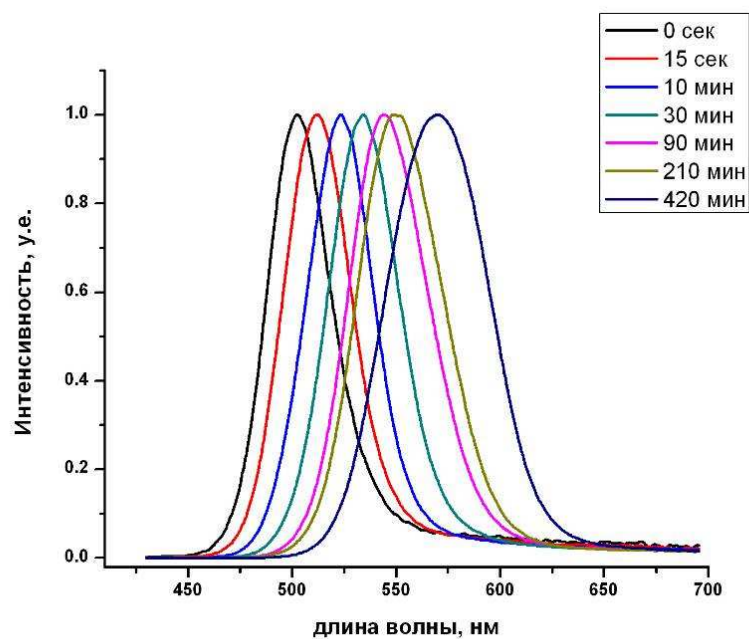
Квантовые точки



Магнитные наночастицы Fe_2O_3

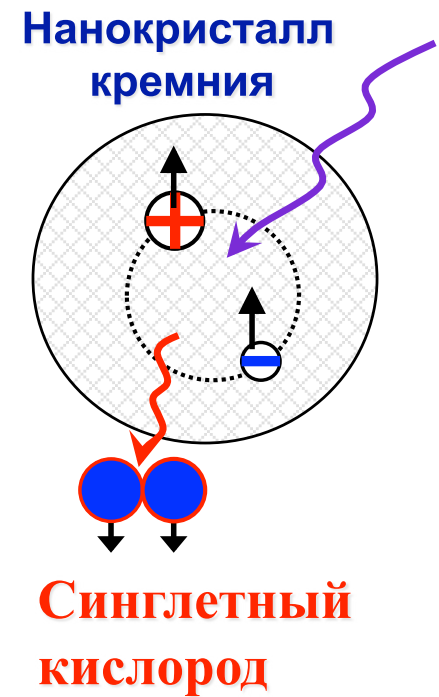
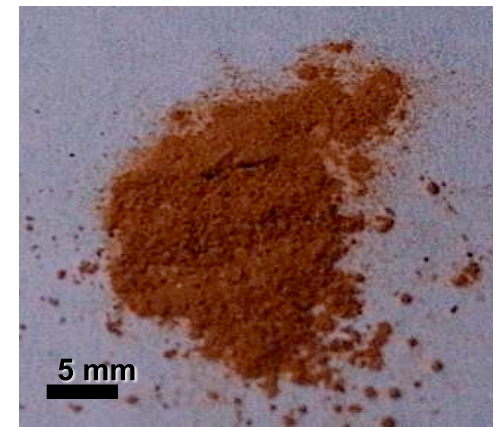
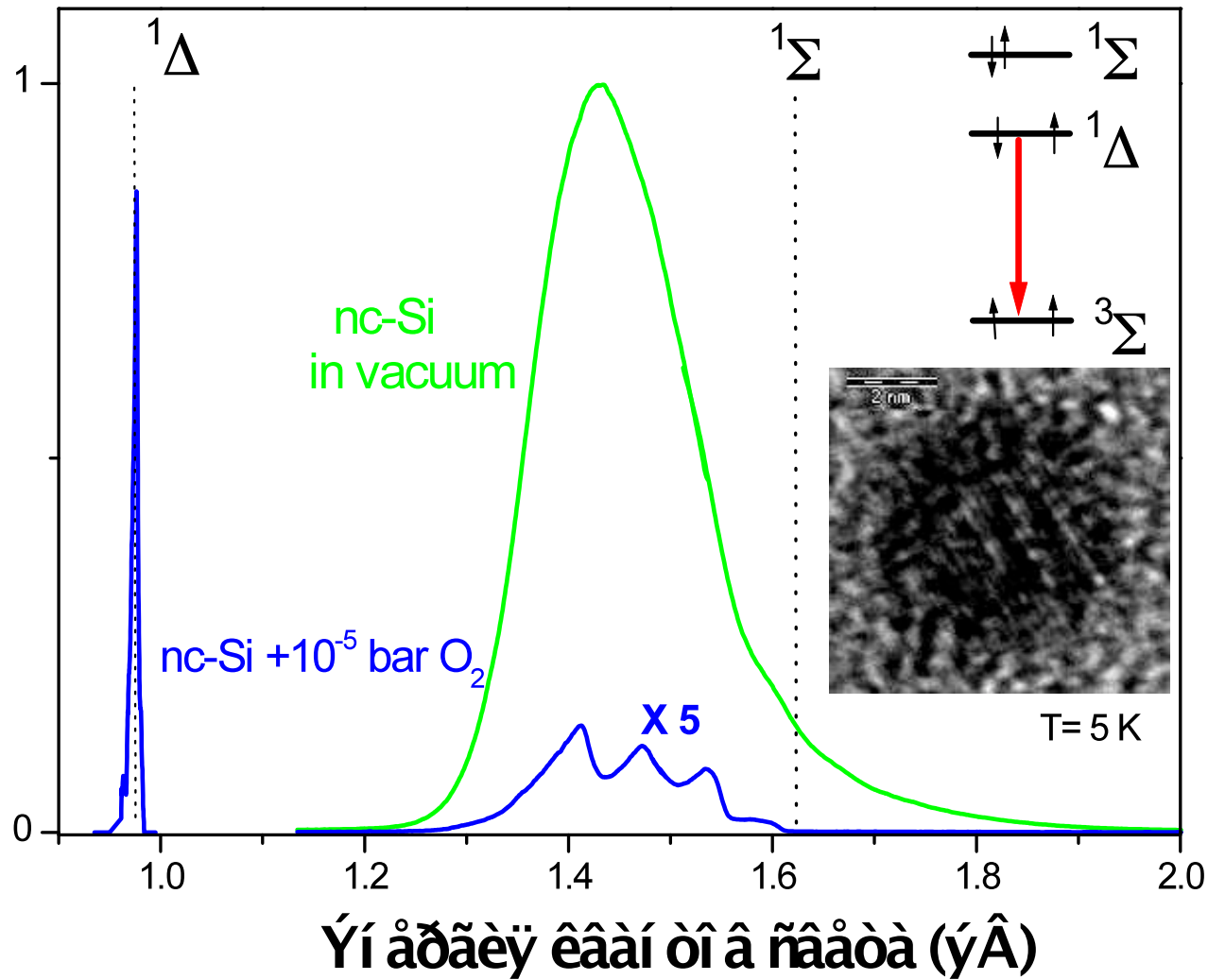


Водорастворимые КТ

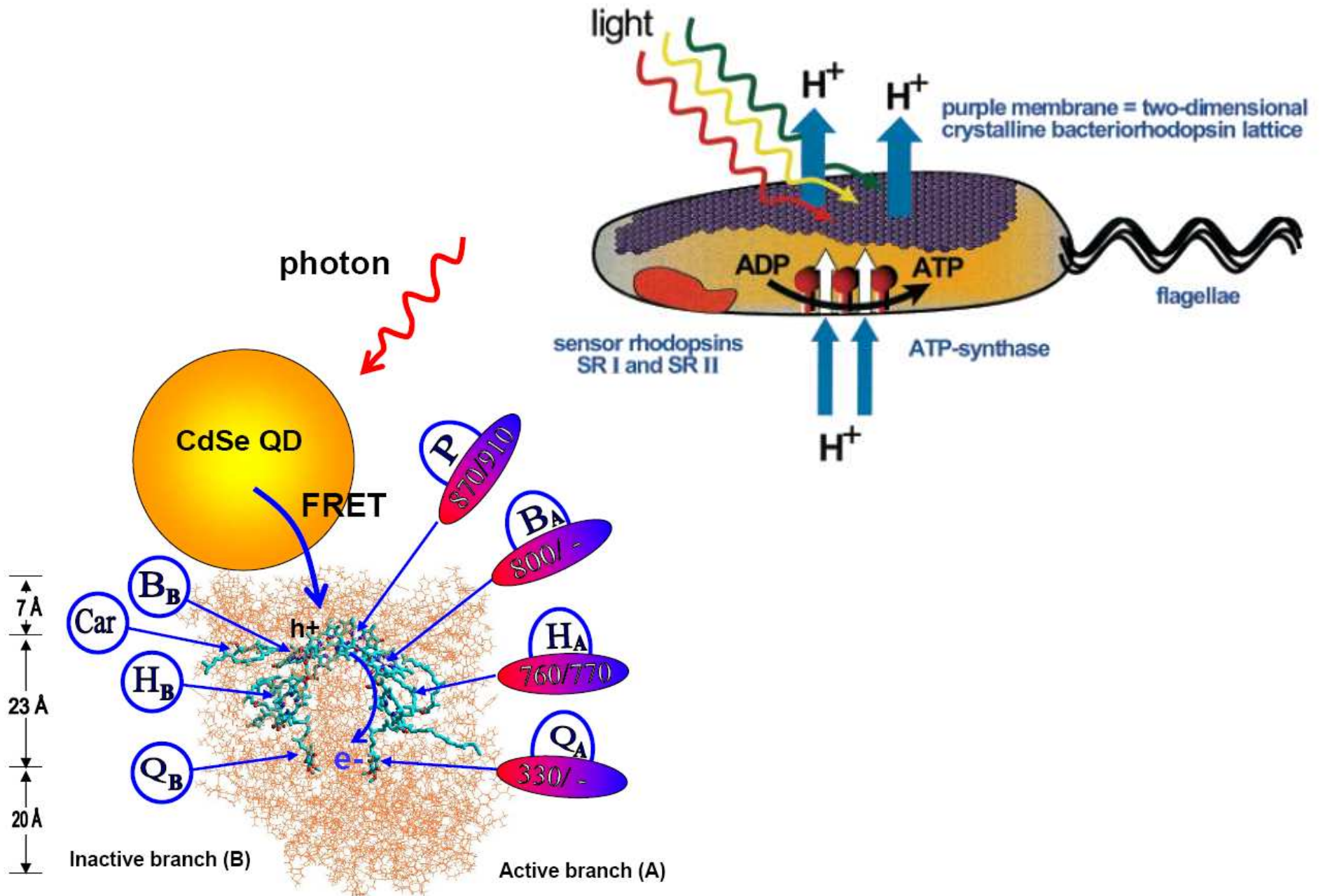


Передача энергии от экситонов в нанокристаллах Si к молекулам O₂

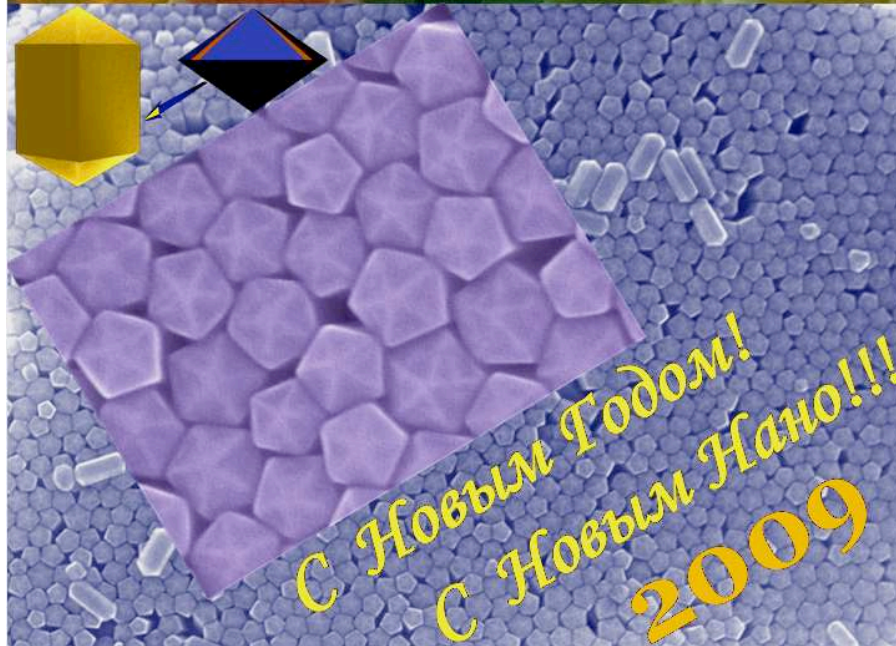
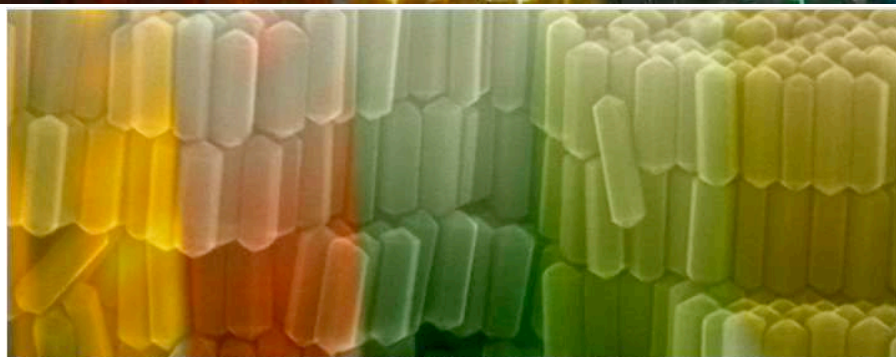
Éí òáí ñéáí î ñòü ëþì ëí ãñòáí öëë (î òí).



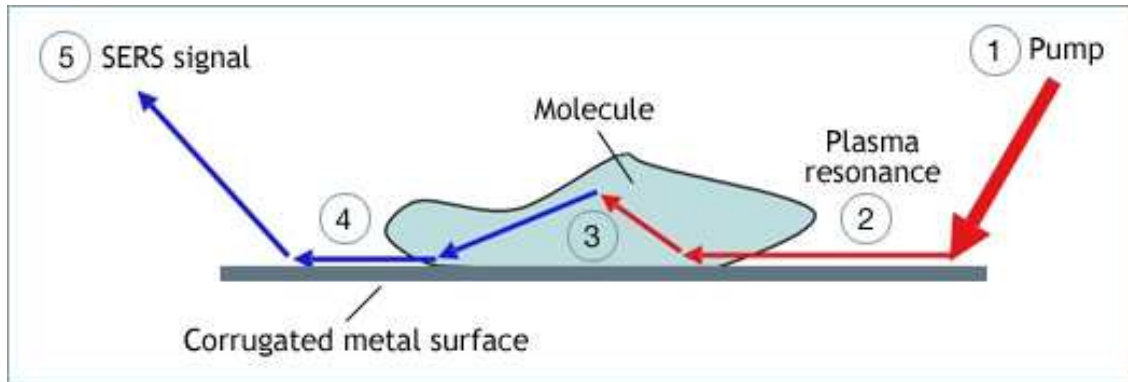
Нанобиоконъюгаты



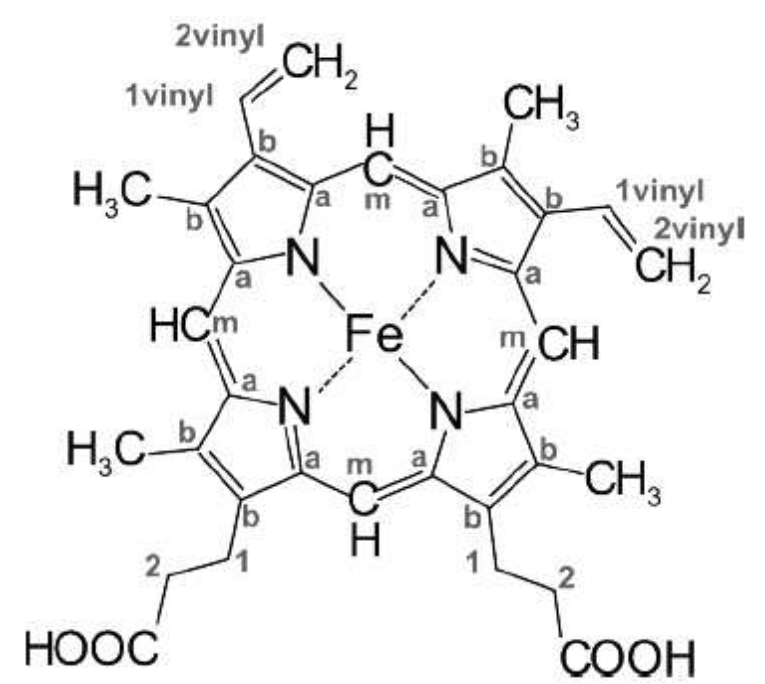
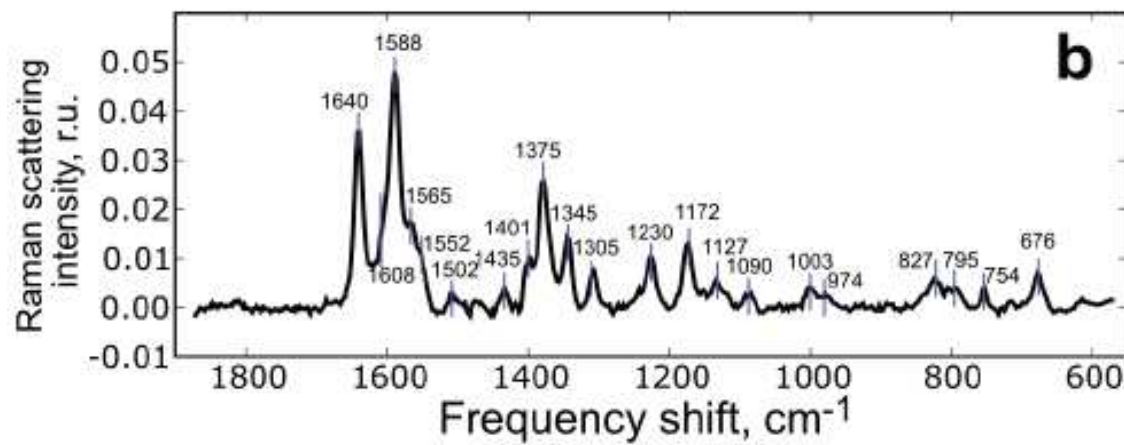
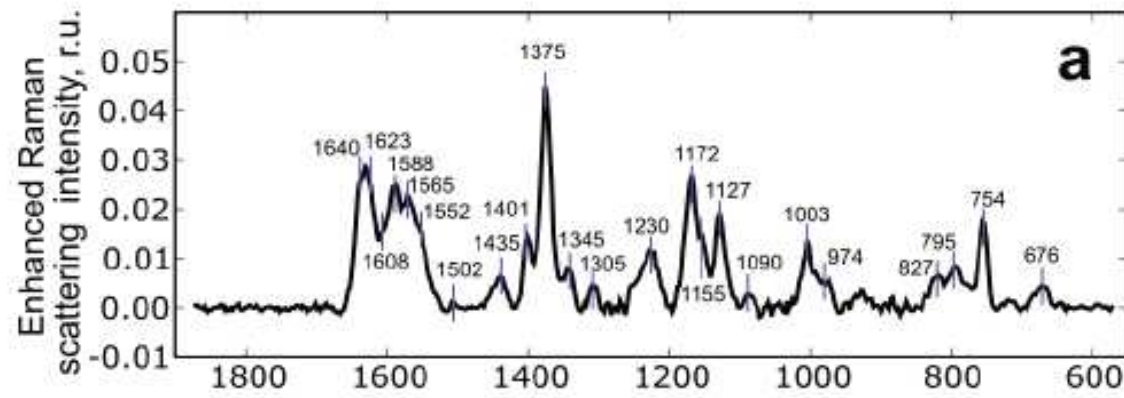
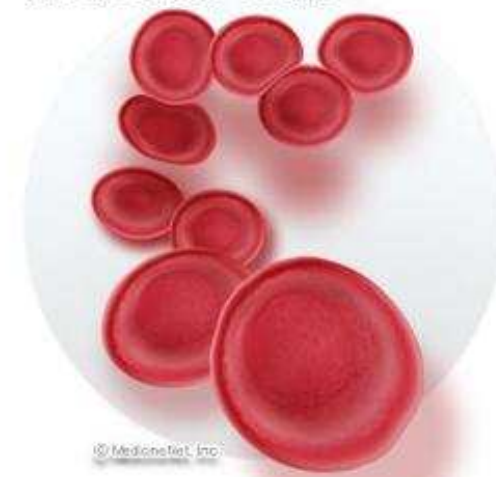
«Богатство гнома (В.В.Китаев, Канада)»



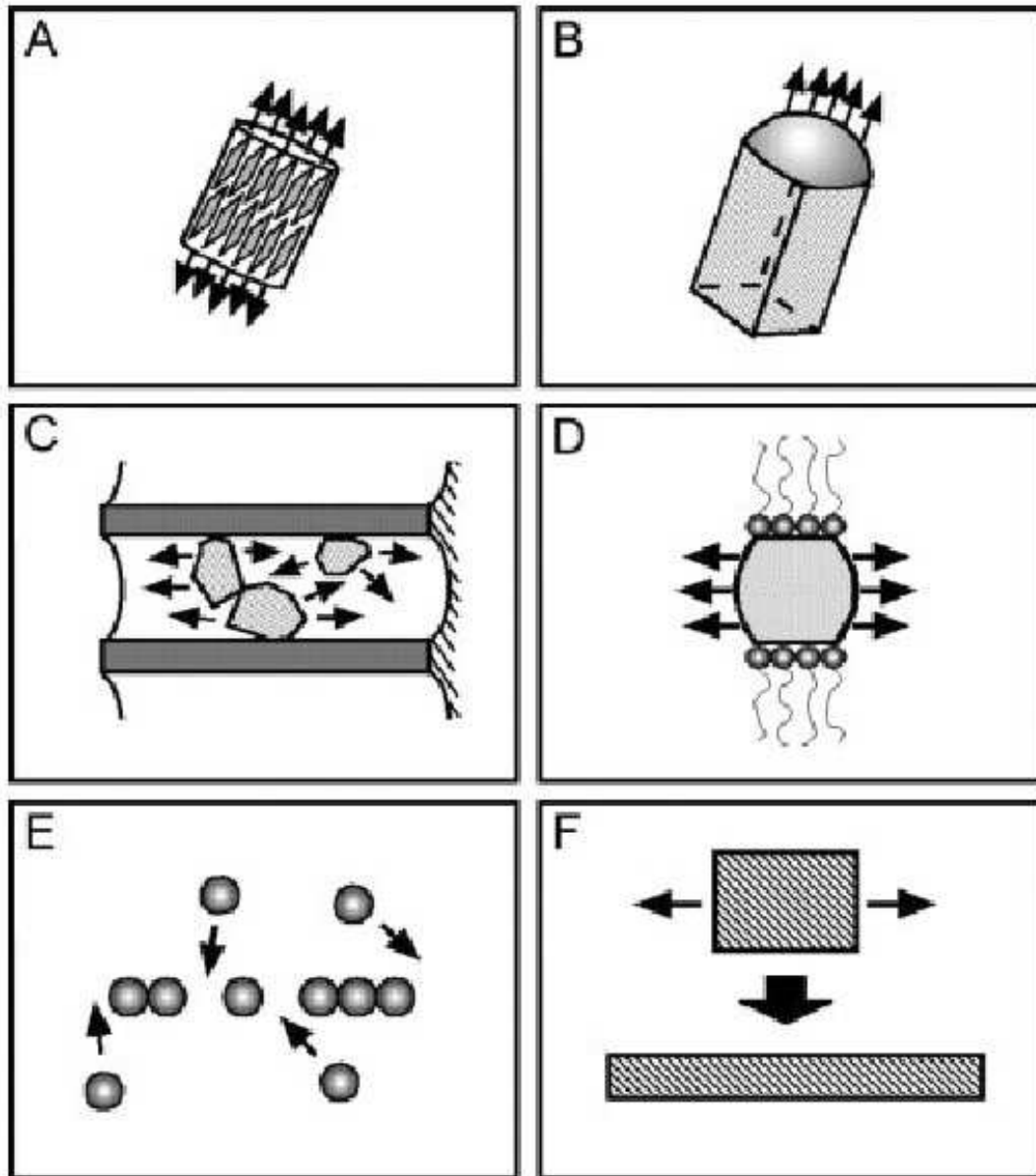
SERS (СКР) на биообъектах



Red Blood Cells



Одномерные структуры



A – влияние анизотропии кристаллической структуры твердого тела

B – капля жидкости («Пар-Жидкость-Кристалл»)

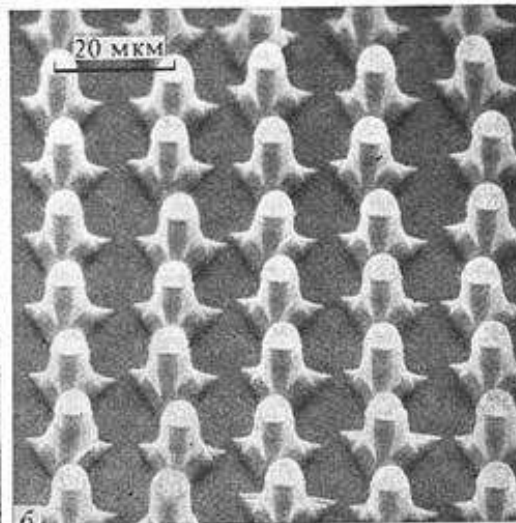
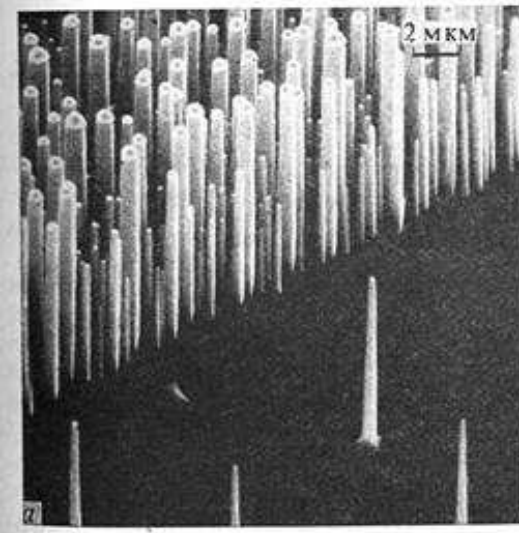
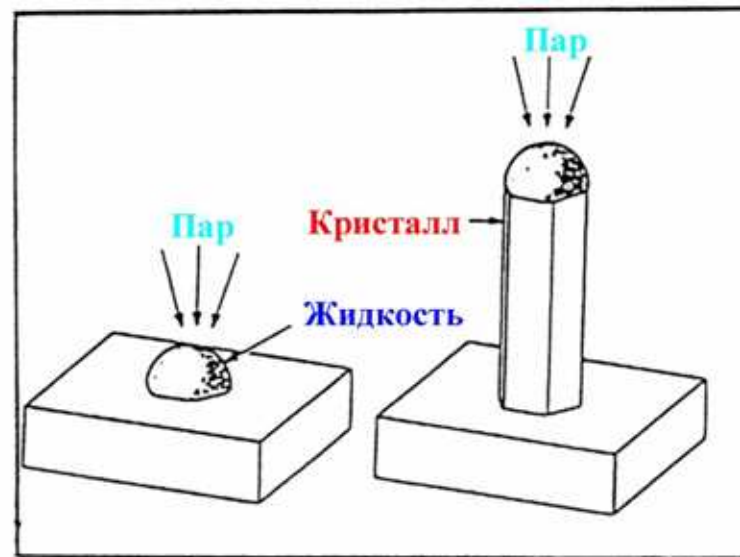
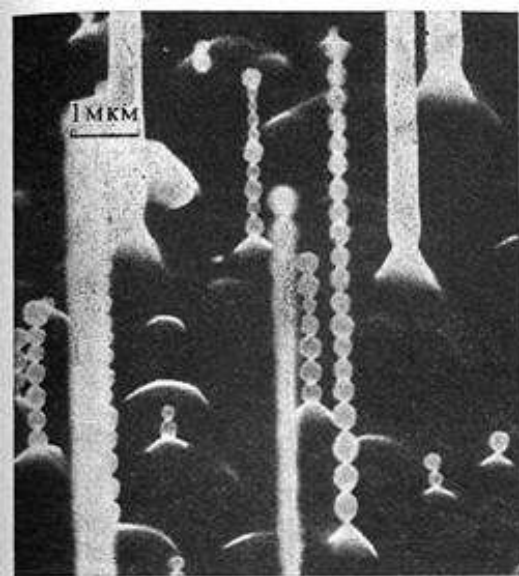
C – геометрические ограничения роста («шаблон»)

D – кинетический контроль (блокирование роста граней)

E – самоупорядочение 0D (и 2D!) структур

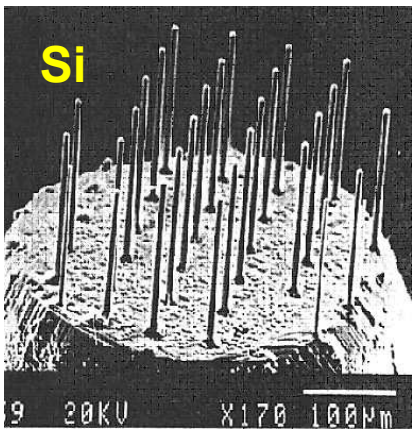
F – уменьшение размера 1D структур

Рост вискеров (Si/Au, ...)



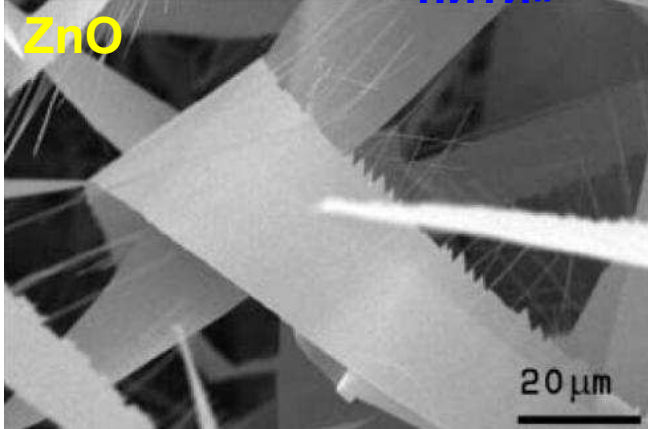
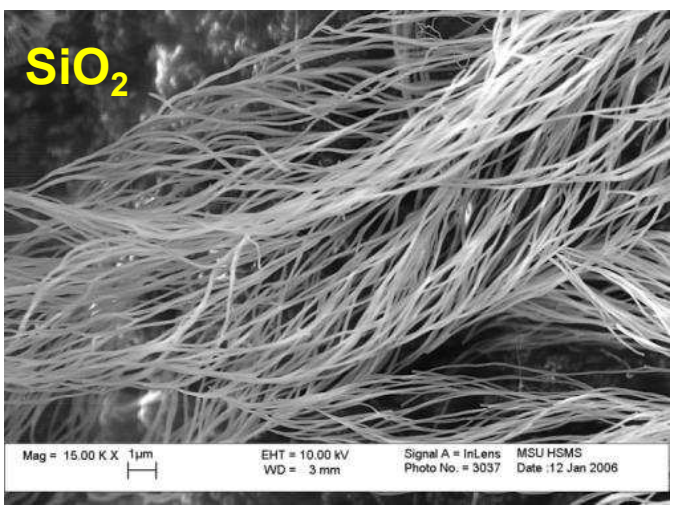
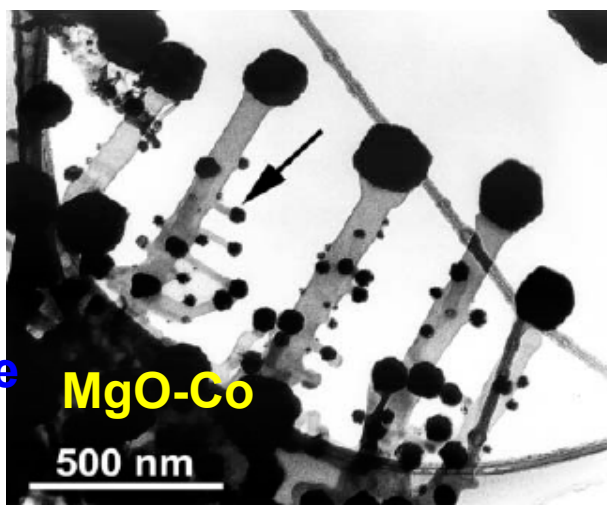
Механизм "Пар-Жидкость-Кристалл":

1. капля должна быть жидкой при данных T и $C_{р.в.}$
2. капля должна смачивать подложку
3. вещество капли не должно в больших концентрациях захватываться кристаллом
4. вещество не должно реагировать с газовой фазой, но должно растворять компоненты для роста кристалла



ACM

«КВАНТОВЫЕ
НИТИ»



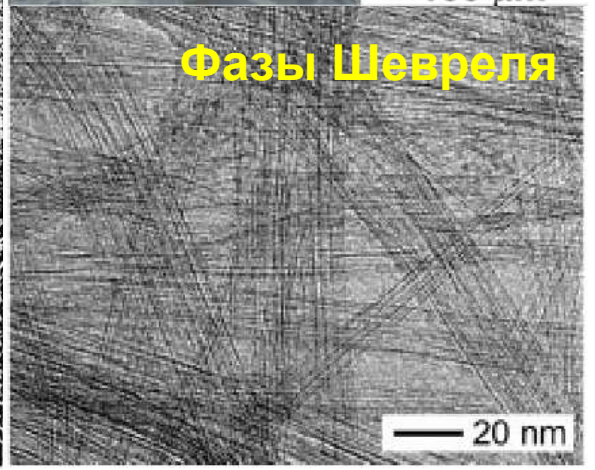
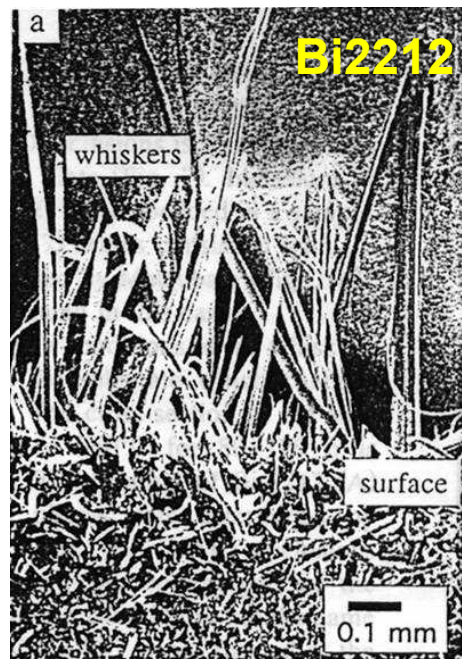
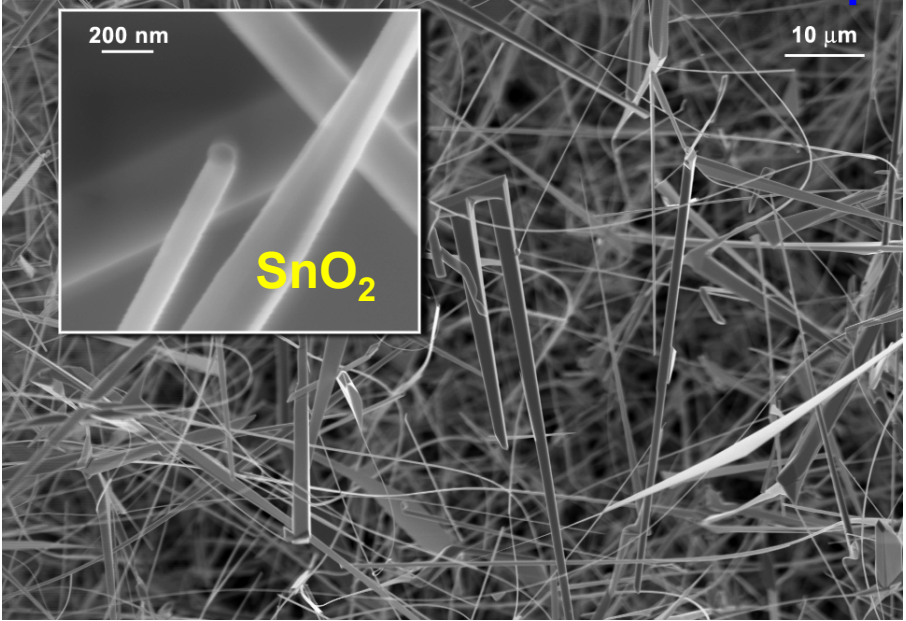
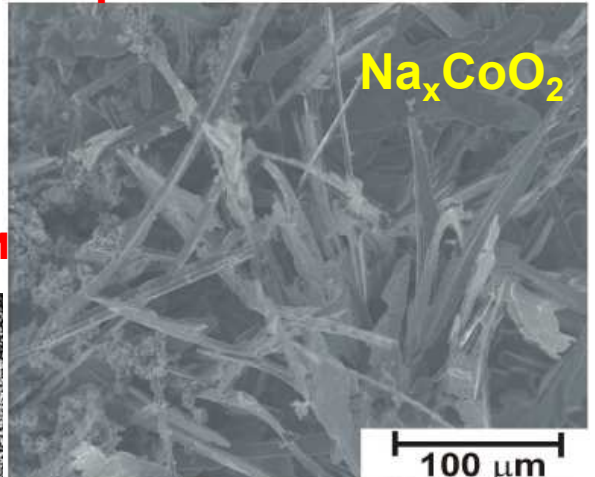
ПОЛУПРОВОДНИКИ

сенсоры

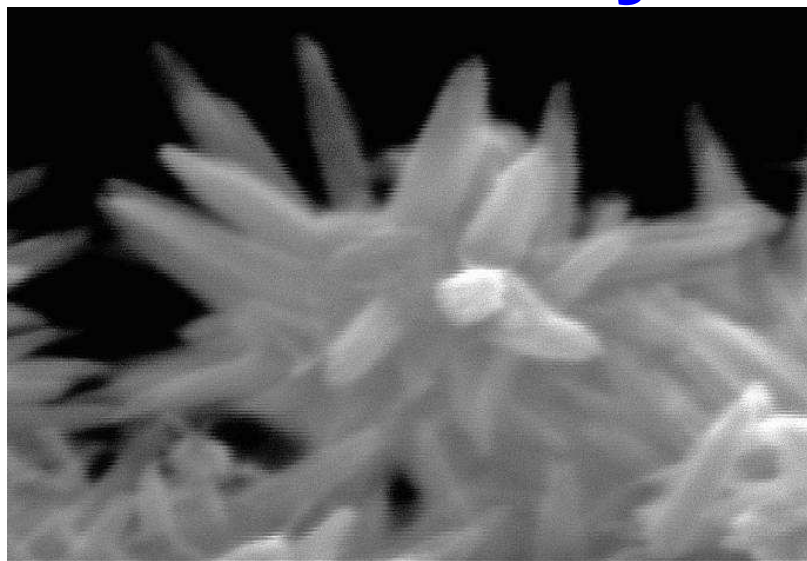
конструкционные материалы



сверхпроводники



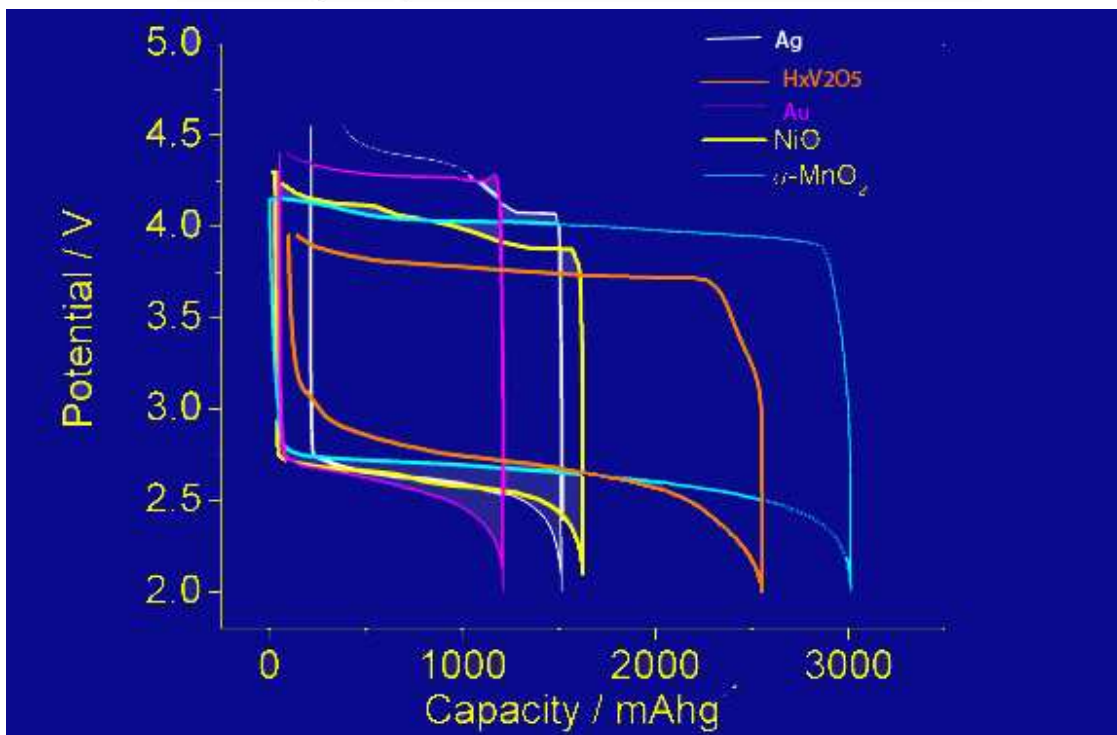
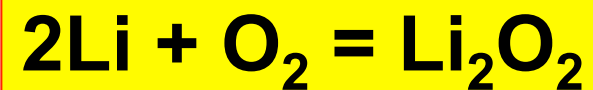
Литий – воздушные аккумуляторы



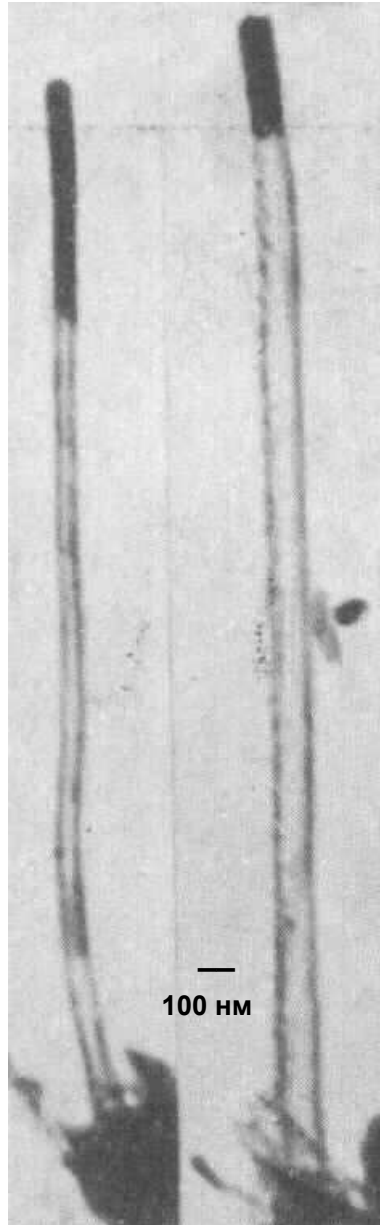
Mag = 350.00 K X 100nm EHT = 10.00 kV Signal A = InLens MSU HSMS
WD = 3 mm Photo No. = 1548 Date :22 Oct 2005



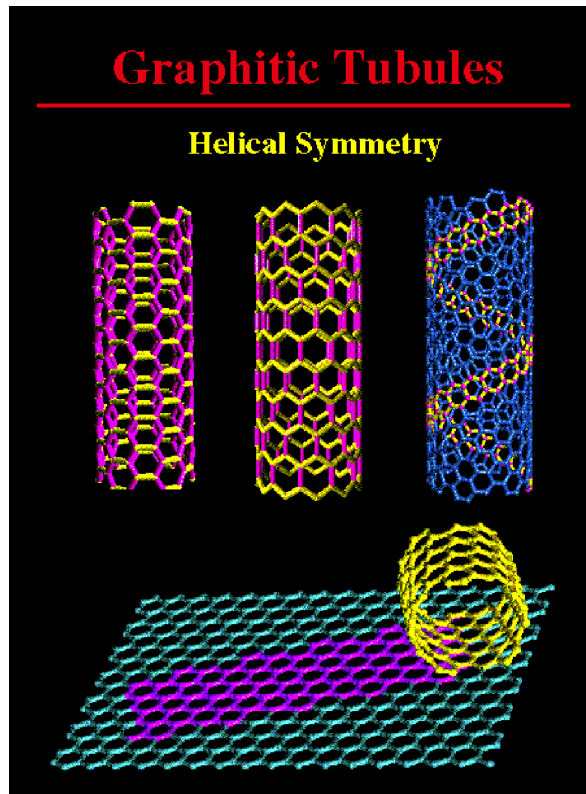
- Удельная энергия выше в 5-20 раз
- Кислород неисчерпаемый и бесплатный
- Низкий вес источника
- Огромная ёмкость источника



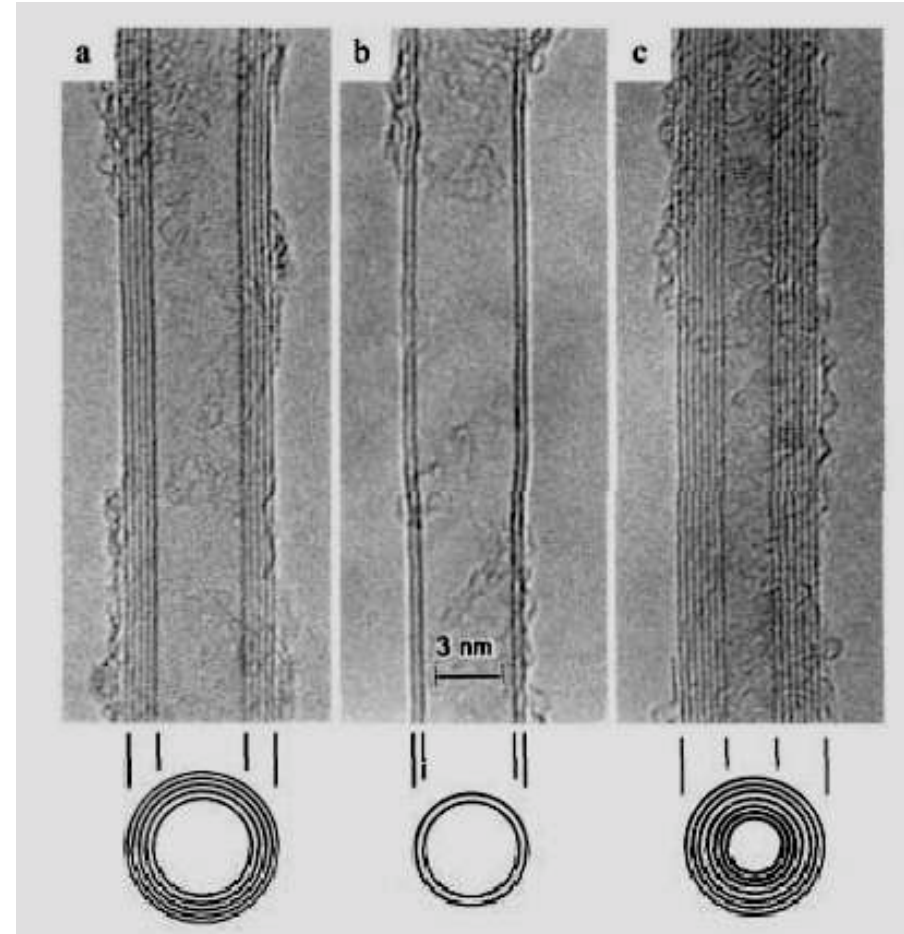
Первые РЭМ наблюдения углеродных нанотрубок



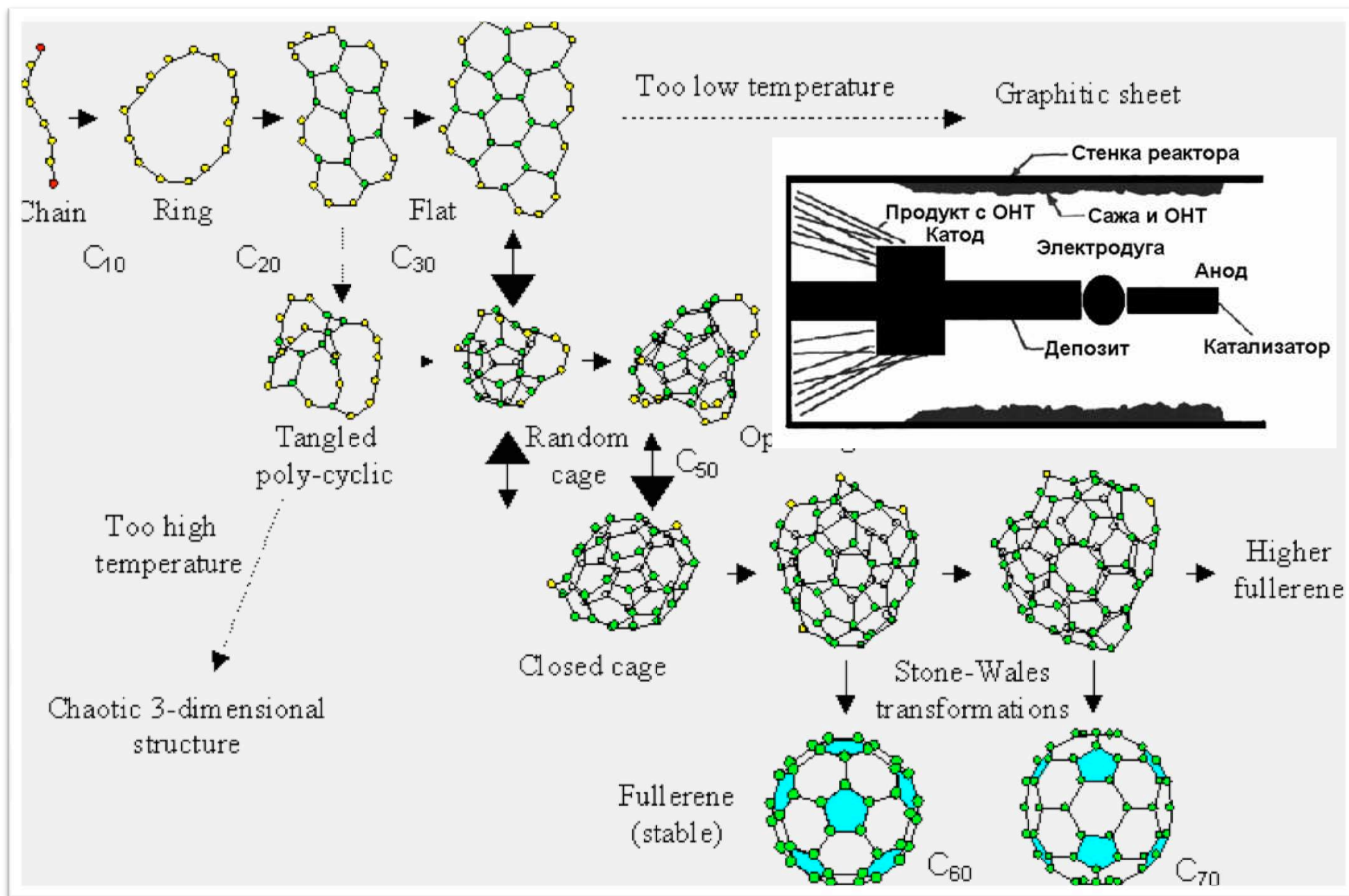
Л.В.Радужкевич, В.М.Лушкинович.
О структуре углерода,
образующегося при термическом
разложении окиси углерода на
железе ЖФХ (1952)



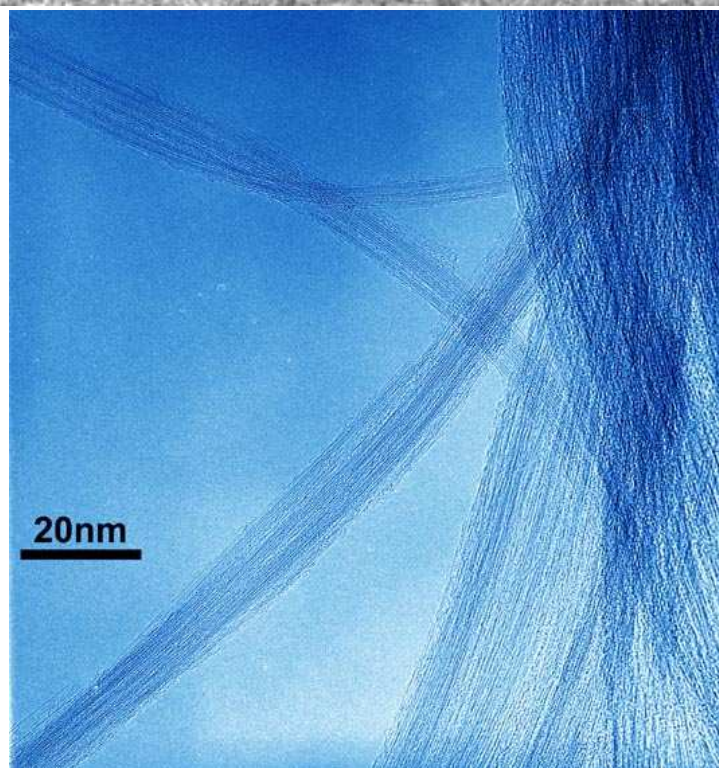
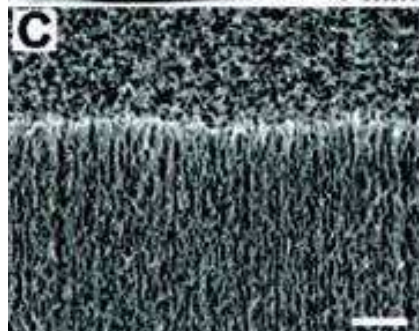
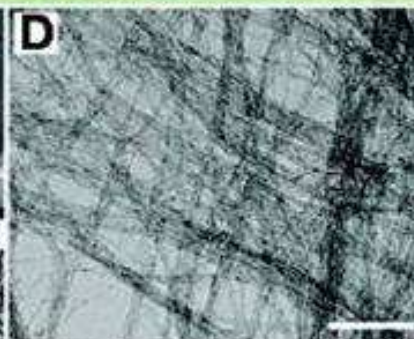
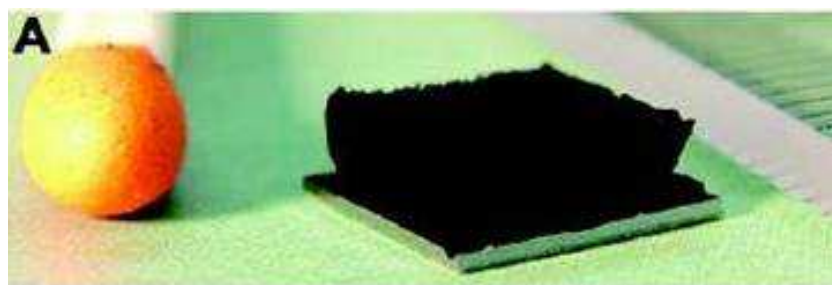
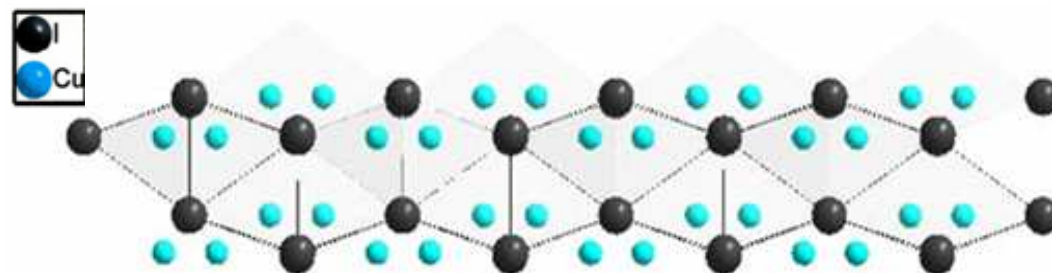
получены СНТ < 10 нм,
метод CVD (Oberlin, M.
Endo, T. Koyama. J. Cryst.
Growth 32, 335 (1976)).



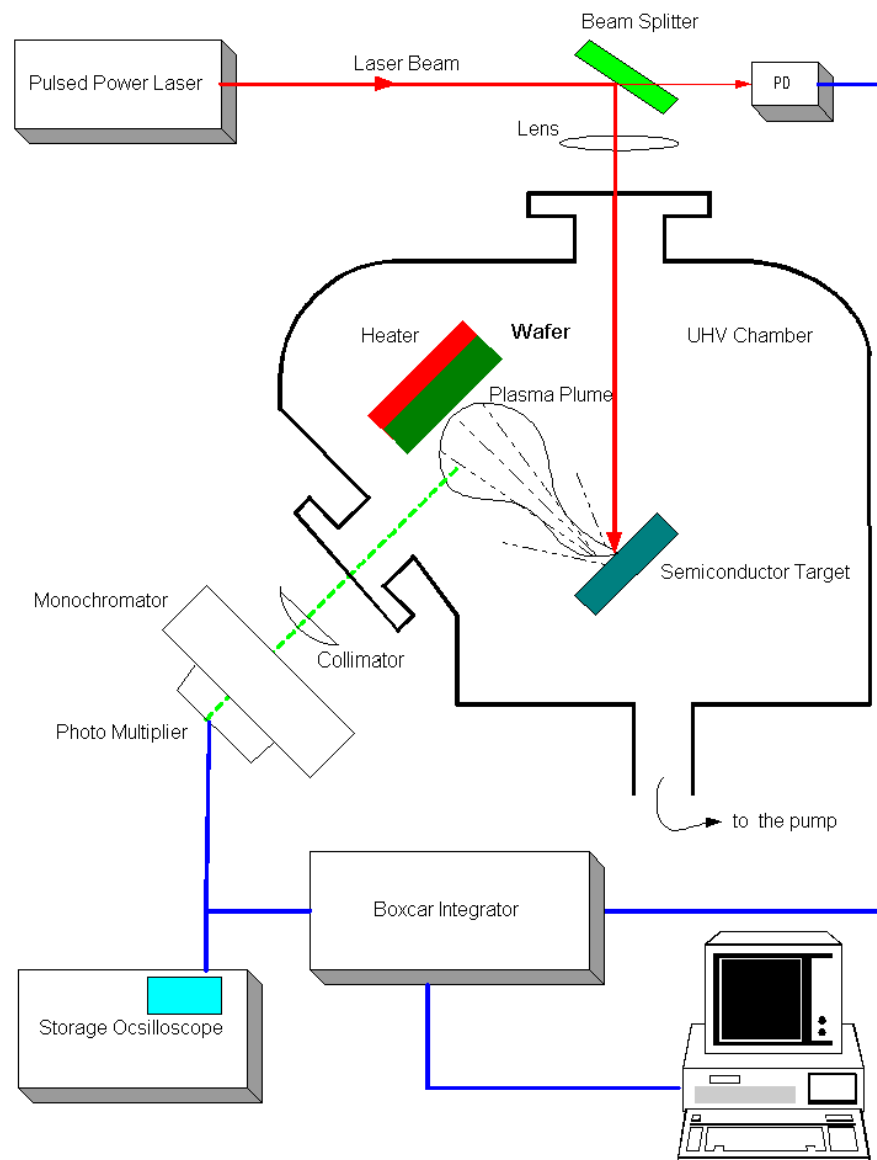
ТЕМ наблюдение J.Iijima (**Nature, 1991**) коаксиальных
многостенных нанотруб (катод осадок в угл
дуге) различными внутренними и внутренними
диаметрами и числом оболочек с различной
хиральностью



Углеродные нанотрубки



Физические методы осаждения



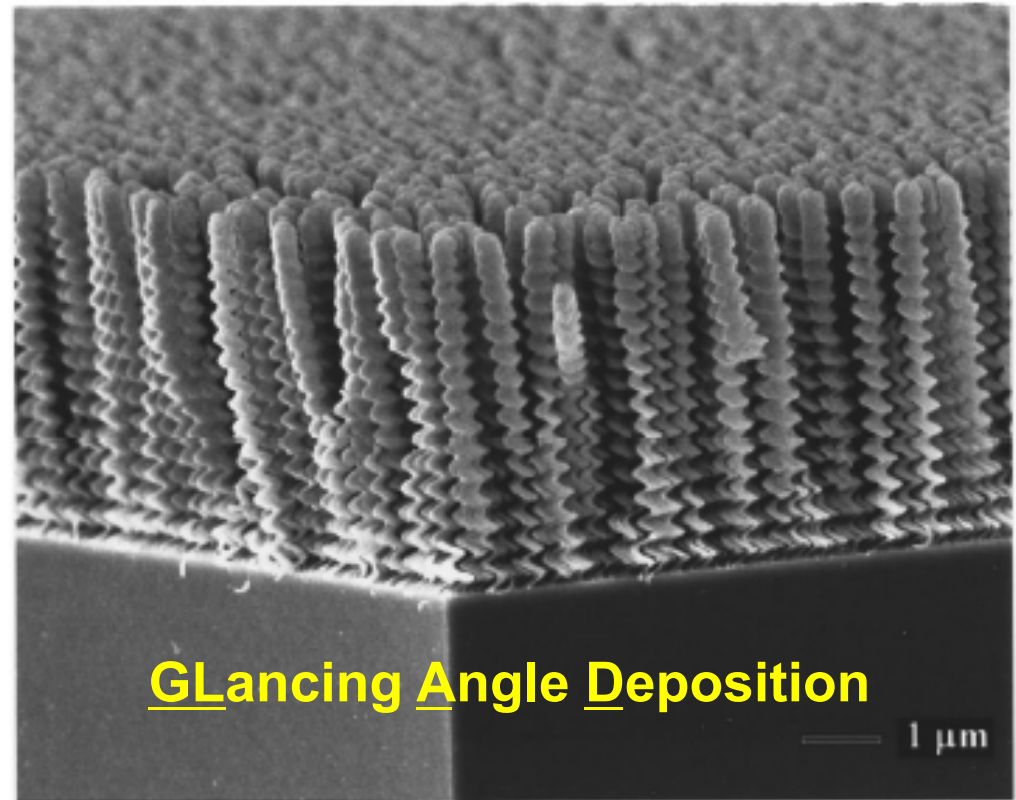
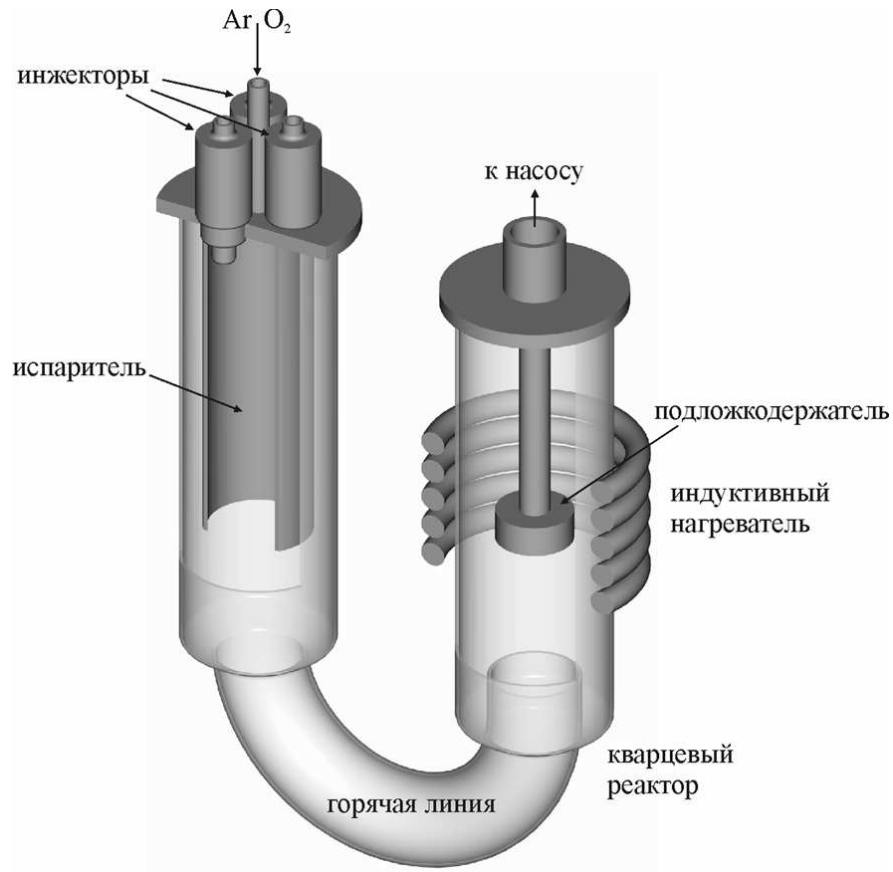
- лазерное напыление
- молекулярные пучки
- магнетронное напыление..

Требования:

- высокий вакуум
- высокий расход энергии
- сложность и дороговизна оборудования
- высокие пересыщения и (в ряде случаев) плохая ростовая морфология
- ограниченные возможности масштабирования технологии и непрерывного осуществления процесса

послойная сборка (гетеро) структур, структурный дизайн

Химическое осаждение (CVD)

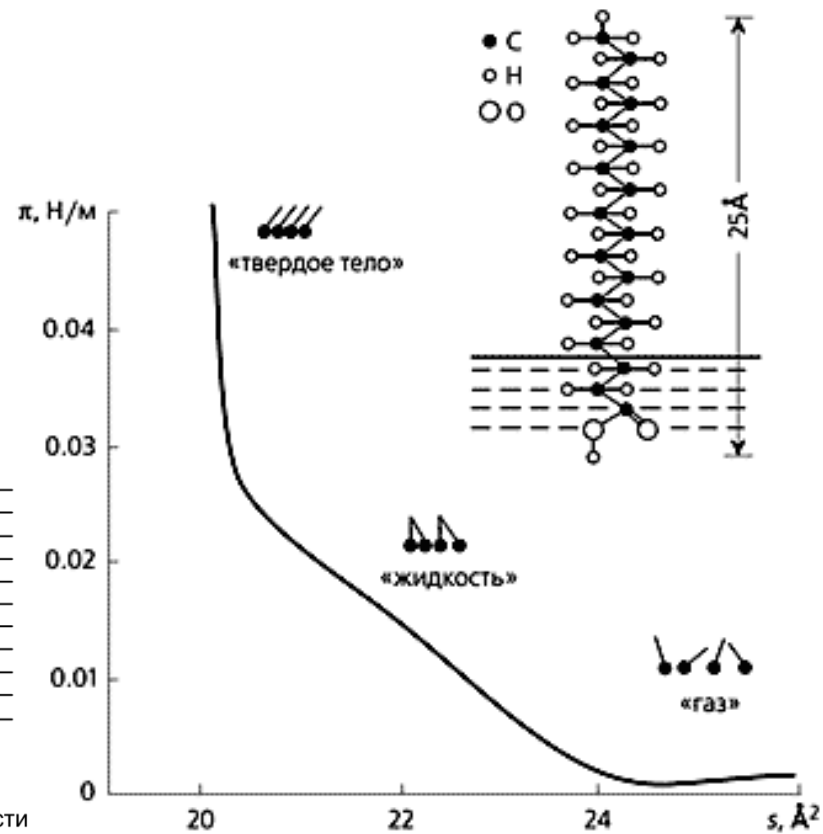
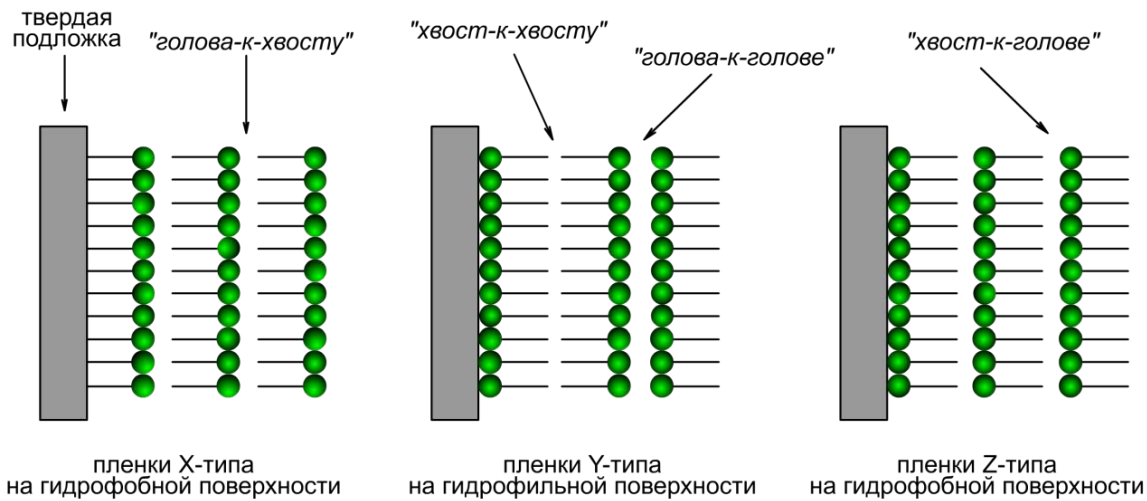
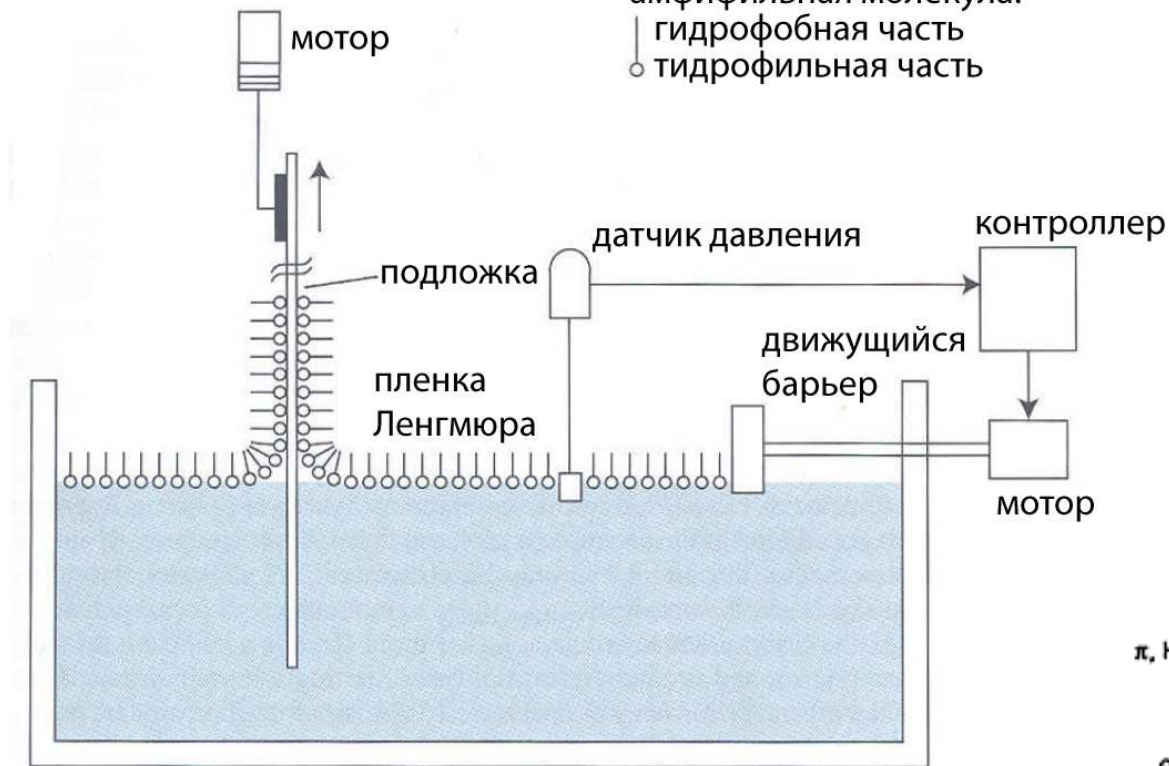


Синтез летучих прекурсоров - **Испарение** (контроль состава пара)
– **Транспорт** (выбор газа-носителя и контроль его распределения в реакторе) – **Осаждение** (контроль T , p_{O_2} , p_{CO_2} , скорости осаждения)

Лэнгмюр-Блоджетт

амфифильная молекула:

- гидрофобная часть
- гидрофильная часть



Нужно ли механическое оперирование отдельными нанообъектами?

35 атомов ксенона на пластинке из никеля (1990 г.)



Поатомная сборка:
АСМ+220В+много лет +\$

Сканирующая зондовая микроскопия

**Искусственная сборка на молекулярном уровне
практически невозможна**

Лучший вариант: самосборка и самоорганизация!

История одного заключенного



Arnold Schiller, convicted forger, hand carved a miniature of The Lord's Prayer on the head of a gold pin while in Sing-Sing prison.

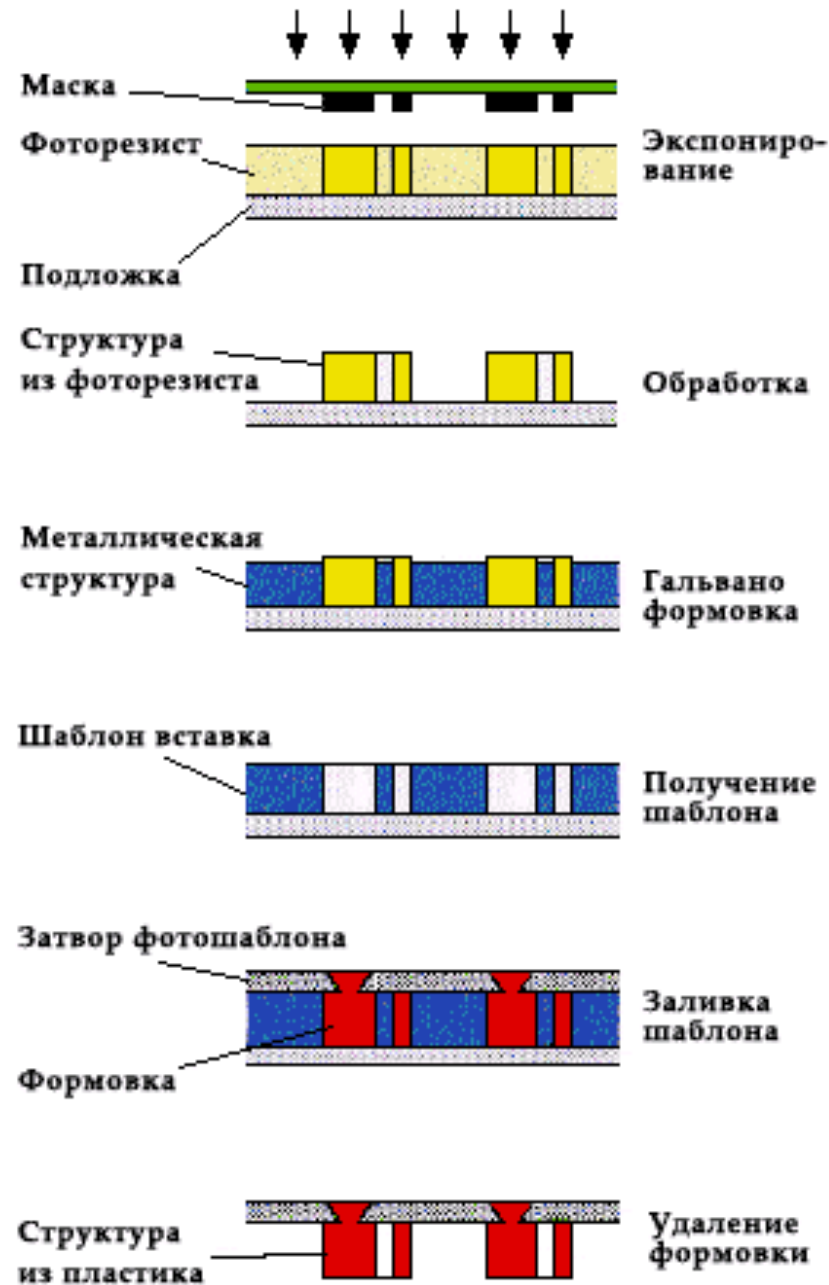
<http://www.anomalies-unlimited.com/Prayer.html>

Сколько верблюдов...

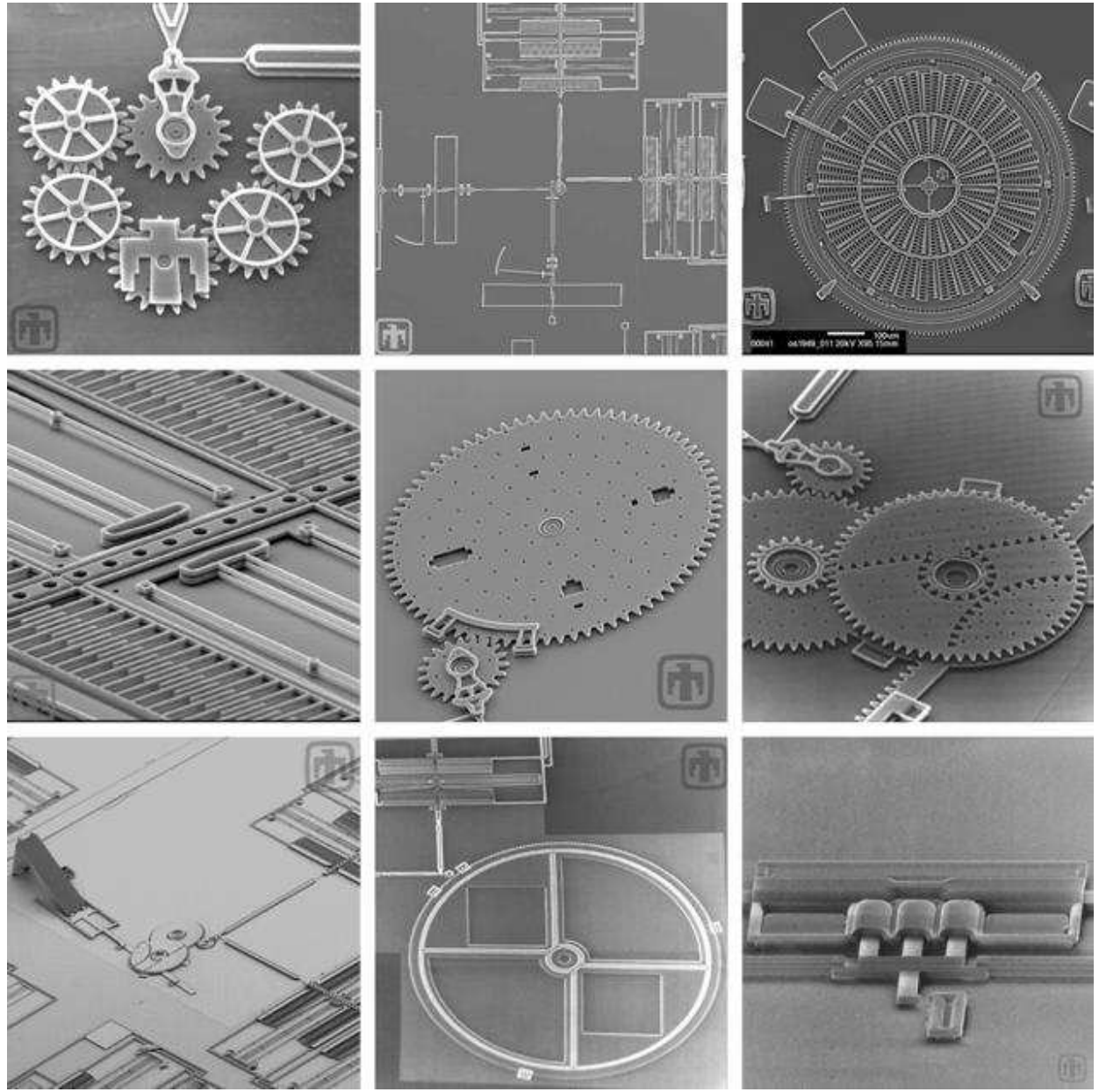


Левша

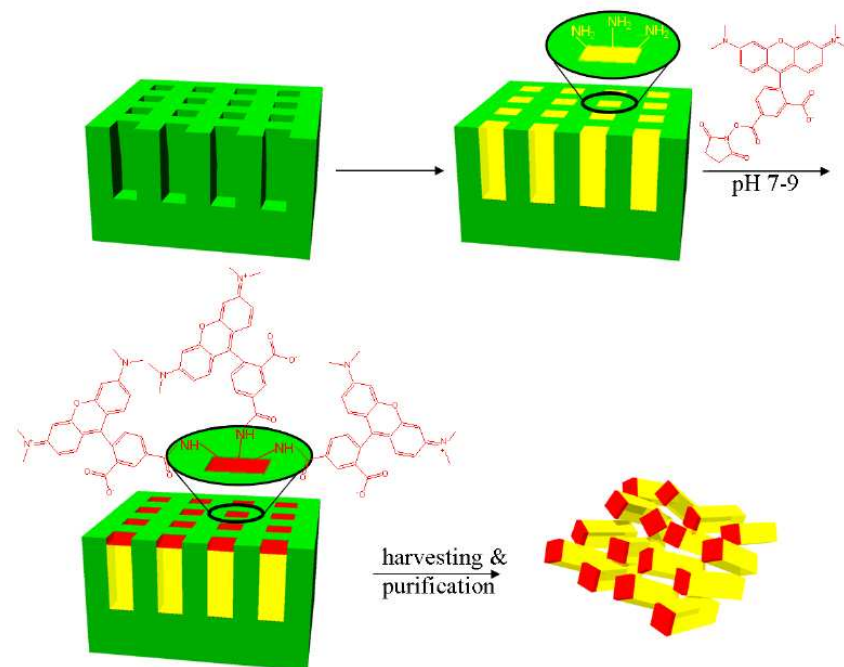
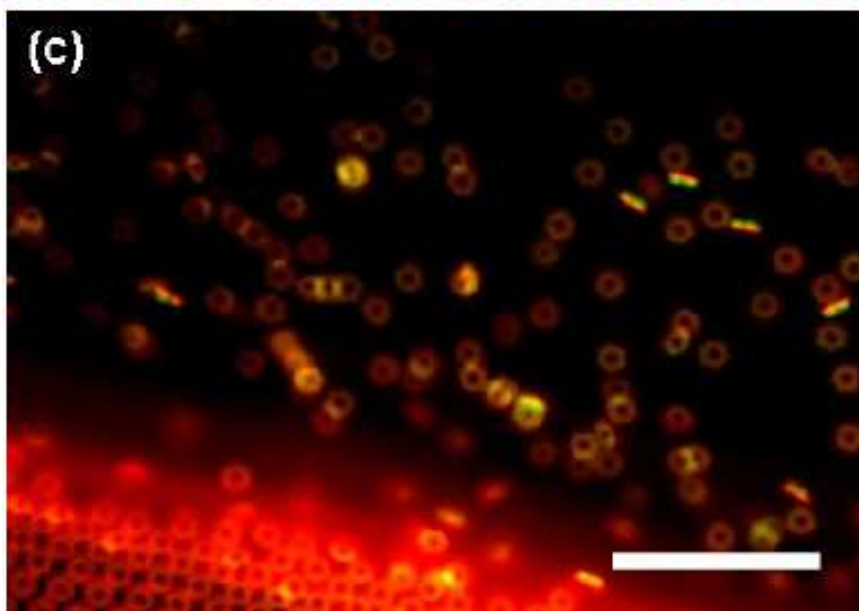
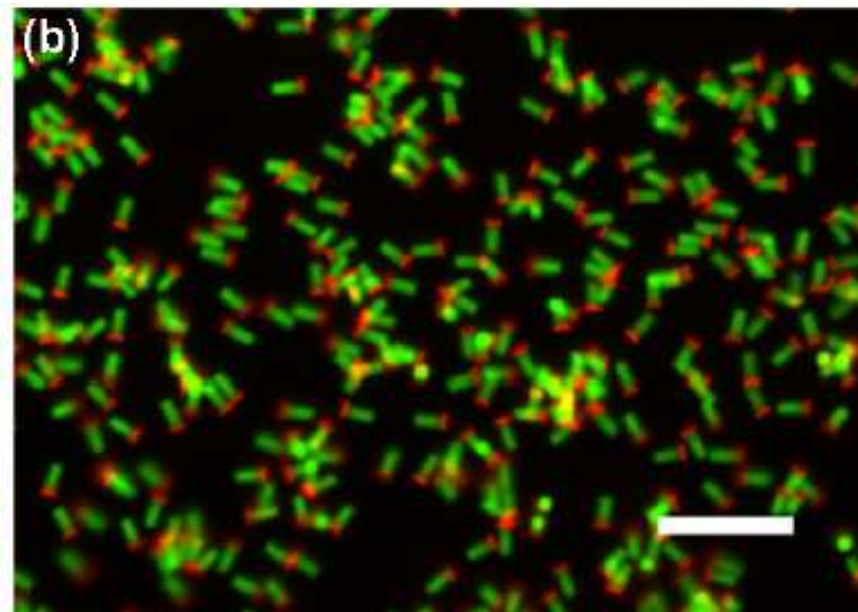
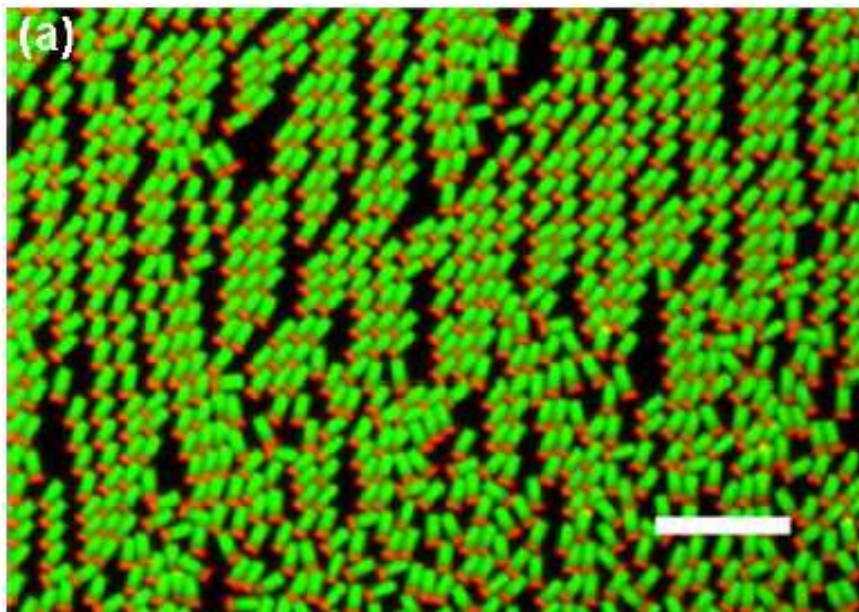
MicroElectroMechanicSystems



<http://www.mems.sandia.gov>

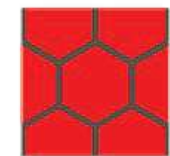


Литография и модифицирование



Кривое зеркало из микрозеркал

- resist
- SiO_2
- Si
- Cr
- Au



(top view)

PR masking



Si etch



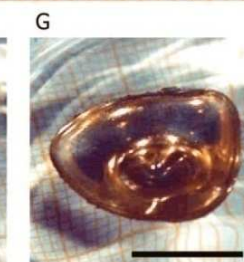
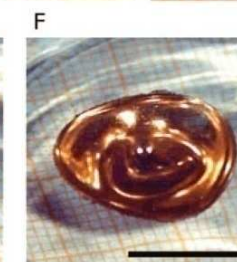
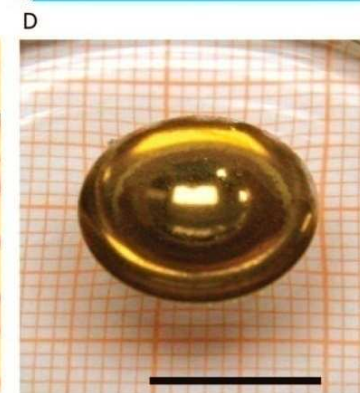
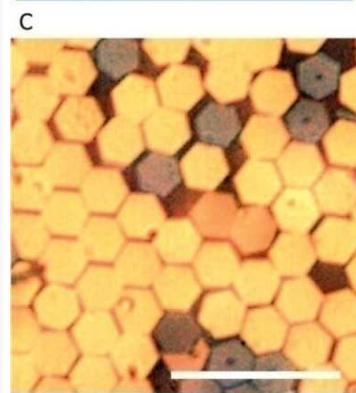
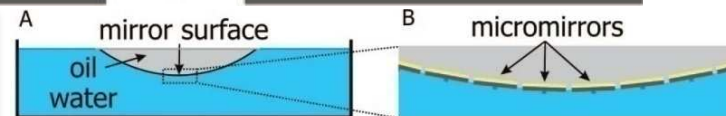
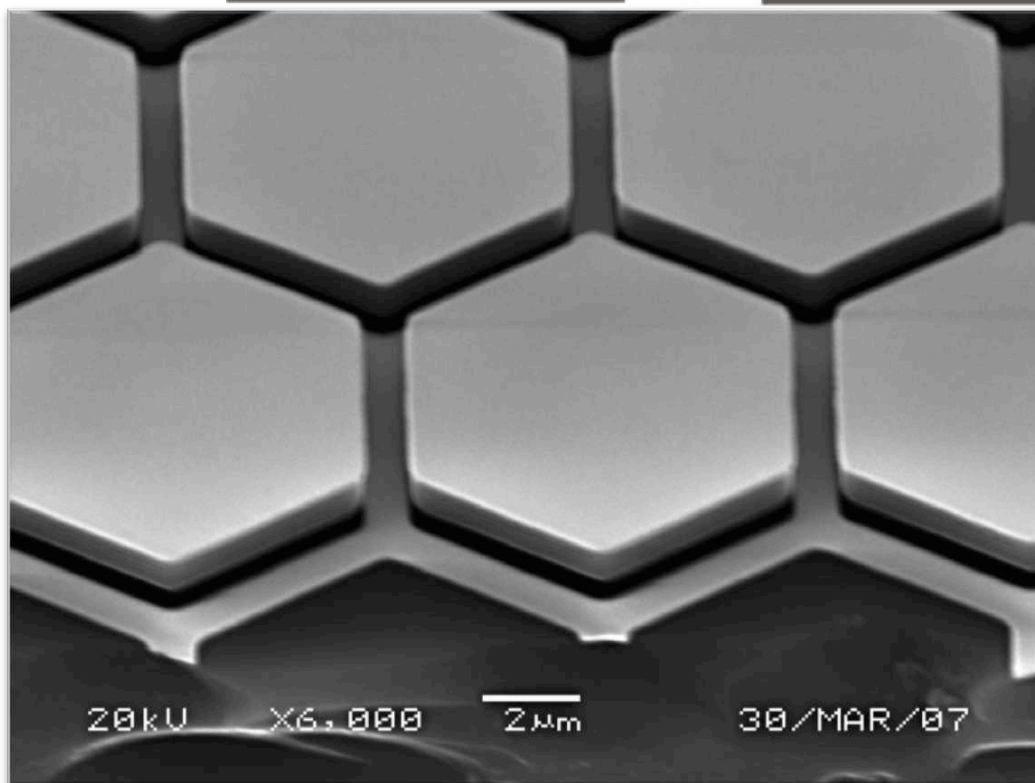
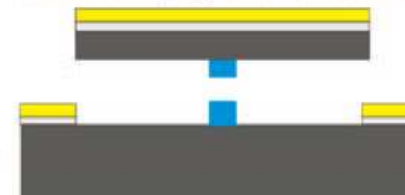
SiO_2 etch



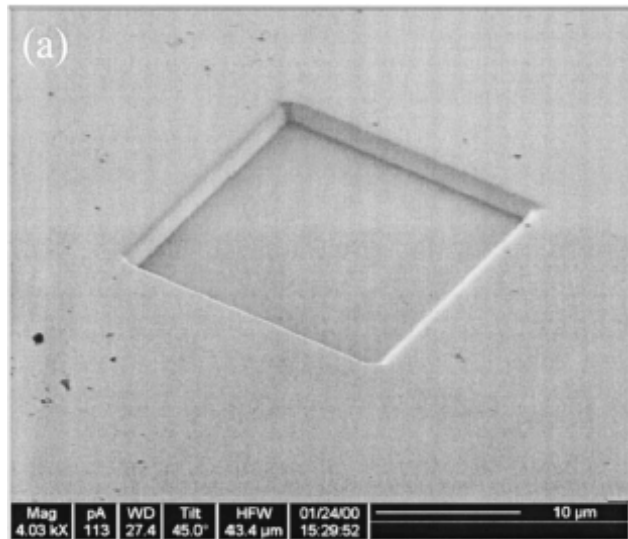
Cr/Au Evaporation



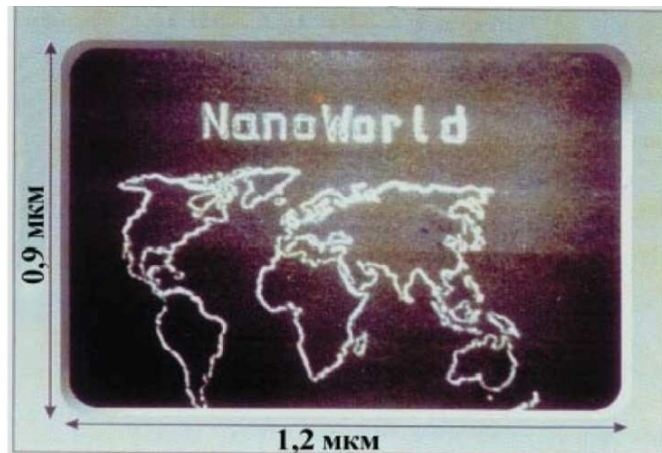
release by sonication



Литография фокусированным пучком заряженных частиц

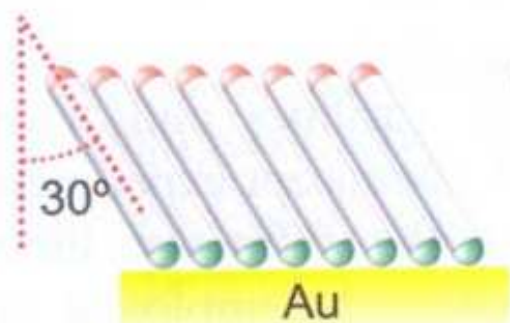


Примеры структур, получаемых с помощью фокусированного ионного (а – вытравливание подложки ионами) и электронного (б - разложение хлорида алюминия) пучка.

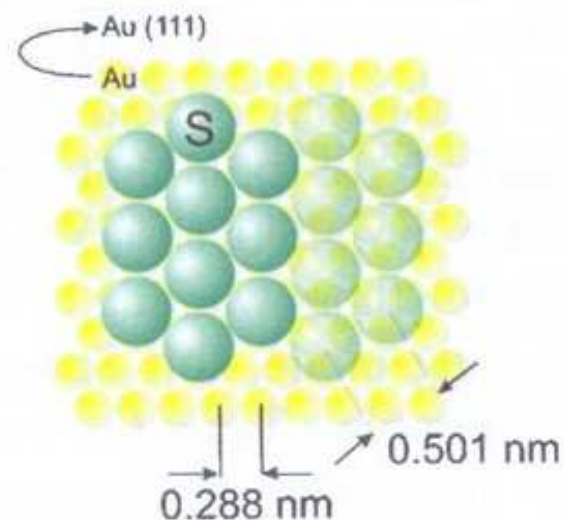
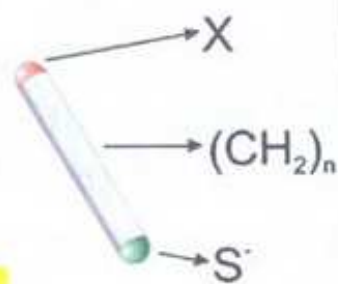


Лучший в России FIB будет доступен в
ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН

SAM

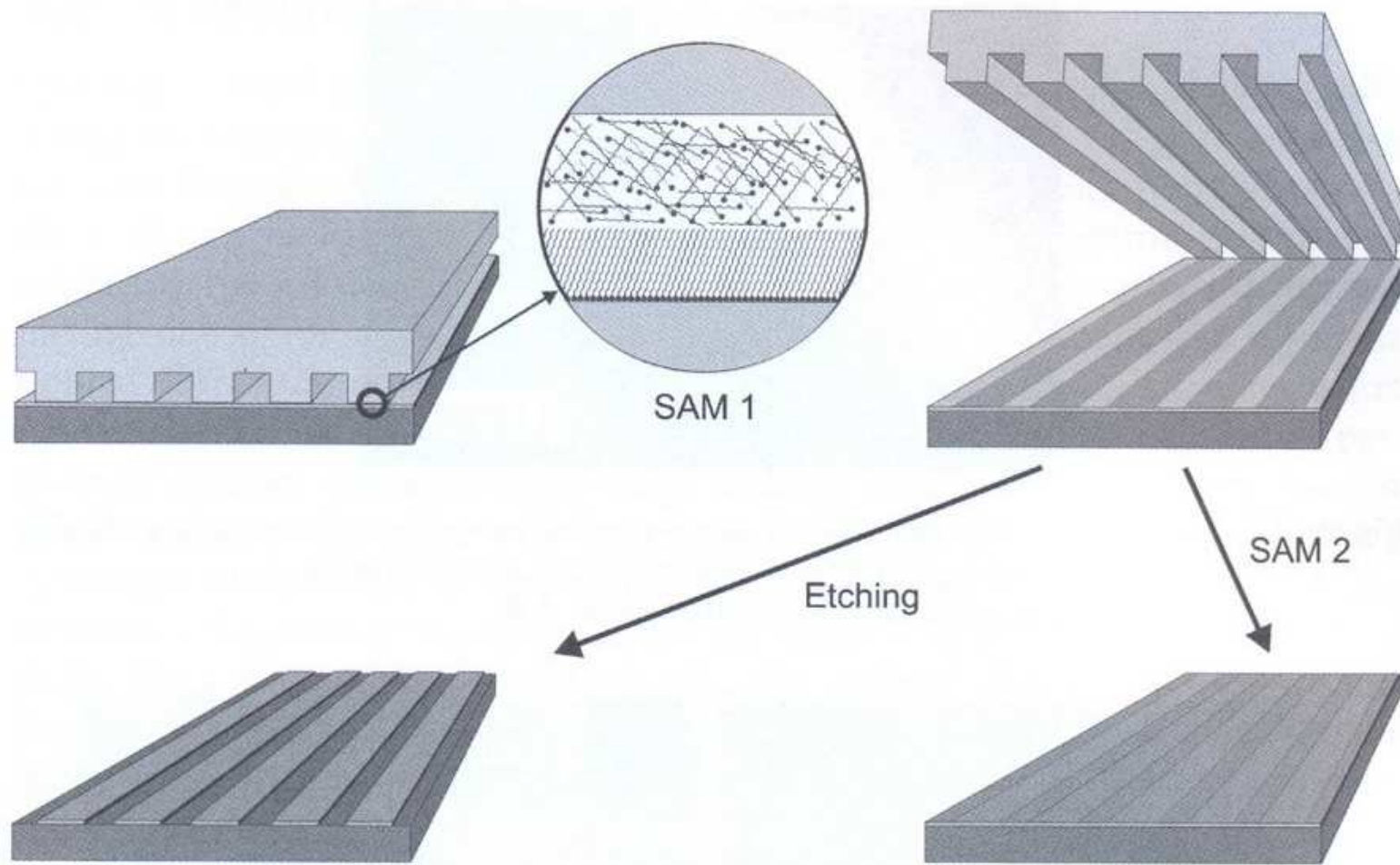


Side View



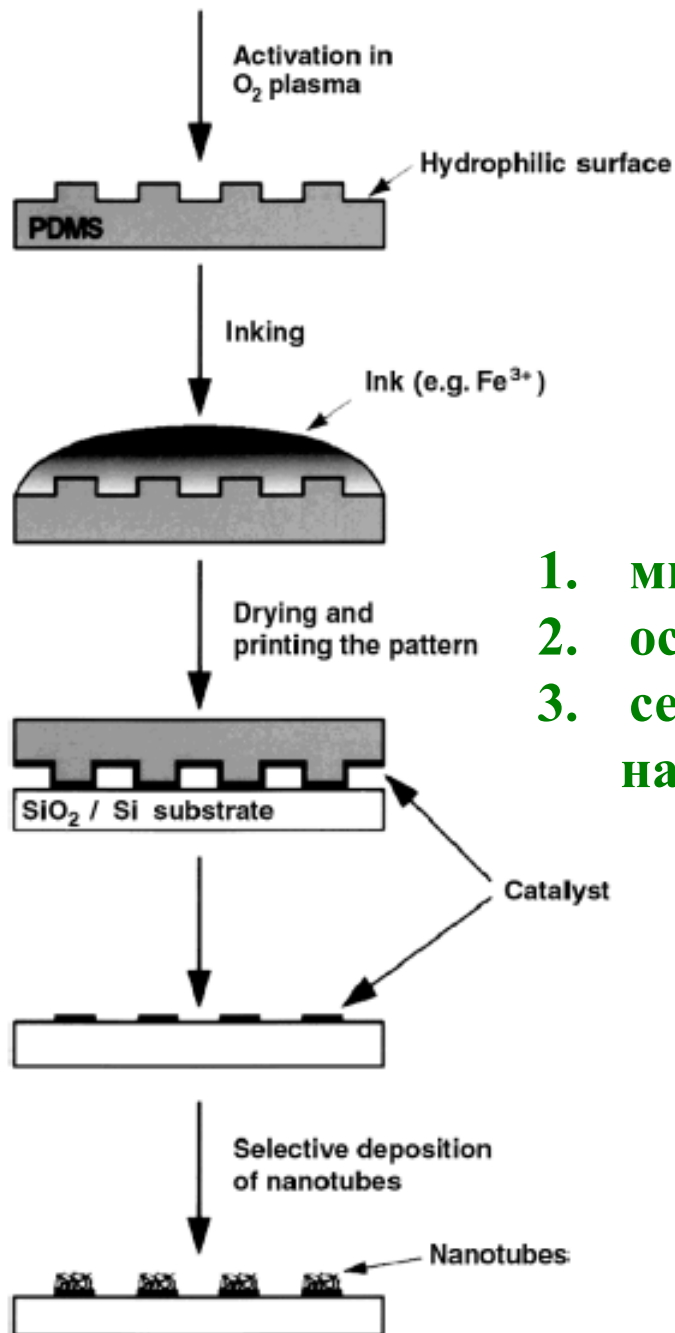
Top View

Chemical reaction occurring during the formation of thiol self-assembled monolayers on gold (top). A side view shows SAM molecules are not standing straight up but are tilted about 30°. Sulfur atoms occupy threefold sites on the Au (111) surface, resulting in a highly ordered close-packed monolayer.



Principles of microcontact printing with alkanethiols. A printed long chain thiol, SAM 1, forms an ordered surface layer; the unmodified regions can be either etched or modified with a different thiol, SAM 2.

«Мягкая» литография



1. микрочасть
2. островки катализатора
3. селективное осаждение нанотрубок

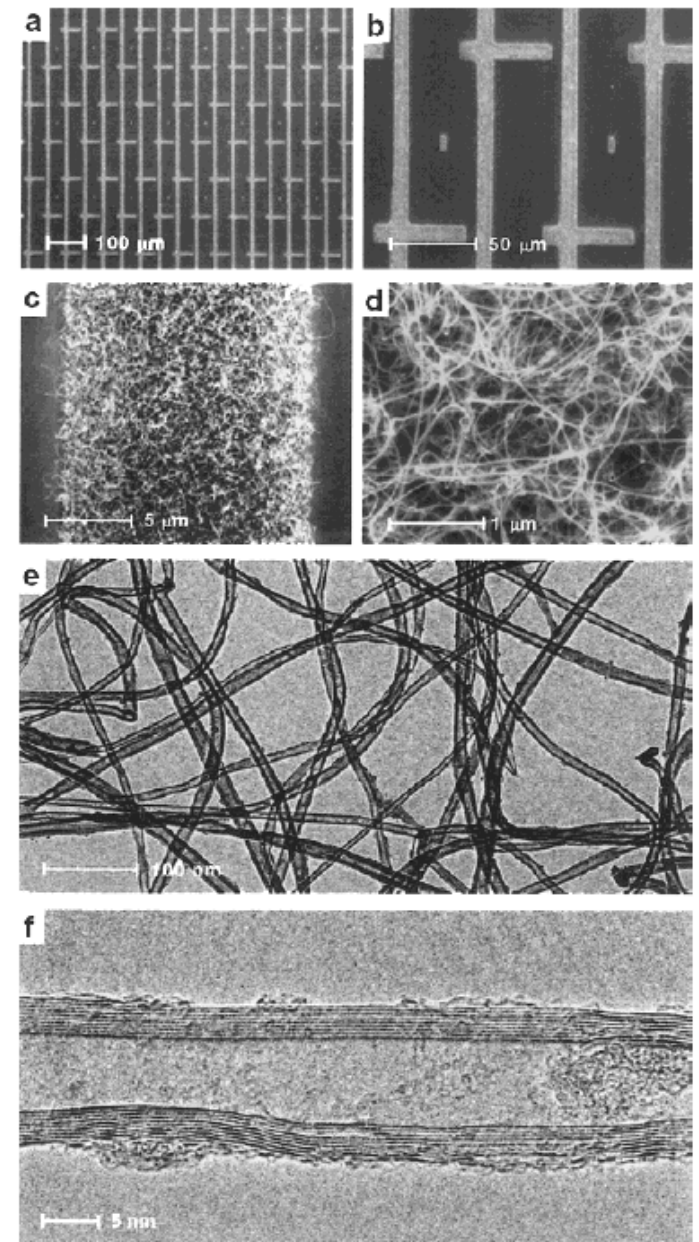
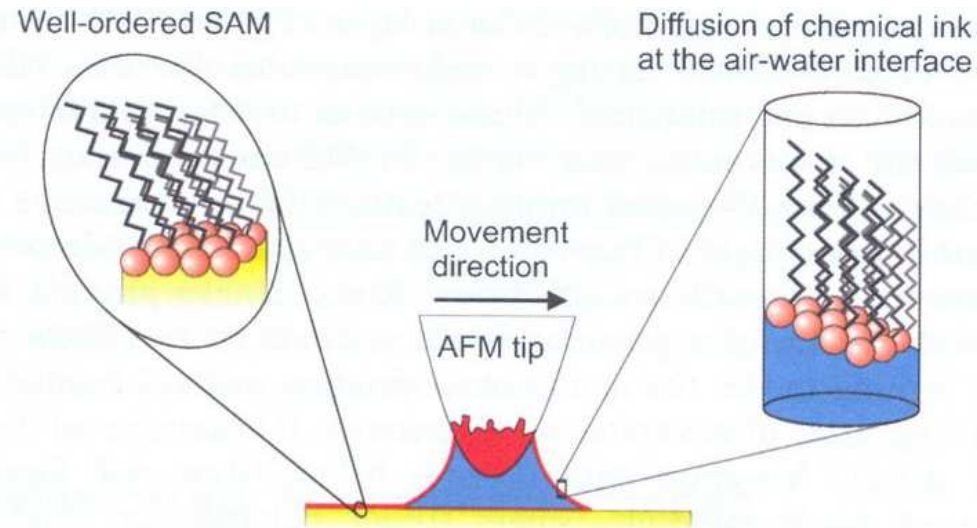


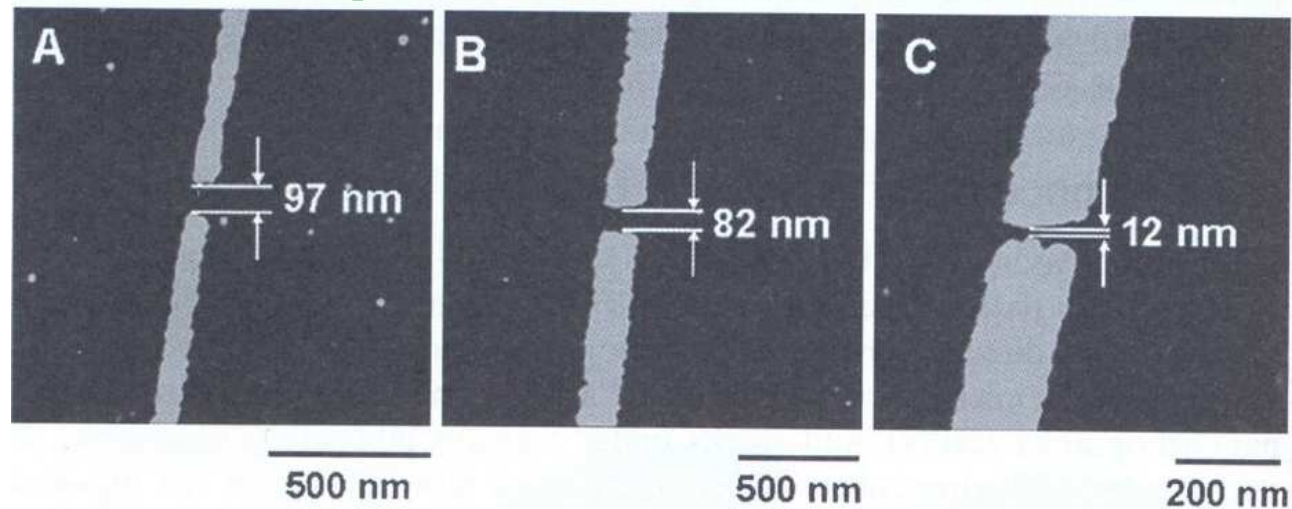
Fig. 2. Scanning electron microscopy images (a-d) of a surface with patterned carbon nanotubes at different scales and high-resolution transmission electron microscopy images (e,f) of the nanotubes. The substrate was prepared according to the procedures described in the experimental section with an ink concentration of 100 mM Fe³⁺.

Принцип Dip-реп-нанолитографии



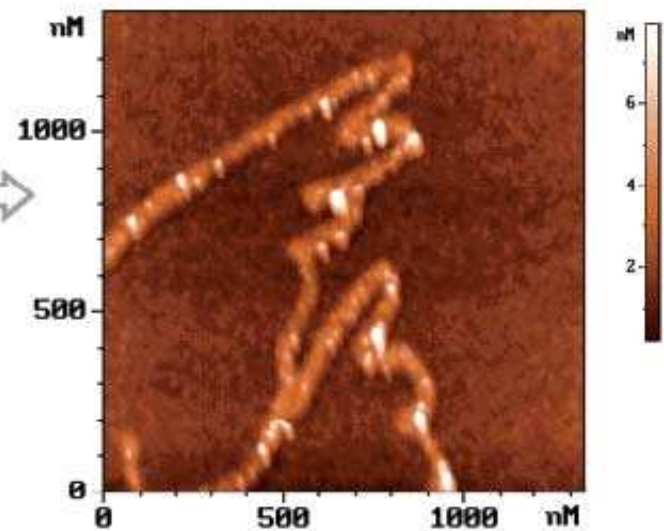
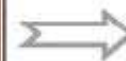
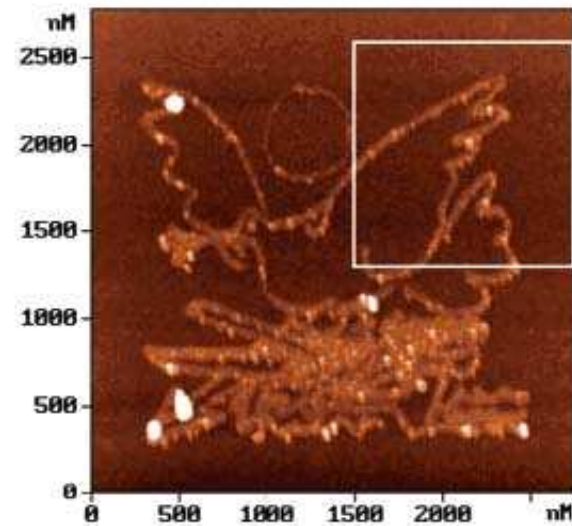
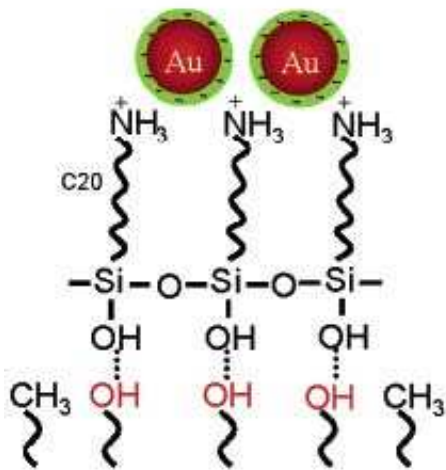
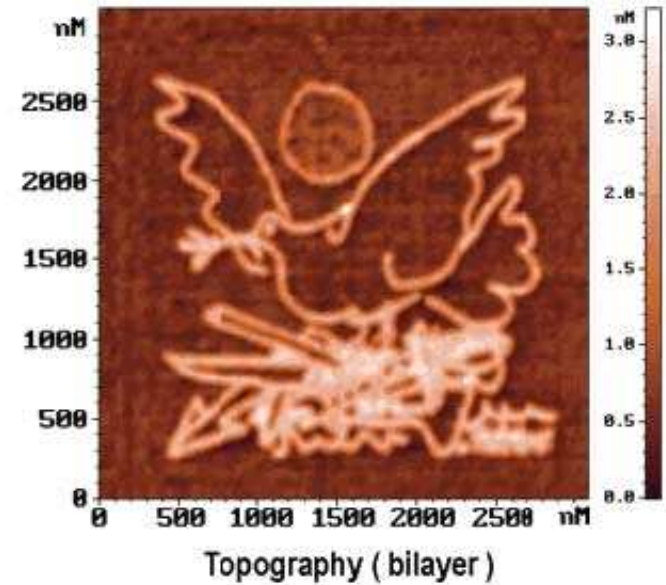
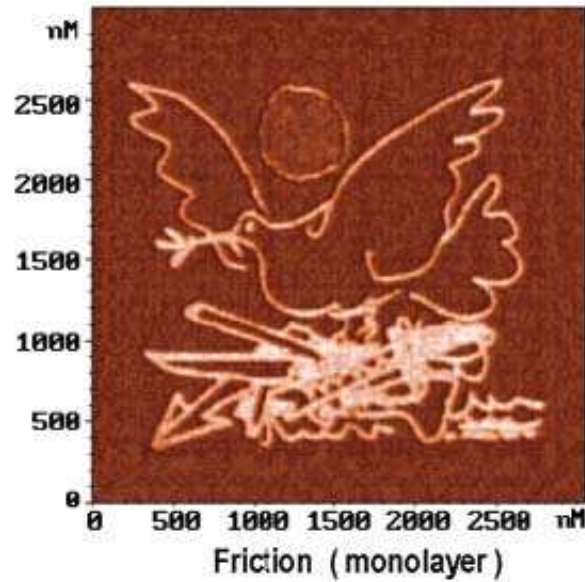
Principle behind DPN.

Перенос монослоя с наноклапел

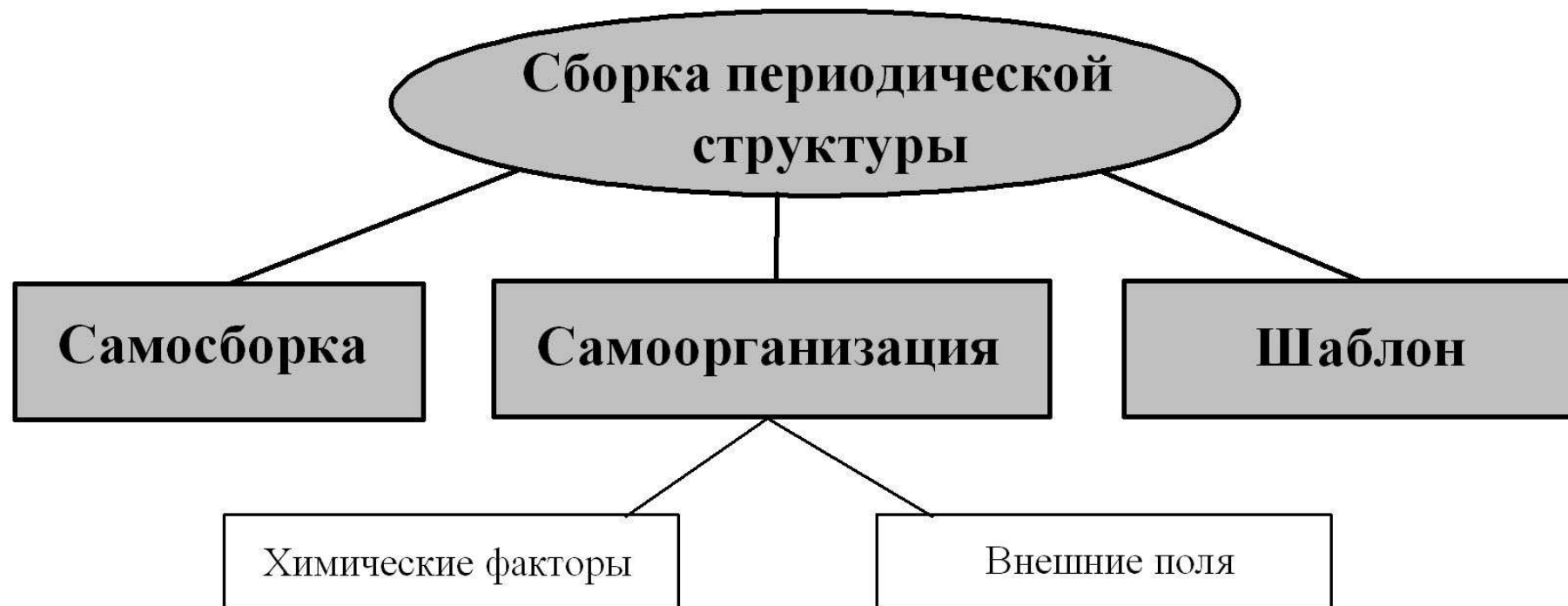


Nanolines with nanogaps made by DPN.

World Without Weapons
P. Picasso, 1962



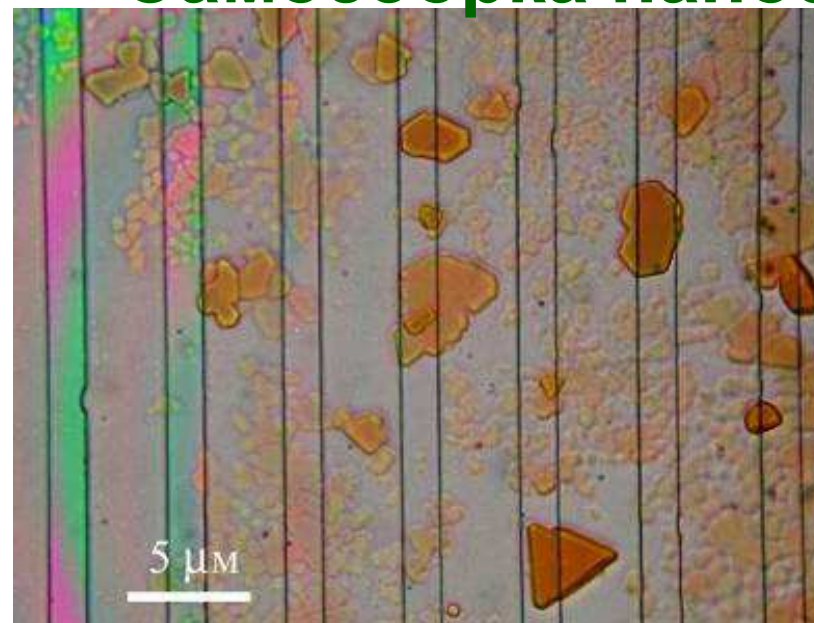
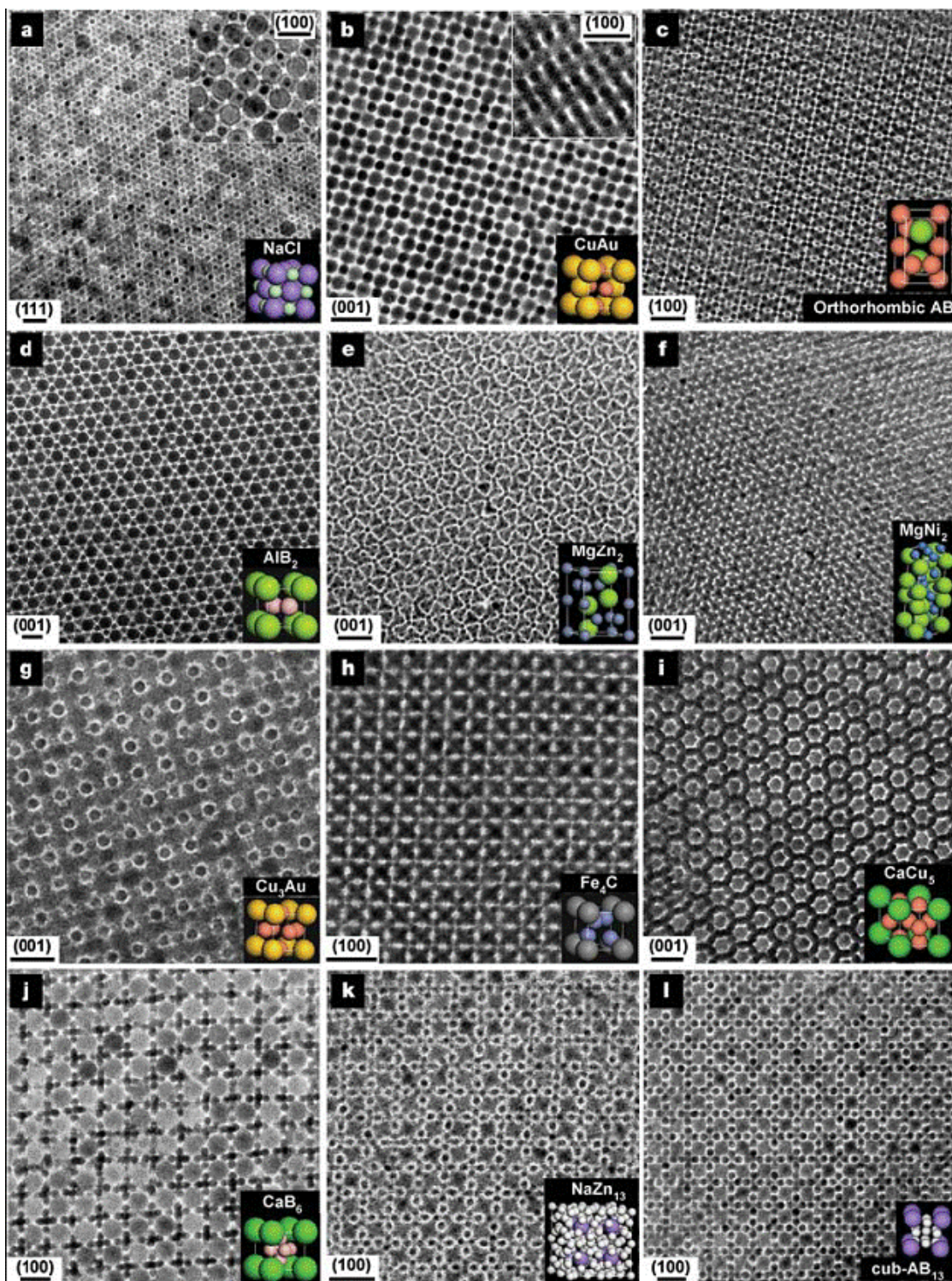
Topography (colloidal gold pattern)



Самосборка – процесс образования упорядоченной надмолекулярной структуры или среды, в котором в практически неизменном виде принимают участие только компоненты (элементы) исходной структуры, аддитивно составляющие или «собирающие», как части целого, результирующую сложную структуру.

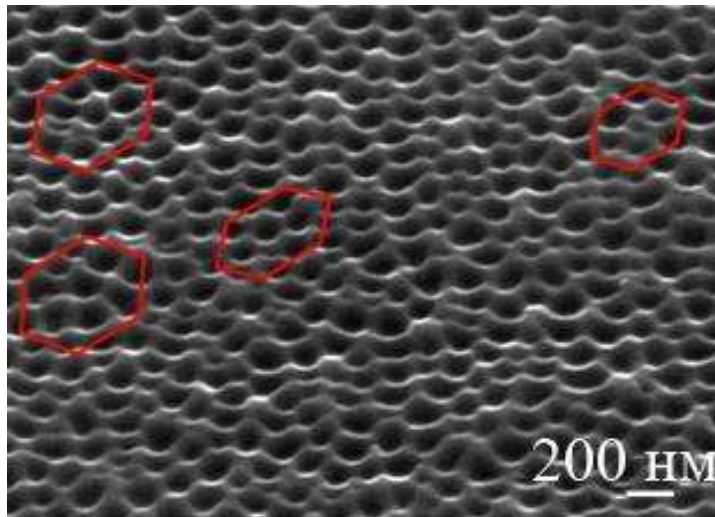
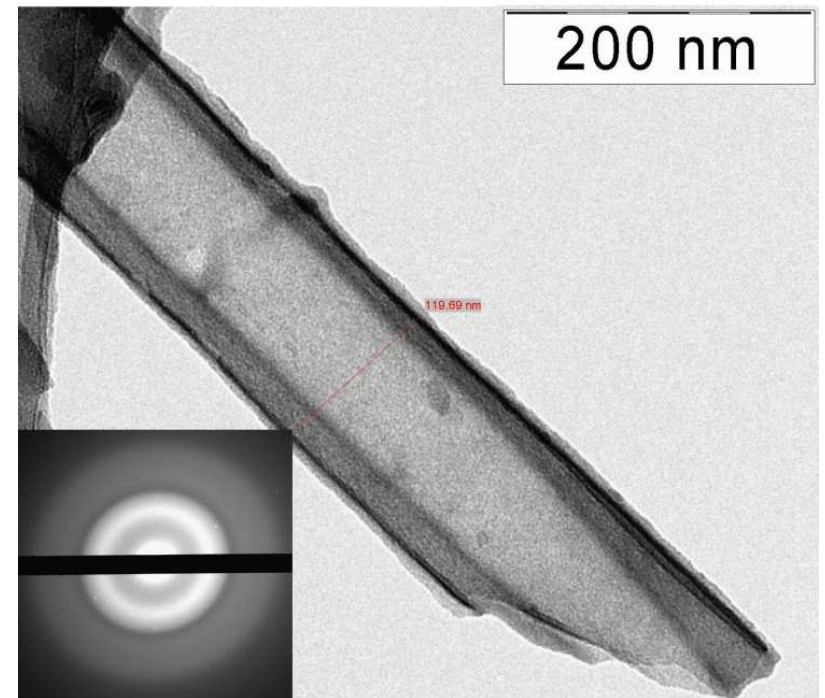
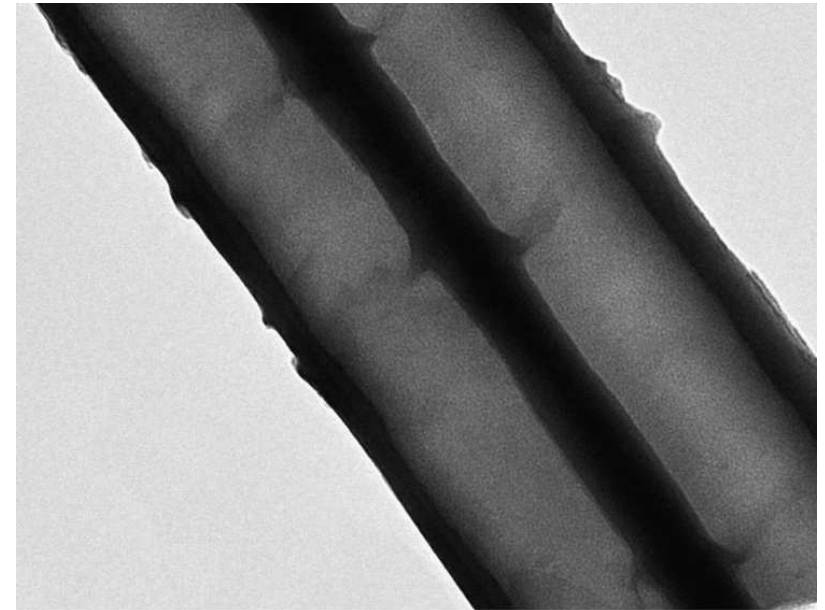
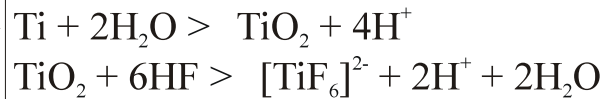
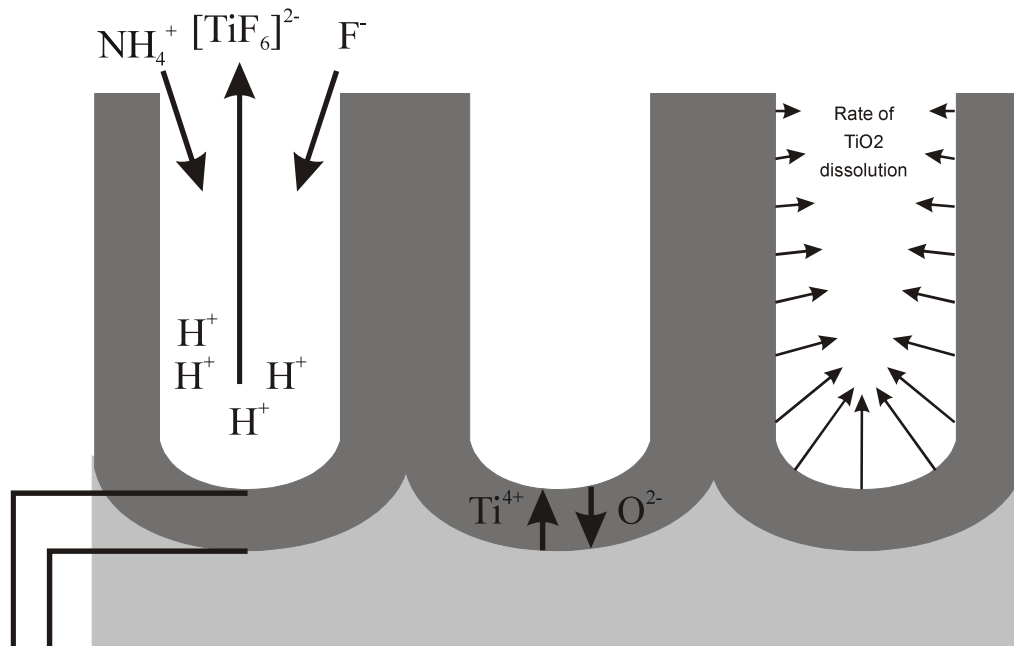
Самоорганизация может быть использована как механизм создания сложных «шаблонов», процессов и структур на более высоком иерархическом уровне организации, чем тот, что наблюдался в исходной системе, за счет многочисленных и многовариантных взаимодействий компонент на низких уровнях, на которых существуют свои, локальные, законы взаимодействия, отличные от коллективных законов поведения самой упорядочивающейся системы. Для процессов самоорганизации характерны различные по масштабу энергий взаимодействия, а также существование ограничений степеней свободы системы на нескольких различных уровнях ее организации.

Самосборка наноструктур



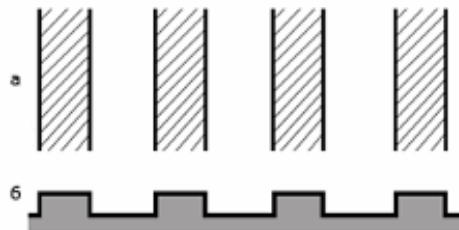
Коллоидный кристалл
квантовых точек (ФНМ)

Пористые пленки диоксида титана



Темплаты

Микро



Геометрический
темплат

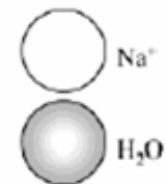
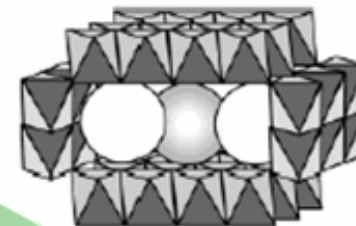
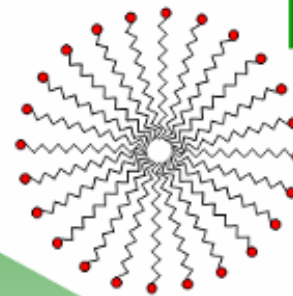
2D и 3D текстуры
0.1-100 мкм

Мицеллярный
темплат

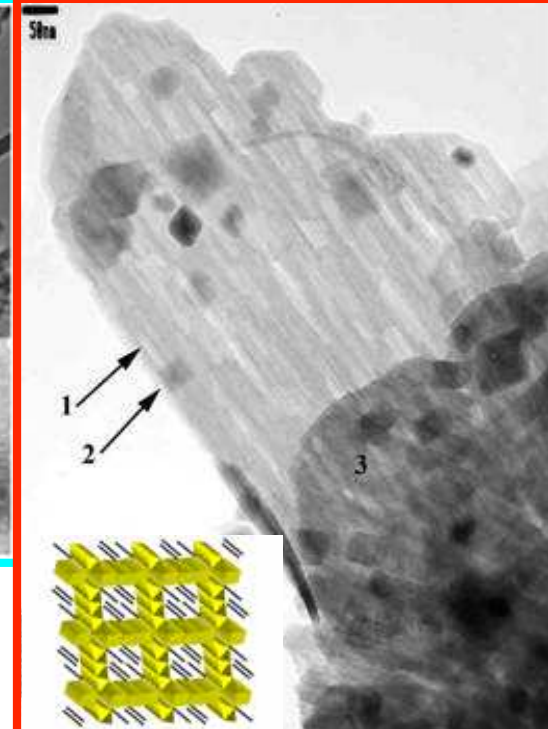
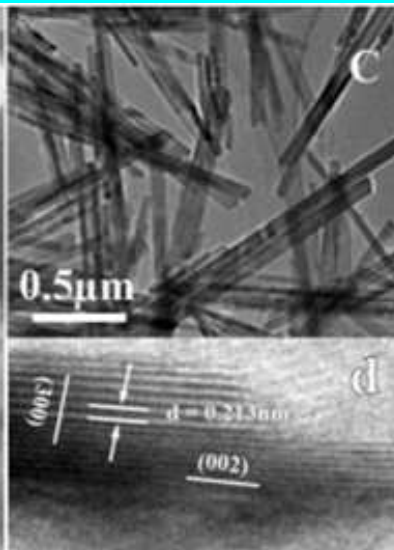
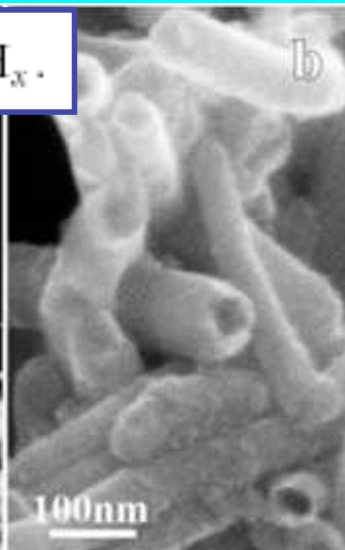
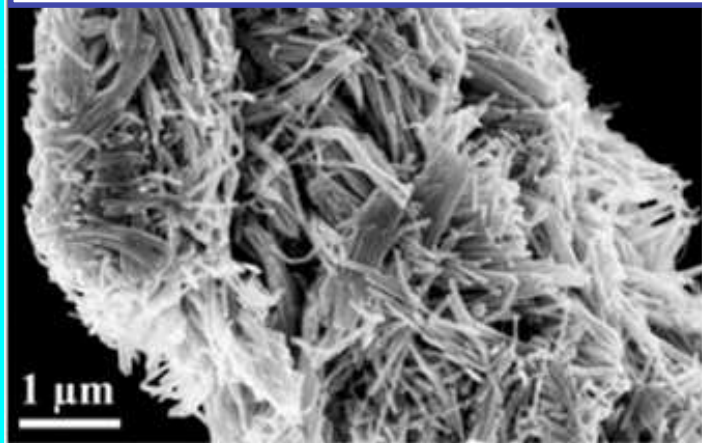
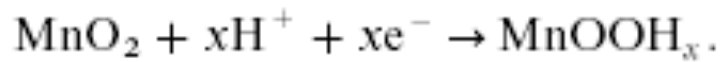
поры 5-30 нм

Молекулярный
темплат

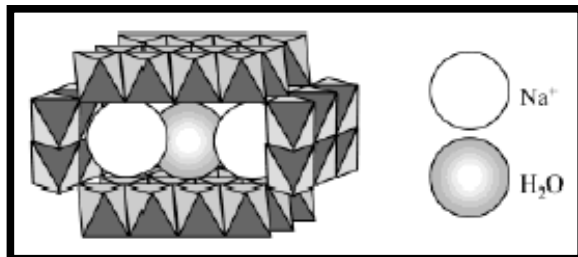
туннели и слои 5-30 А



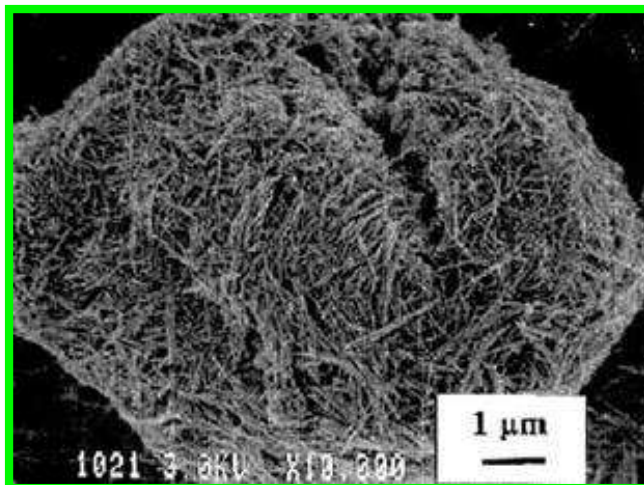
Нано



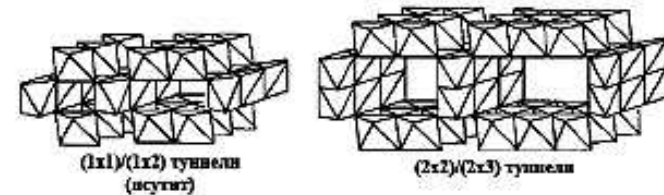
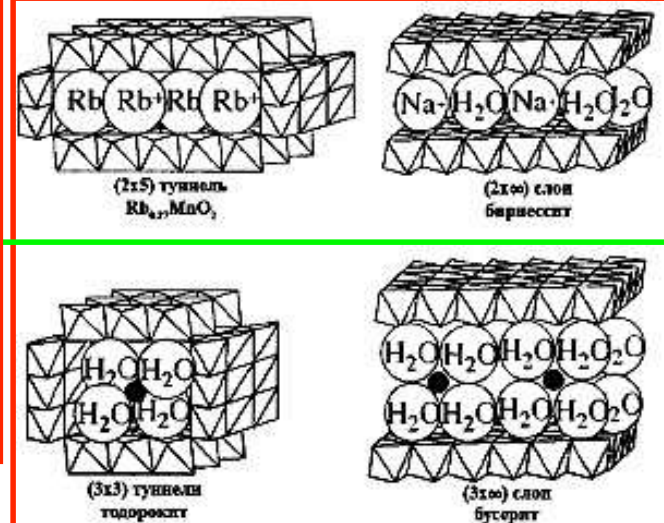
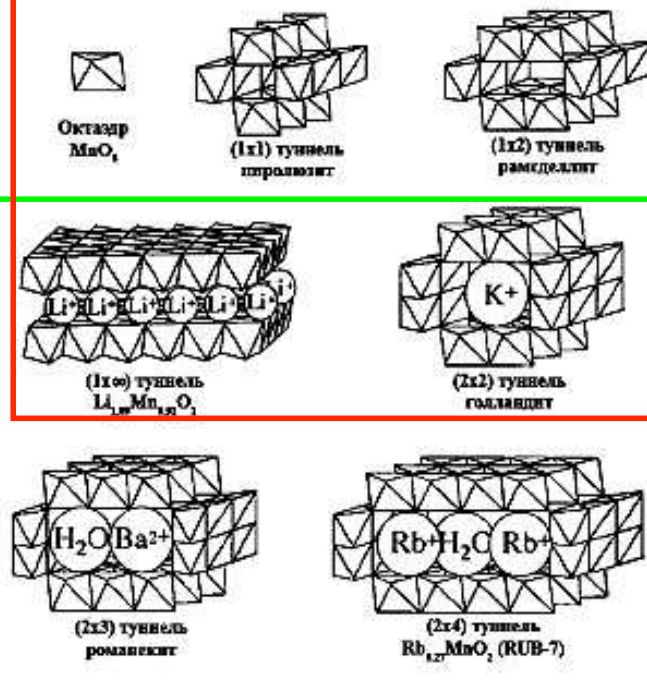
Катодные материалы



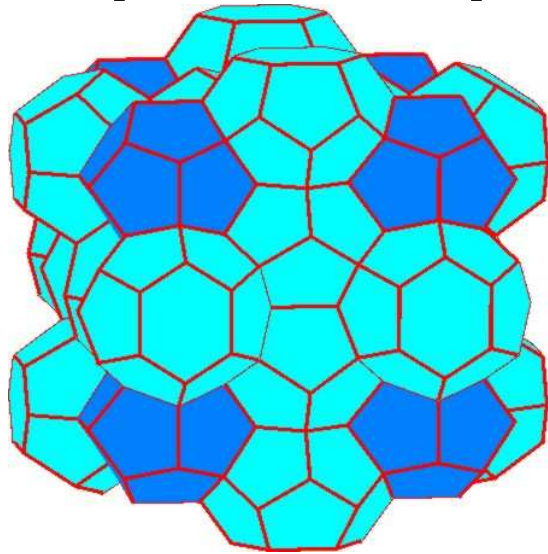
Катализ



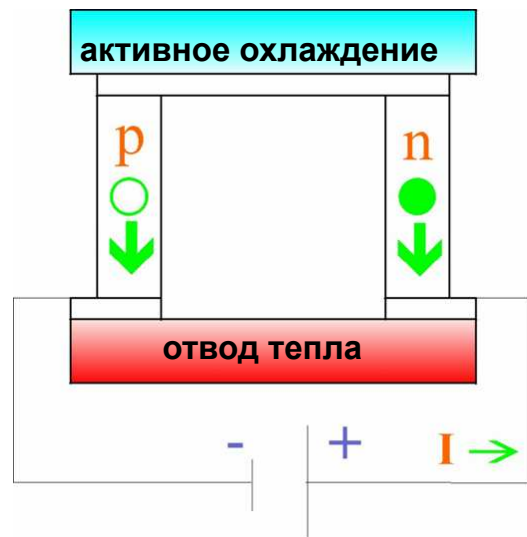
Молекулярные сита, сорбенты



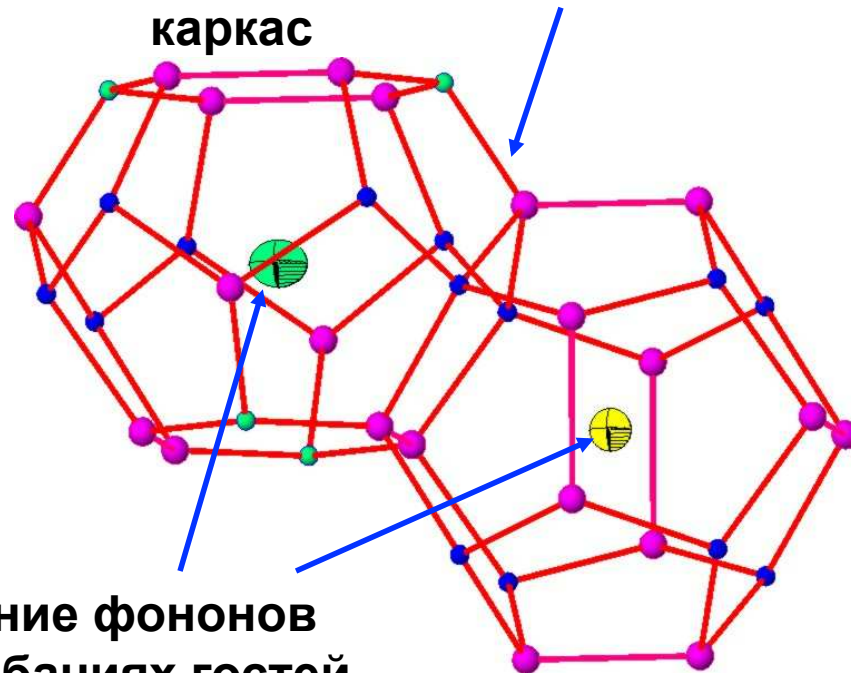
Динамика гостей – термоэлектричество



Клатрат -
1

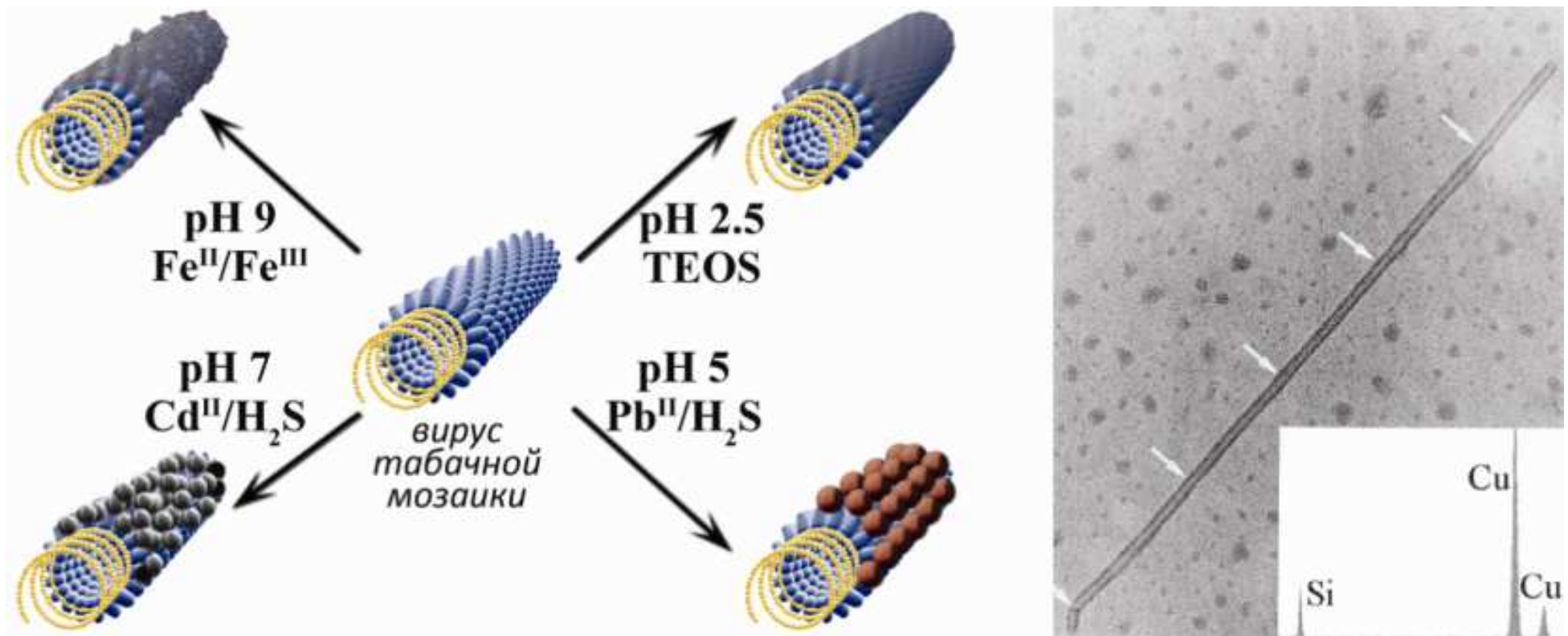


Электропроводящий
каркас



Рассеяние фононов
на колебаниях гостей

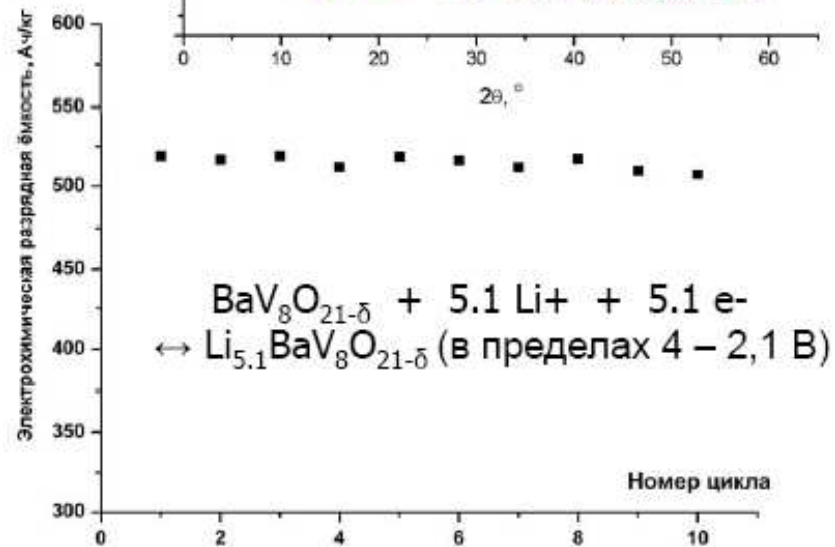
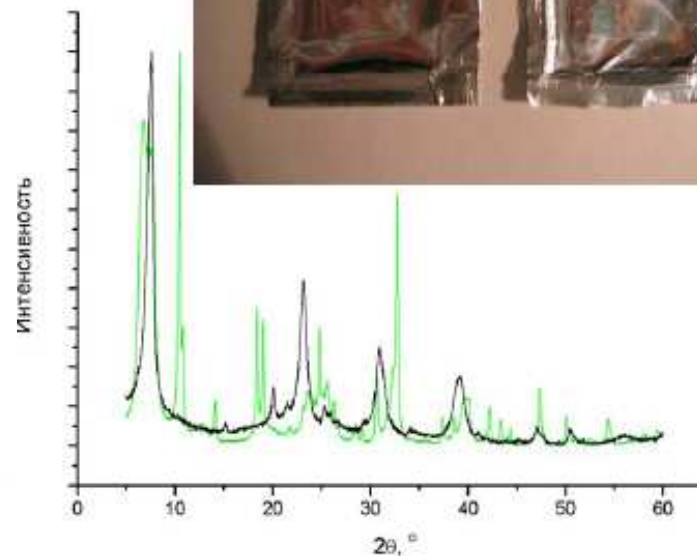
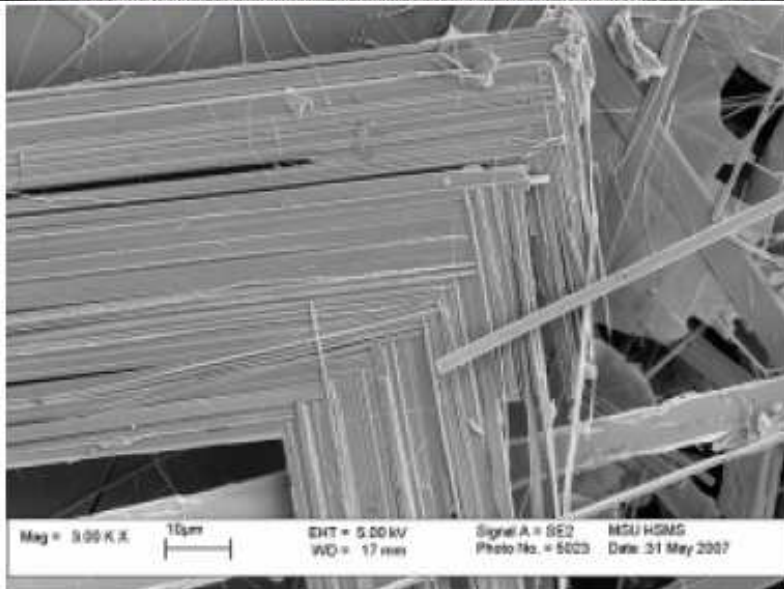
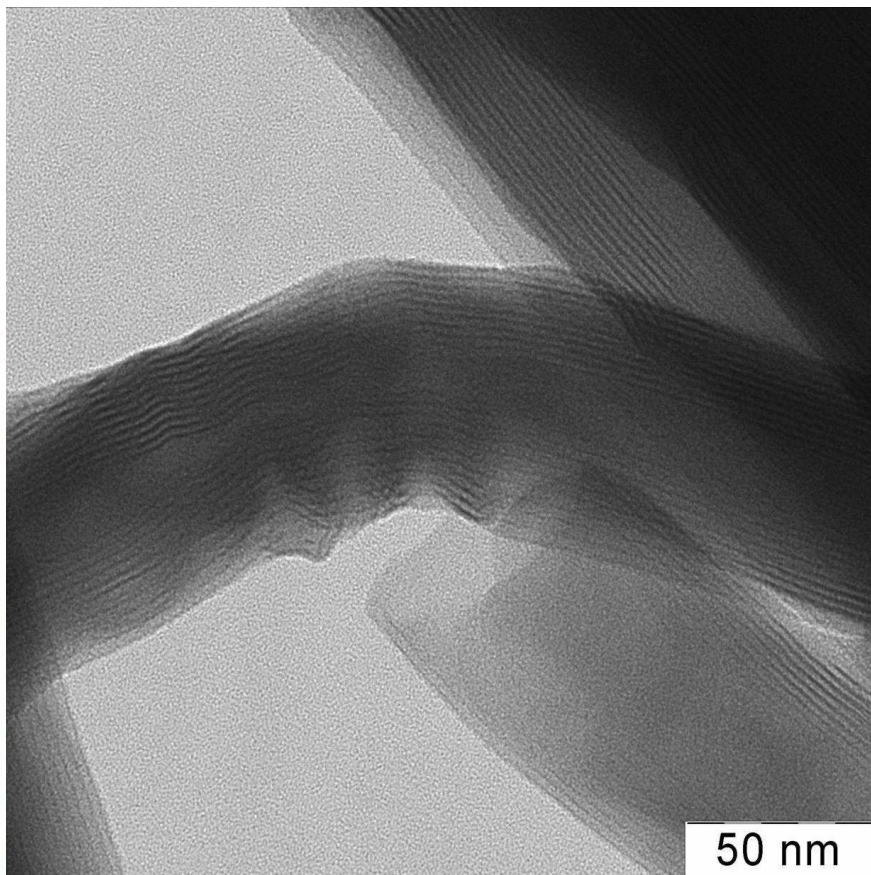
Вирусы



Цепочечные наноструктуры на основе вируса табачной мозаики и микрофотография нанотрубки SiO_2 сформированной вокруг вируса.

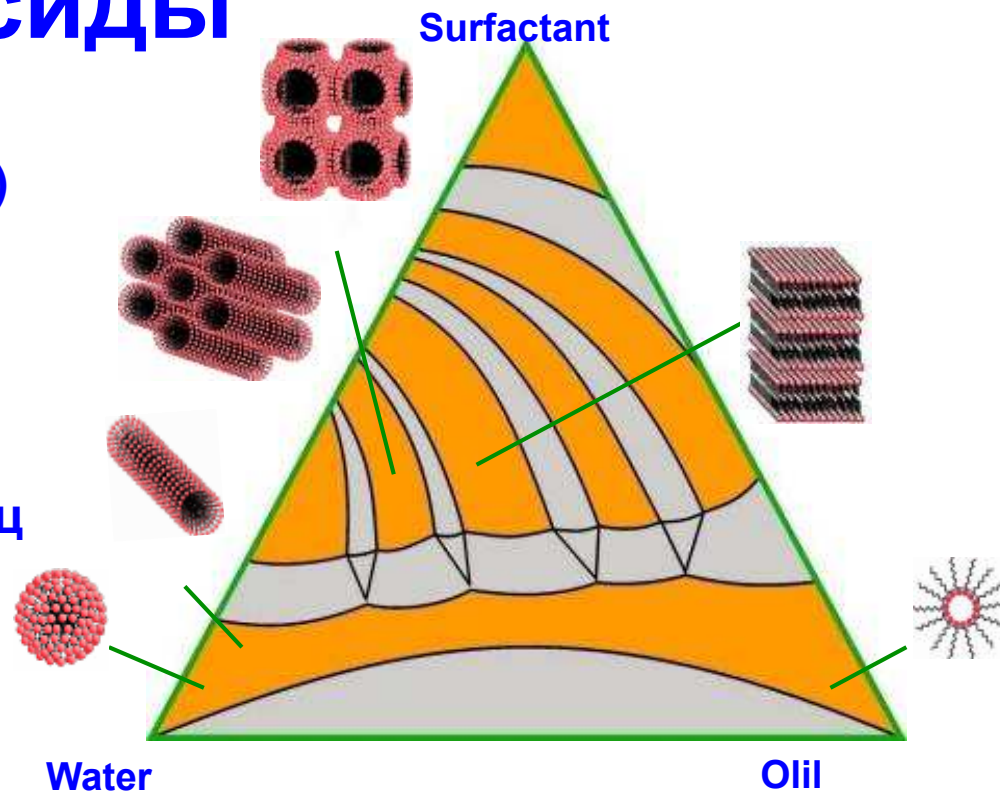
= темплатный синтез

Ванадиевые бронзы

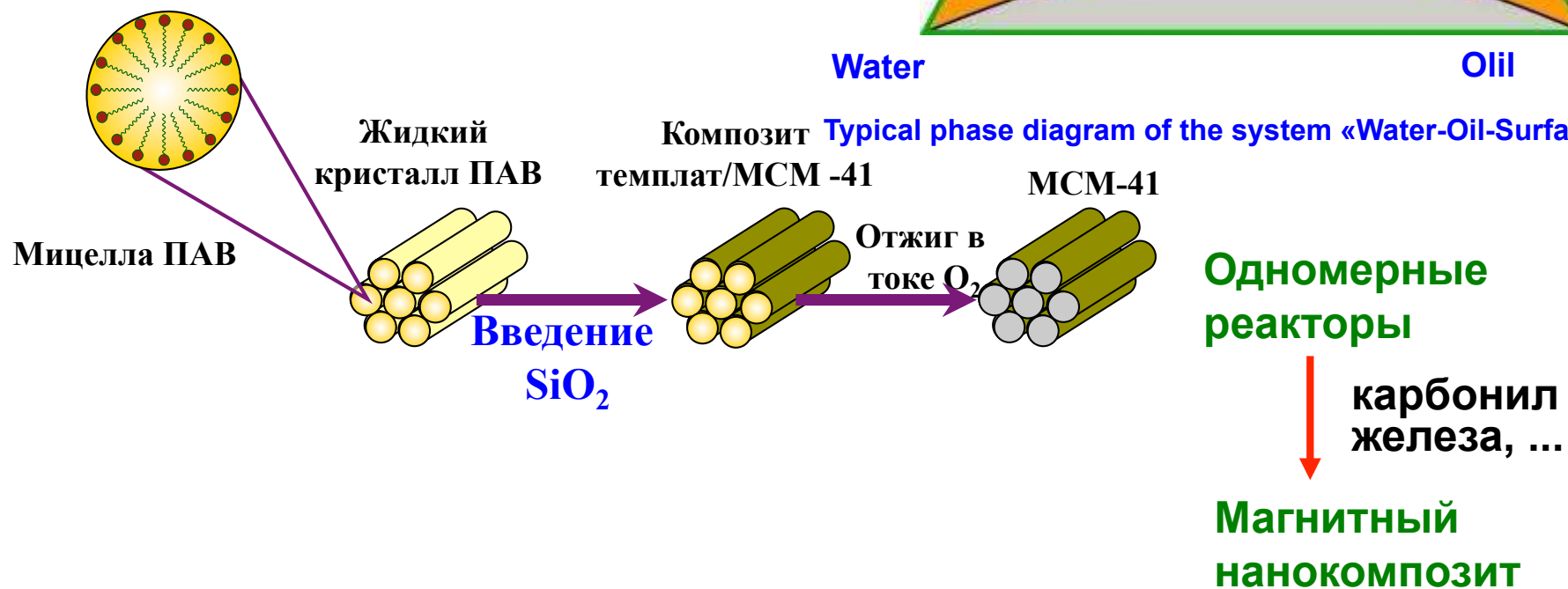


Мезопористые оксиды

- Варьируемый размер пор (1-10 нм)
- Однородность распределения пор по размеру
- Упорядоченность пор
- Создание анизотропных систем
- Изолированность каналов-пор
- Решение проблемы агрегации и химической изоляции наночастиц

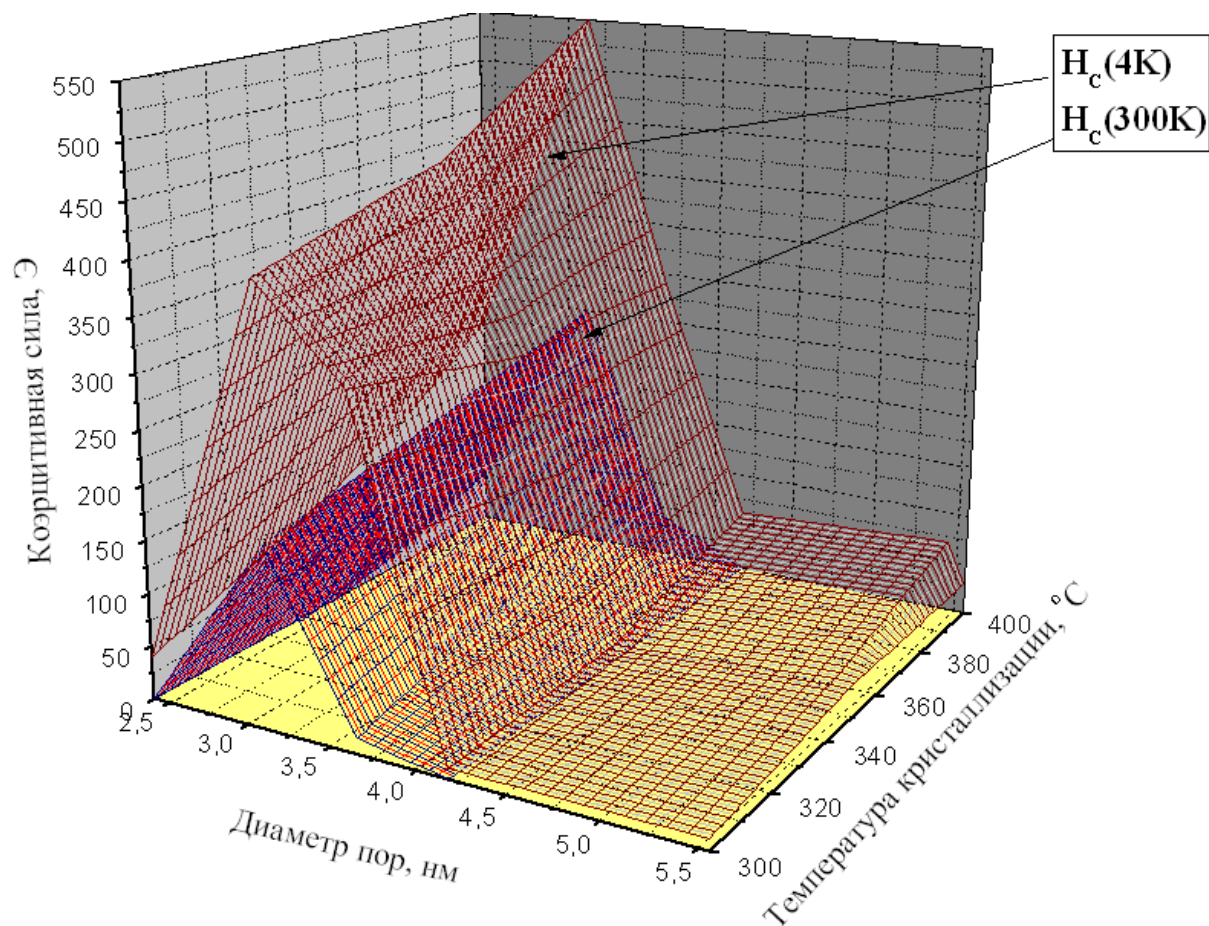
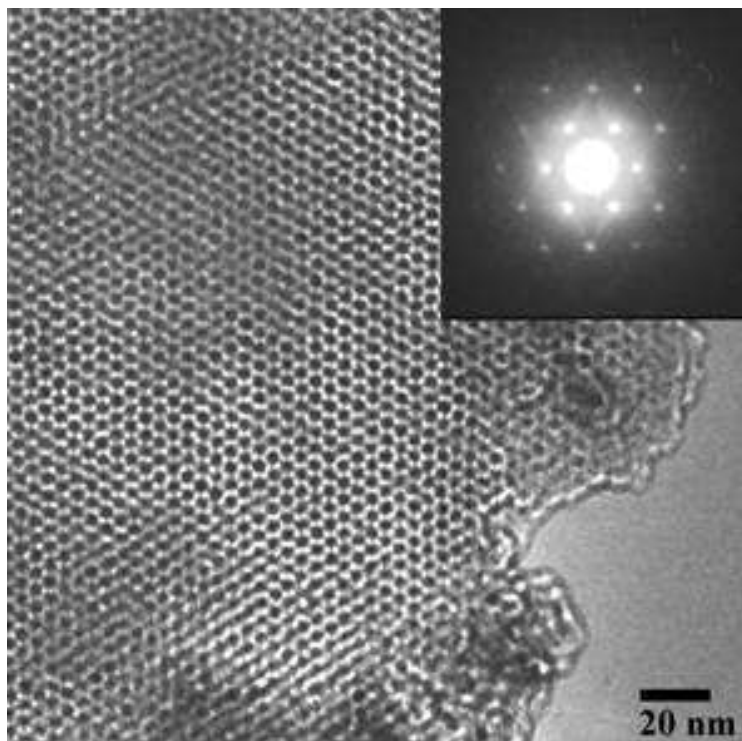


Typical phase diagram of the system «Water-Oil-Surfactant»



Магнитные наноконпозиты SiO₂-Fe

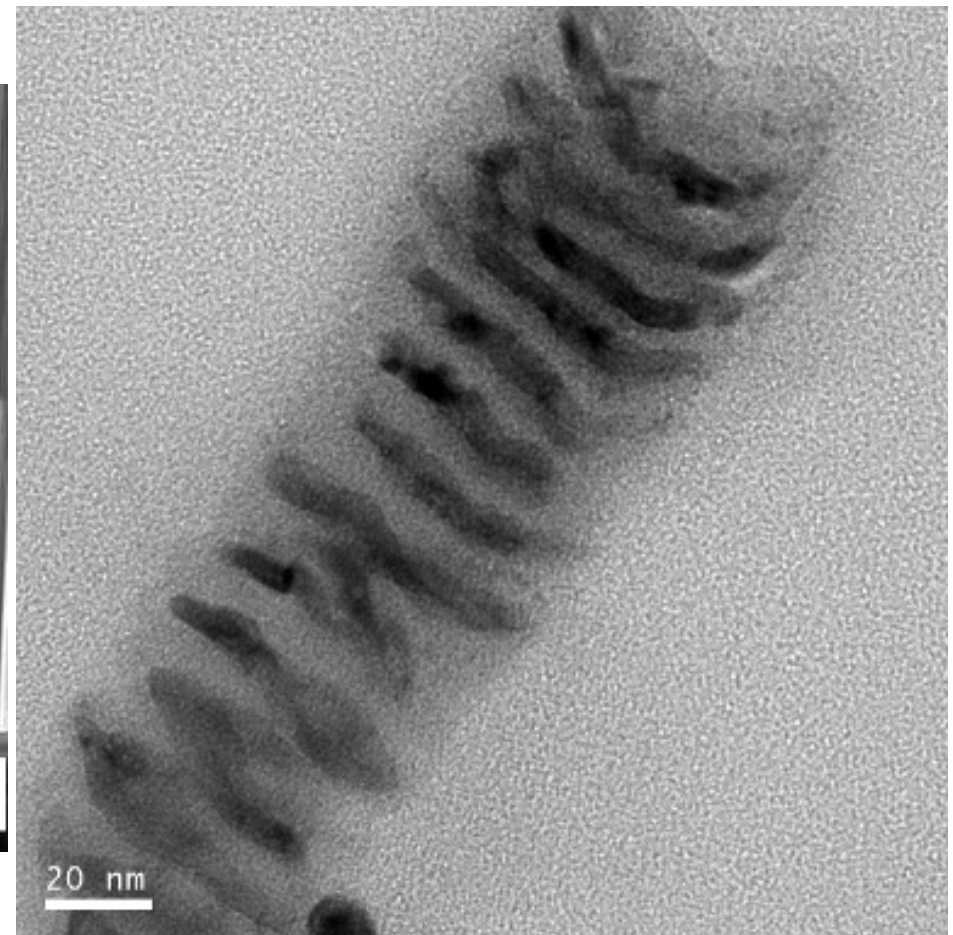
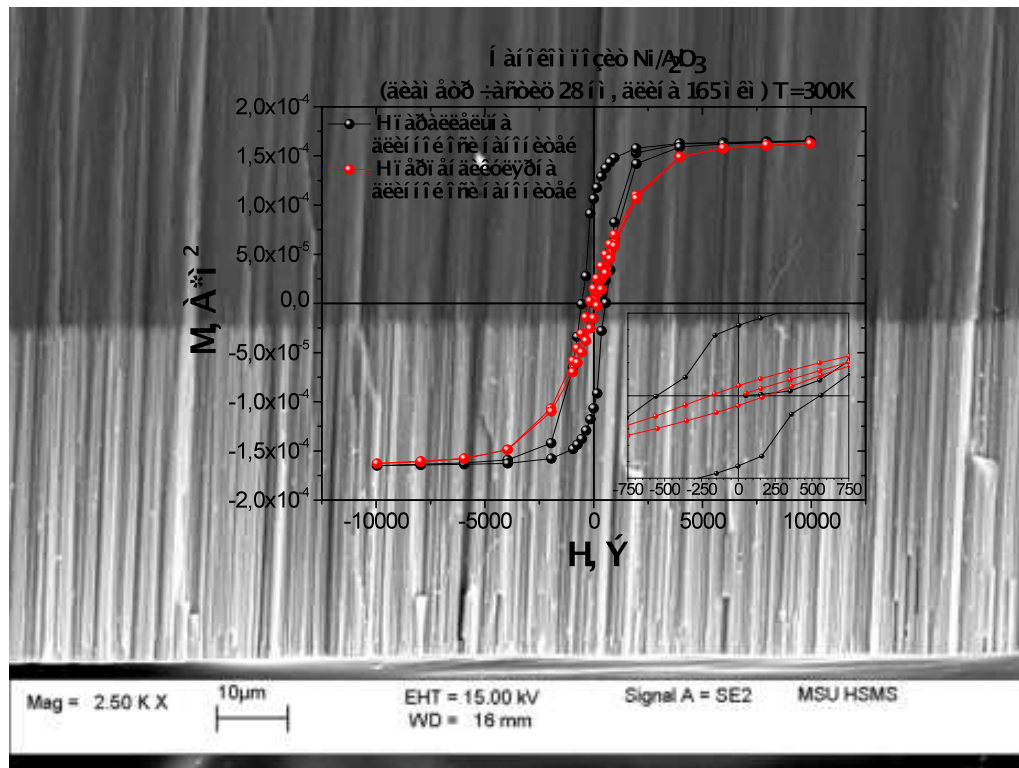
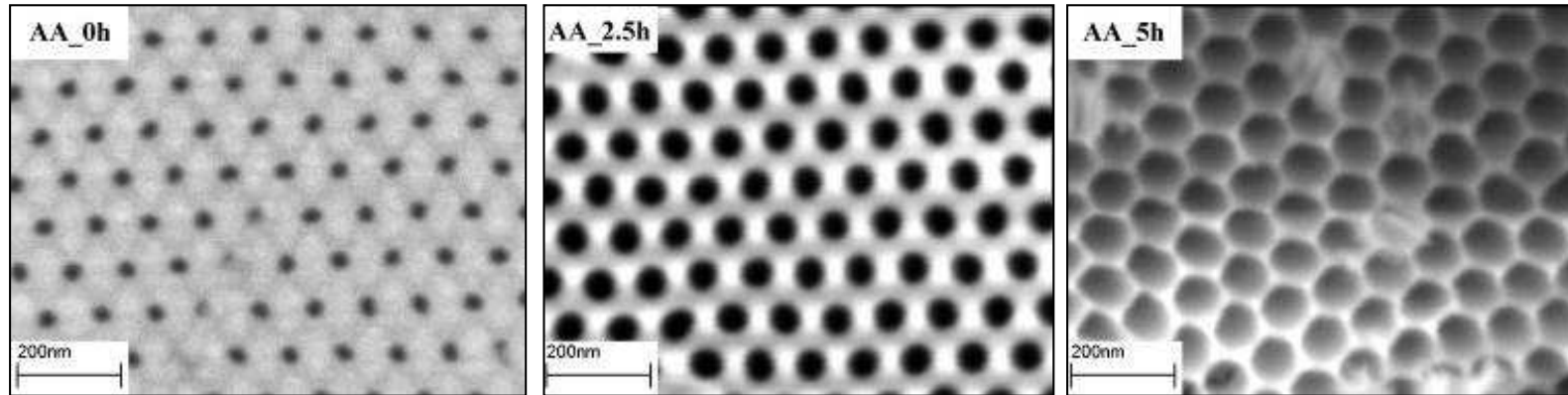
Сверхвысокая плотность
записи информации
(1-10 Тбит/кв.дюйм)



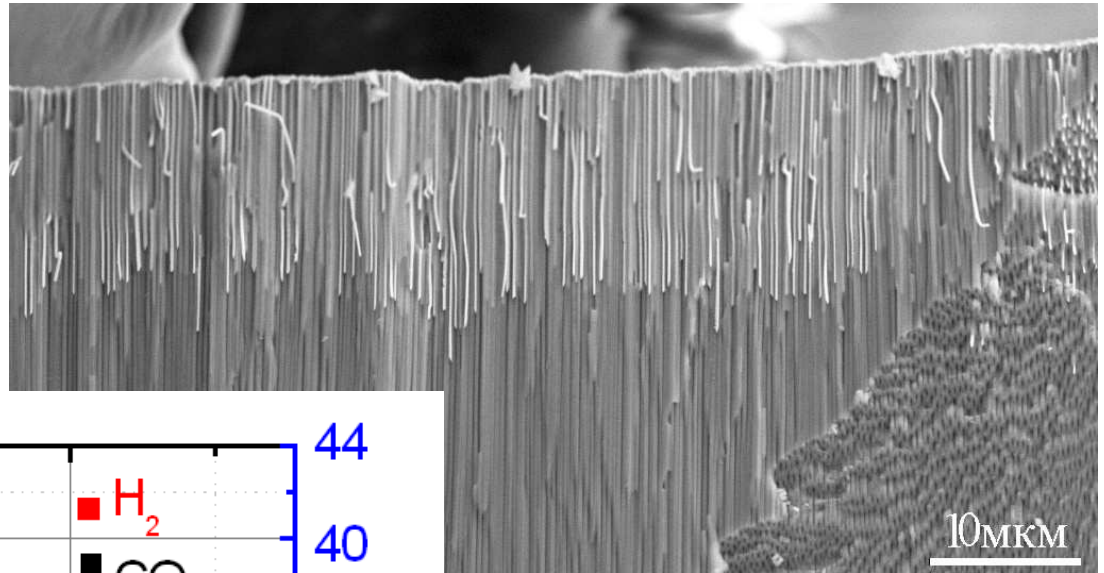
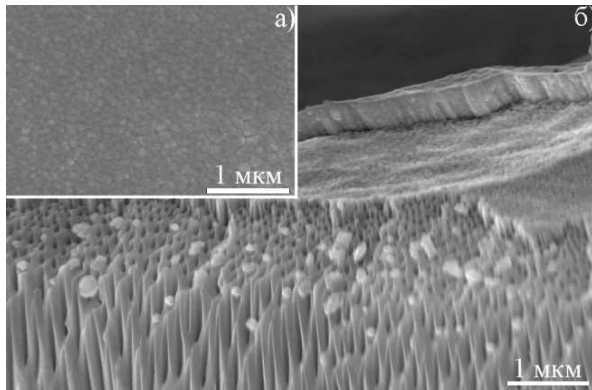
Нано-
провода
Fe в
мезо-
пористом
SiO₂

T _{крист} , °C	T _{блок} , K	Анизотропия	Коэрцитивная сила, Э		Намагн.-насыщ., 300К, э.м.е./г
			4К	300К	
350	260	32	464	201	0,53
375	>300	>40	536	222	0,61
400	280	35	532	185	0,76

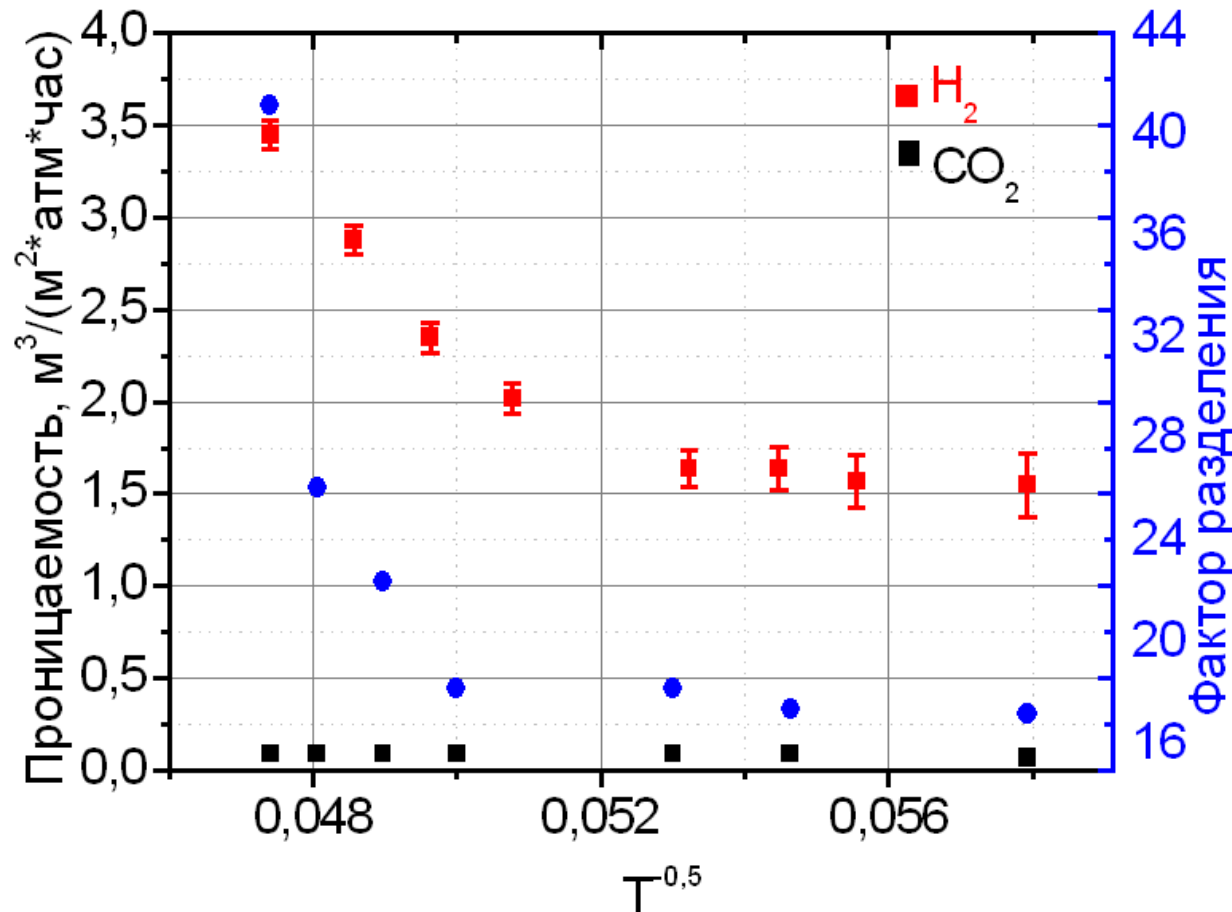
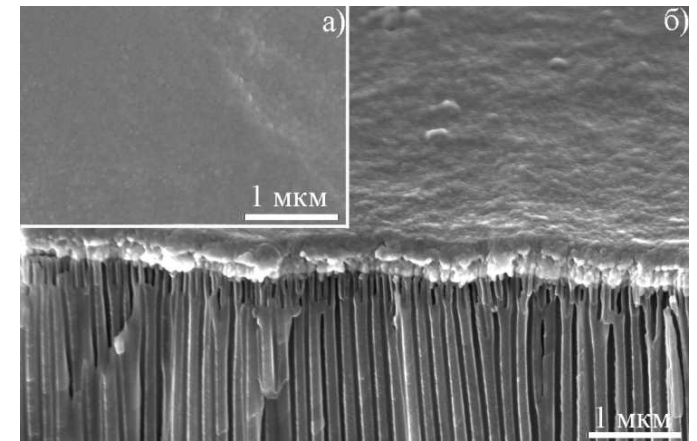
Керамические мембраны и наноконпозиты



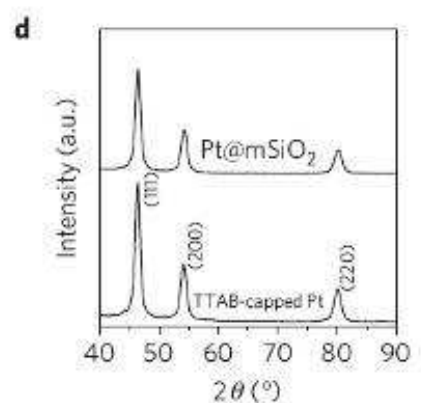
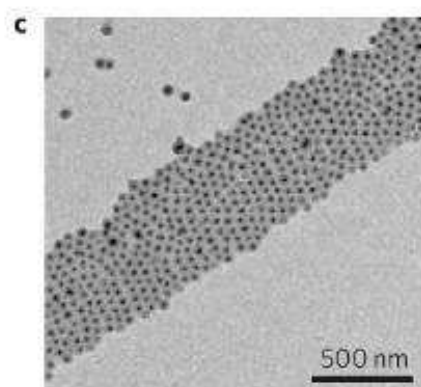
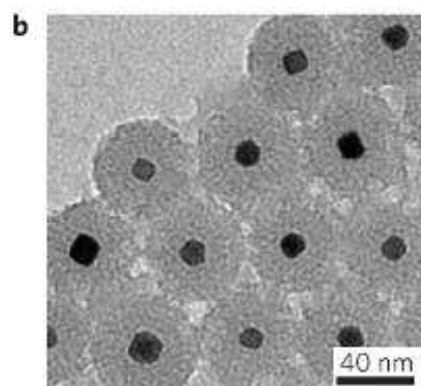
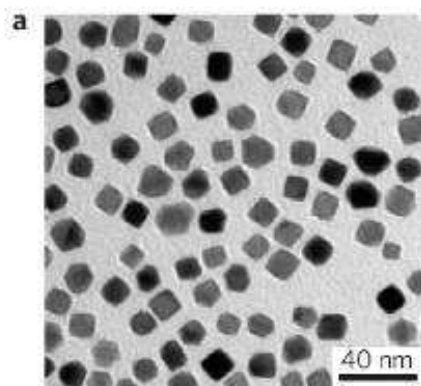
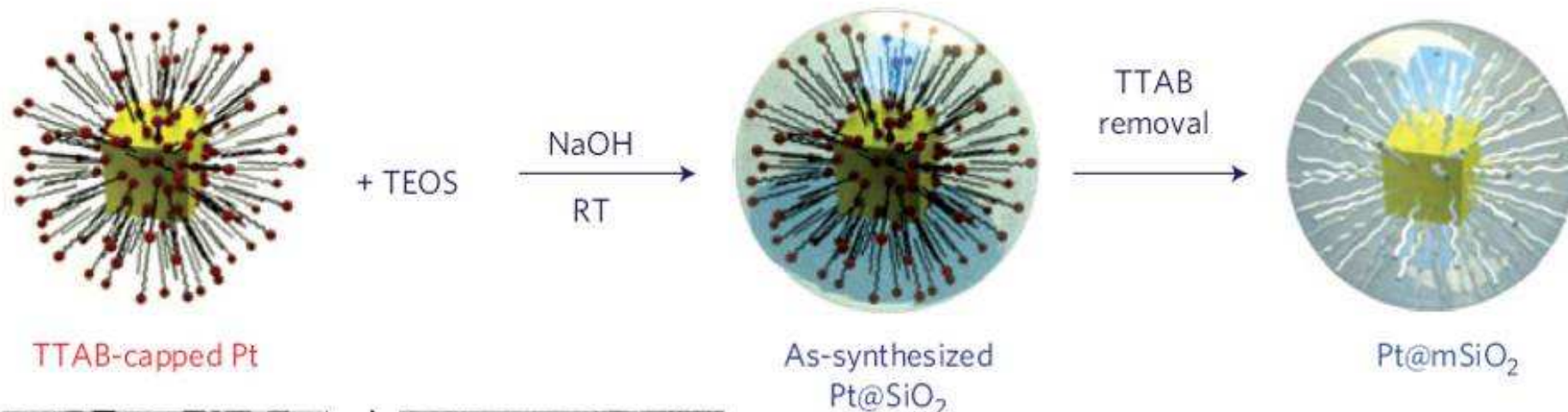
Мембранные технологии



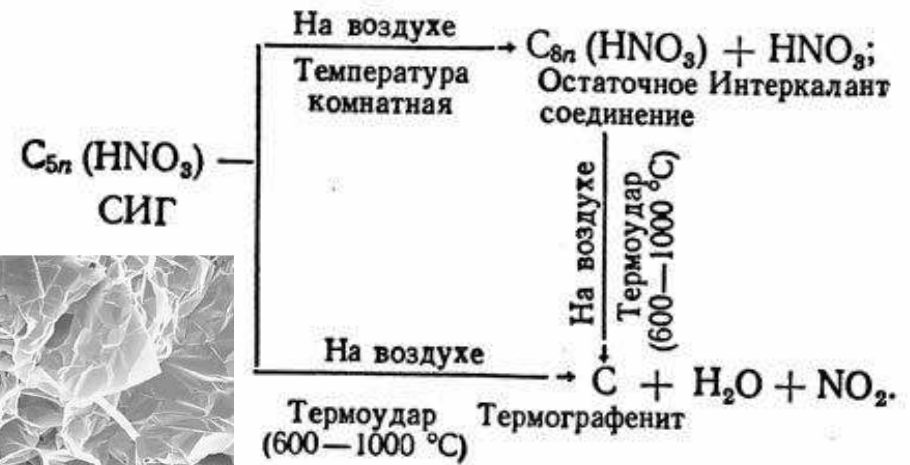
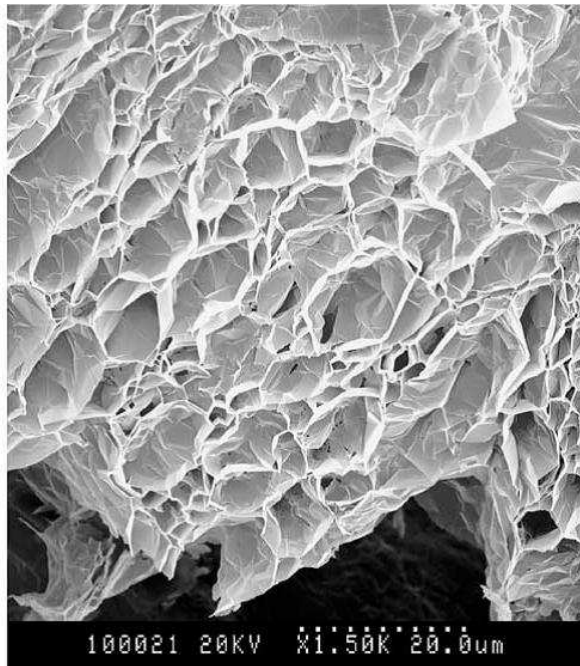
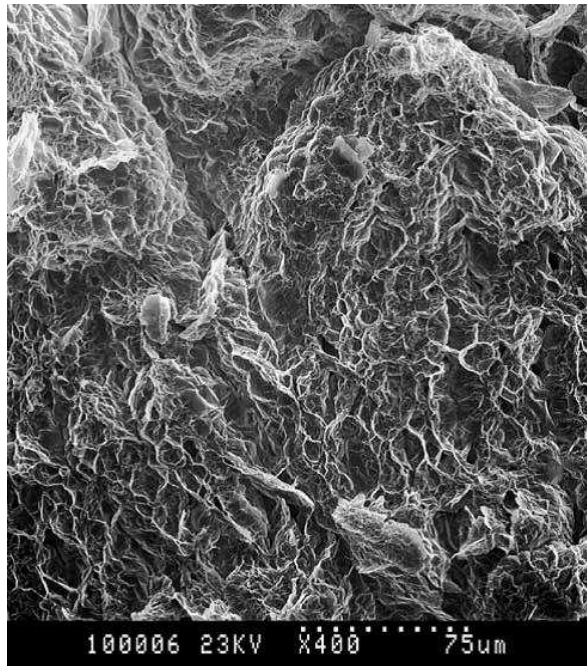
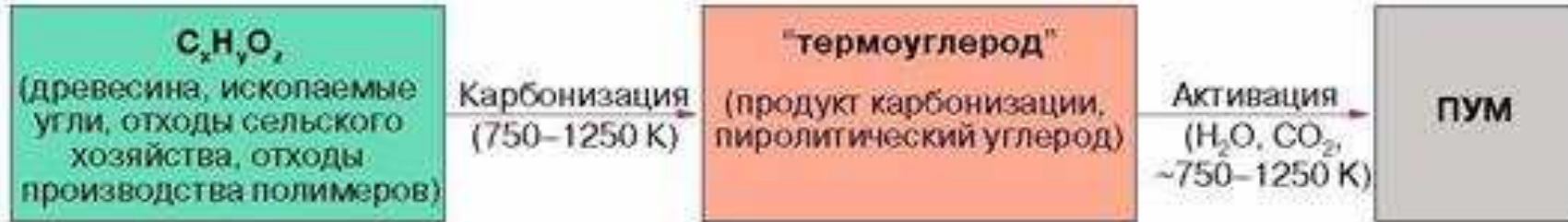
Мембраны Pd/
Al₂O₃



Каталитические наноконпозиты



Пенографит



Благодарности

В лекции использованы результаты работ, выполненных на факультете наук о материалах, химическом, биологическом факультетах МГУ (А.А.Елисеев, А.В.Лукашин, Р.Б.Васильев, Д.М.Иткис, А.В.Григорьева, А.Е.Чеканова, К.С.Напольский, Д.А.Семеновенко, А.А.Семенова, Н.А.Браже), <http://www.mems.sandia.gov>, www.nanometer.ru и др.