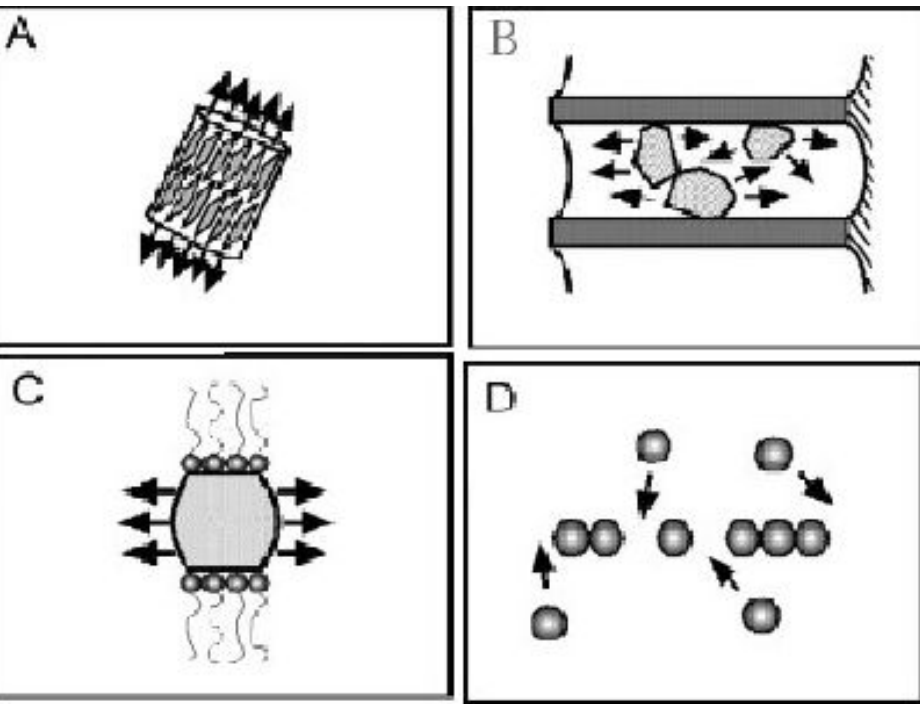


Лекция 8.

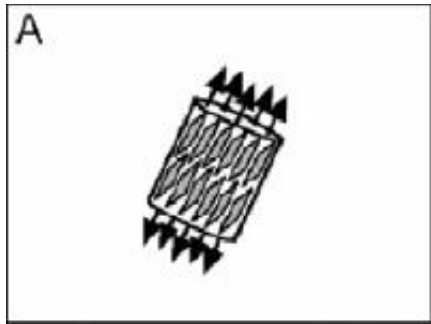
СИНТЕЗ НАНОПРОВОЛОК,
НАНОСТЕРЖНЕЙ И НАНОТРУБОК
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Основные маршруты синтеза нанопроволок

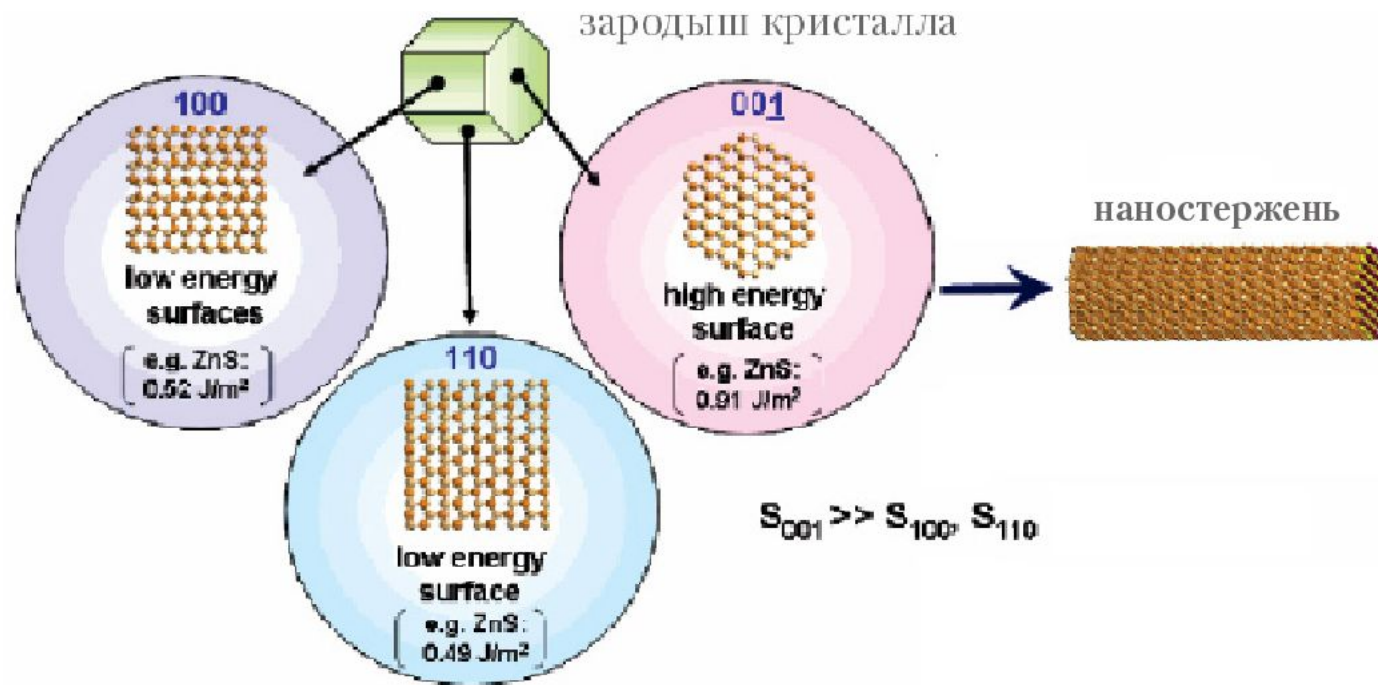


- A - в процессе неравновесного роста одноосного кристалла,
- B - в матрице, например, жидкого кристалла,
- C - в растворе ПАВ, которое избирательно адсорбируется на различные грани кристалла,
- D - путем самосборки из наночастиц

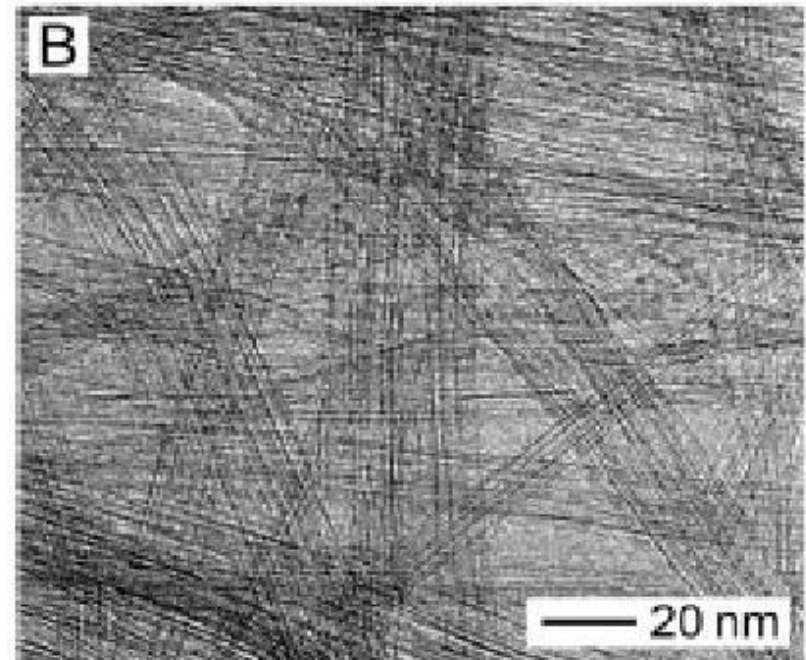
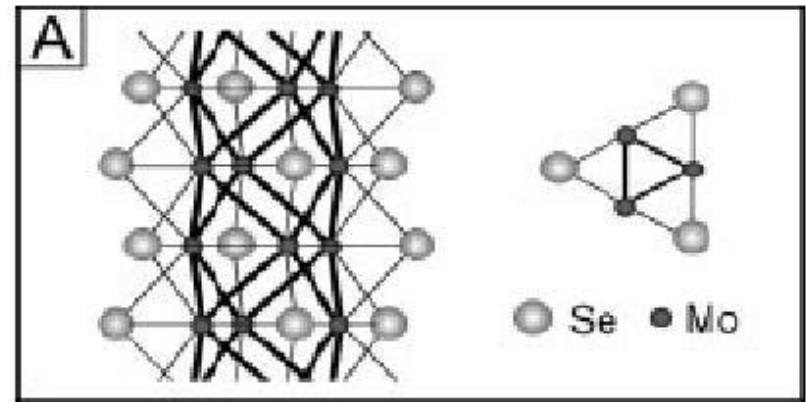
ОБРАЗОВАНИЕ НАНОСТЕРЖНЕЙ И НАНОПРОВОЛОК В ПРОЦЕССЕ РОСТА КРИСТАЛЛОВ



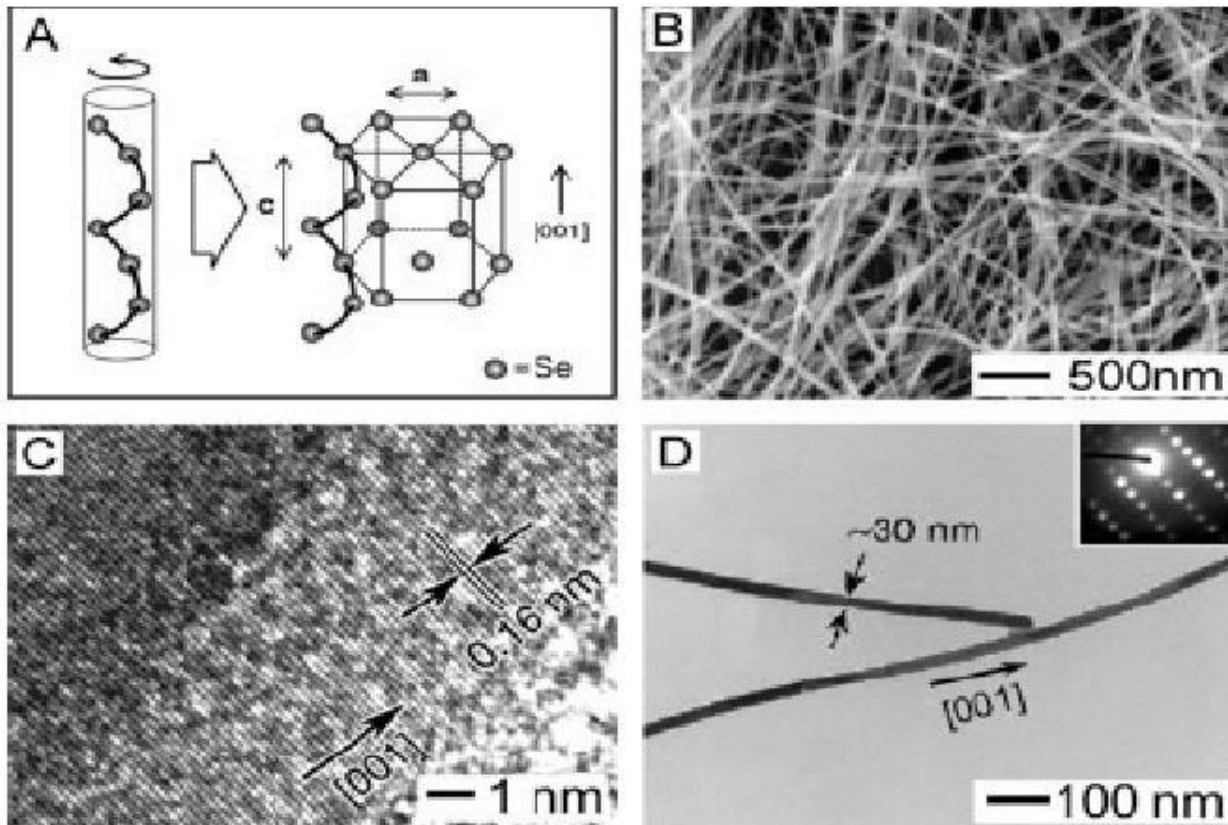
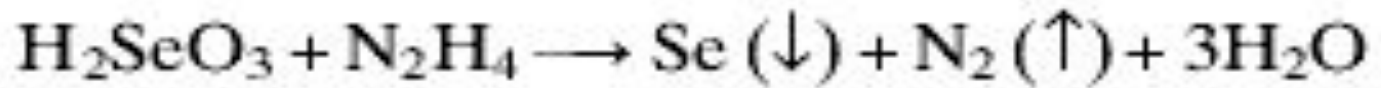
ГРАНЬ 001 КРИСТАЛЛА ZnS ИМЕЕТ НАИБОЛЬШУЮ ПОВЕРХНОСТНУЮ ЭНЕРГИЮ И РОСТ КРИСТАЛЛА ИДЕТ В ДАННОМ НАПРАВЛЕНИИ



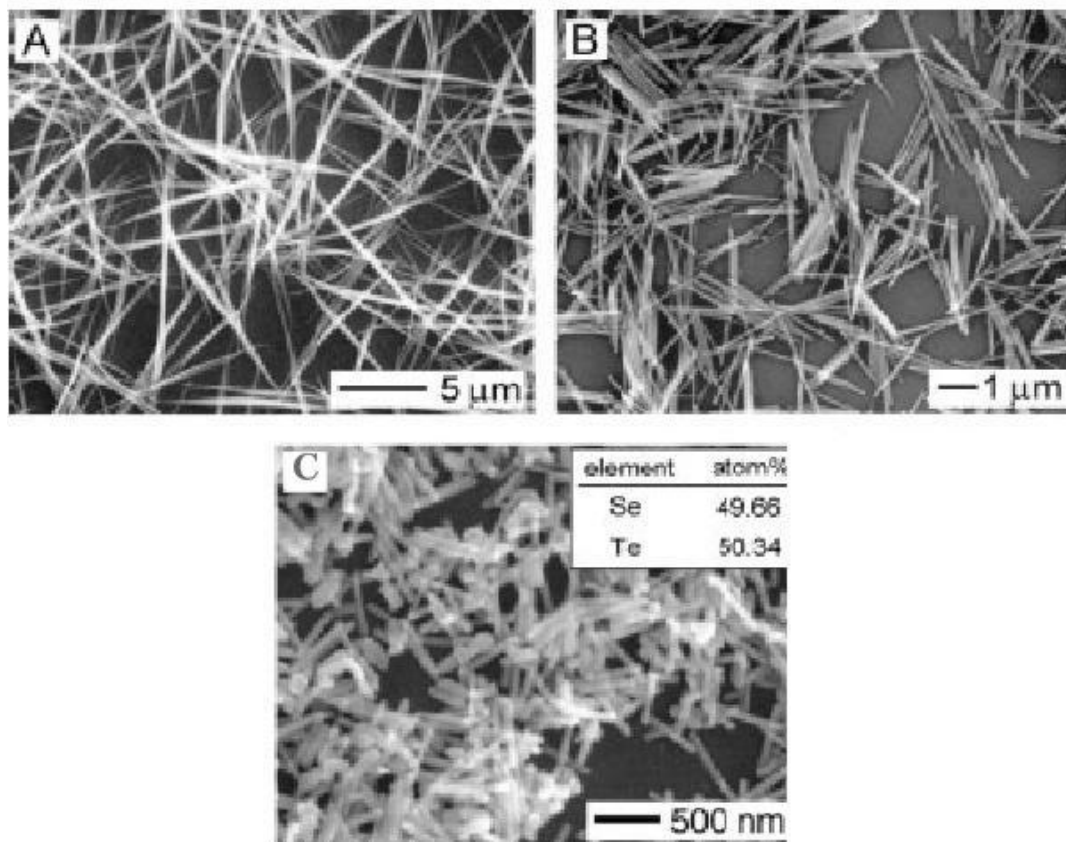
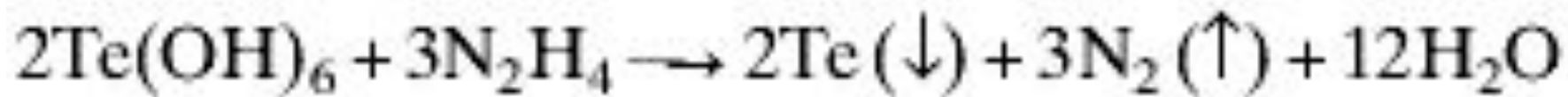
ПРИМЕР СИНТЕЗА
НАНОПРОЛОКИ LiMo_6Se_6



СИНТЕЗ НАНОПРОВОЛОКИ Se



СИНТЕЗ НАНОПРОВОЛОК Te и СПЛАВА Se-Te

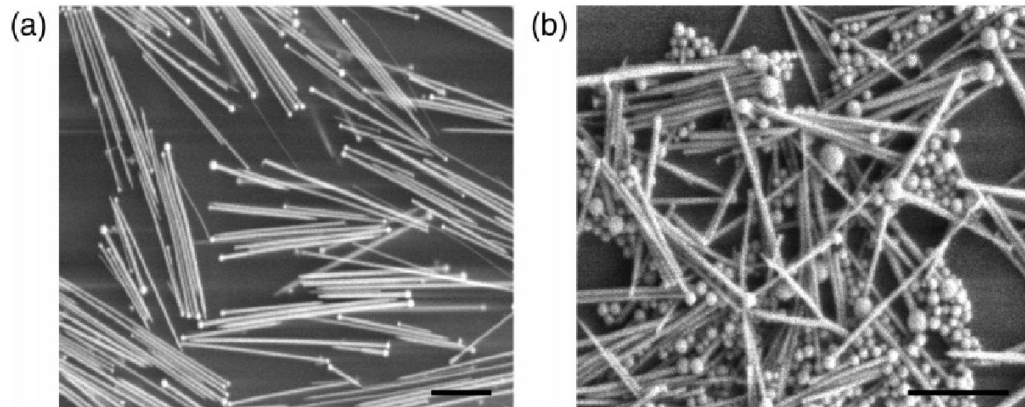
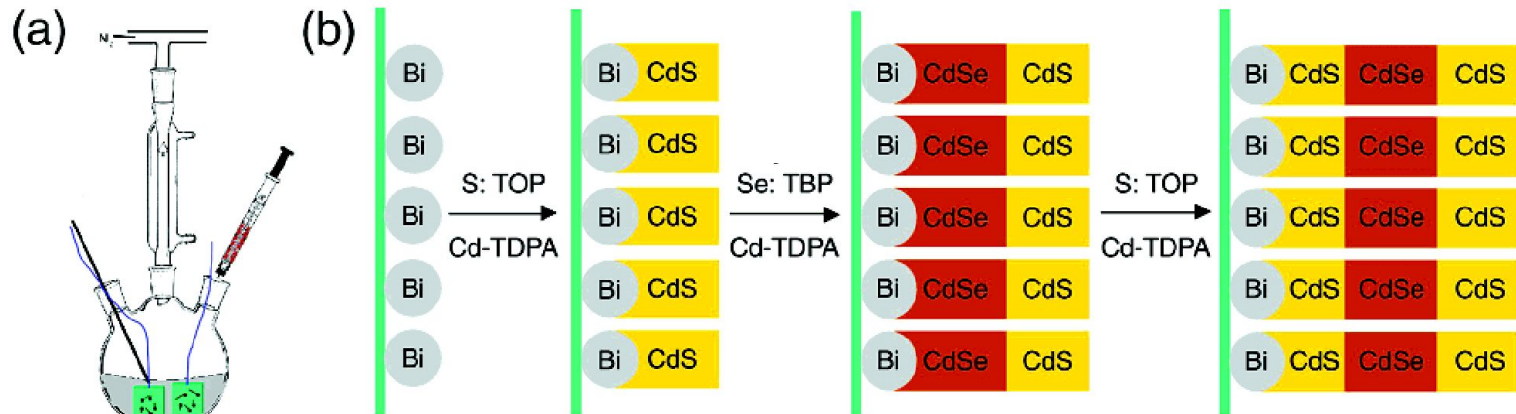


A, B - нанопроволока Te, *C* - сплав Se-Te

СИНТЕЗ НАНОСТЕРЖНЕЙ CdSe/CdS НА ПОДЛОЖКЕ, СОДЕРЖАЩЕЙ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦЫ Bi

Наночастицы Bi на поверхности кремния получали термическим испарением, синтез проводили в растворе *n*-тетрадецилфосфоновой кислоты (TDPA) при температуре 270°C. Серу - содержащим соединением являлся ее раствор в триоктилфосфине (TOP), а селен - содержащим - его раствор в трибутилфосфине (TBP).

Каталитическое действие висмута, по-видимому, состояло в том, что последний образовывал наночастицы Bi_2Se_3 или Bi_2S_3 , которые являлись центрами роста наностержней CdS и CdSe.



а) схема установки для синтеза,

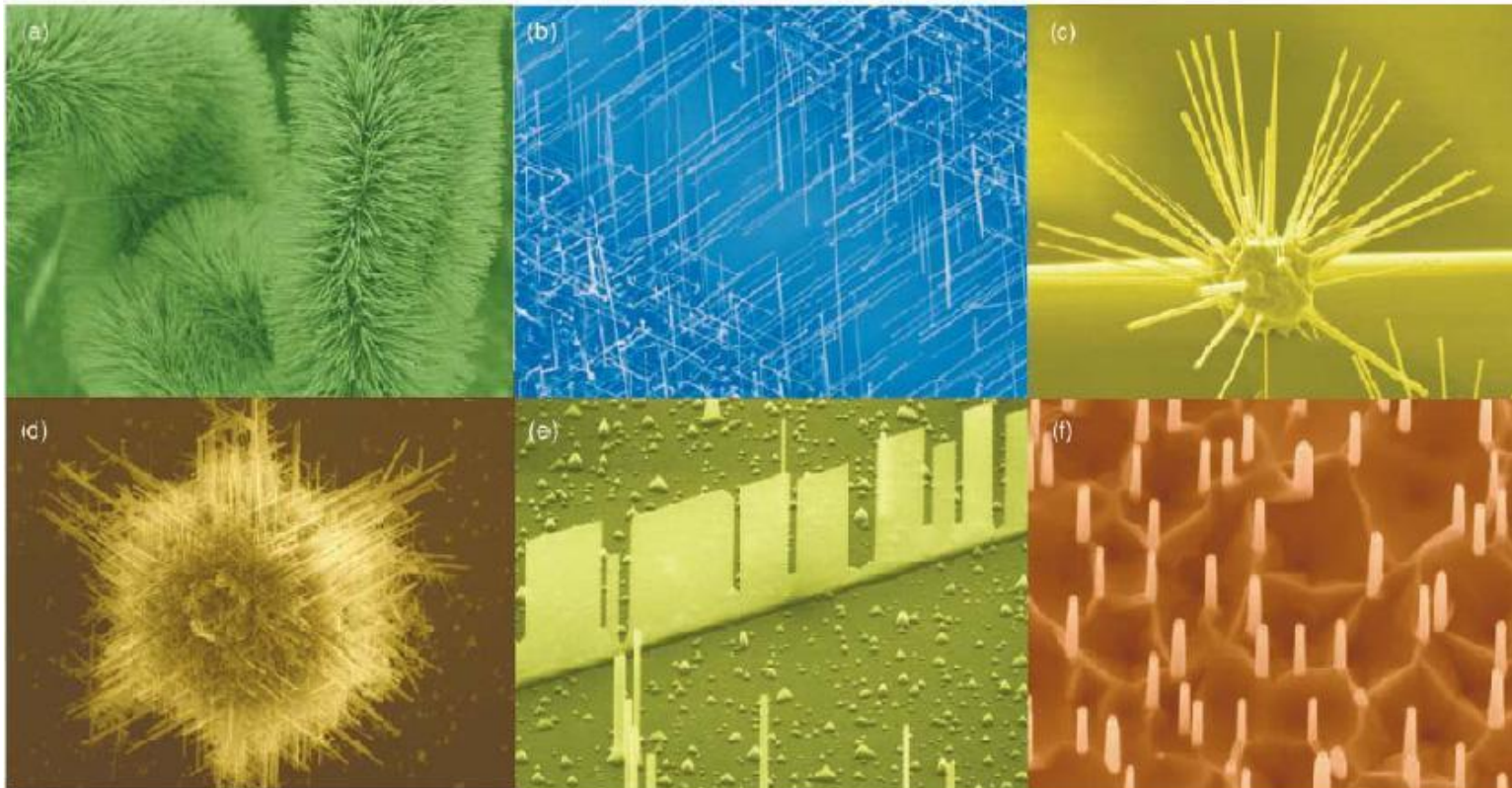
б) последовательность введения в реактор реагентов.

- Отмеченная последовательность введения реагентов дала возможность получить наностержни с переменным по длине составом.

SEM изображения наностержней CdSe(a) и CdS (b), выращенных на подложке с наночастицами Bi размером 4 нм. Шкала - 500 нм.

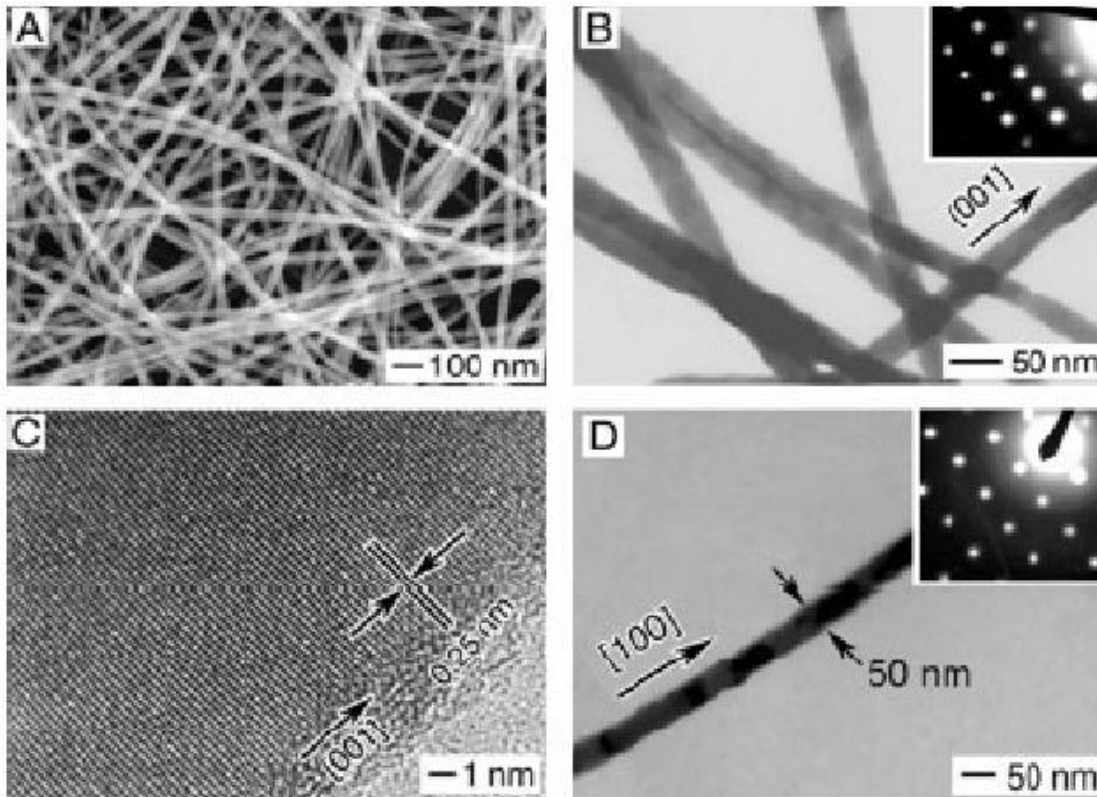
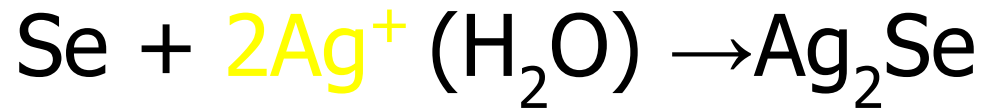
ПРИМЕРЫ НАНОСТЕРЖНЕЙ ZnO

Изображения получены методом СЭМ

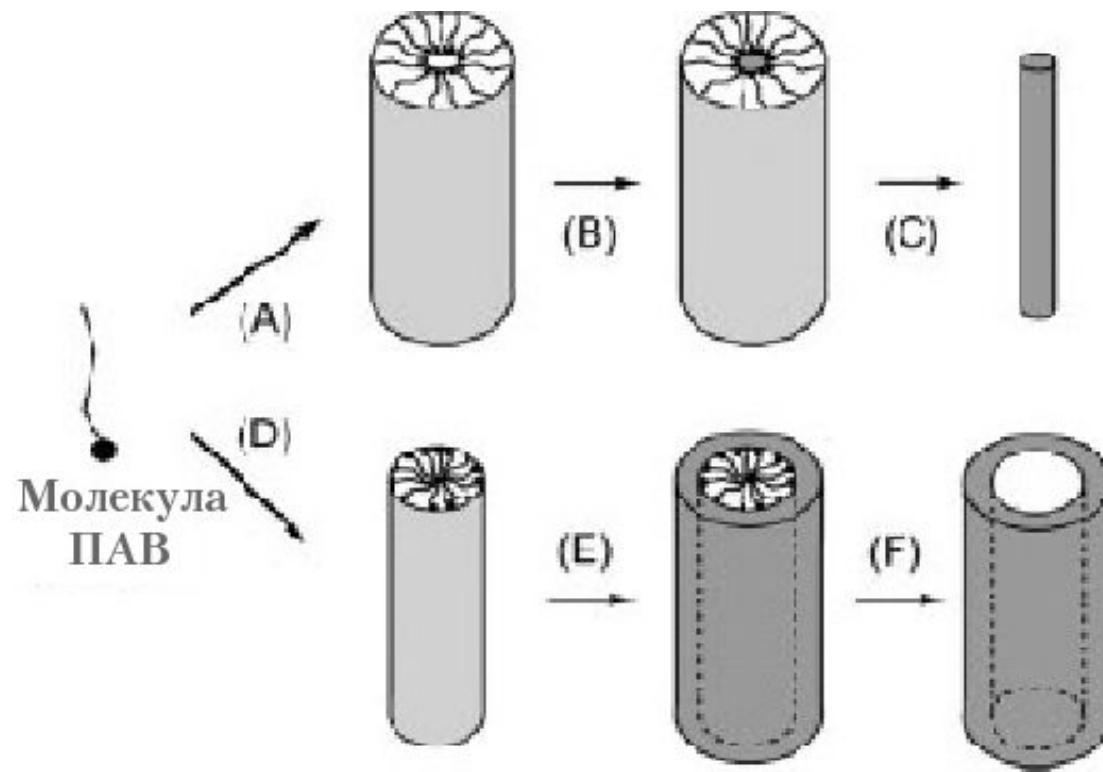
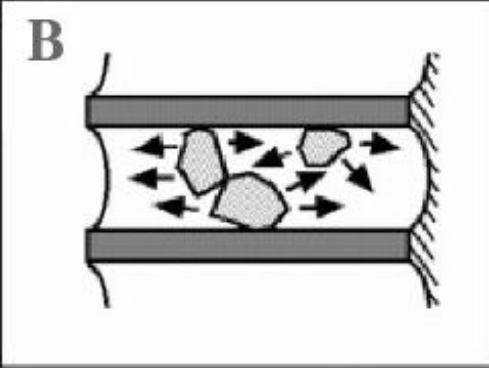


Hong Jin Fan, Peter Werner, and Margit Zacharias* *Small* **2006**, 2, 700.

НАНОПРОВОЛОКА Ag_2Se МОЖЕТ БЫТЬ ПОЛУЧЕНА ПУТЕМ
ОБРАБОТКИ НАНОПРОВОЛОКИ Se В ВОДНОМ РАСТВОРЕ
СОЛИ Ag^+

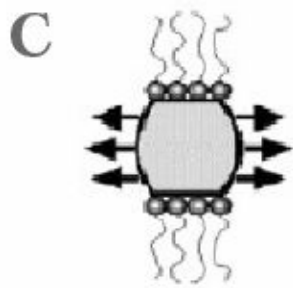


Синтез нанопроволок в матрицах жидких кристаллов



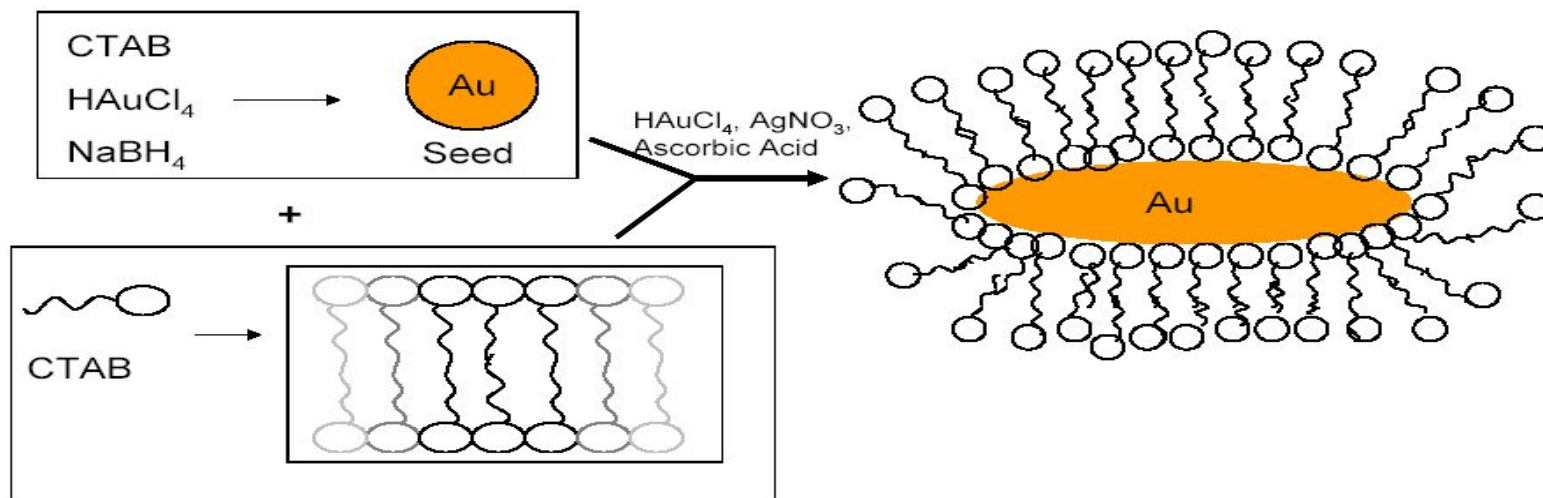
Молекулы ПАВ могут образовывать цилиндрические мицеллы, внутри которых возможен рост нанопроволок неорганических веществ

СПОСОБ СИНТЕЗА НАНОСТЕРЖНЕЙ И НАНОПРОВОЛОК БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОЦЕССЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИХ СОЛЕЙ В ПРИСУТСТВИИ ПАВ



Молекулы ПАВ могут избирательно адсорбироваться на отдельных гранях растущего кристалла и, тем самым, создавать условия для его анизотропного роста.

Кроме того, как следует из ниже приведенного рисунка молекулы ПАВ в области наибольшей кривизны поверхности растущего кристалла имеют наименьшую плотность, благодаря чему в этих зонах может наблюдаться избирательный рост кристалла.

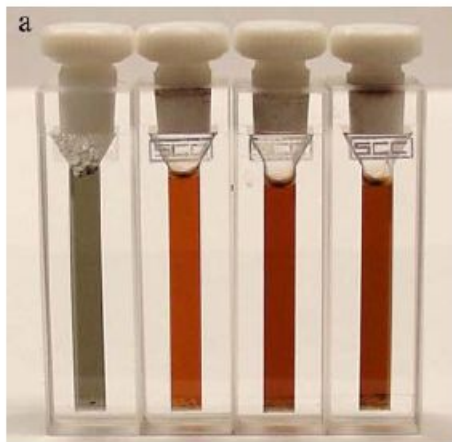


Procedure Referenced From:

Sau, T.K.; Murphy, C.J. *Langmuir*. 2004; 20(15); 6414-6420.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТЕРЖНЕЙ Au С РАЗЛИЧНЫМ СООТНОШЕНИЕМ ДЛИНЫ И ДИАМЕТРА

ОКРАСКА КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ Au



Au Nanosphere (~20nm)



Au Nanorod (~50nm)



L/d=3

L/d=4

L/d=5

L/d=10



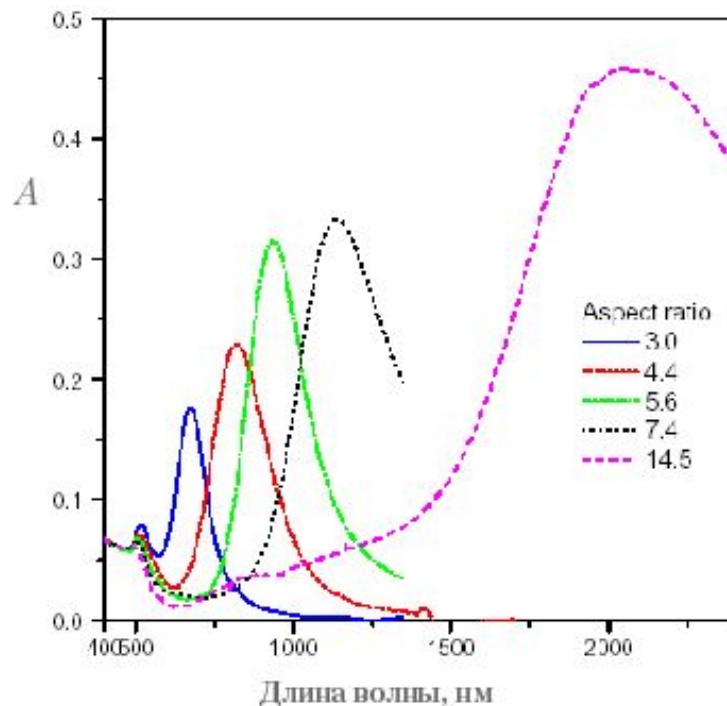
x = 0.32
y = 0.35

x = 0.37
y = 0.36

x = 0.37
y = 0.36

x = 0.38
y = 0.36

СПЕКТРЫ ПРОПУСКАНИЯ



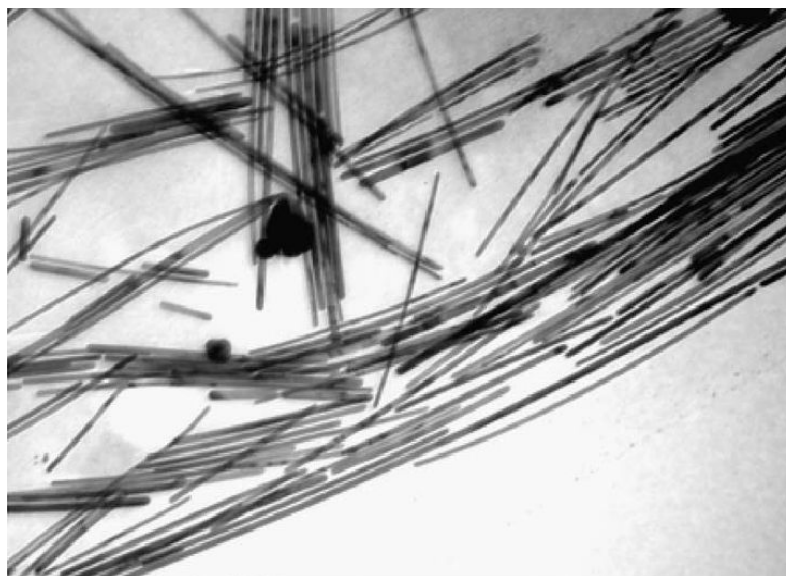
КАК СЛЕДУЕТ ИЗ СПЕКТРОВ ПРОПУСКАНИЯ, С УВЕЛИЧЕНИЕМ СООТНОШЕНИЯ ДЛИНЫ НАНОСТЕРЖНЯ К ДИАМЕТРУ, МАКСИМУМ ПОГЛОЩЕНИЯ СМЕЩАЕТСЯ В СТОРОНУ БОЛЕЕ ДЛИННЫХ ВОЛН, А ИМЕННО, ОТ 500 ДО 2200 НМ

Figure 5.3. The simulated color of gold NR solution of different aspect ratios and their trichromatic coefficients.

НАНОПРОВОЛОКА Ag, ПОЛУЧЕННАЯ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ AgNO_3 В ПРИСУТСТВИИ ПАВ

Синтез проводили в 2 этапа:

- приготовление раствора наночастиц Ag размером 4 нм, которые служили зародышами роста нанопроволок,
- восстановление Ag^+ аскорбиновой кислотой в присутствии цетилтриметиламмоний бромида.

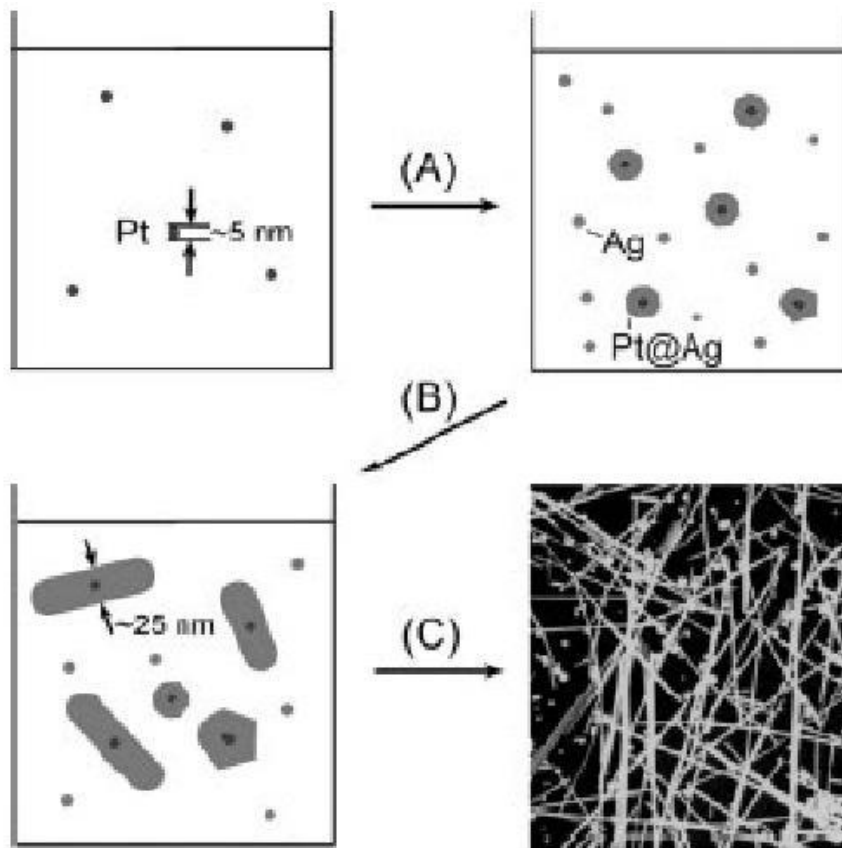


File Name = 1210 Ag wire b.tif
Ag wire

100 nm

Нанопроволоки имели длину 1-4 мкм с соотношением длины к диаметру равным примерно 300.

СХЕМА ОБРАЗОВАНИЯ НАНОСТЕРЖНЕЙ СЕРЕБРА В ПРОЦЕССЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЕГО СОЛИ В ПРИСУТСТВИИ ПАВ И НАНОЧАСТИЦ Pt

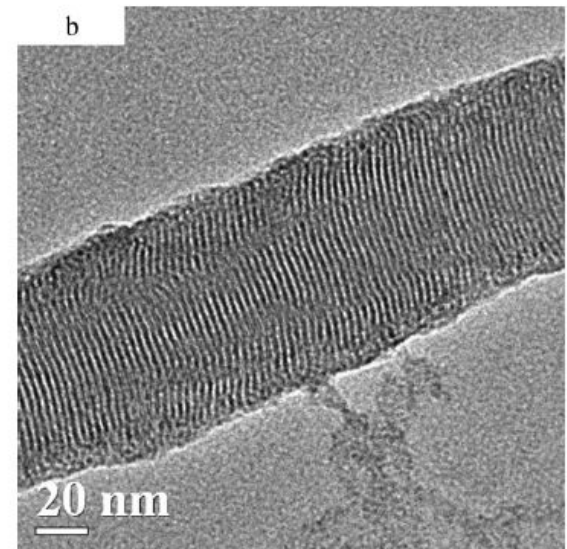
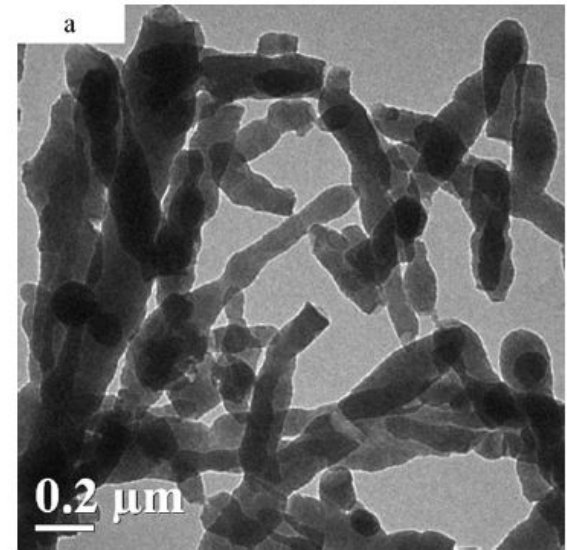
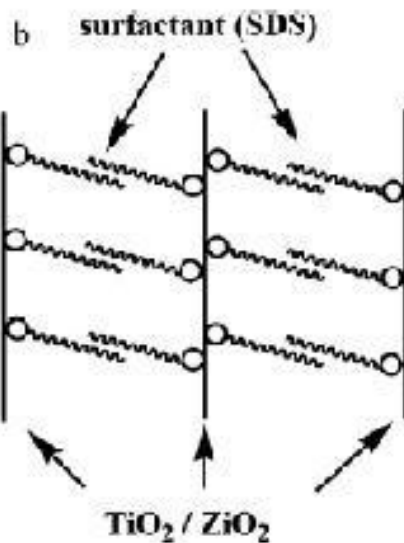
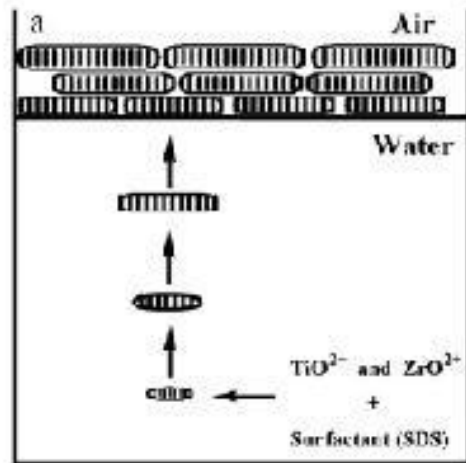


A - ОБРАЗОВАНИЕ СЛОЯ СЕРЕБРА НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОЧАСТИЦ Pt В РАСТВОРЕ ЕГО СОЛИ И ВОССТАНОВИТЕЛЯ,

B - ОБРАЗОВАНИЕ НАНОСТЕРЖНЕЙ СЕРЕБРА В ПРИСУТСТВИИ ПАВ - POLY(VYNIL-PIRROLIDONE),

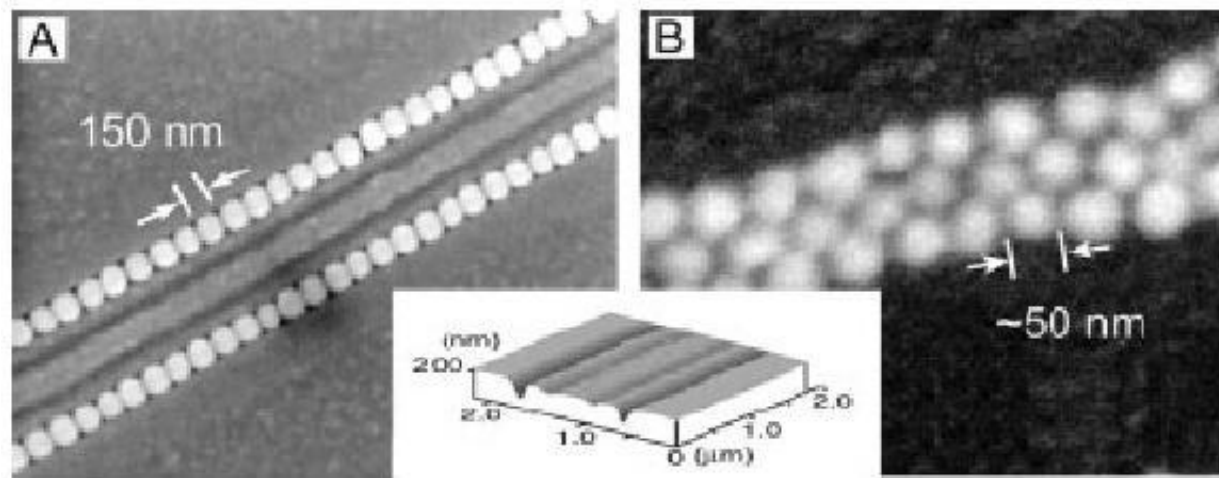
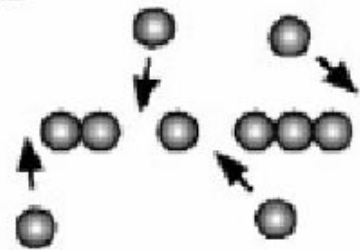
C - ОБРАЗОВАНИЕ ИЗ НАНОСТЕРЖНЕЙ НАНОПРОВОЛОКИ СЕРЕБРА

В растворе Zr и Ti - *n*-бутоксидов и ПАВ - натрия додецил сульфоната образуются 1D-образные мицеллы, которые располагаются на границе раздела раствор-воздух



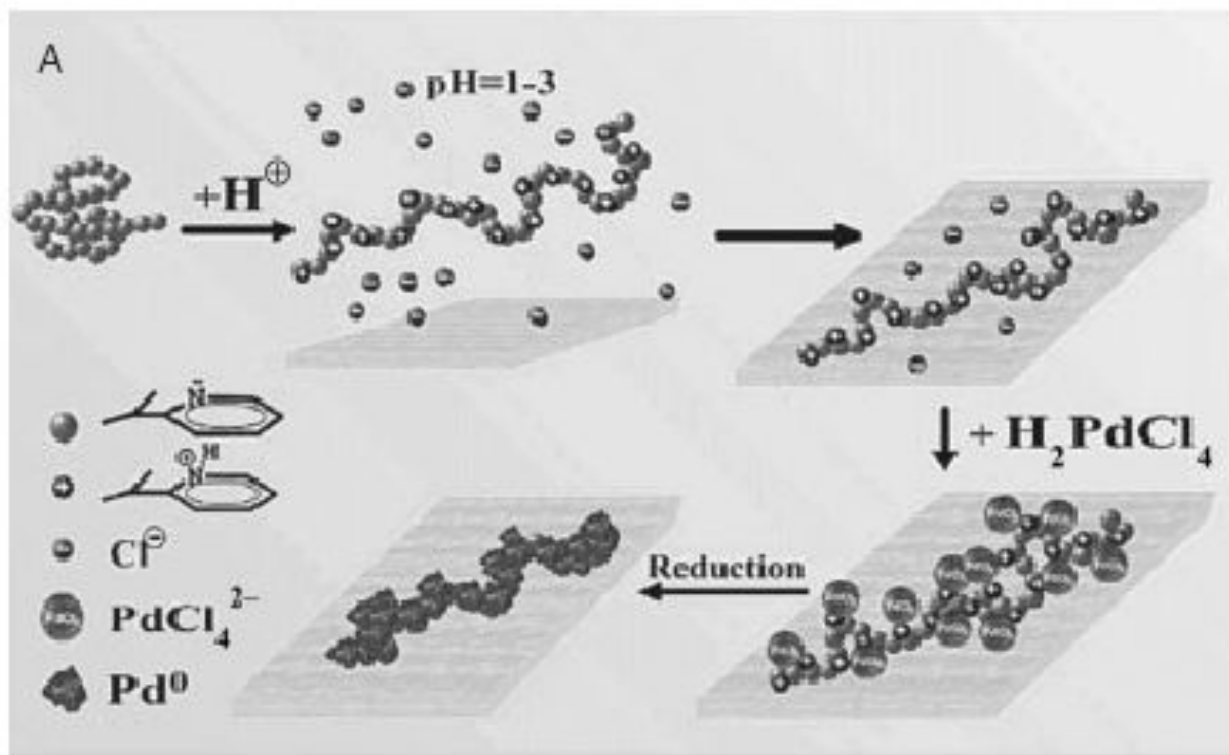
НАНОПРОВОЛОКИ ИЗ НАНОЧАСТИЦ, РАСПОЛОЖЕННЫХ В КАНАЛАХ НА ПОВЕРХНОСТИ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ФОТОЛИТОГРАФИИ

D



A - наночастицы полистирола,
B - наночастицы золота

СИНТЕЗ НАНОПРОВОЛОК Pd ПУТЕМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЕГО КАТИОНОВ, АДСОРБИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТА

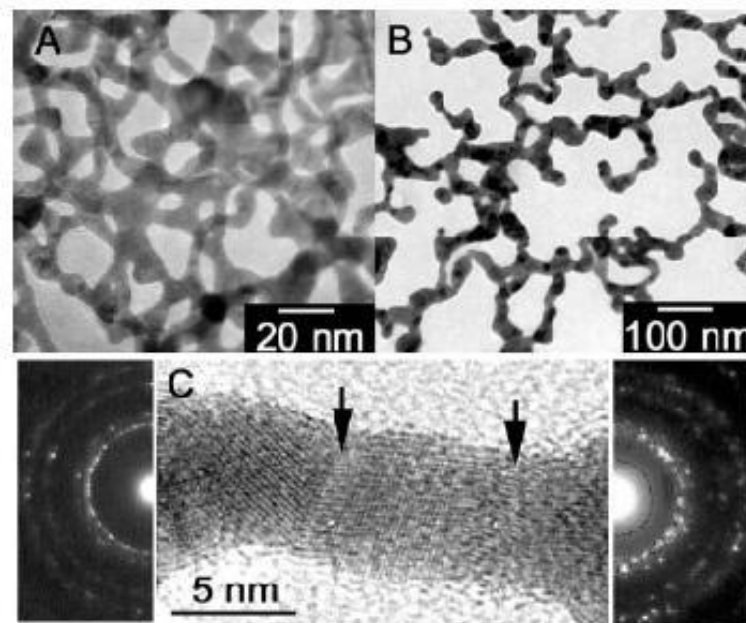
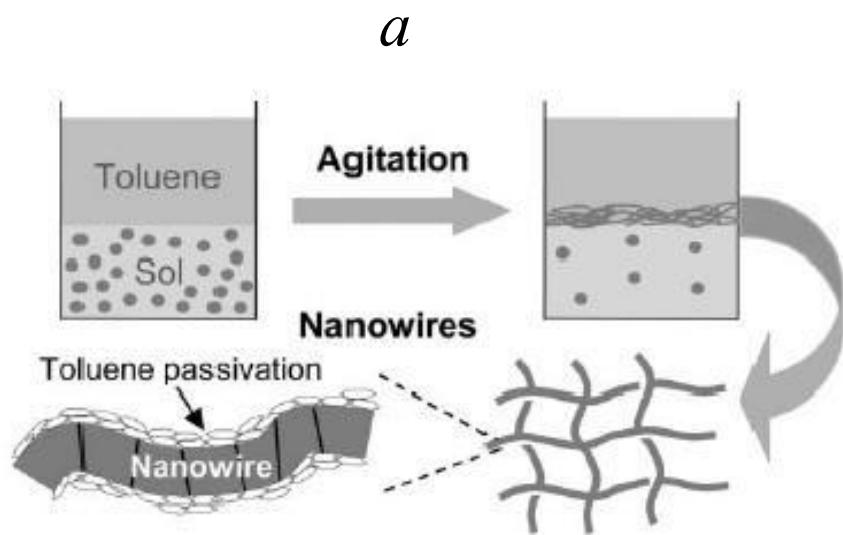


S. Minko, A. Kiriy, G. Gorodyska, M. Stamm, *J. Am. Chem. Soc.*
2002, 124, 10192.

СИНТЕЗ НАНОПРОВОЛОК Au и Ag НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ВОДНЫЙ РАСТВОР - ТОЛУОЛ

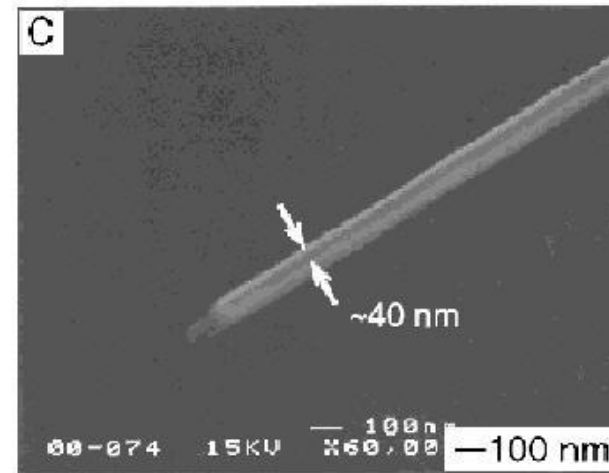
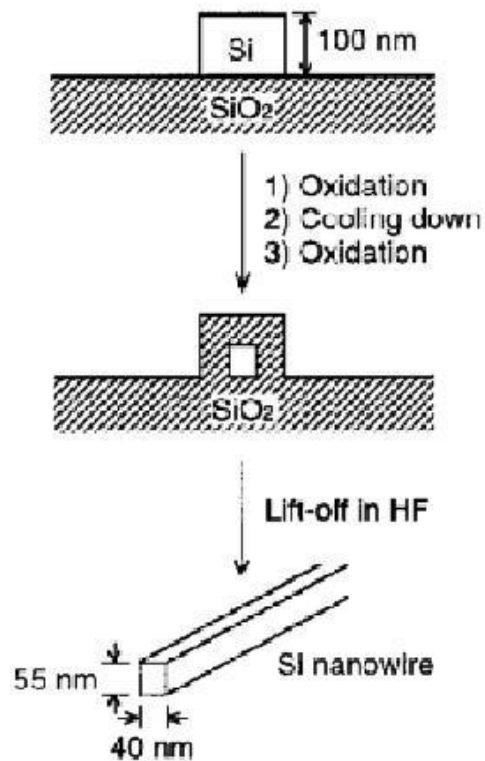
Синтез основан на переходе в процессе “взбалтывания” коллоидных частиц Au или Ag из водного раствора на границу раздела вода-толуол и образовании из наночастиц нанопроволок

a - схема процесса, *б* - изображение нанопроволок, полученное методом ТЭМ

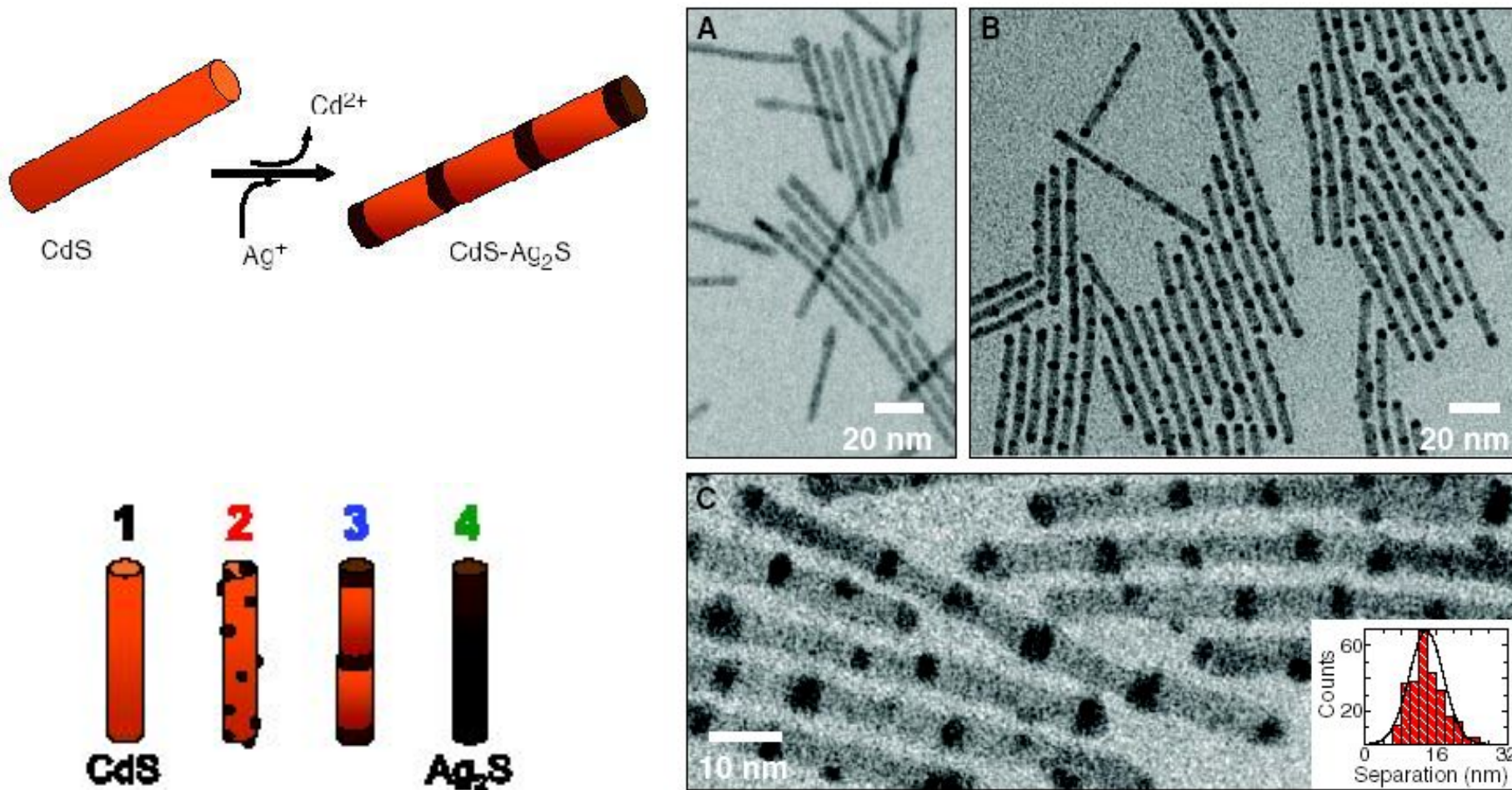


Коллоидные растворы Au и Ag были получены путем восстановления при температуре 5°C 0,001M растворов HAuCl_4 и AgNO_3 0,0074 M раствором NaBH_4

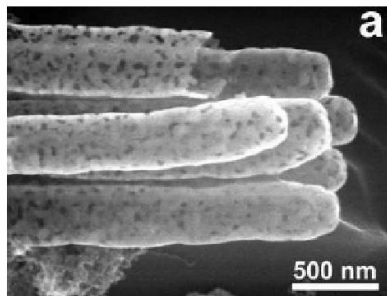
СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПРОВОЛОКИ ИЗ КРЕМНИЯ ПУТЕМ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО ЕГО ОКИСЛЕНИЯ И ТРАВЛЕНИЯ



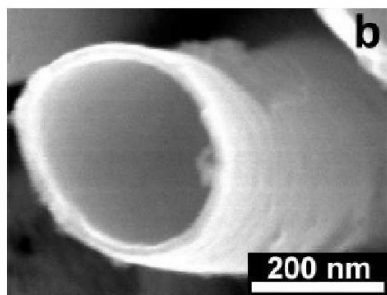
При погружении наностержней CdS в раствор AgNO_3 в толуоле и метаноле наблюдается реакция замещения ионов Cd^{2+} на Ag^+ , поскольку Ag_2S является менее растворимым веществом, чем CdS. Замещение катионов происходит в несколько этапов, показанных на изображениях, полученных методом ПЭМ



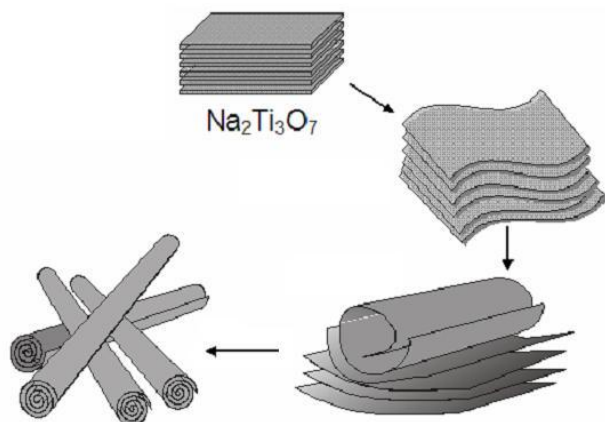
Тубулярные структуры - терминология



Нанотрубки Pd



Нано- или микротрубки

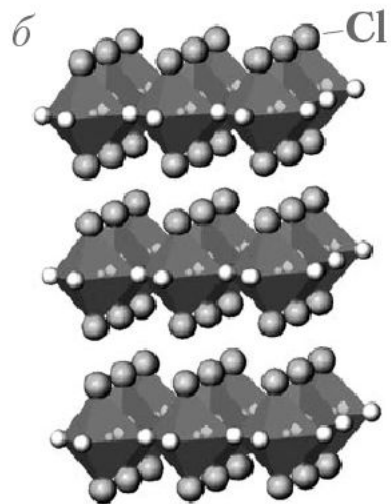
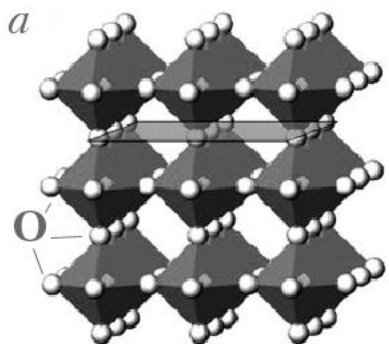


*Нано-или микророллы
(нано- или микросвитки)*

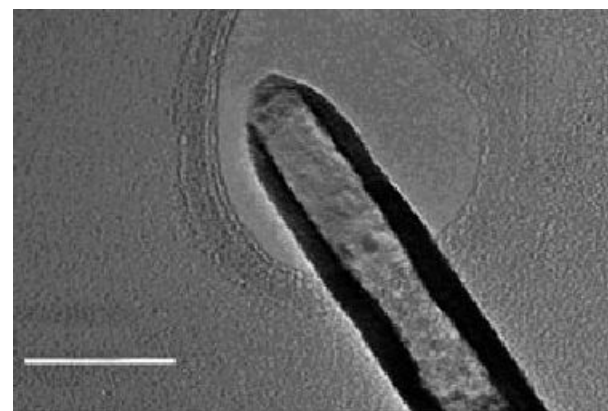
В условиях “мягкой химии” нанотрубки неорганических соединений, как правило, образуются, если данные соединения имеют слоистую кристаллическую структуру, образованную сравнительно слабо связанными друг с другом наноплоскостями.

СИНТЕЗ НАНОТРУБОК WO_2Cl_2

Нанотрубки WO_2Cl_2 были получены путем растворения WO_2Cl_2 в смеси этилен карбоната, метилен карбоната и LiPF_6 и его последующей кристаллизации



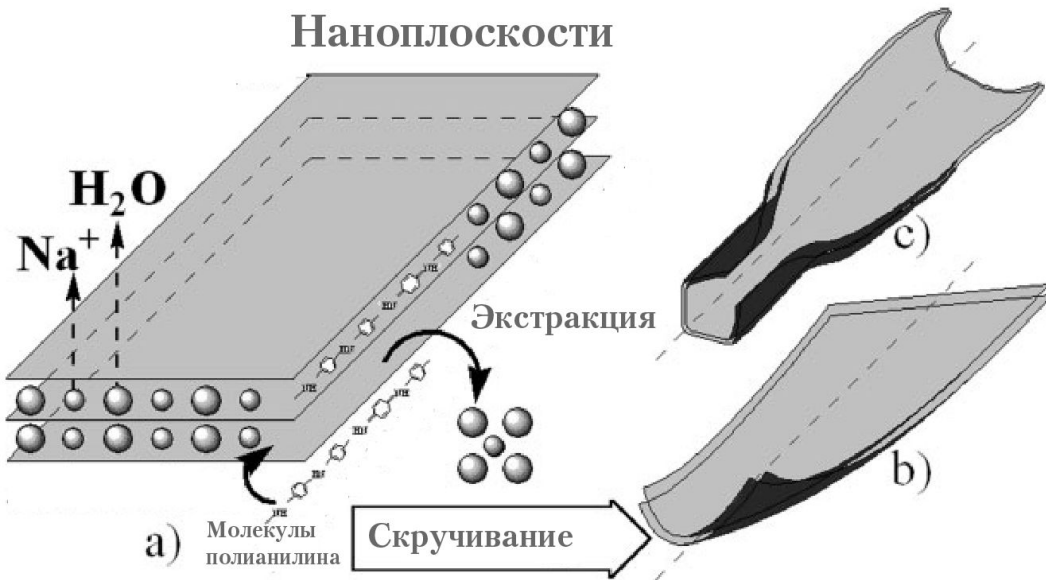
Фрагмент кристаллической структуры WO_3 (*a*) и WO_2Cl_2 (*б*)



Изображение нанотрубки WO_2Cl_2 , полученное методом ПЭМ (шкала -

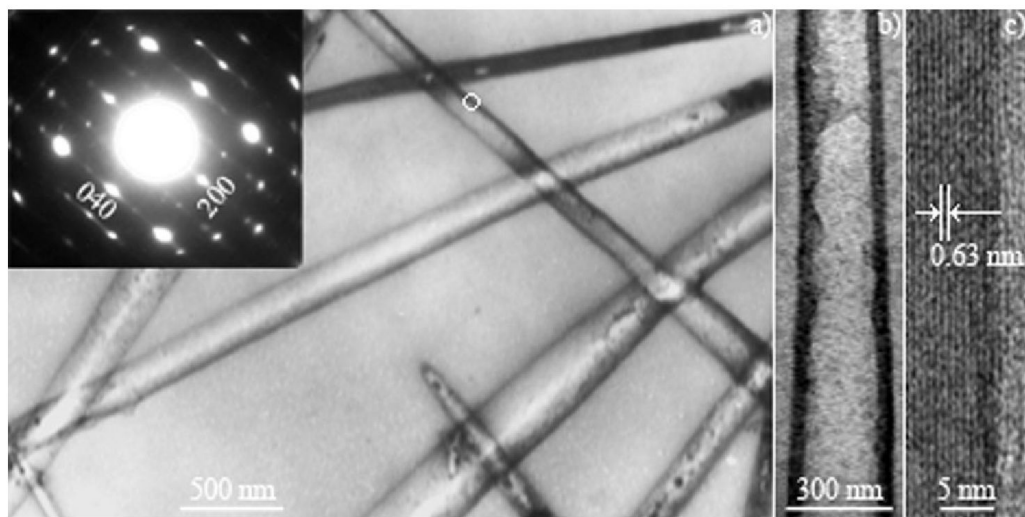
23 50 нм)

СИНТЕЗ НАНОТРУБОК $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

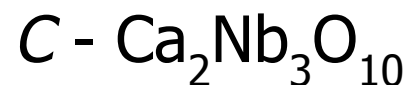


Нанотрубки $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ были получены в растворе H_2WO_4 и полианилина при температуре 60°C .

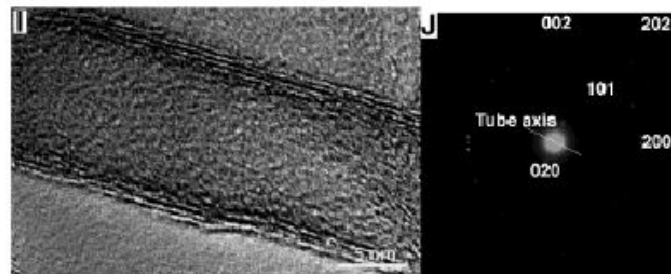
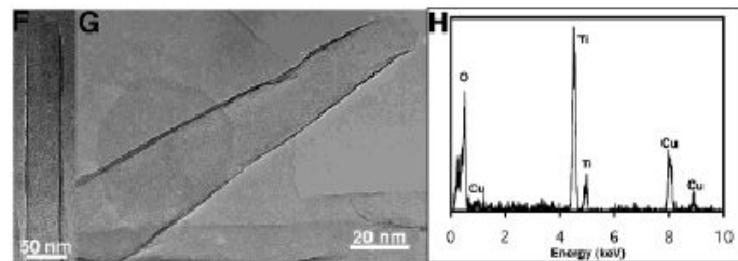
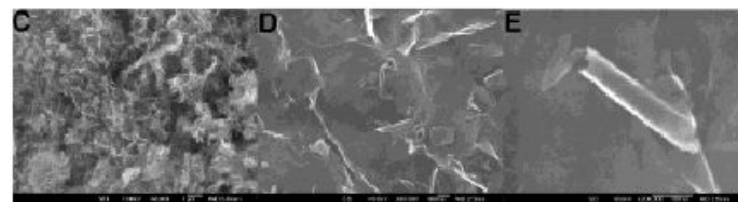
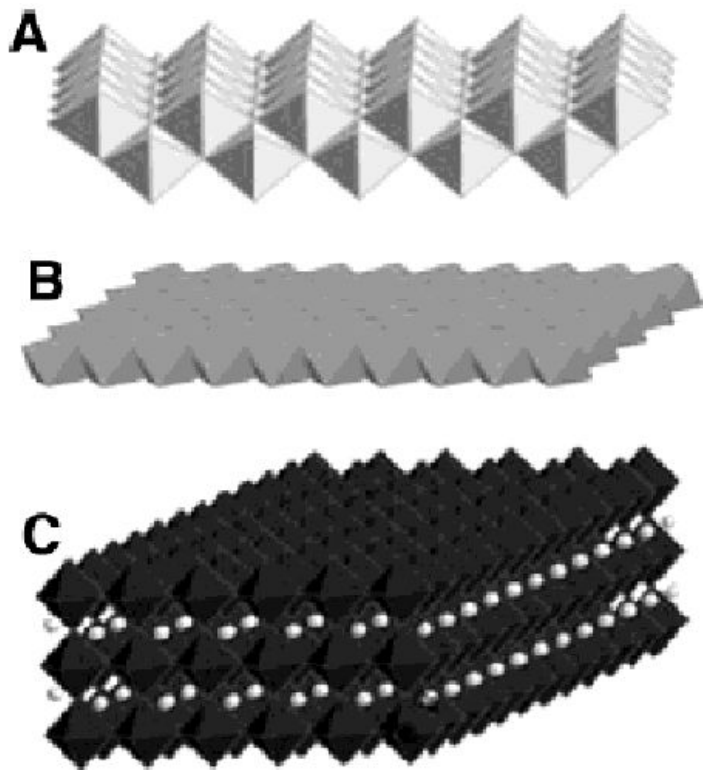
В этих условиях молекулы полианилина встраиваются в межплоскостное пространство вместо молекул воды и “расщепляют” кристаллическую решетку на отдельные наноплоскости, часть из которых скручивается в нанотрубки.



НАНОТРУБКИ ОКСИДОВ С 2D КРИСТ. СТРУКТУРОЙ, ОБРАЗУЮЩИХ КОЛЛОИДНЫЕ РАСТВОРЫ НАНОПЛОСКОСТЕЙ



После удаления из коллоидного раствора катионов Na, Ca и др. часть наноплоскостей сворачивается в нанотрубки

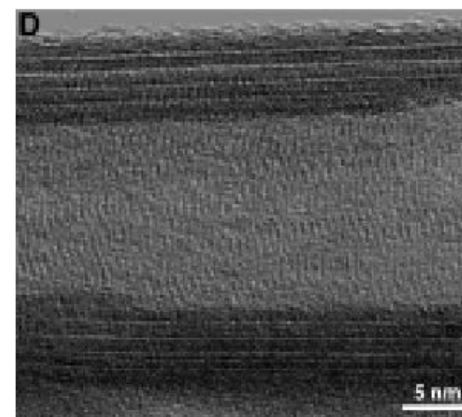
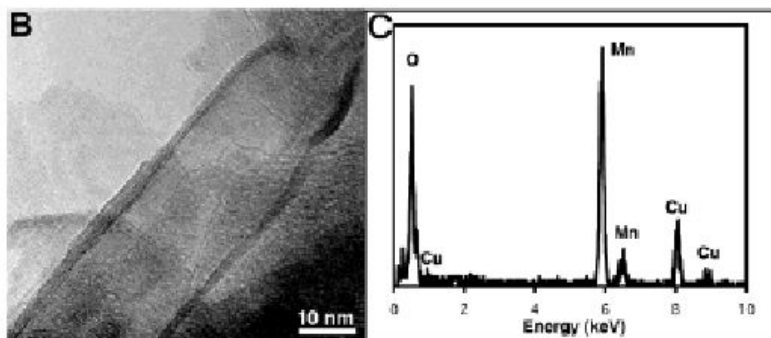
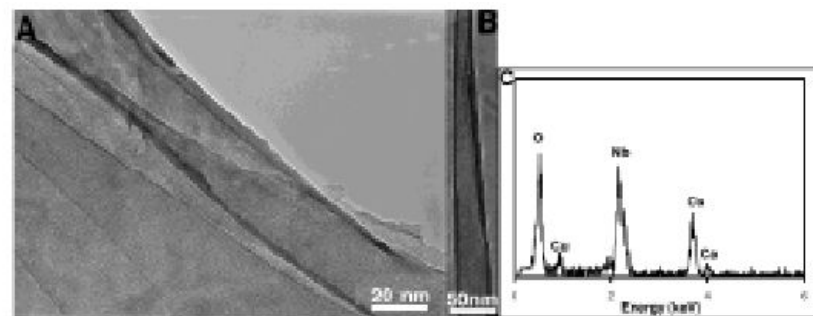


ТЭМ-ИЗОБРАЖЕНИЯ НАНОТРУБОК ОКСИДА МАРГАНЦА (а) И НИОБАТА КАЛЬЦИЯ (б)

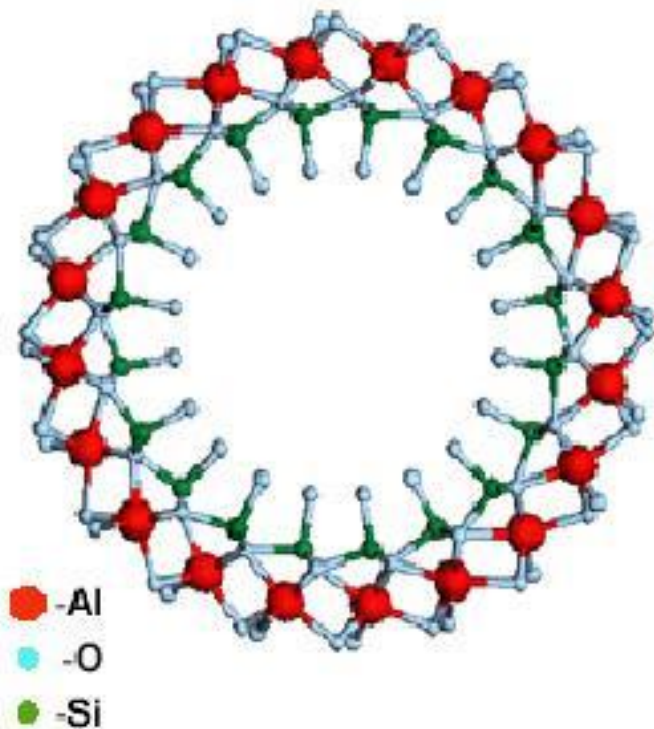
a



б



СИНТЕЗ НАНОТРУБОК АЛЮМОСИЛИКАТА - ИМАГОЛИТА

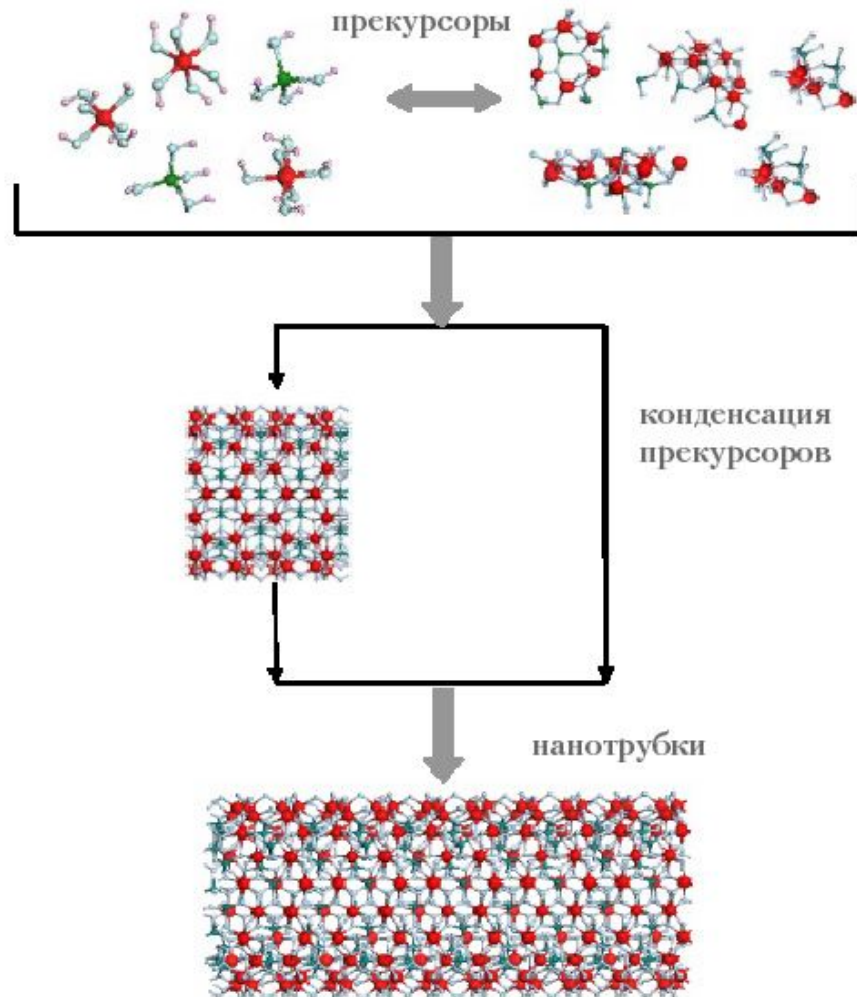


УСЛОВИЯ СИНТЕЗА

Тетраэтоксисилан по каплям добавляют в раствор AlCl_3 , затем pH раствора с помощью NaOH смещают до 5,0. Далее прибавляют 0,1М HCl и 0,2 М CH_3COOH и pH смещают до 4,5. Выдерживают 3 часа при комн. температуре и затем 120 часов при температуре 95°C .

Полученные нанотрубки имели длину несколько микрон и диаметр около 2 нм.

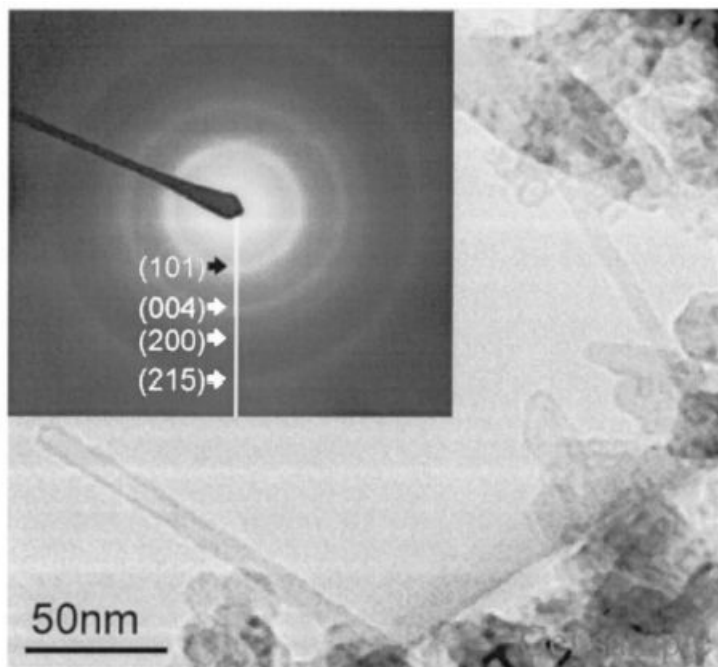
СИНТЕЗ НАНОТРУБОК АЛЮМОГЕРМАНАТА СО СТРУКТУРОЙ ИМАГОЛИТА



Синтез проводят аналогично синтезу нанотрубок алюмосиликата, но вместо $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ используют $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$

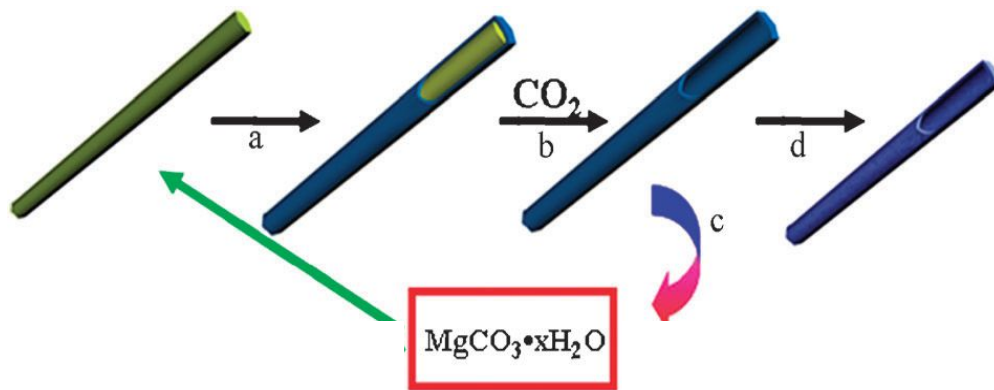
Длина нанотрубок была менее 50 нм.

СИНТЕЗ НАНОТРУБОК TiO_2 ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПАВ

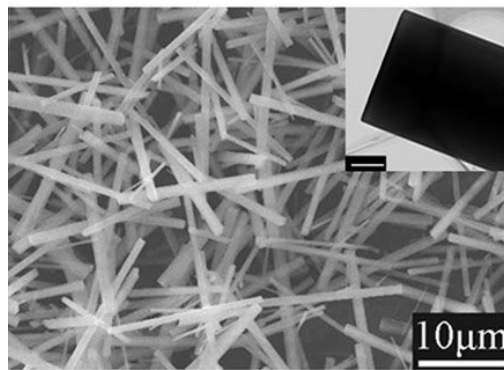


Синтез проводили путем смешивания при температуре 40°C в соотношении 4:1 растворов лаурилами́на гидрохлори́да и тетраизопротилортотитаната. Его pH был равен 4,0-4,5. Далее выдерживали при температуре 80°C в течение 3 дней и промывали изопропиловым спиртом.

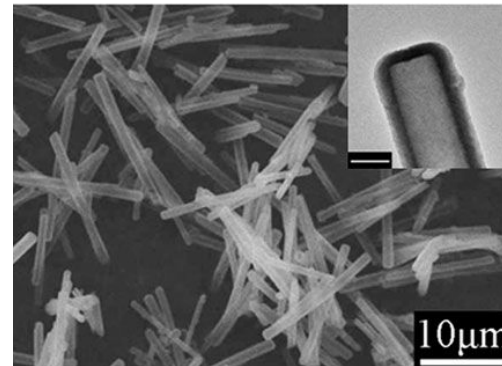
Темплатный синтез



a – образование покрытия на поверхности темплата
b – растворение темплата в угольной кислоте
c – восстановление темплата
d – прокаливание микротрубок



a



b

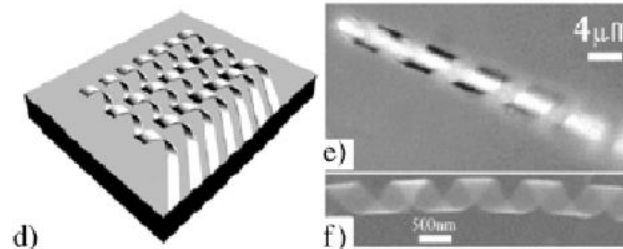
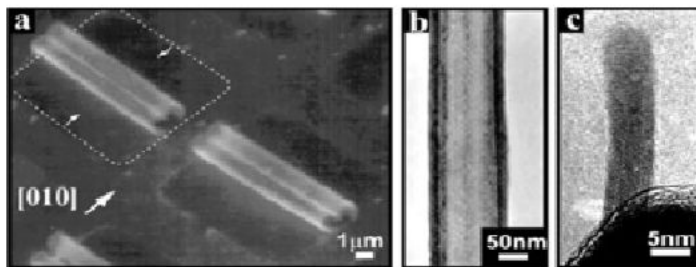
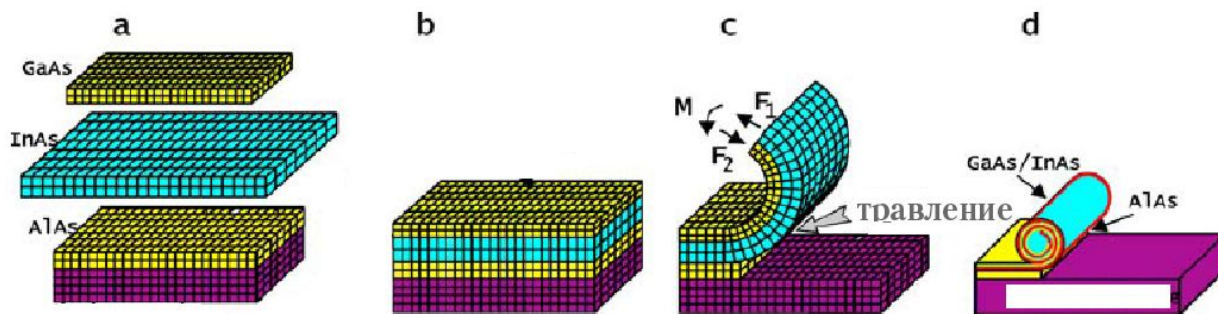
Электронные микрофотографии: *a* – темплата MgCO_3 , *b* – микротрубок TiO_2 .

Peng Tian, Junwei Ye, Nuo Xu et al.// Chem. Commun., 2011, **47**, 12008–10³⁰

СИНТЕЗ НАНОТРУБОК ПОЛУПРОВОДНИКОВ ПУТЕМ РАСТВОРЕНИЯ ПОДСЛОЯ МЕЖДУ ПОДЛОЖКОЙ И ДВУХЗОННЫМ СЛОЕМ ПОЛУПРОВОДНИКА

A- НА ПОВЕРХНОСТЬ П/П МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНО-ПУЧКОВОЙ ЭПИТАКСИИ НАНОСЯТ МУЛЬТИСЛОЙ AlAs, InAs И GaAs.

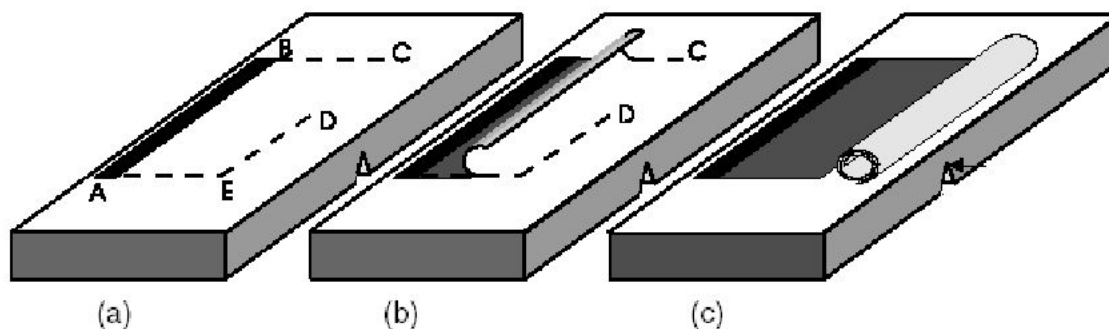
C- РАСТВОРЯЮТ ПОДСЛОЙ AlAs В РАСТВОРЕ HF.



После растворения подслоя AlAs между подложкой и бислоем InAs-GaAs последний из-за различий *в механических* свойствах каждого из слоев начинает изгибаться и в конце концов скручивается в нанотрубку.

СХЕМА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОТРУБОК ПОЛУПРОВОДНИКОВ InAs-GaAs С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОЦЕССА ФОТОЛИТОГРАФИИ

А-В - ОКНО ДЛЯ ТРАВЛЕНИЯ ПОДСЛОЯ, ПОЛУЧЕННОЕ МЕТОДОМ
ФОТОЛИТОГРАФИИ



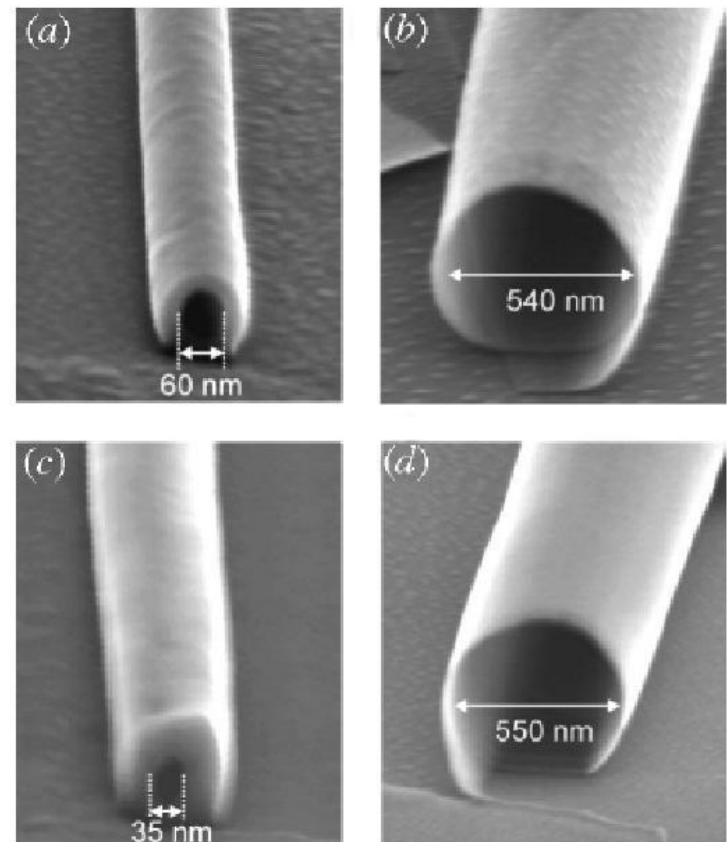
a - приготовление окна для фотолитографии, *б* - травление подслоя, *с* - результат получения нанотрубки, закрепленной на подложке

ПРИМЕРЫ НАНОТРУБОК П/П, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ТРАВЛЕНИЯ ПОДСЛОЯ МЕЖДУ GaAs И МУЛЬТИСЛОЕМ InAs-GaAs

ИЗОБРАЖЕНИЕ, ПОЛУЧЕННОЕ МЕТОДОМ ПЭМ, ПОПЕРЕЧНОГО СКОЛА МУЛЬТИСЛОЯ ДО ТРАВЛЕНИЯ ПОДСЛОЯ AlAs



ПОСЛЕ ТРАВЛЕНИЯ



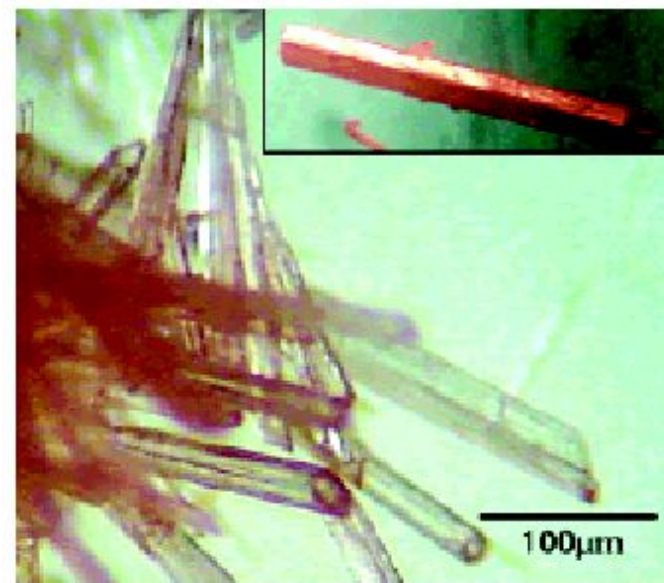
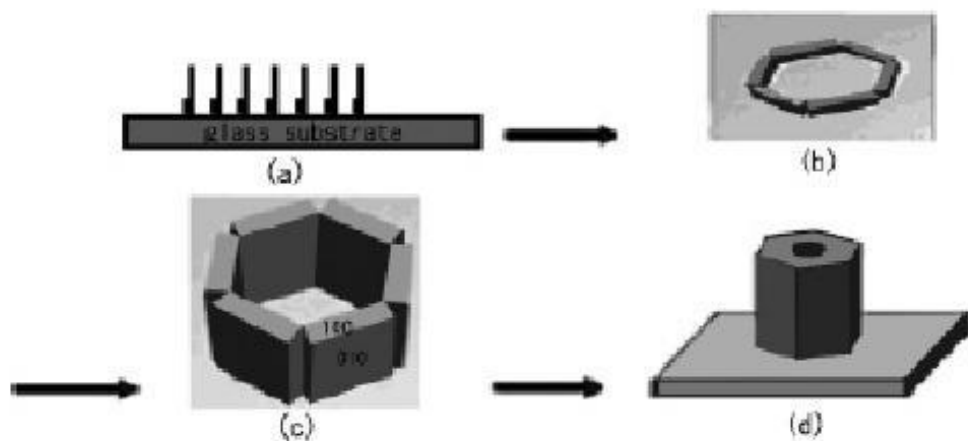
Ch Deneke¹, C Müller¹, N Y Jin-Phillipp² and O G Schmidt¹

(a) 1.4 ML $\text{In}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}$ /6.4 ML GaAs
 (b) 14.1 ML $\text{In}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{As}$ /19.1 ML GaAs (c) 1.4 ML InAs/6.4 ML GaAs (d) 1.4 ML InAs/20.4 ML GaAs.

КРИСТАЛЛЫ α - $\text{K}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ В ФОРМЕ ТРУБОК, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ПЕРЕСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ

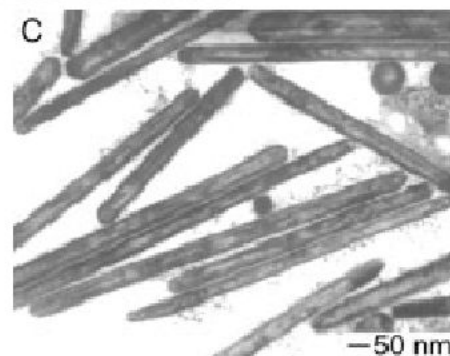
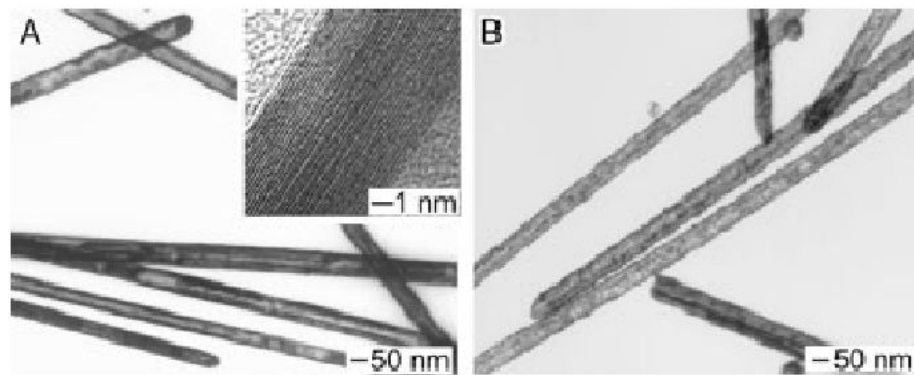
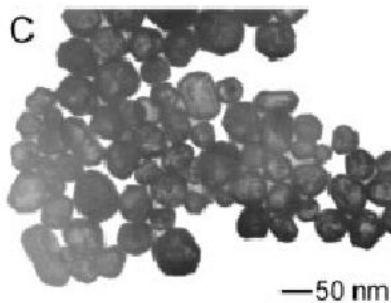
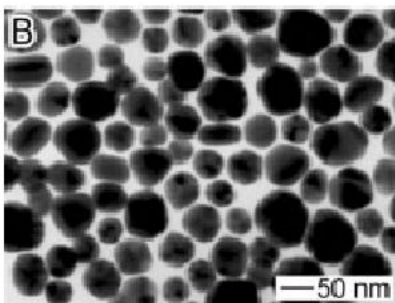
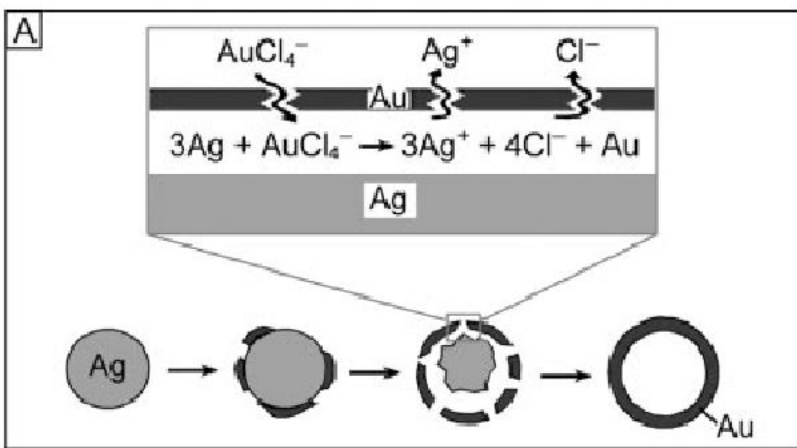
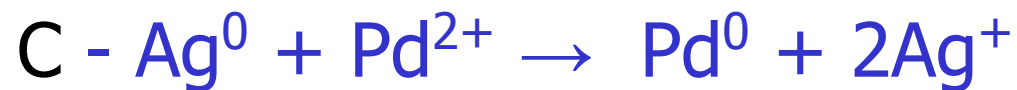
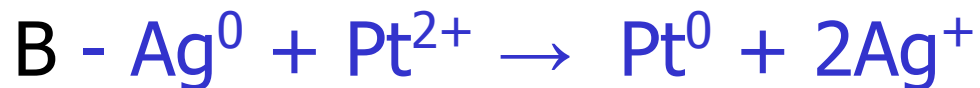
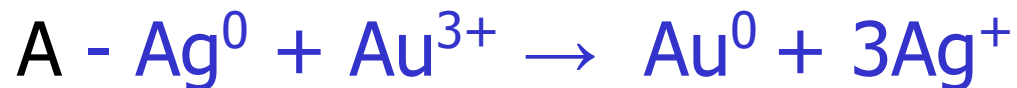
Кристаллы получены из 30 проц. р-ра α - $\text{K}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$
при его охлаждении от 80 до 20°C

Схема роста кристаллов



Важным способом синтеза нанотрубок благородных металлов являются реакции окисления нанопроволок из менее благородных металлов в растворах солей более благородных металлов. При этом, металл нанопроволоки растворяется и на ее поверхности осаждается нанослой более благородного металла, который образует стенку нанотрубки.

СИНТЕЗ НАНОТРУБОК Au, Pd И Pt ПУТЕМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ СОЛЕЙ ДАННЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОПРОВОЛОКИ Ag



A - схема реакций растворения Ag, B - исходные наночастицы Ag, C - наносферы Au

Восстановленные катионы Au, Pd или Pt осаждаются на поверхности нанопроволоки Ag, которая через поры слоя металла продолжает растворяться до тех пор, пока в избытке соли металла все серебро не растворится