

Введение

Целью данного цикла лабораторных работ для студентов 2—3 курсов, обучающихся по специальности «Нанотехнологии в электронике», является практическое освоение навыков получения и анализа основных свойств наноструктурированных материалов.

Знакомство с нанотехнологиями начинается с изучения физических и химических способов получения наноматериалов. В практикуме рассмотрен химический способ получения наночастиц золота и серебра. Эти элементы — модельные объекты в нанотехнологии (например, количество работ по получению наночастиц золота и исследованию свойств материалов на их основе превышает число публикаций по наночастицам всех остальных металлов вместе взятых). Есть и эстетическая сторона опыта: в течение 15 мин кипячения раствора (восстановление ионов AuCl_4^- и образование наночастиц золота) цвет реакционной смеси изменяется от слабо-желтой до темно-синей, далее фиолетовой и окончательно рубиново-красной (наночастицы Au) окраски.

Изготовление большинства используемых на практике видов наноструктур и фотонных кристаллов в настоящее время сопряжено с жесткими требованиями к чистоте производства, а также с необходимостью применения высокоточного дорогостоящего оборудования, предполагающего, в свою очередь, специальное обучение персонала. Проведение лабораторного практикума с использованием таких технологий изготовления наноструктурированных материалов, как магнетронное и высокочастотное распыление, травление фокусированным ионным пучком, электронная и ионная литография и т. п. потребовало бы значительных временных и финансовых затрат, что не представляется возможным в условиях, ограниченных учебным планом и временем занятий. В связи с этим для изучения принципов изготовления наноструктурированных материалов и исследования их свойств были выбраны методики, позволяющие полностью выполнить задания практикума за установленное время и не требующие специальной подготовки.

Цикл работ состоит из четырех основных разделов:

- 1) получение наноразмерных структур (часть 1);
- 2) исследование физики свойств наноструктур и отдельных наночастиц (части 2 и 3);
- 3) манипулирование нанообъектами и управление наноперемещениями (часть 4);
- 4) формирование контролируемых наноструктур и создание устройств с применением нанотехнологий (часть 5).

Одной из основных сложностей, с которыми приходится сталкиваться в процессе изготовления наноматериалов, является необходимость контроля их основных структурных параметров по показаниям приборов. Правильно подобранные технологические параметры обеспечивают требуемое качество, в то время как даже незначительные отклонения от установленных требований могут привести к существенному изменению свойств. В связи с этим приобретение навыков работы с приборами в условиях, строго ограниченных технологическими требованиями изготовления наноструктур, является одной из основных методических задач практикума. Этой цели посвящена лабораторная работа по изготовлению двумерных структур оксида алюминия методом анодного окисления (первая часть практикума).

В лабораторной работе, приведенной во второй части практикума, проводится исследование структуры полученных студентами образцов с использованием метода сканирующей зондовой микроскопии — одного из наиболее мощных современных методов исследования с высоким разрешением, освоение принципов работы с которым является обязательным при изучении курса «Материалы и методы нанотехнологий».

Особое значение имеет изучение оптических свойств упорядоченных и неупорядоченных наноструктур. Наиболее перспективные приложения упорядоченных наноструктур связаны с их фотонно-кристаллическими свойствами. Область применения фотонных кристаллов очень широка, многие прогнозы развития технологий связывают будущее современной электроники именно с фотонными кристаллами. Работы, посвященные исследованию оптических свойств наноструктур и фотонных кристаллов, представлены в третьей части. В них студент знакомится с повсеместно распространенным методом оптической спектроскопии.

Студентам предстоит ознакомиться и с возможностями оптического манипулирования одиночными нано- и микрочасти-

цами. Уникальной особенностью изучаемой в четвертой части практикума методики оптического пинцета является возможность исследования свойств отдельных частиц без учета влияния ближайшего окружения, что не реализуемо в большинстве традиционных методик.

Наконец, работы пятой части посвящены непосредственно обработке наноструктур и изготовлению устройств на их основе. Выполнив работу 5.1, студент сможет получить солнечный элемент «на коленке», понимая при этом процессы на наноуровне, а работа 5.2 познакомит его с использованием вакуумных методов в обработке поверхности и пленок на наноразмерном уровне.

Лабораторные работы предваряются теоретическим введением, которое может играть роль и краткого конспекта лекций по данной теме. Здесь приведены физические принципы измерений контролируемых параметров, принципиальные схемы и конкретные методики измерений, а также рекомендации по обработке результатов измерений.

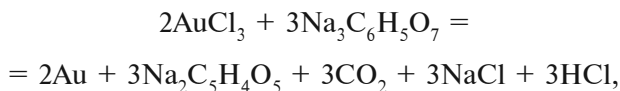
Часть 1

Получение наноразмерных структур

Вещество, находящееся в наноразмерной модификации, существенно отличается по многим механическим, термодинамическим, магнитным и электрическим характеристикам от объемных материалов. Например, наночастицы золота обладают каталитическими, ферромагнитными, настраиваемыми оптическими свойствами, способностью к самосборке. Они хорошо поглощают и рассеивают свет, нетоксичны, химически стабильны, биосовместимы, что делает их перспективными материалами для создания целого спектра приборов — от средств диагностики до различных сенсоров, устройств волоконной оптики и компьютерных наносхем [1—9]. Благодаря указанным свойствам наночастицы золота могут играть роль удобного, легко доступного, универсального модельного объекта для ознакомления с основными методами и понятиями науки о наносистемах.

Получение наночастиц золота

Для синтеза наночастиц золота можно использовать цитратный метод. Отличительной особенностью этого метода, который будет реализован при выполнении работы 1.1, является то, что цитрат-ион одновременно выступает в роли стабилизатора и восстановителя, поэтому концентрация этих ионов играет критическую роль: ее изменение одновременно влияет и на скорость восстановления, и на процессы роста частиц. Суммарно реакцию можно выразить уравнением:

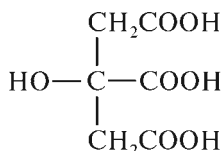


если принять, что окисление цитрата идет до ацетондикарбоксилата и углекислоты [1].

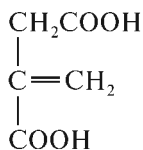
Получение наночастиц серебра

Существуют разнообразные методики получения наночастиц серебра. Серебро более активный и реакционноспособный металл, чем золото. Для него значительно сложнее получить наночастицы с узким распределением по размерам, устойчивых длительное время. Решить эти проблемы можно правильной разработкой синтеза и подбором подходящего стабилизатора. Использование наночастиц серебра в медицинской практике требует применения «зеленых» методов синтеза, исключая реактивы, вредные для человеческого организма. Кроме того, частицы, применяемые в медицине, должны быть гидрофильными, так как используются в водной среде. При этом необходимо отметить, что одной из основных трудностей получения наночастиц серебра в водных средах является малая концентрация образующихся наночастиц — менее 10^{-4} моль/л.

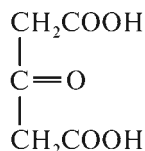
Цитратный метод получения наночастиц золота, разработанный Туркевичем [10], применим и к получению наночастиц серебра [10—13]. Одними из первых принципиальную возможность восстановления ионов Ag^+ цитратом продемонстрировали Ли и Майсель [11]. Но так как серебро более активный металл, чем золото ($E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ = 0,8 \text{ В}$, $E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}}^\circ = 1,5 \text{ В}$), то синтез наночастиц серебра происходит более сложно из-за способности серебра к быстрому окислению и агрегации. Для усиления устойчивости коллоидных растворов серебра наночастицы необходимо стабилизировать. В цитратном методе получения наночастиц и восстановителем, и стабилизатором служит цитрат-ион, получаемый при растворении в воде трехзамещенной натриевой соли лимонной кислоты. При нагревании раствора и окислении цитрат-иона образуется ацетондикарбоновая и итаконовая кислоты. Эти кислоты адсорбируются на поверхности частиц и контролируют их рост.



Лимонная
кислота

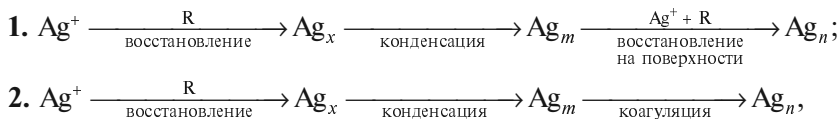


Ацетондикарбоновая
кислота



Итаконовая
кислота

В настоящее время предложены два механизма, объясняющие образование и рост наночастиц серебра:



где Ag_x — кластеры атомов серебра (<1 нм); Ag_m — первичные наночастицы, стабилизированные цитратом (~1 нм); Ag_n — конечные наночастицы; R — восстановитель.

И по первому, и по второму механизму сначала образуются кластеры атомов серебра, которые затем взаимодействуют со стабилизатором — цитратом и конденсируются, образуя более крупные частицы. По достижении размера ~1 нм конденсация кластеров больше не происходит, и процессы роста наночастиц по первому и второму механизмам начинают различаться.

В первом случае концентрация стабилизатора оказывается достаточной, и дальнейший рост частиц происходит за счет восстановления ионов серебра на поверхности наночастиц. При этом увеличение размеров частиц происходит медленнее, что приводит к образованию устойчивых коллоидных растворов наночастиц, в основном сферической формы.

Во втором случае концентрация стабилизатора (цитрата) оказывается недостаточной, чтобы предотвратить агрегацию кластеров. Это приводит к образованию наночастиц большого диаметра.

Анализ литературных данных показывает, что в том случае, когда цитрат натрия является и стабилизатором, и восстановителем, процесс формирования наночастиц становится особенно чувствительным к условиям синтеза. Большое влияние на размеры наночастиц оказывает соотношение концентраций ионов серебра и цитрат-иона, а также время кипячения раствора и скорость смешения реагентов. «Разнесенность» во времени процесса нуклеации и роста частиц является основным условием формирования монодисперсных зольей. Одновременное введение раствора восстановителя в реакционную среду приводит к так называемому «взрывному» механизму нуклеации, тогда как при порционном введении оба процесса идут параллельно.

В работе [14] исследовалось влияние соотношения концентраций соли серебра и цитрата натрия и условий проведения синтеза на механизм образования наночастиц, их размеры и

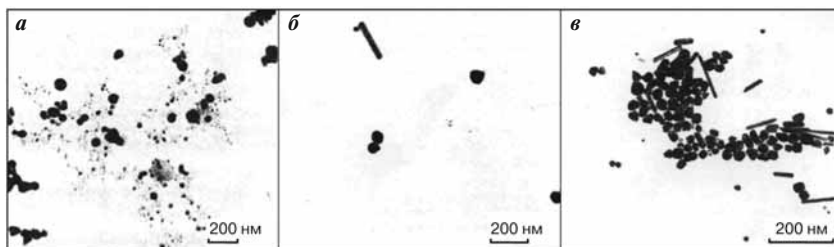


Рис. 1.1. Электронные микрофотографии наночастиц зольей № 1 (а), № 2 (б) и № 3 (в) [14]

форму (рис. 1.1). Золь № 1 получен при мольном соотношении $\text{AgNO}_3/\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, равном 1 : 0,736, кипячение смеси осуществлялось в течение 60 мин. Для золья № 2 мольное соотношение составляло 1 : 5. В золе № 3 мольное соотношение такое же, что и в золе № 2, но объем раствора и содержание всех компонентов смеси были уменьшены в 10 раз. Цитрат был добавлен одновременно; кипятили 1 ч.

На рис. 1.1, а видны мелкие «первичные» наночастицы диаметром не более 5 нм, образующие агрегаты различной формы — «предшественники» крупных частиц. В этом случае реализуется агрегативный механизм формирования наночастиц гидрозоля серебра [15]. По такому механизму идет процесс образования наночастиц серебра, когда соотношение $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{AgNO}_3$ заметно меньше единицы (в нашем случае 0,736). Половина цитрата натрия расходуется на восстановление Ag^+ и его недостаточно для создания плотного адсорбционного слоя, способного обеспечить электростатическую стабилизацию наночастиц.

Золь № 2 содержит неагрегированные частицы, как сферические, диаметром около 50 нм, так и наностержни. Наблюдаются также наносферы размером 3—5 нм. Золь № 3 содержит такие же мелкие наночастицы. В этом случае нуклеация и рост наночастиц происходят параллельно за счет низкой скорости восстановления ионов Ag^+ . При одномоментном введении раствора цитрата натрия происходит формирование более крупных ограненных частиц и увеличение доли наностержней в коллоидном растворе. Для зольей № 2 и № 3 реализуется первый механизм (см. с. 14), по которому рост «первичных» наночастиц происходит за счет автокаталитического восстановления ионов металла на их поверхности [16—17]. Источником ионов серебра может служить первоначально введенный в систему нитрат се-

ребра [15]. Авторы работы [16] считают, атомы наночастиц серебра окисляются до ионов, причем в первую очередь окисляются атомы частиц наименьшего размера. Это обусловлено эффектом, лежащим в основе изотермической перегонки (остальдовского созревания), когда растворимость вещества дисперсной фазы увеличивается с уменьшением размера ее частиц.

В методе Кери Ли [18] роль восстановителя Ag^+ играет сульфат двухвалентного железа, а цитрат натрия стабилизирует образующиеся частицы [18—21]. Реакция проводится при комнатной температуре. При уменьшении соотношения $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7/\text{FeSO}_4$ в реакционной системе можно увеличить диаметр частиц до 180 нм. Рост частиц происходит, предположительно, по агрегатному механизму, причем, чем больше скорость перемешивания раствора, тем меньше агрегация наночастиц и тем больше монодисперсность раствора [21]. Золи, полученные методом Кери Ли, превосходят по своим характеристикам обычные цитратные золи серебра. Недостатком метода является использование в классической схеме синтеза высоких концентраций реагентов. Это приводит к необходимости проведения ряда последовательных циклов осаждения центрифугированием и редиспергирования частиц металла.

Боргидрид натрия (NaBH_4) чаще применяется при получении наночастиц серебра, чем растворы цитрат-ионов. Это объясняется более высокой восстановительной способностью боргидрида натрия и простотой применения. Как и в цитратном методе, боргидрид натрия служит одновременно и восстановителем, и стабилизатором образующихся наночастиц [22, 23].

Исследование механизма роста наночастиц показало, что в случае применения боргидрида натрия, главную роль играет агрегация образовавшихся кластеров. До этого считалось, что согласно модели Ла Мера—Дайнегера [24], основное число коллоидных частиц создается в течение короткого времени нуклеации, а дальнейший рост происходит за счет восстановления ионов серебра на поверхности частиц (как в цитратном методе). Проведенные исследования показали, что концентрация ионов серебра в растворе не меняется в процессе роста наночастиц. Это доказывает, что рост частиц не может происходить за счет восстановления серебра на поверхности кластеров. Увеличение размера частиц происходит за счет агрегации кластеров при разложении борогидрида натрия, когда его стабилизирующее действие уменьшается [25]. Размер получающихся на-

наночастиц и устойчивость боргидридных зелей сильно зависит от концентрации, последовательности добавления реагентов и рН среды.

Формы наночастиц золота

Наночастицы золота могут иметь разнообразные формы. Наиболее известны среди них наносферы различного диаметра. Однако это могут быть и другие многообразные несферические анизотропные нанообразования. Некоторые из них приведены на рис. 1.2, фотографии на котором получены с помощью про-

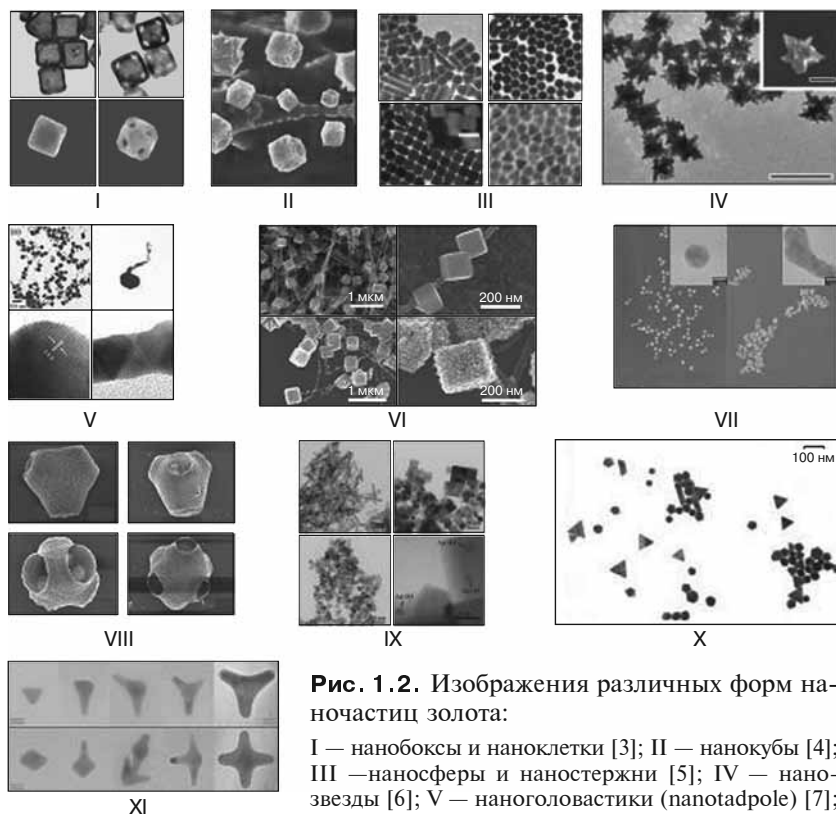


Рис. 1.2. Изображения различных форм наночастиц золота:

I — нанобоксы и наноклетки [3]; II — нанокубы [4]; III — наносферы и наностержни [5]; IV — нанозвезды [6]; V — наноголовостики (nanotadpole) [7]; VI — нанокоробки (nanobox) [8]; VII — наногексагоны и наносапоги [9]; VIII — несферические нанообразования с внутренними полостями [26]; IX, X — нанотреугольники и наносферы [27]; XI — нанообразования несферической формы (tripod and tetrapod) [28]

IX, X — нанотреугольники и наносферы [27]; XI — нанообразования несферической формы (tripod and tetrapod) [28]

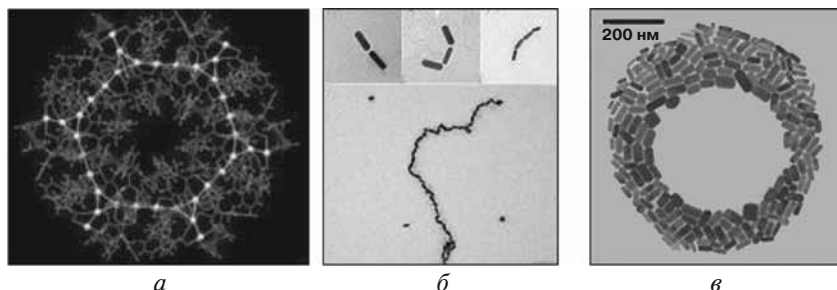


Рис. 1.3. Примеры нанообразований, полученных в результате самосборки наночастиц золота:

a — золотая корона из 36 атомов золота [29]; *б* — нанопроволока из золотых наностержней [30]; *в* — кольцо [31]

свечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ВРПЭМ).

Наносферы золота перспективны для использования в биомедицинских диагностических целях, для визуализации и мониторинга молекулярных маркеров на поверхности клеток, для определения ионов металлов как электрохимические сенсоры.

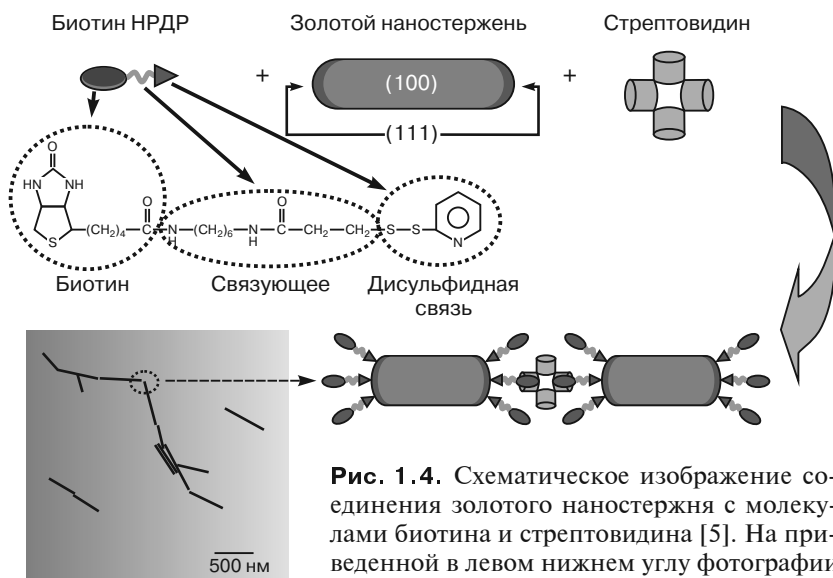


Рис. 1.4. Схематическое изображение соединения золотого наностержня с молекулами биотина и стрептоидина [5]. На приведенной в левом нижнем углу фотографии показано проиллюстрированное схемой место соединения

Анизотропные наночастицы отличаются своей удивительной способностью к самоорганизации (самосборке) — спонтанному и обратимому процессу образования организованных структур (рис 1.3). Предполагается, что такая самоорганизация позволит создавать наноструктуры из отдельных атомов по типу технологии «снизу-вверх».

Способность золотых наностержней к линейной сборке (рис. 1.4) используется в медицине, в частности, для направленной доставки молекул лекарственных веществ (включая белки и генетический материал) в поврежденные ткани. Соединение наностержня с биотином происходит за счет взаимодействия с сульфидными группами биотина; последующая сборка со стрептовидином вызывается нековалентными связями.

Формы наночастиц серебра

Наночастицы серебра размером до 10 нм способны не только адсорбироваться на клеточной мембране, но и проникать внутрь бактерии. Бактерицидное действие серебра связывают с образованием ионов Ag^+ при окислении металла. Особое значение имеет форма наночастиц. Считается, что грань [111] в декаэдрах и икосаэдрах, из которых состоит до 98 % наночастиц с размерами 1—10 нм, обладает высокой химической активностью, и присутствие этой грани усиливает антибактериальное действие наночастиц [32]. Осаждение наночастиц серебра на подложках различной природы создает структуры, представляющие интерес в качестве рабочих сред для «наноплазмоники» — нового направления в технологии наносистем, ориентированного на создание различных устройств, работающих на принципе поверхностного плазменного резонанса (рис. 1.5).

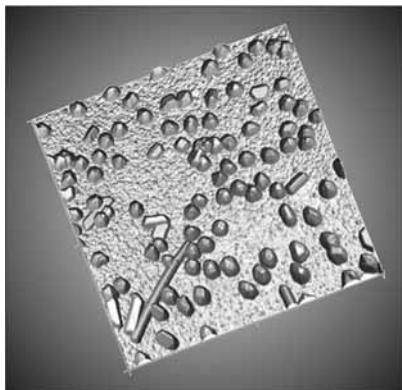


Рис. 1.5. Наночастицы Ag^+ размером 130 нм на металлической подложке

[. . .]