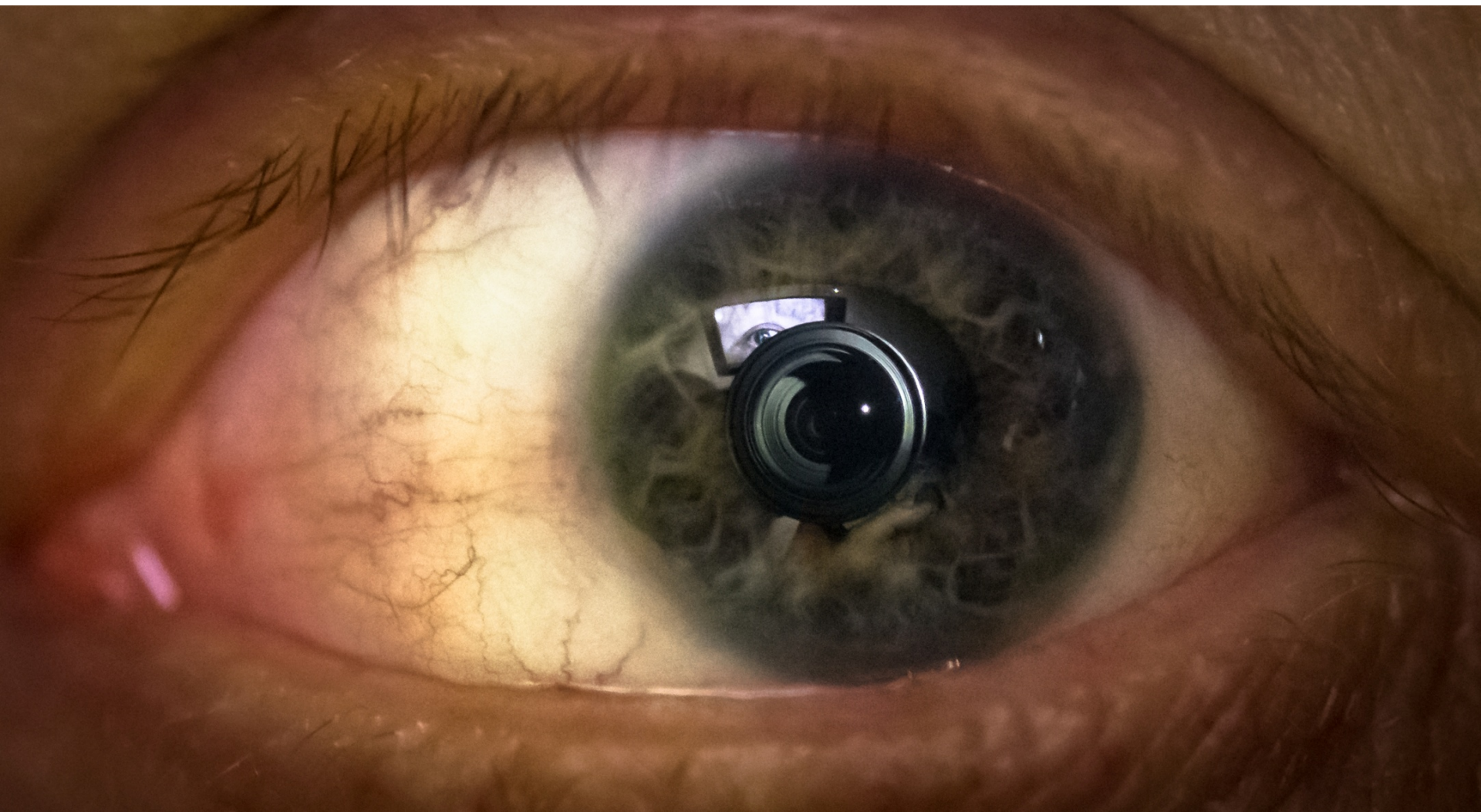


# Наноматериалы в современном мире



Е.А.Гудилин  
А.А.Семенова

О конструировании наноматериалов





# Терминатор – 1, 2, 3, 4

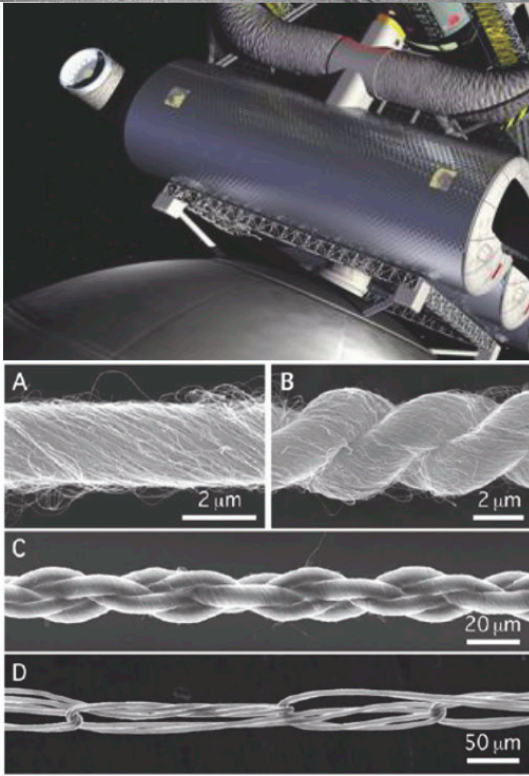
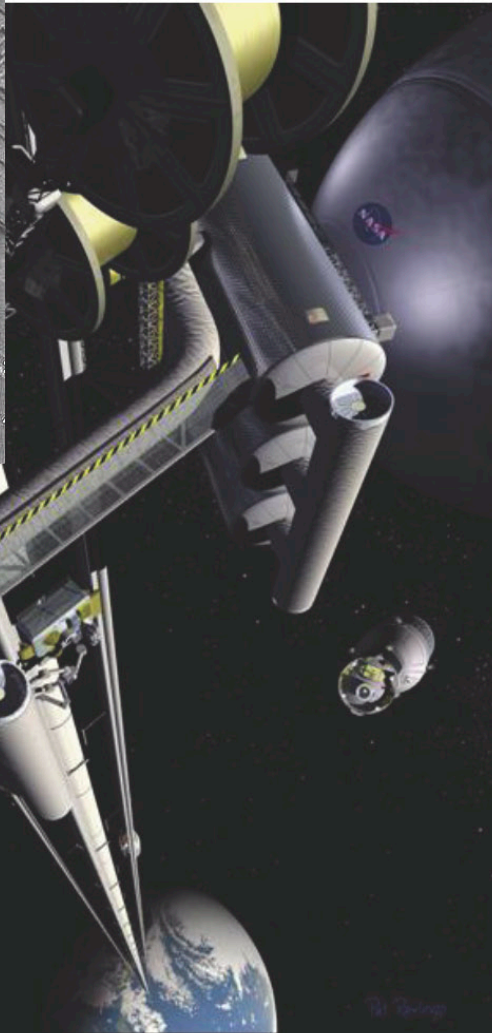
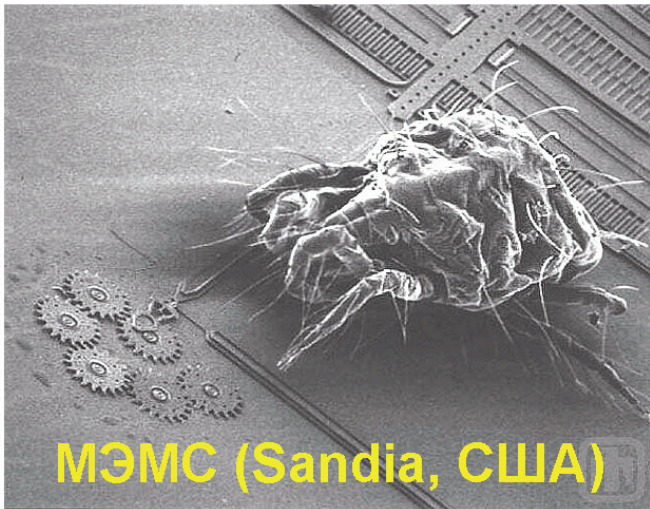


**Классическая  
Модель**

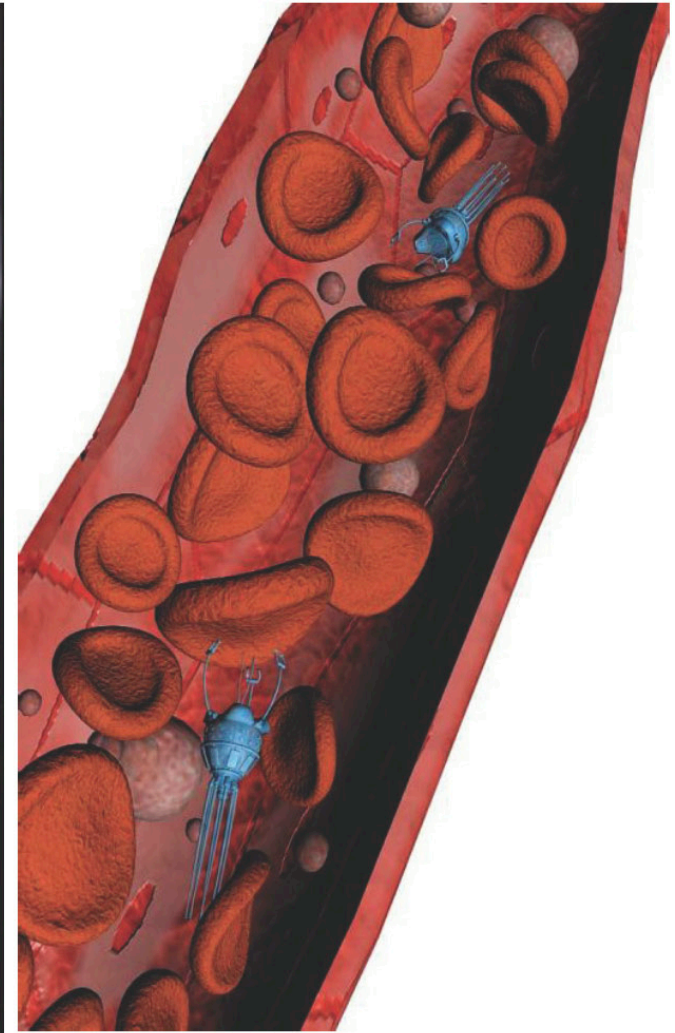


**Нанокиборг  
(жидкий металл)**

# Футуристическое будущее



**Космический лифт  
из углеродных  
нанотрубок**



**Нанобио-  
роботы  
в сосудах**

# Бросок кобры - 1



**Выстрел  
нанитами**

# Черная молния



**Волшебный  
нано-  
катализатор  
(Россия)**

# Аватары

Проект  
«Тайны  
наноуглерода»



ФИЛЬМ



Реальность



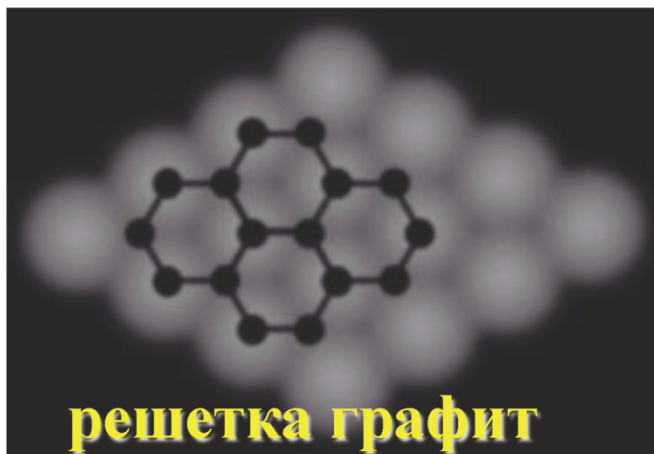
# На каком языке говорить о нанотехнологиях?



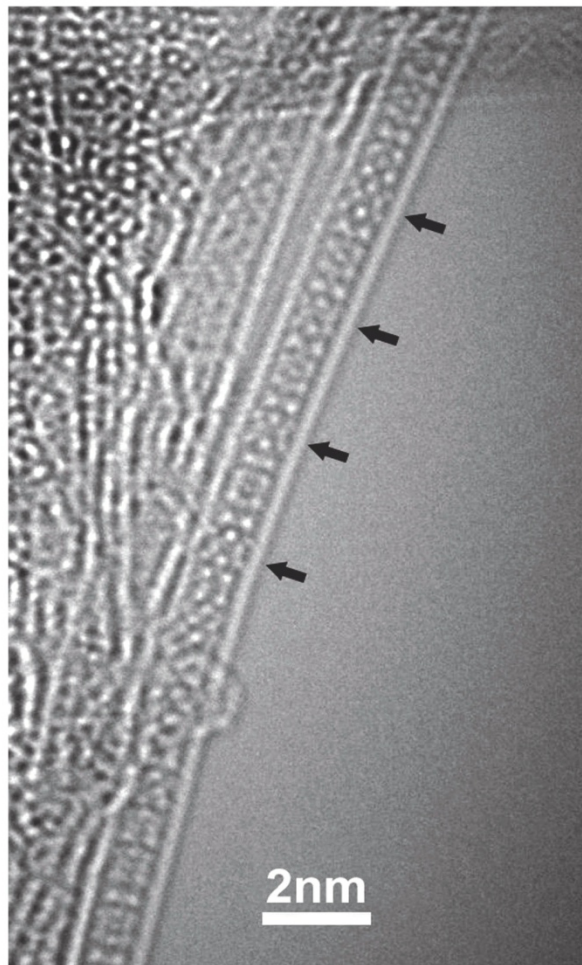
**Варкалось. Хливкие  
шорьки  
Пырялись по наве,  
И хрюкотали зелюки,  
Как мюмзики в мове.**

**О бойся Бармаглота, сын!  
Он так свиреп и дик,  
А в глуше рымит исполин  
--  
Злопастный Брандашмыг**

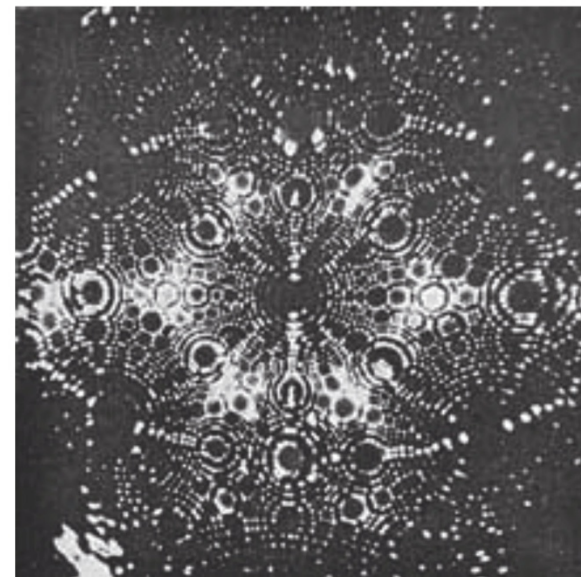
# Атомы есть!



Сканирующая  
Зондовая  
Микроскопия

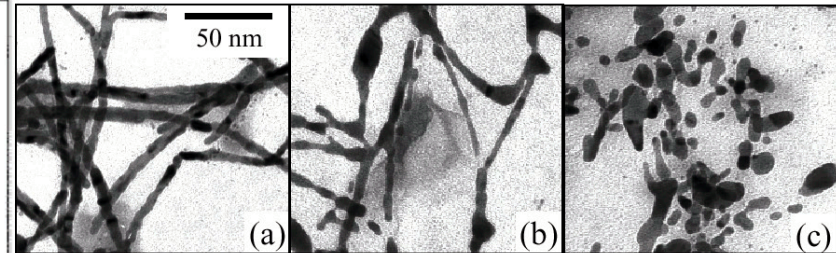
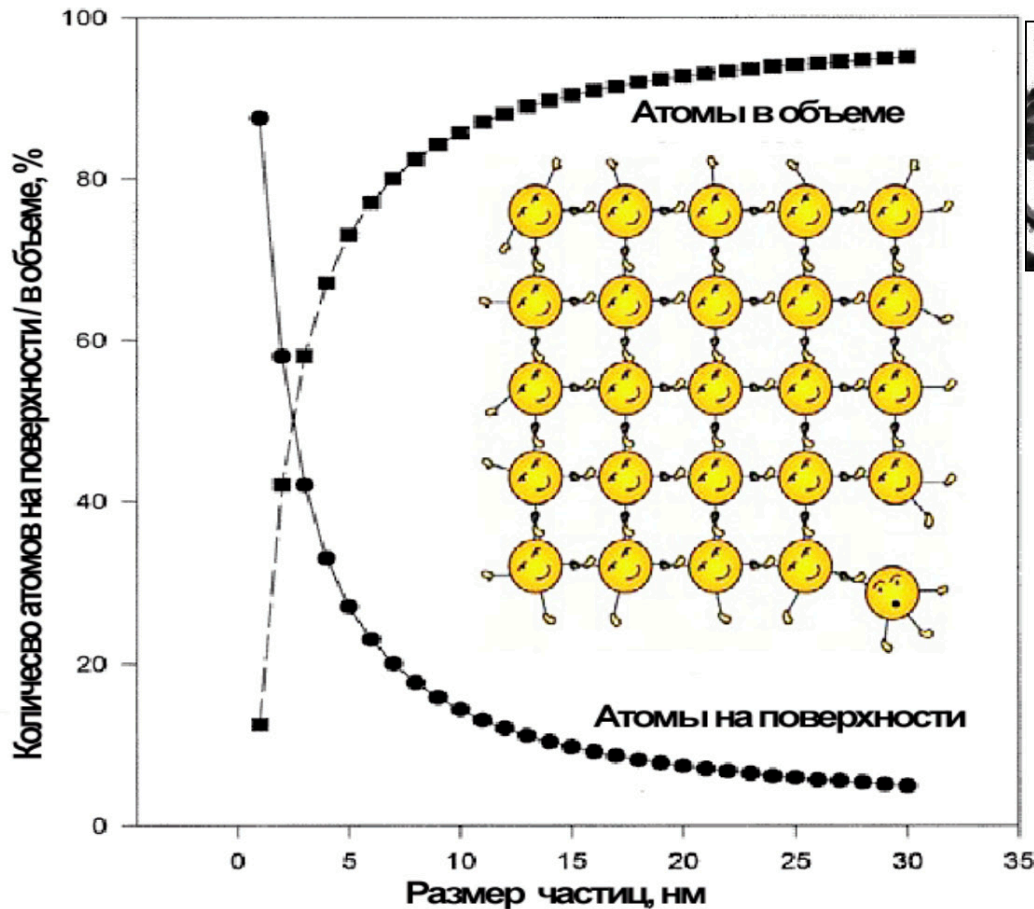


Просвечивающая  
Электронная  
Микроскопия



Ионная  
Микроскопия

# Вклад поверхности

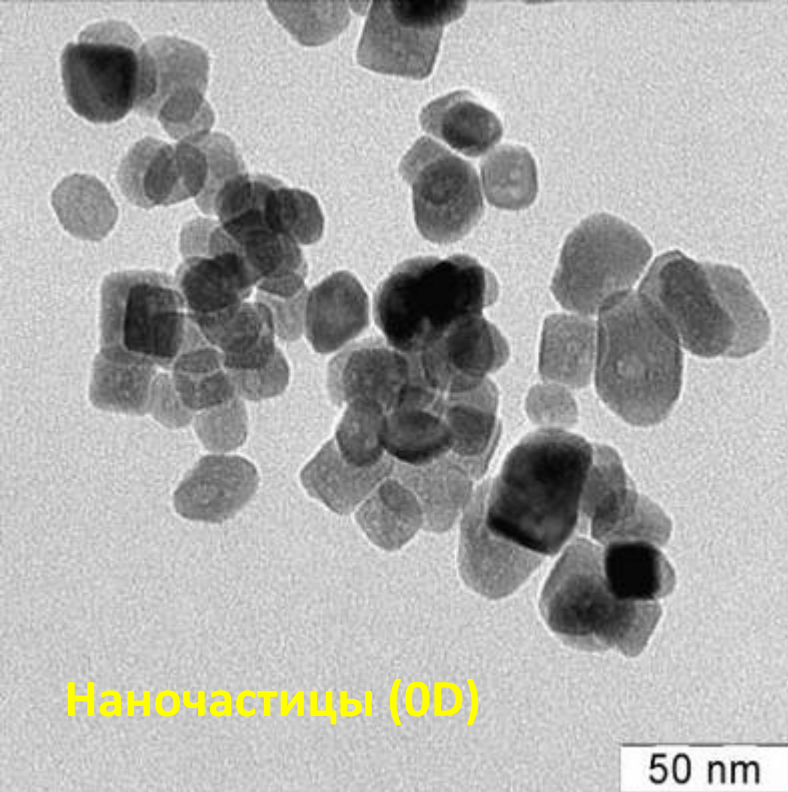


150 °C      200 °C      300 °C

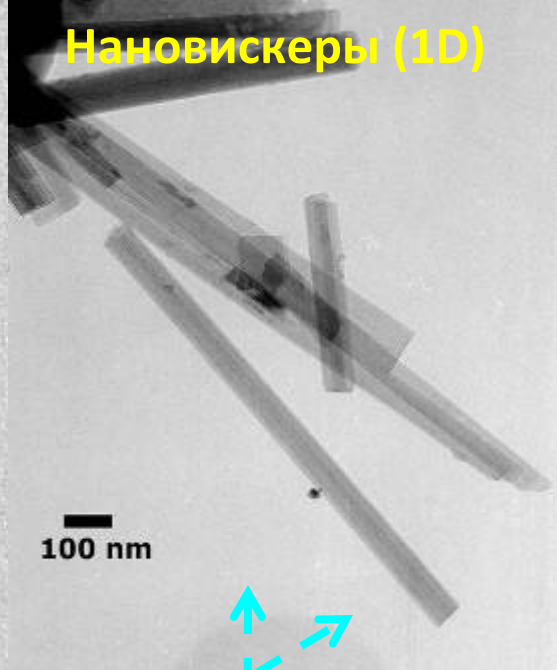
C. Jinwoo et al., *Mat. Res. Soc. Symp.*, 2001, 635, С. 3.3.1-3.3.6.

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...

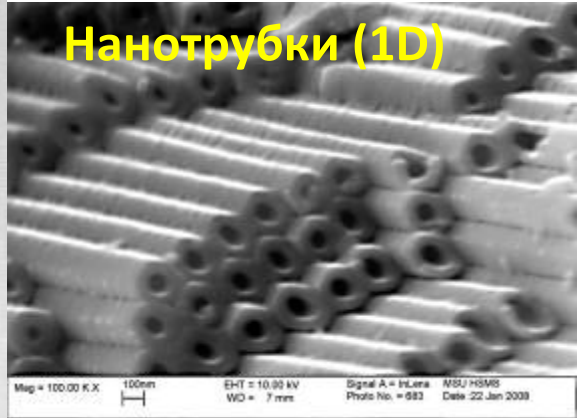
Технология «снизу-вверх» заключается в том, что при создании наноструктур набирают и выстраивают отдельные атомы и молекулы в упорядоченную структуру...



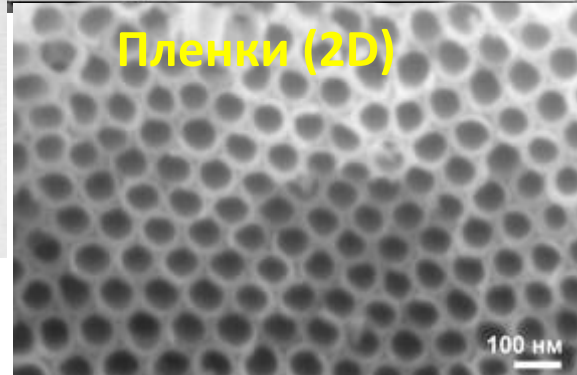
Наночастицы (0D)



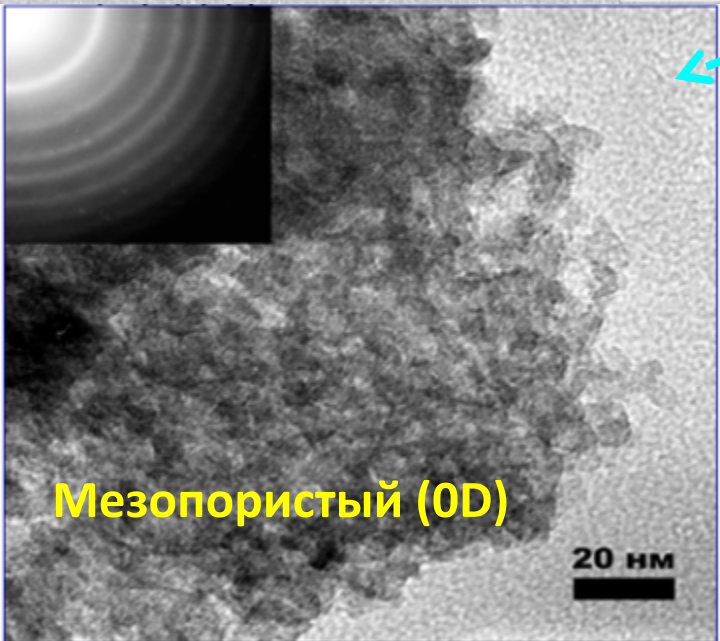
Нановискеры (1D)



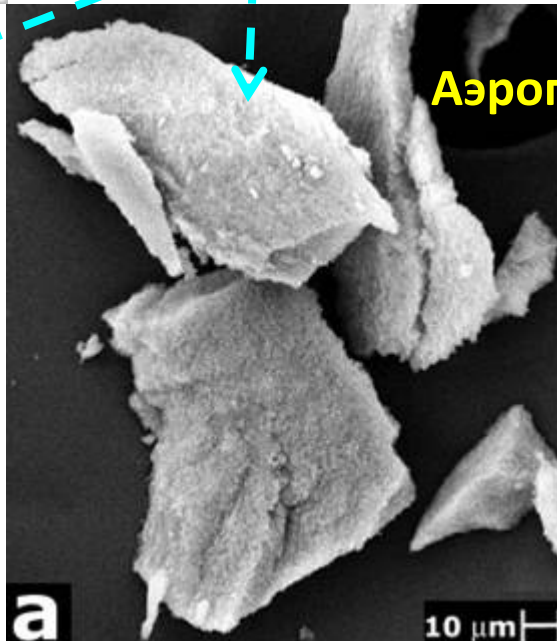
Нанотрубки (1D)



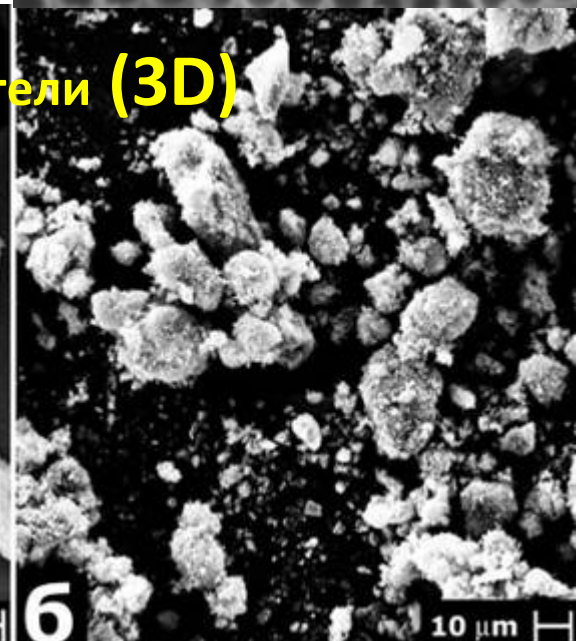
Пленки (2D)



Мезопористый (0D)

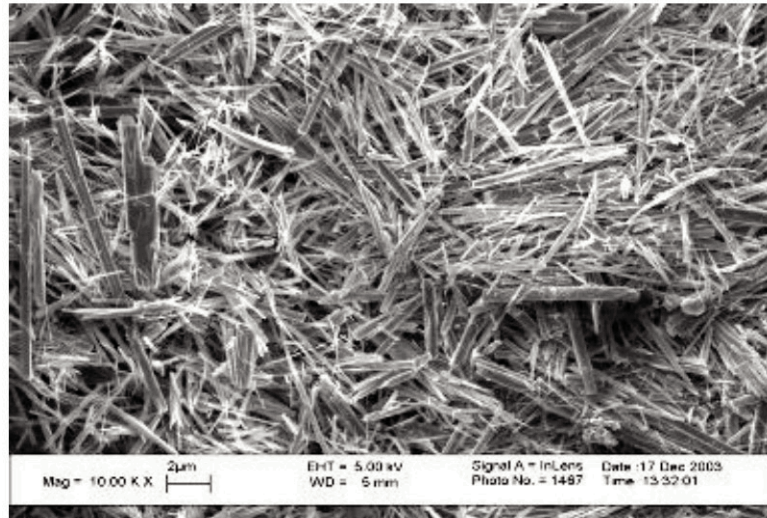
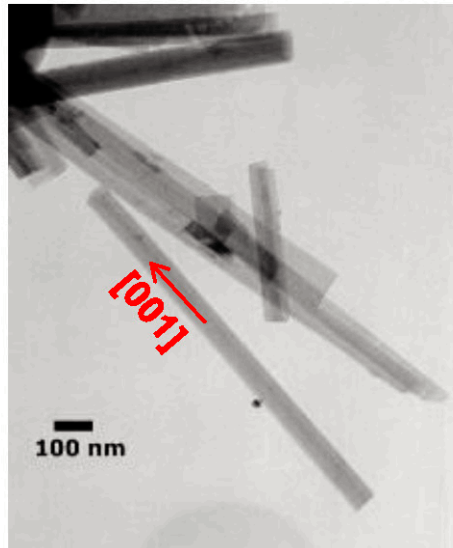


Аэрогели (3D)



10 μm

# Гидротермальная обработка

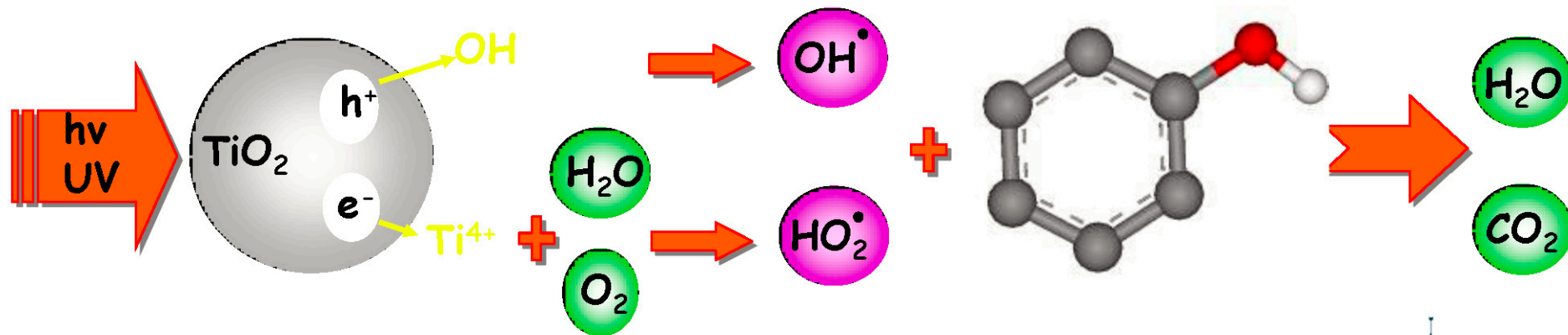


TiO<sub>2</sub>,

контроль pH

вода

150-250°C





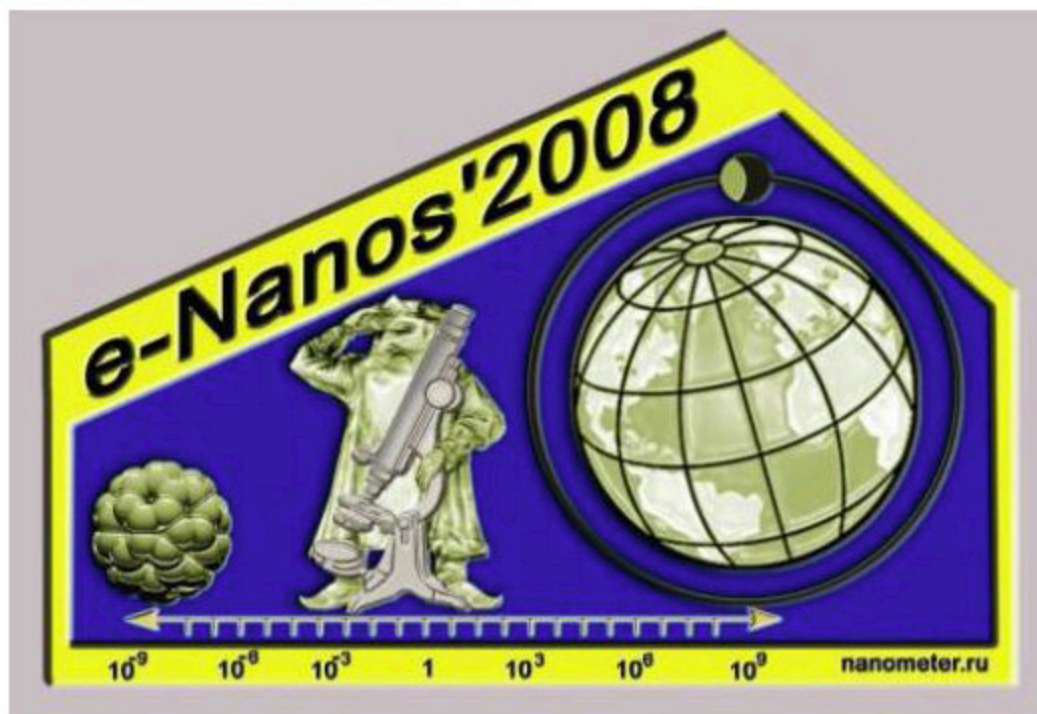
**«Наноуровень» структуры (1 - 100 нм) существует всегда, и если он предопределяет свойства материала, то говорят о наноматериале.**

# Насколько мал нанометр?



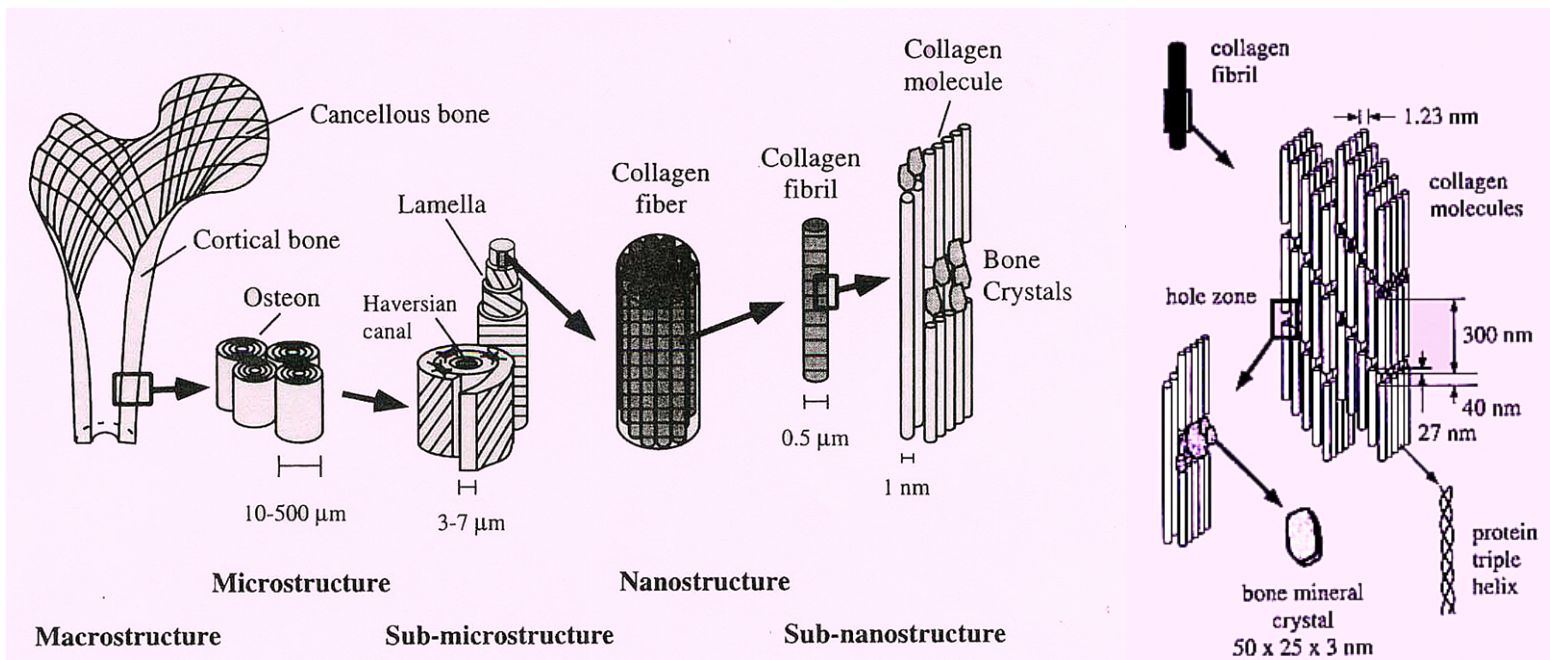
Когда – то, говорят, Чингис-хан приказал каждому из своих воинов принести по камню к его шатру. Приказано-сделано. Выросла гора. А что если каждый человек на земном шаре принесет по одной единственной квантовой точке (диаметр 10 нм, плотность материала 7 г/см<sup>3</sup>) и положит ее около штаб-квартиры Государственной Корпорации «Роснано» в кучу, то какую массу будет иметь эта куча?

**(Ответ: 20 миллиардных долей грамма)**



Почему автор эмблемы расположил гнома между фуллереном и Луной? **(Ответ: отношение размера гнома к размеру молекулы фуллерена примерно равно отношению размера Луны к размеру гнома)**

# Кость как композит



Коллаген (20 масс%),

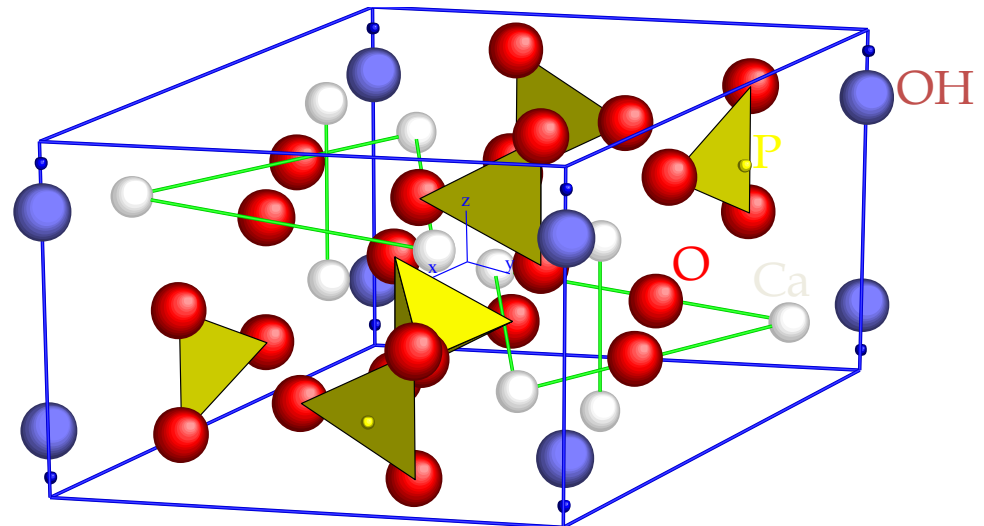
фосфаты кальция (69 масс%),

$(\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x})$

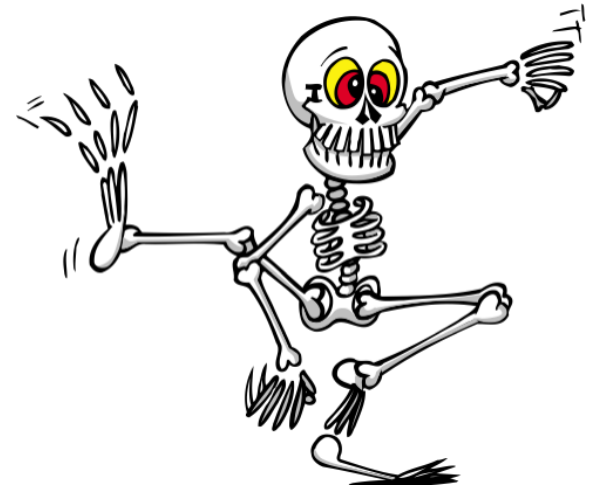
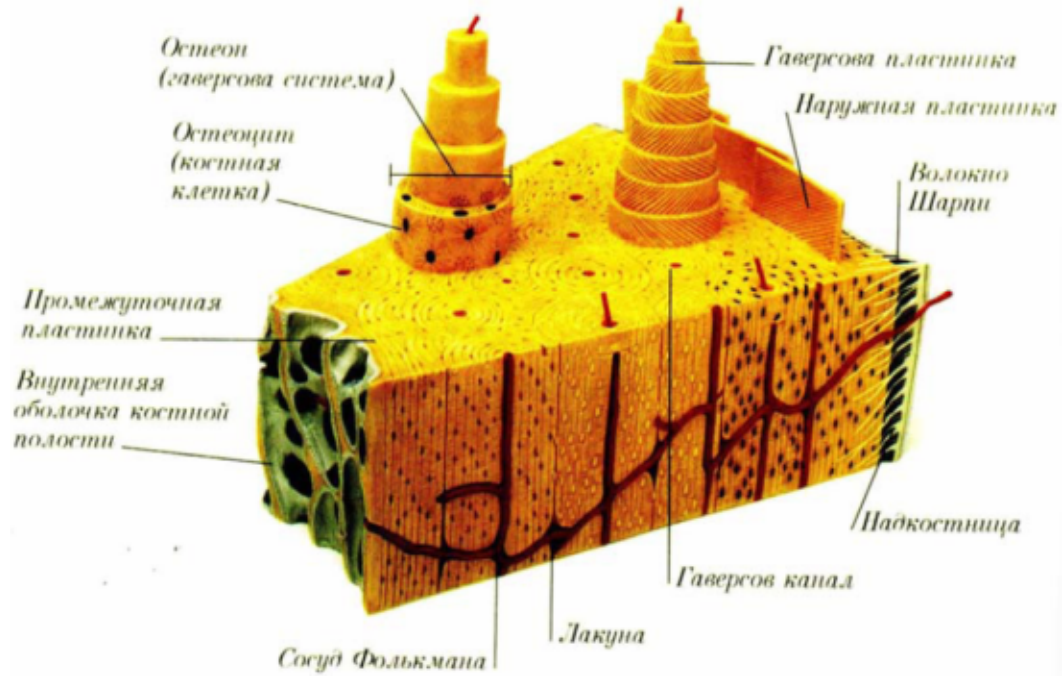
вода (9 масс%)

+

белки, полисахариды, липиды







=10

(площадь монослоя чешуек гидроксилapatита из нашего скелета составит десять футбольных полей)



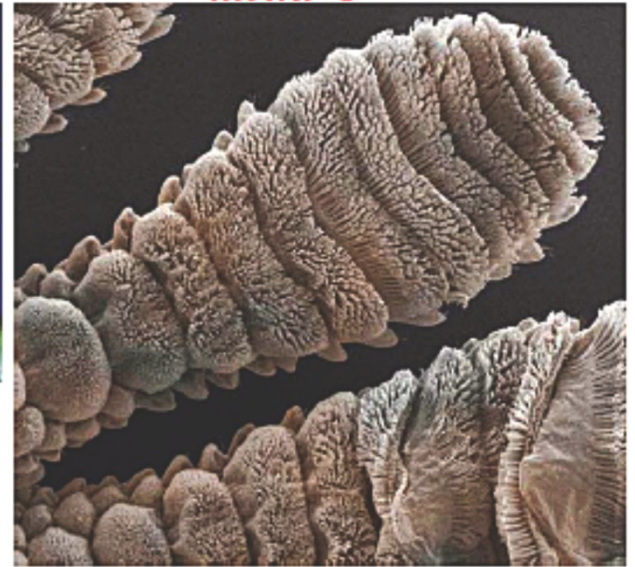
**МАКРО**



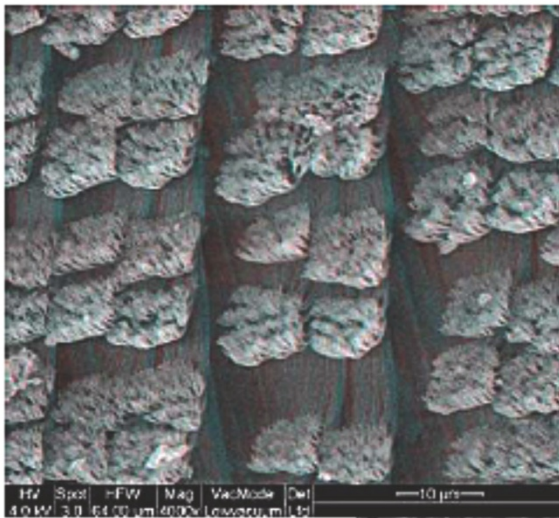
**МЕЗО**



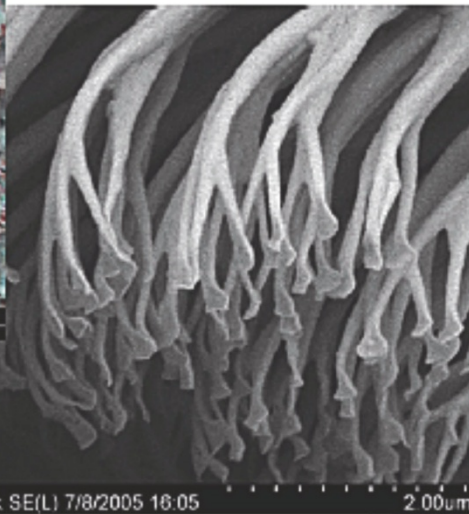
**МИКРО**



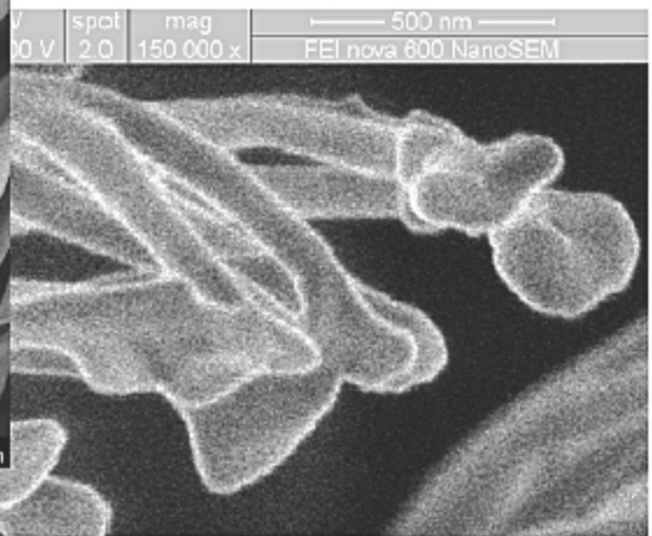
**СУБ-МИКРО**



**НАНО**



**НАНО**



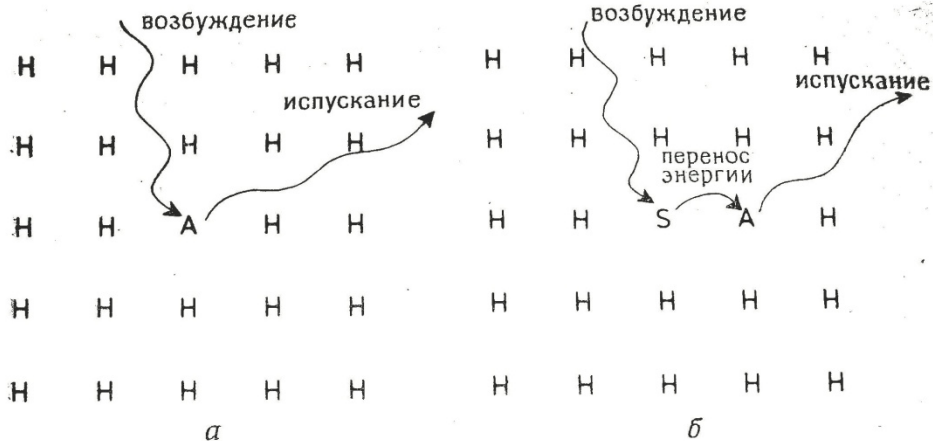
# Флэшка

**64 Гб = 25 нм**

(линейный размер записывающих элементов «флэшки» на 64 Гб составляет в среднем 25 нм)



# Люминесценция



## Фотолюминесценция

а — в кристаллическую

решетку основы Н введен активатор А; б — в кристаллическую решетку основы Н введены активатор А и сенсбилизатор S.

## Радиолюминесценция (третий)



## Электрoлюминесценция (дисплей iMac)

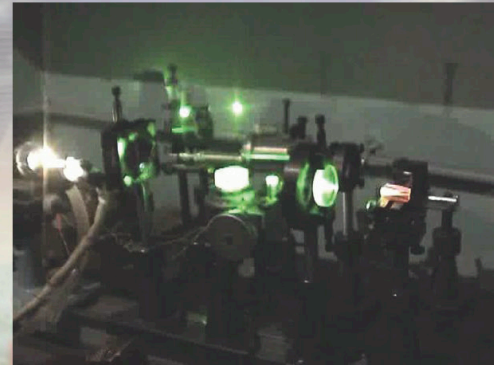




(x, y)

Пространство

(z)



(секунда,.. тысячелетия ) **Время** (фемтосекунда, ..., миллиарды лет)



**5 измерение?**

# Основные методы синтеза ультрадисперсных материалов «сверху - ВНИЗ»

- Помол
- Физические и химические методы осаждения из газовой фазы
- Пиролиз (сажа, фуллерены, УНТ), механо-, электро-, криодиспергирование,
- Методы химической гомогенизации (молекулярное смешение), золь-гель (трехмерные структуры)
- Получение наночастиц в конденсированных средах
- Литография
- ...

# Основные методы синтеза ультрадисперсных материалов «снизу вверх»

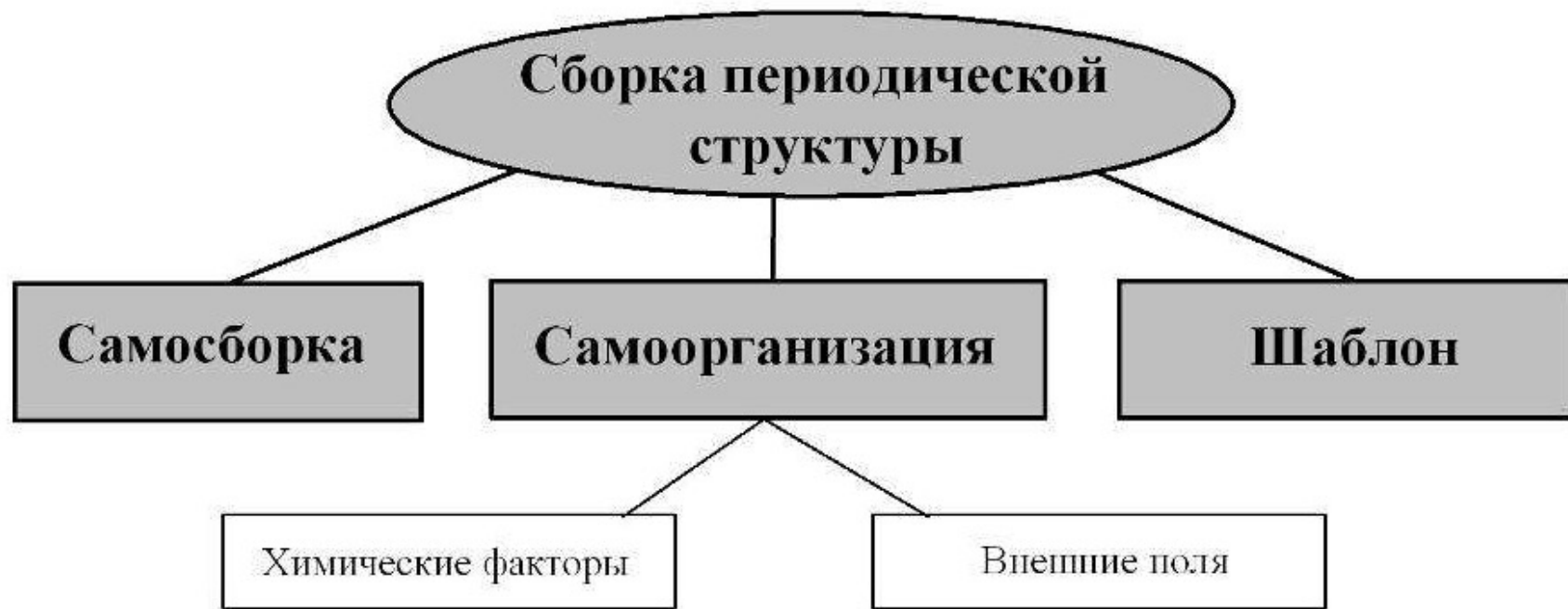


- Получение кластеров («сборка»)
- Самосборка
- Нанореакторы (нанотрубки, мезопористые матрицы (1D), слоистые двойные гидроксиды, глины (2D), цеолиты (3D)), темплаты
- ...

# Хаос и беспорядок



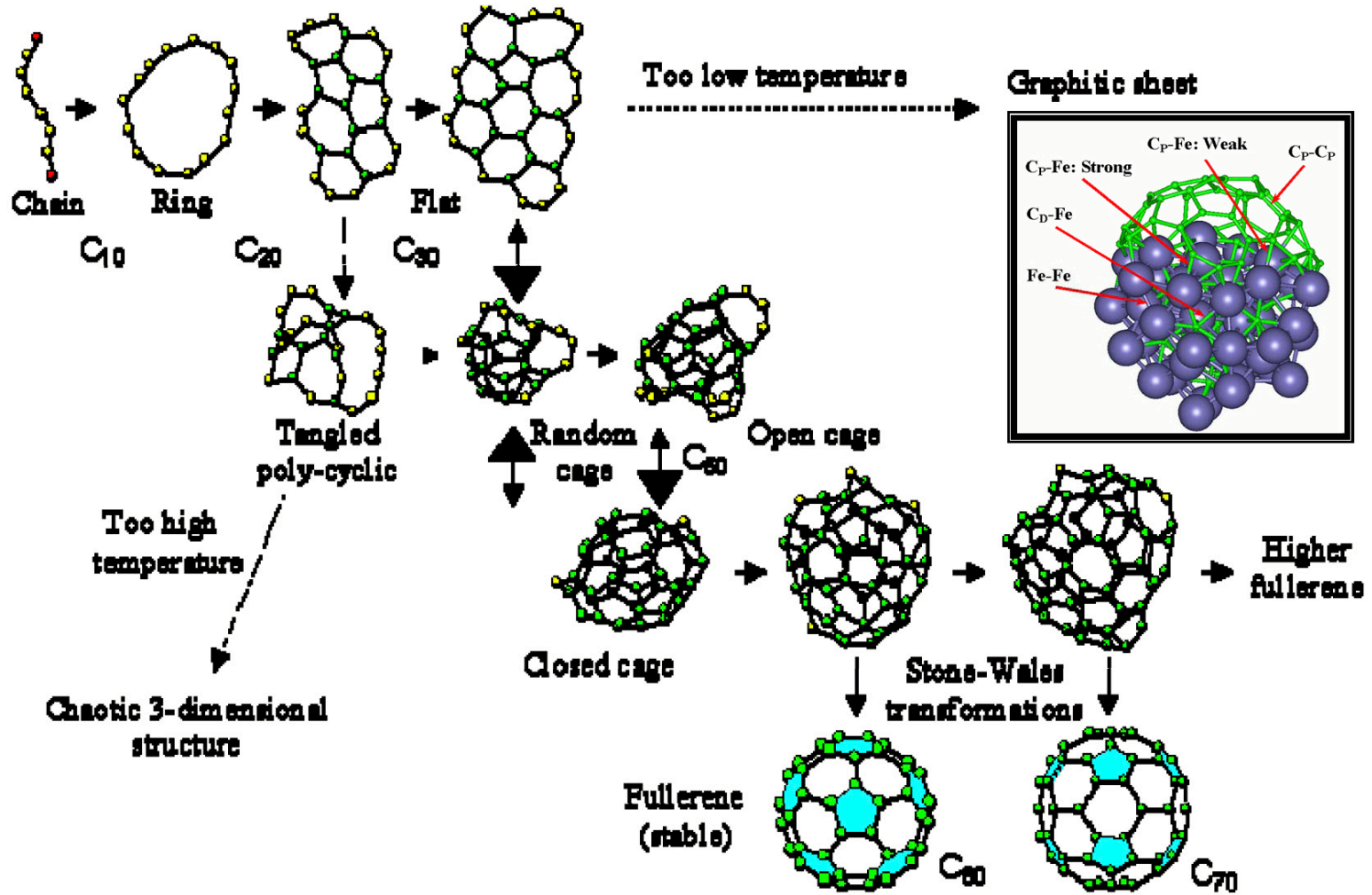




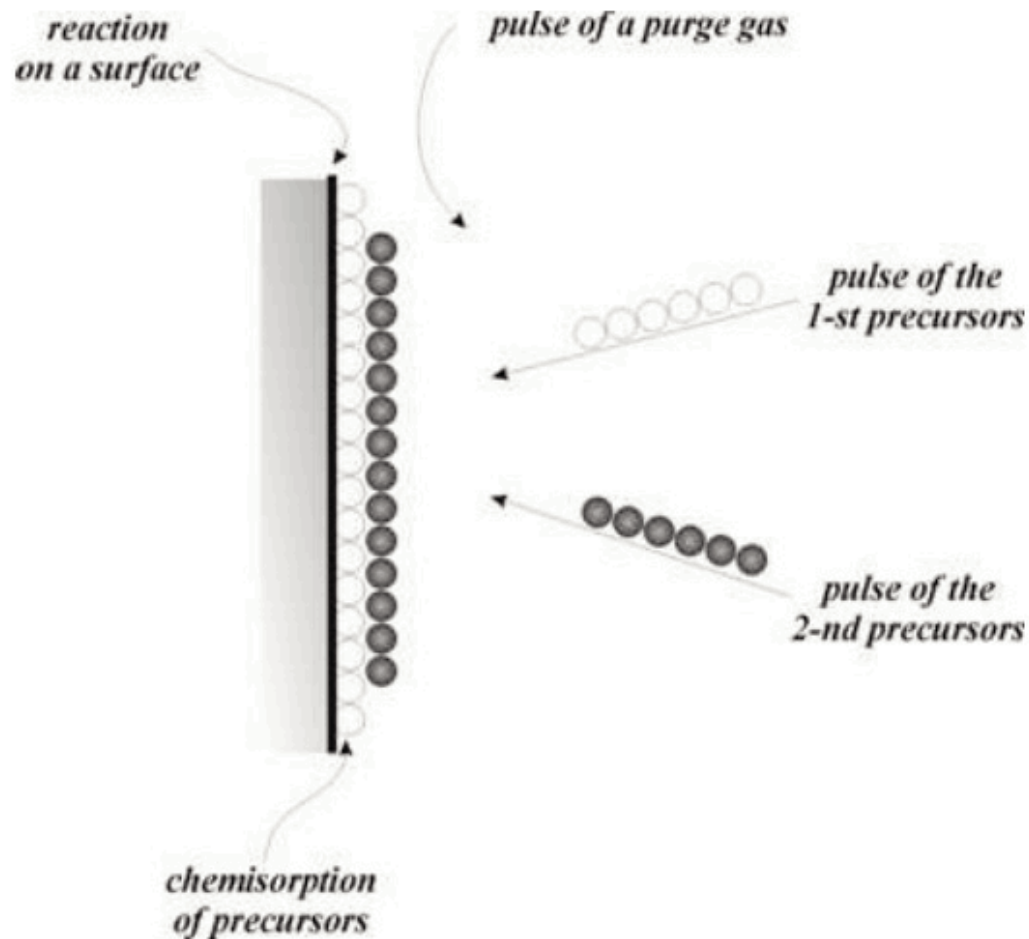
*Самосборка* – процесс образования упорядоченной надмолекулярной структуры или среды, в котором в практически неизменном виде принимают участие только компоненты (элементы) исходной структуры, аддитивно составляющие или «собирающие», как части целого, результирующую сложную структуру.

*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 энергии взаимодействия, а также существование ограничений степеней свободы системы на нескольких различных уровнях ее организации.

# Формирование фуллеренов



# Послойная сборка (Atomic Layer Deposition)

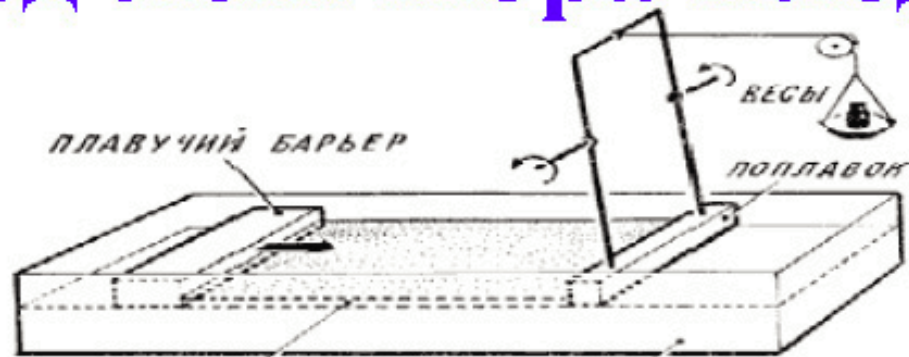


Член-корреспондент  
РАН В.Б.Алесковский

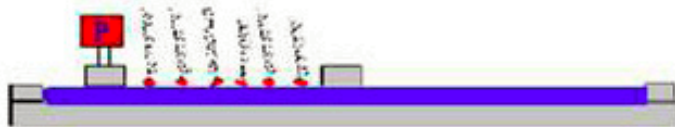
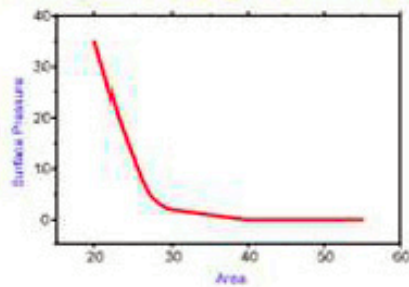
Требования к  
ALD - прекурсорам:

- летучесть;
- термостабильность;
- быстрая хемосорбция;
- способность к гидролизу;

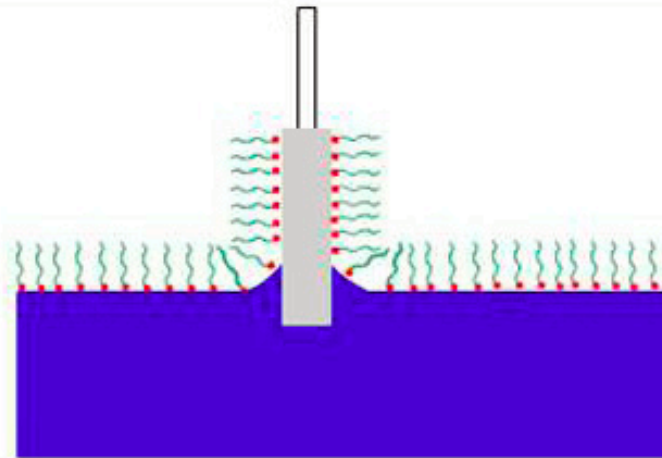
# Метод Лэнгмюра-Блоджетт



Langmuir-Blodgett Technique

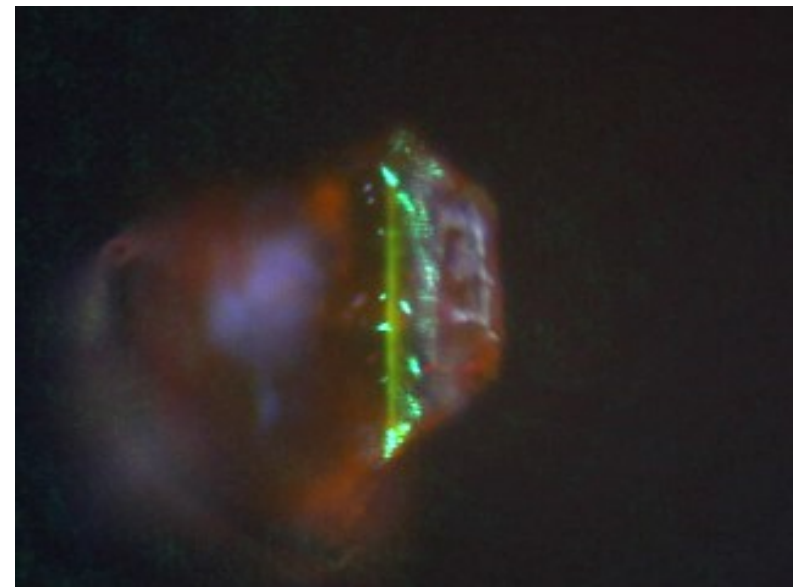
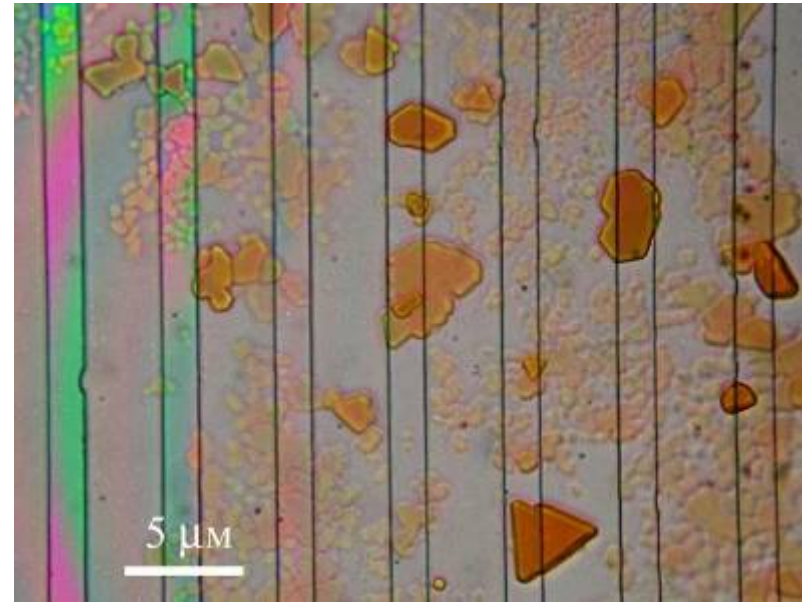
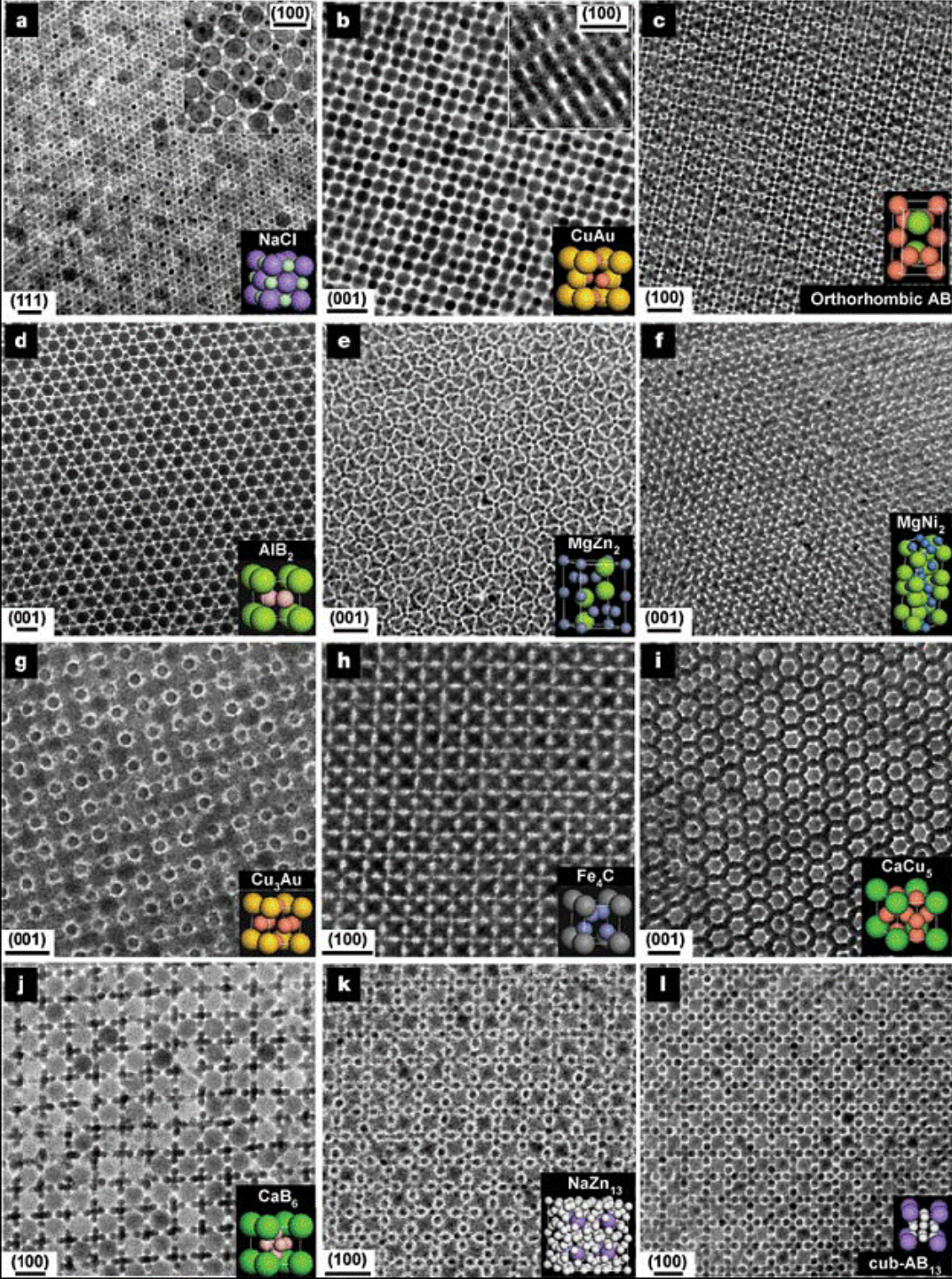


compression of monolayer



transfer of monolayer towards substrate

# Самосборка наноструктур



Коллоидный кристалл из квантовых точек (ФНМ МГУ)

# История одного заключенного



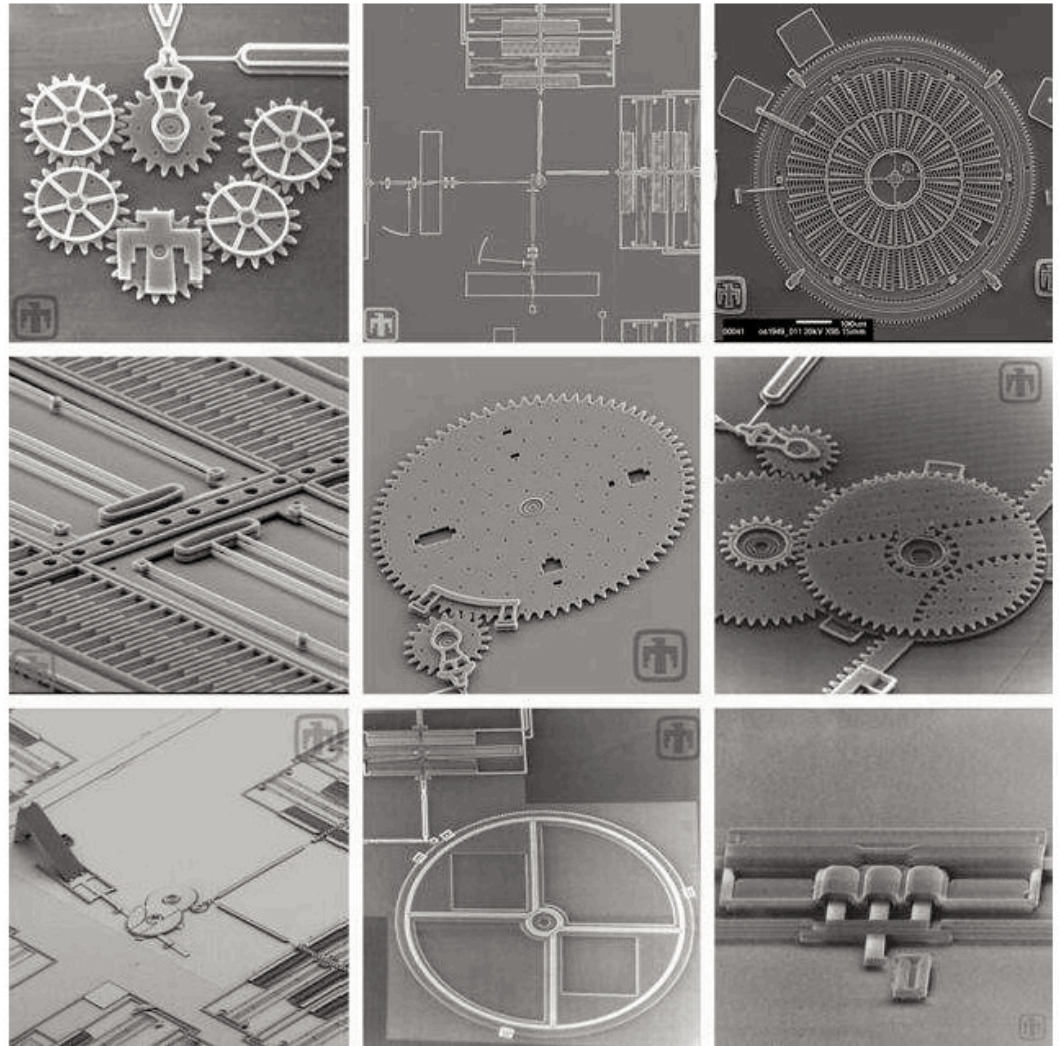
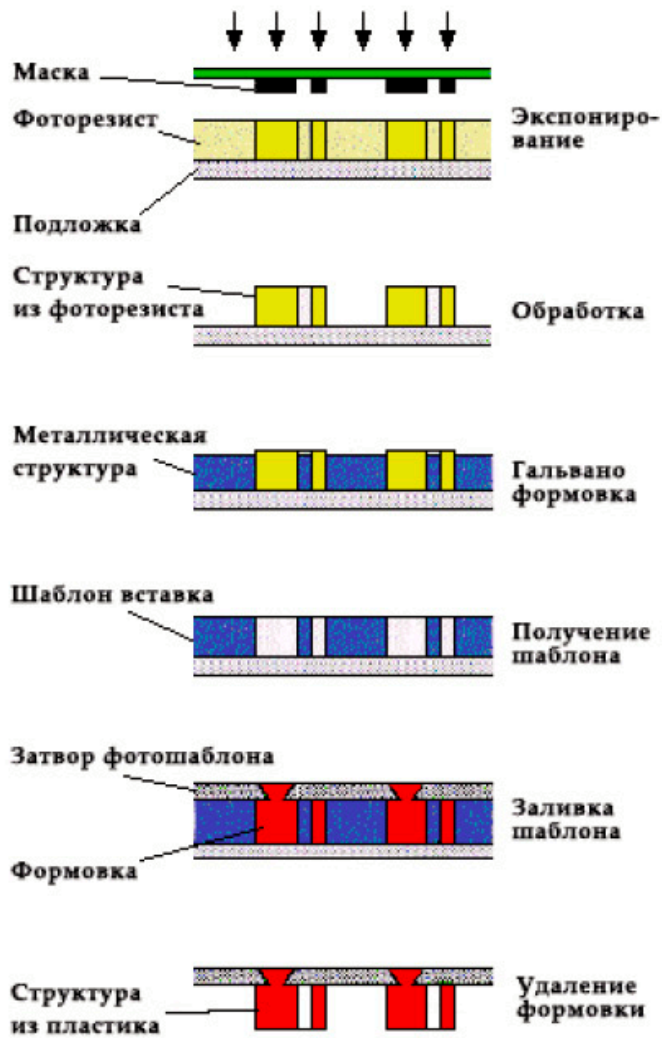
*Arnold Schiller, convicted forger, hand carved a miniature of The Lord's Prayer on the head of a gold pin while in Sing-Sing prison.*  
<http://www.anomalies-unlimited.com/Prayer.html>

Сколько верблюдов...

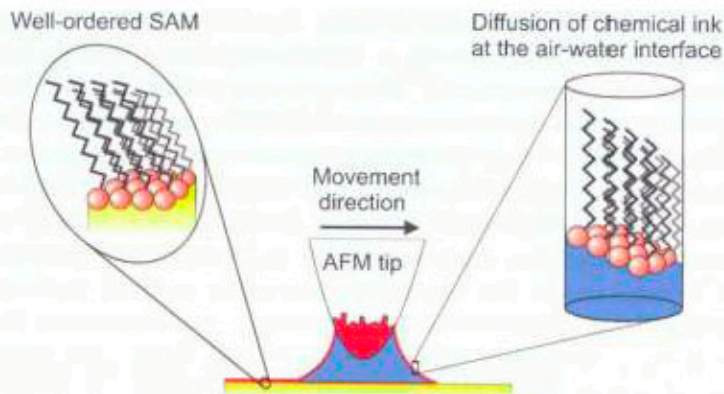


Левша

# MicroElectroMechanicSystems

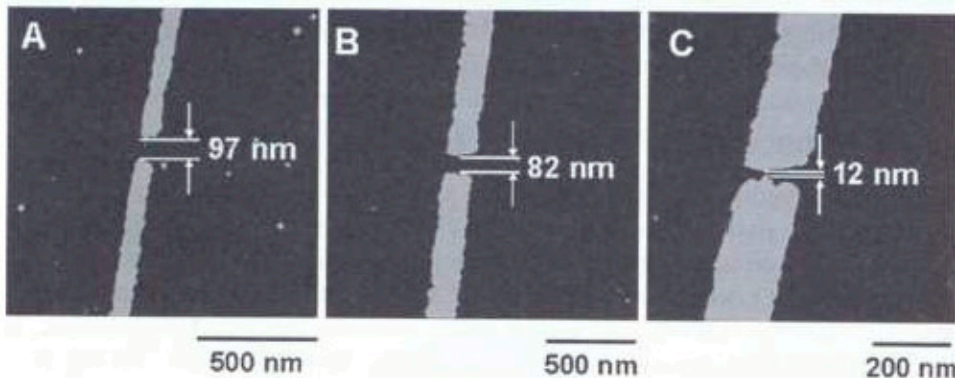


# Принцип Dip-реп-нанолитографии

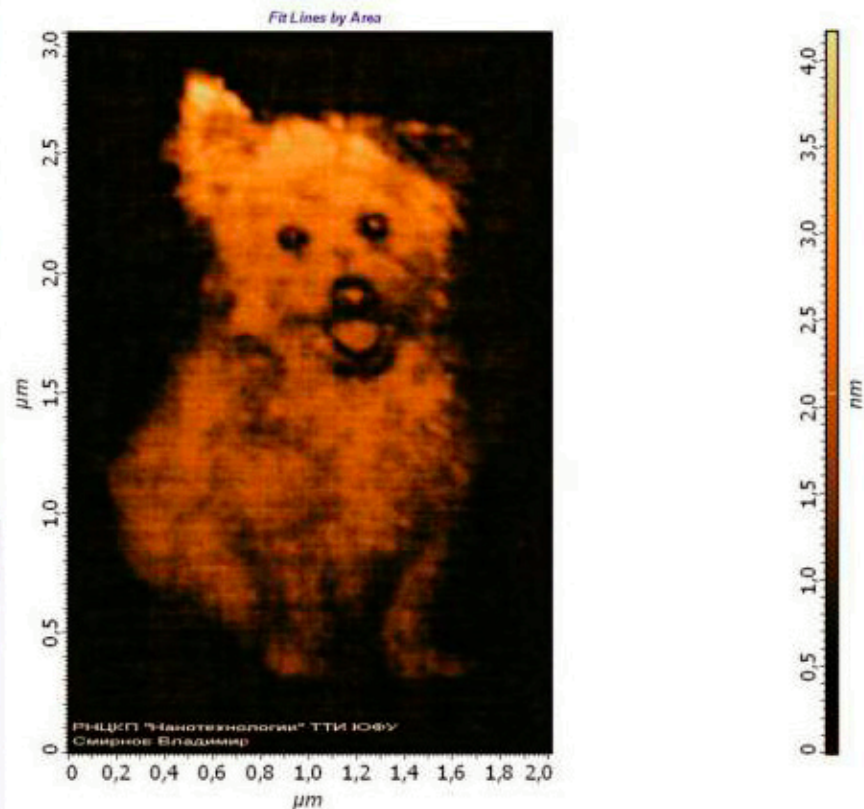


Principle behind DPN.

Перенос монослоя с нанокapлей



Nanolines with nanogaps made by DPN.



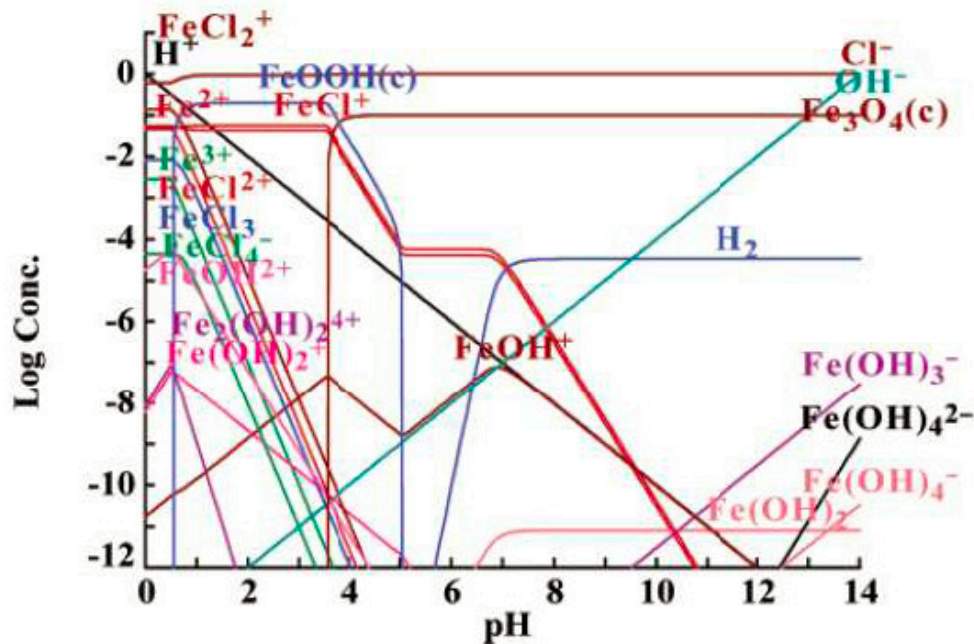
АСМ-зображення отримано зондовою нанолитографією методом локального анодного окислення тонкої плівки титана на СЗМ [Solver P47 Pro](#) ("НТ-МДТ", г. Зеленоград) в полуконтактному режимі АСМ, кантилеверами NSG11 з проводячим  $W_2C$  покриттям, при відносній вологості 70%.



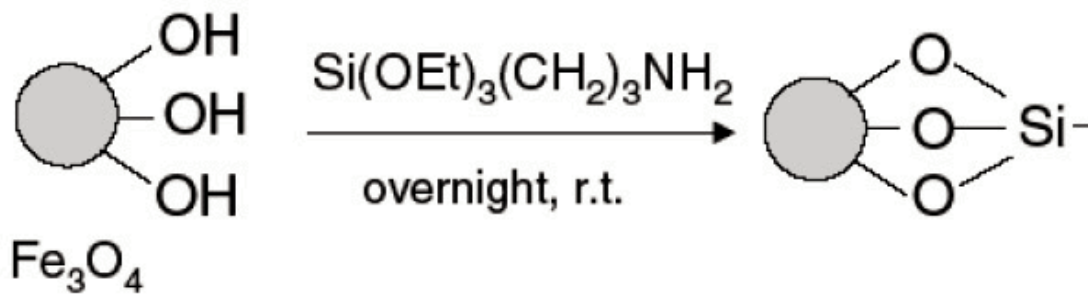
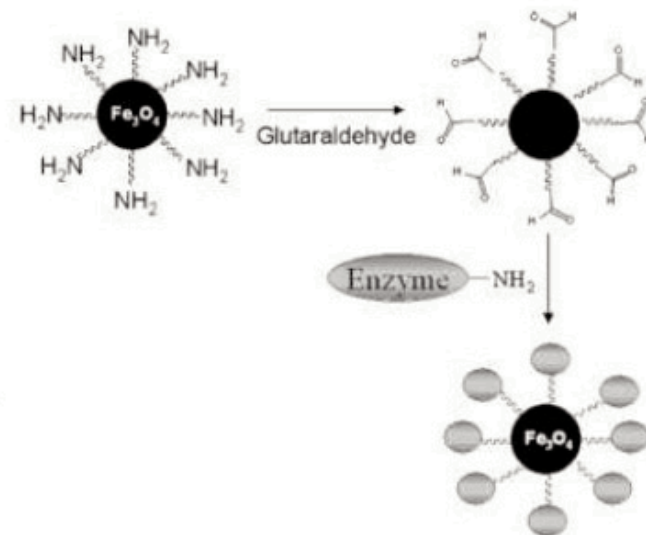
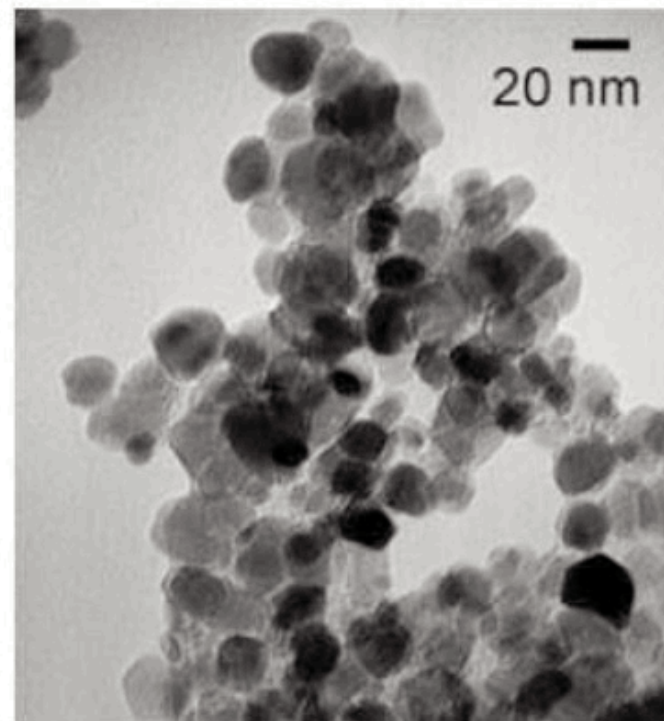
# Основные методы «мокрой и мягкой» химии:

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

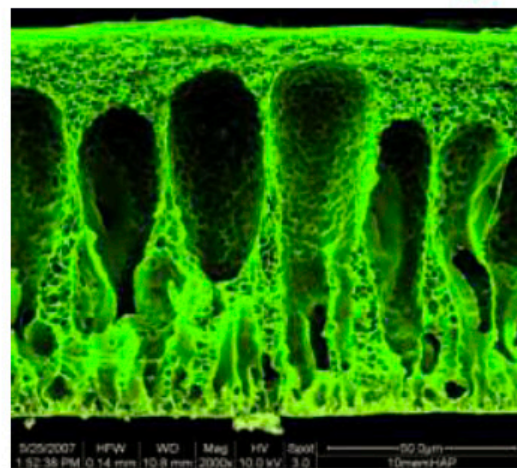
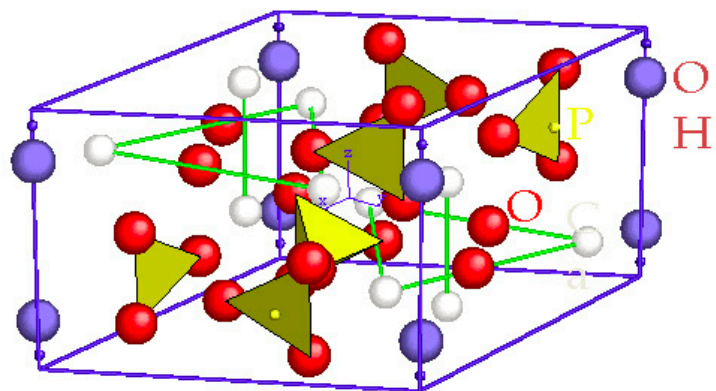
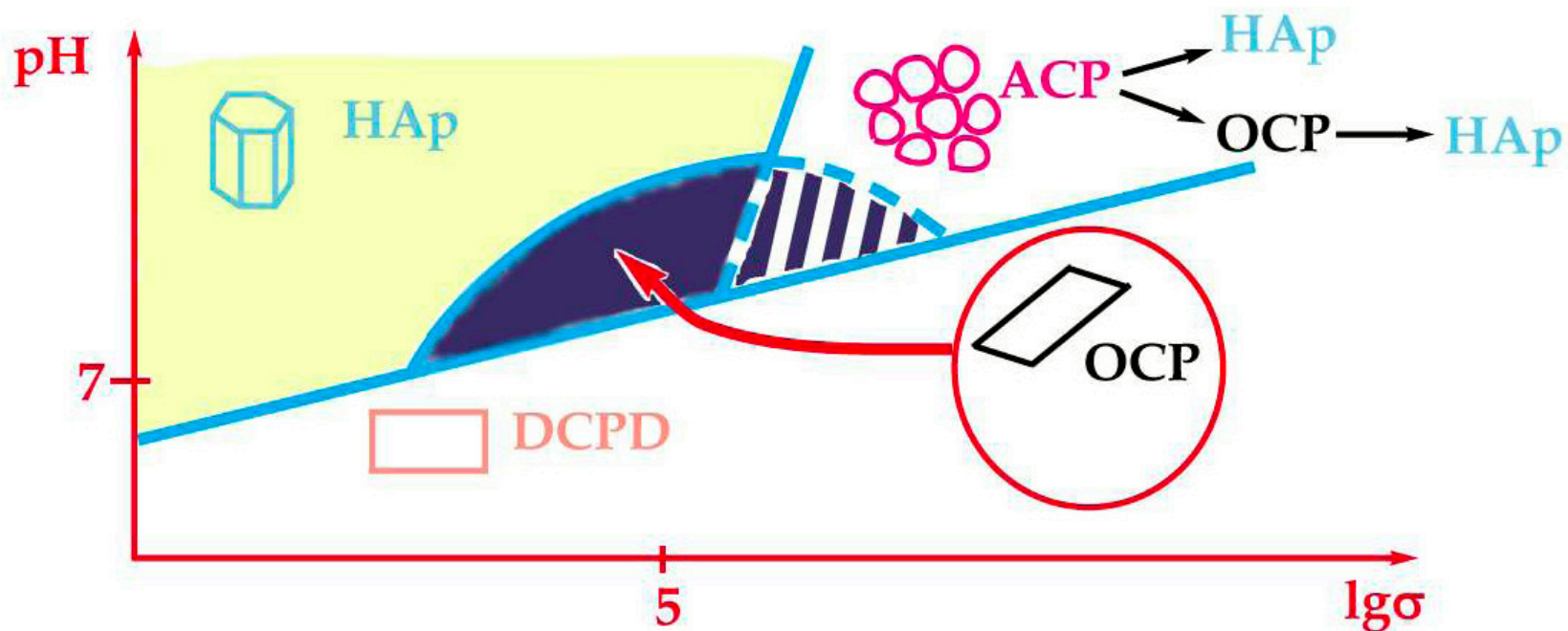
# Нанобиочастицы



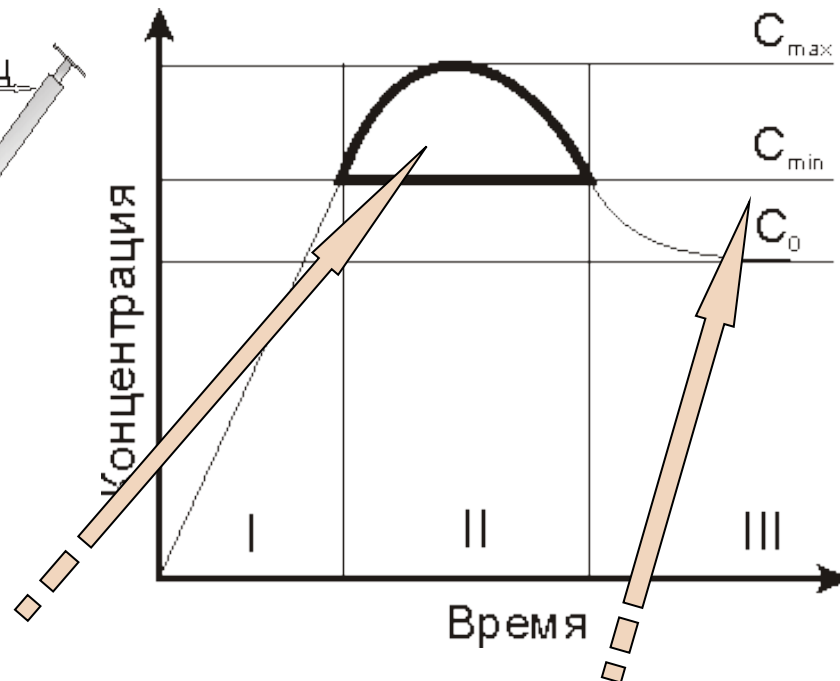
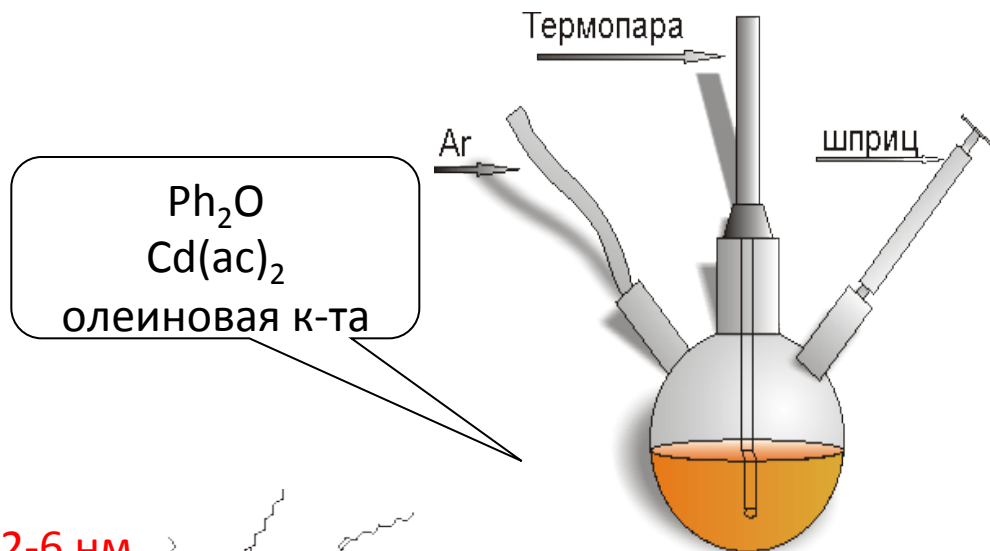
**Figure 2.** Thermodynamic calculations of the concentrations of all  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  species formed at different solution pHs. Initial conditions are  $[\text{Fe}^{2+}] = 0.1 \text{ M}$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 0.2 \text{ M}$ , and  $[\text{Cl}^-] = 1.0 \text{ M}$ .



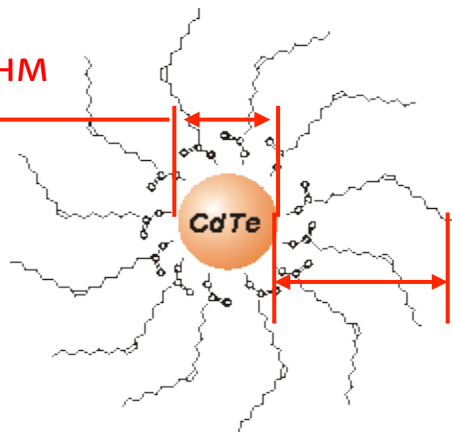
# ГАП: влияние условий синтеза



# Химический синтез квантовых точек



2-6 нм



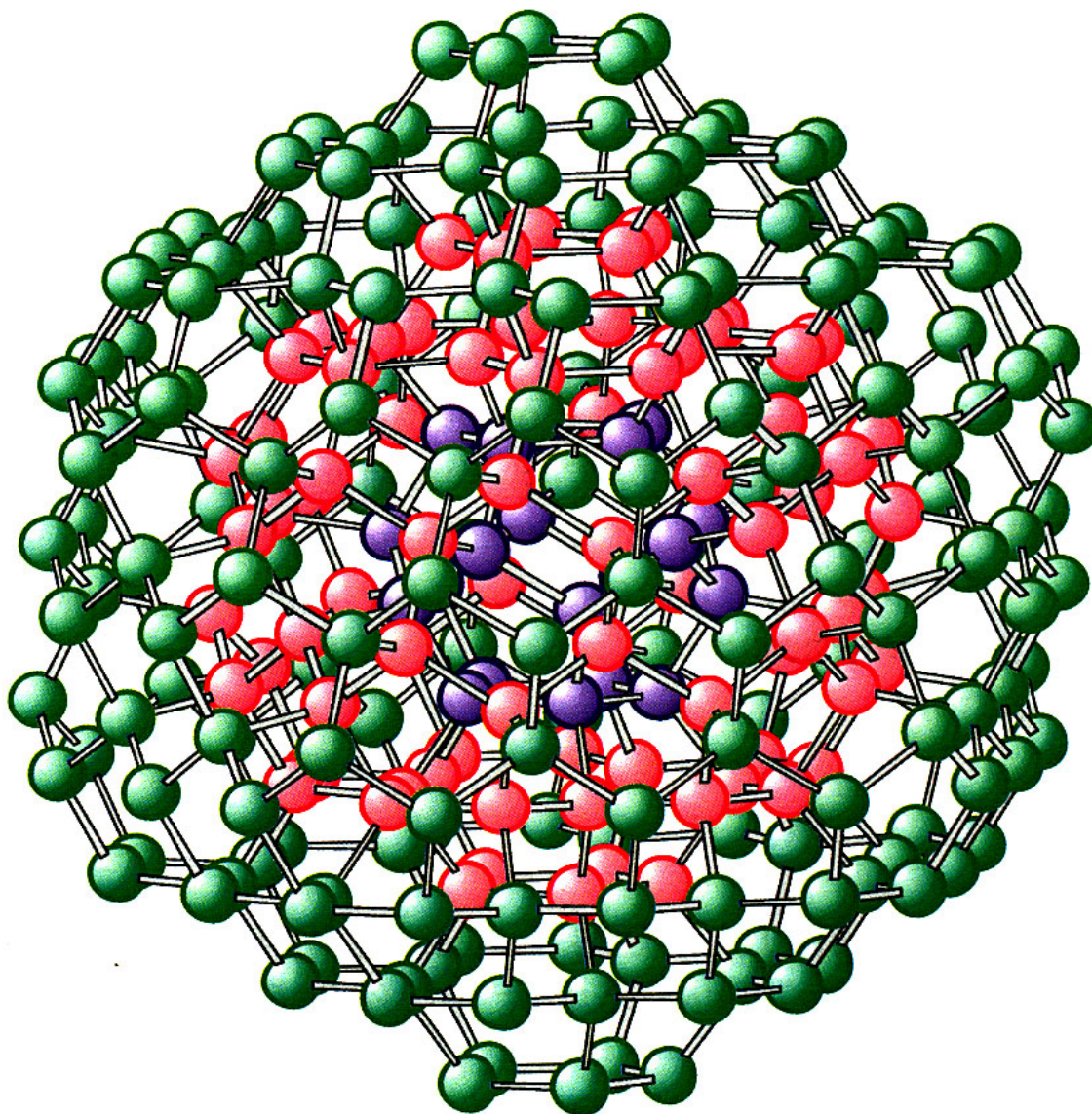
2 нм

Синтез наночастиц CdTe проводился в режиме пересыщения (II)

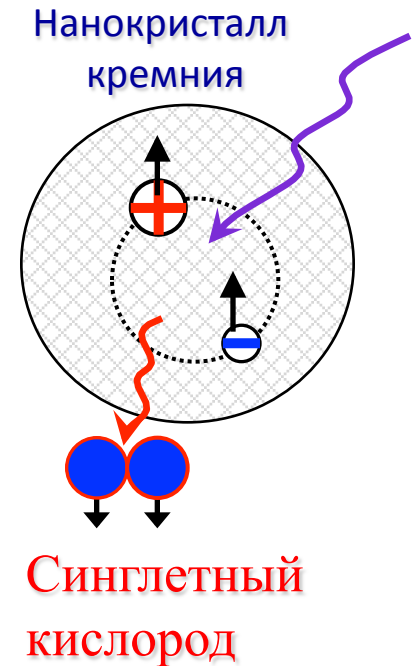
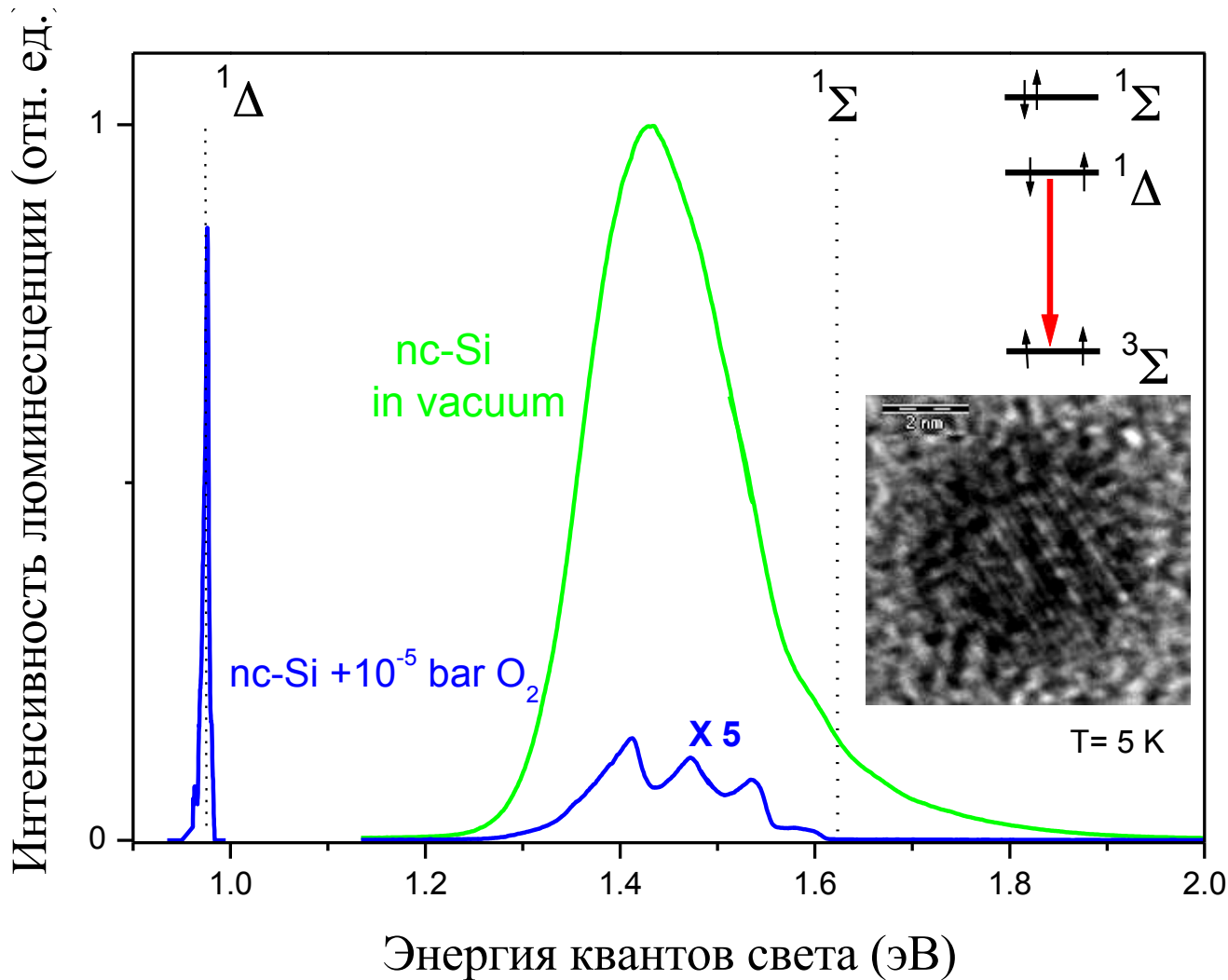
Синтез гетероструктур ядро-оболочка проводился в режиме III методом наращивания на ядре CdTe слоя CdSe.

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

# Наноалмаз



# Передача энергии от экситонов в нанокристаллах Si к молекулам O<sub>2</sub>



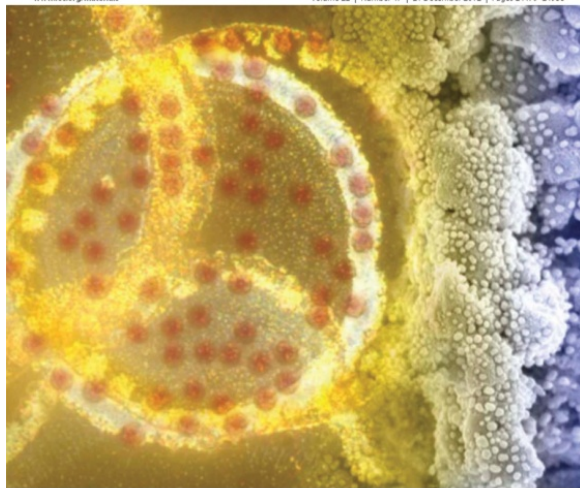
D. Kovalev, V. Timoshenko et al., Phys. Rev. Lett. 89 (2002)

# Наночастицы благородных металлов

Journal of  
Materials Chemistry

www.rsc.org/materials

Volume 22 | Number 47 | 21 December 2012 | Pages 24479–24958



ISSN 0959-9428

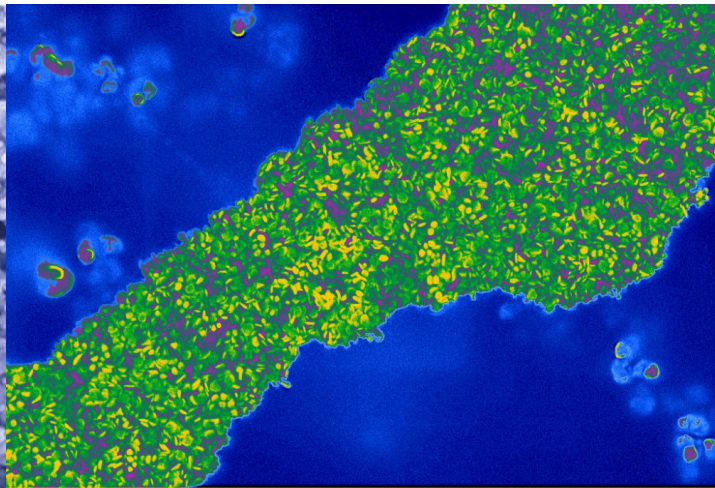
RSCPublishing

PAPER

Egane A. Cavallin et al.  
Planar SERS nanostructures with stochastic silver ring morphology for biosensor chips



0959-9428(2012)22:47:L:6

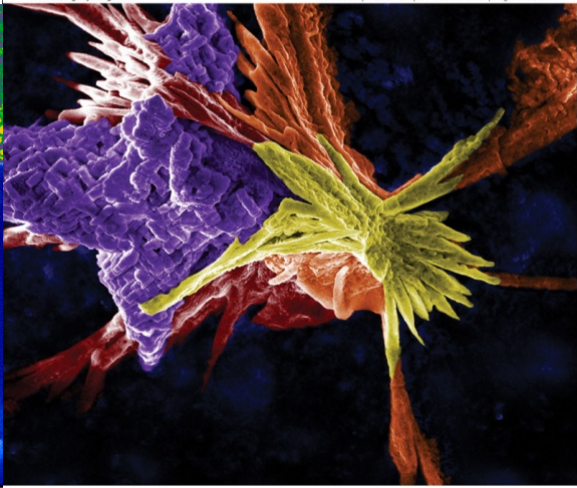


Mag = 100.00 K X 100 nm WD = 2.0 mm EHT = 7.00 kV Signal A = InLens ESD Grid = 654 V Date: 13 Oct 2011 Time: 11:58:07  
HVision 40-58-60 FIB Imaging = SEM System Vacuum = 1.30e-008 mbar  
Aperture Size = 30.00 µm Gun Vacuum = 1.69e-009 mbar

CrystEngComm

www.rsc.org/crystengcomm

Volume 15 | Number 39 | 21 October 2013 | Pages 7835–8050



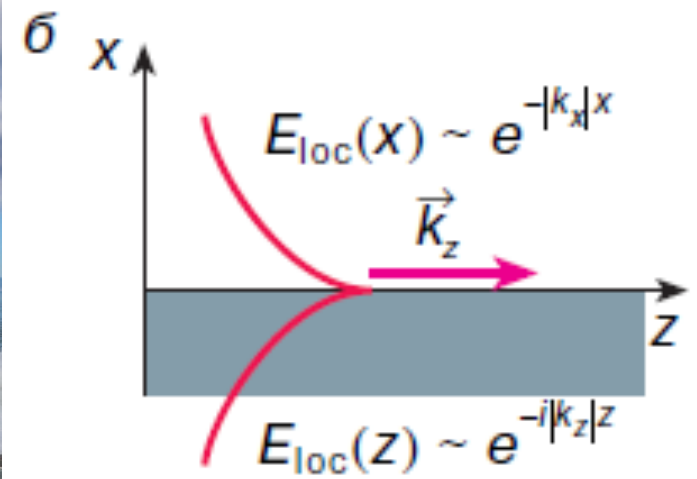
RSCPublishing

COVER ARTICLE

Semenova et al.  
Unusual silver nanostructures prepared by aerosol spray pyrolysis

- десятки способов контролируемого восстановления
- легкость получения ультрадисперсных систем заданной концентрации и с контролируемой морфологией дисперсной фазы
- низкая токсичность и цитотоксичность наночастиц
- надежная модификация поверхности (тиолы, амины)
- широкий диапазон структурно – чувствительных свойств
- разработке активных элементов для современных методов спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния при определении нМ концентраций аналитов по «молекулярным отпечаткам пальцев»

# Поверхностный плазмон



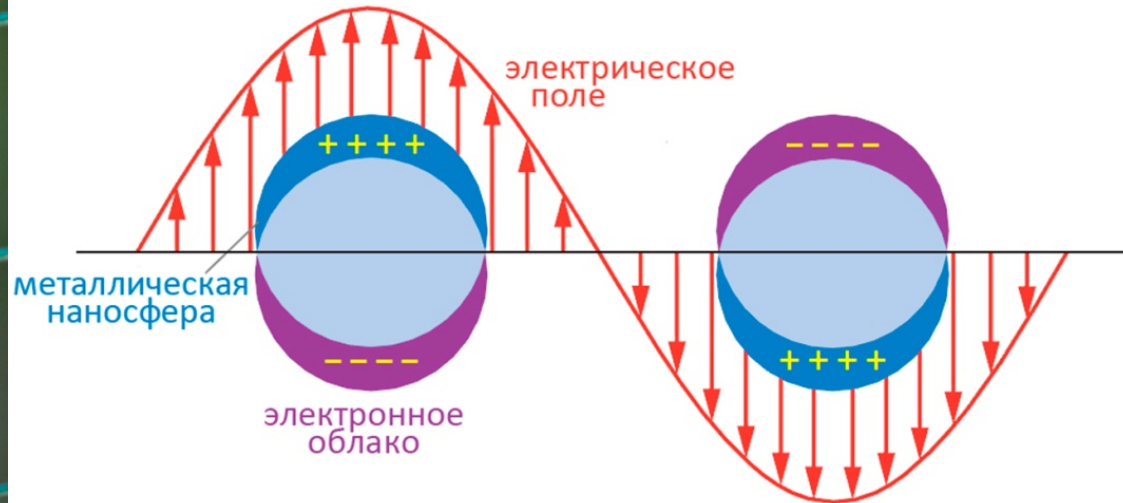
*SPR - датчики*



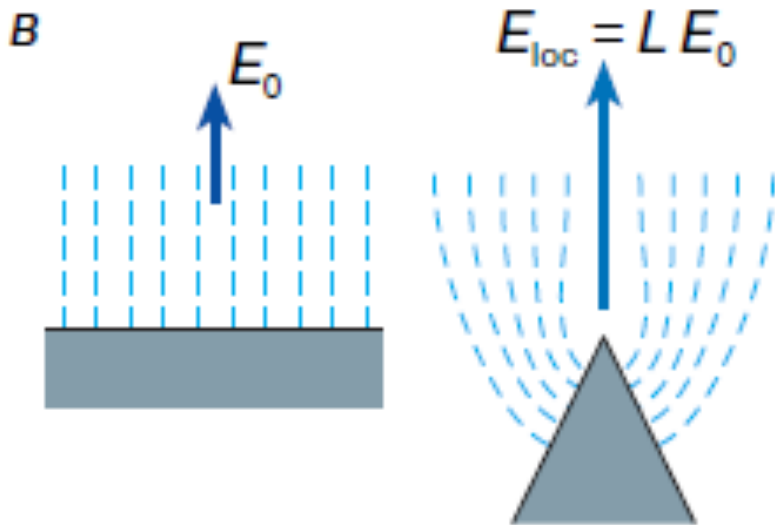
# Степашка и резонанс



IA																				VIIIA
H	IIA													IIIA	IVA	VA	VI	VIIA		He
Li	Be													B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VIB	VIB	VIII		IB	II B			Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			



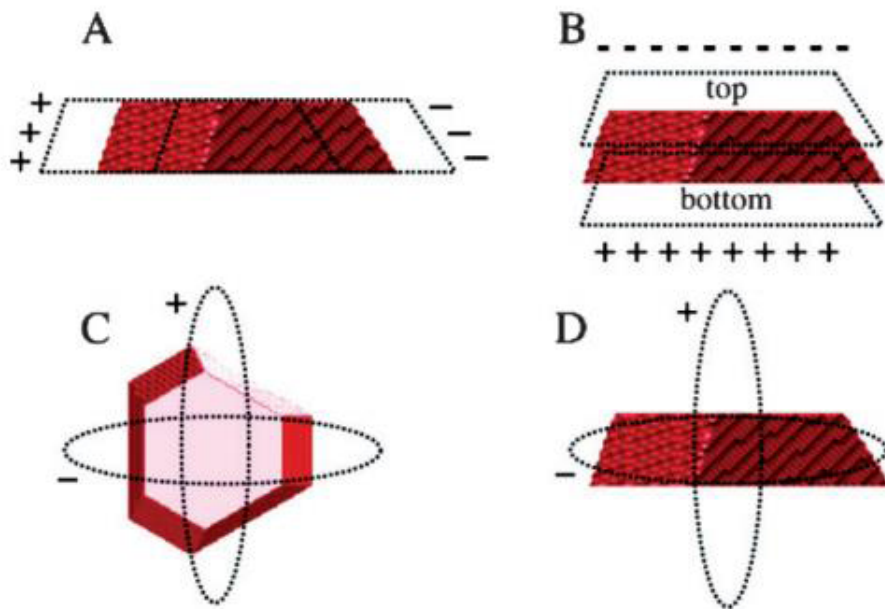
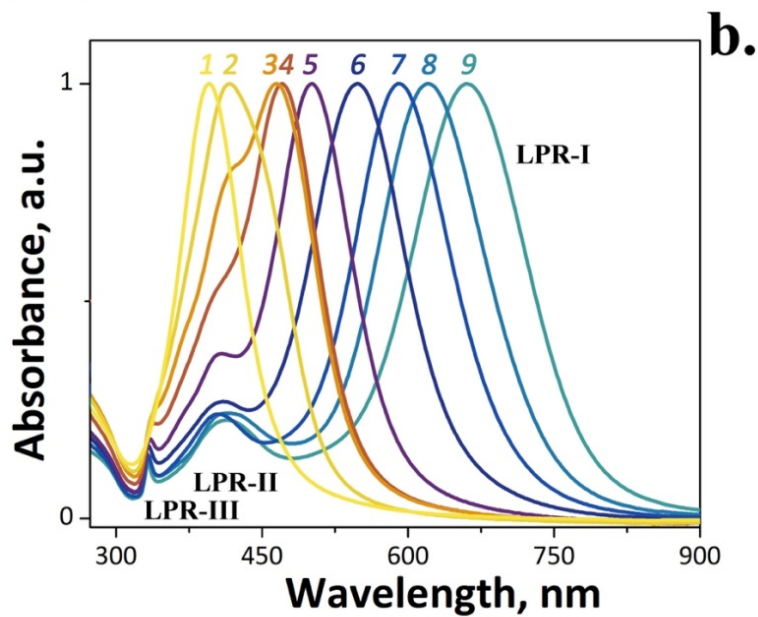
# «Эффект громоотвода»



*морфология частиц*

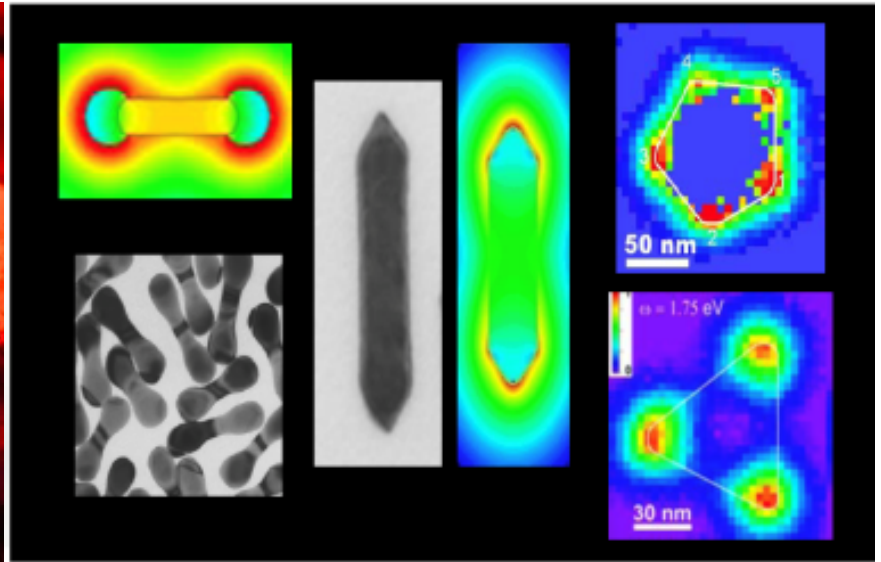


# Форма частиц

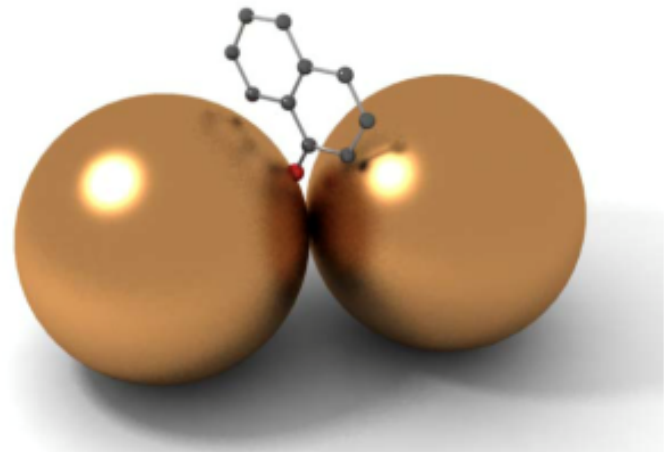


*анизотропия частиц*

# Горячие точки

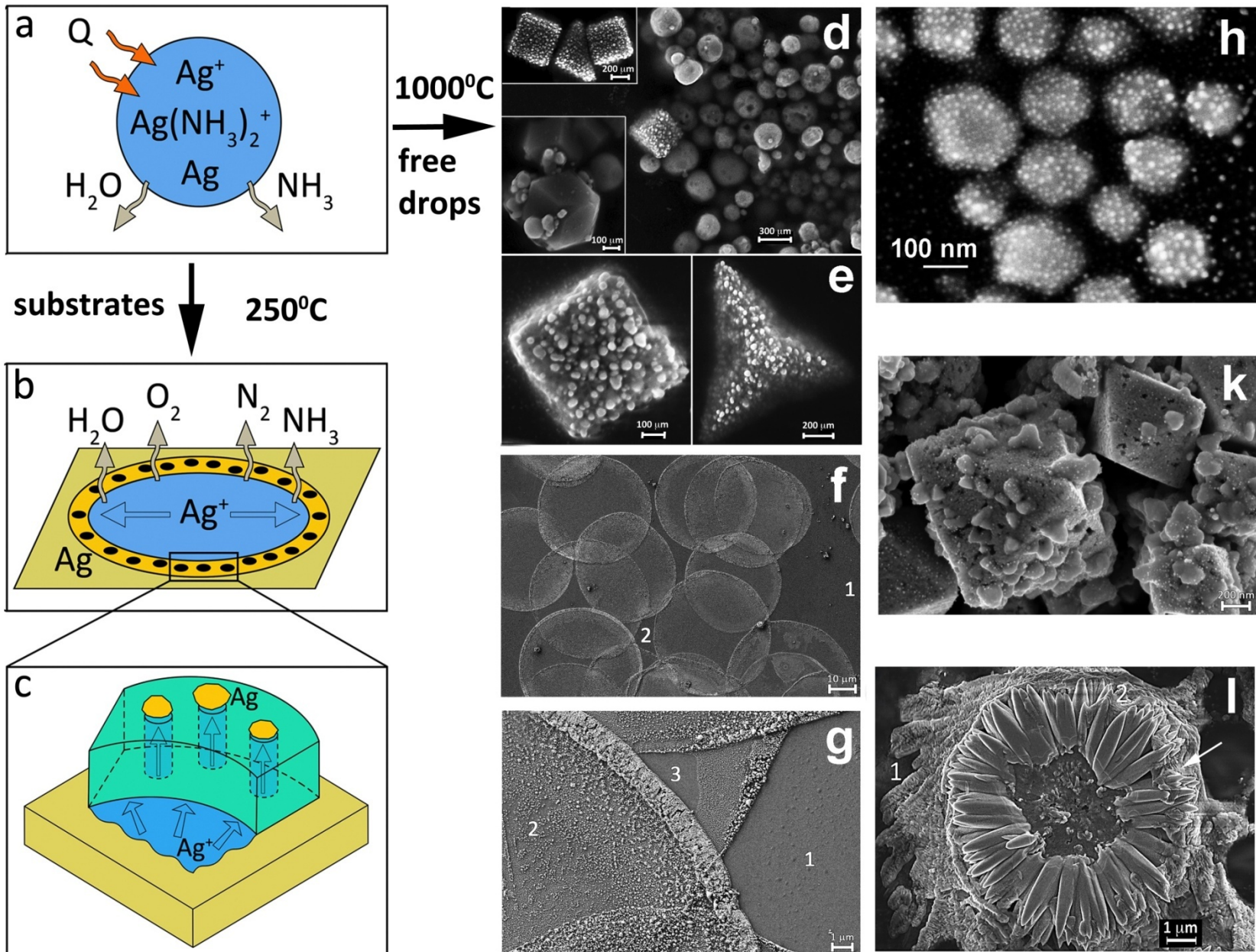


Hot spot

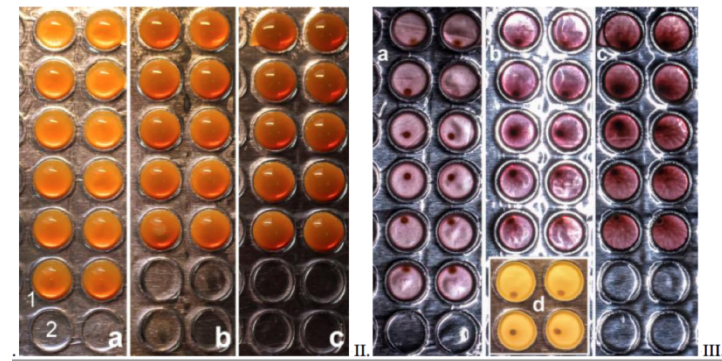
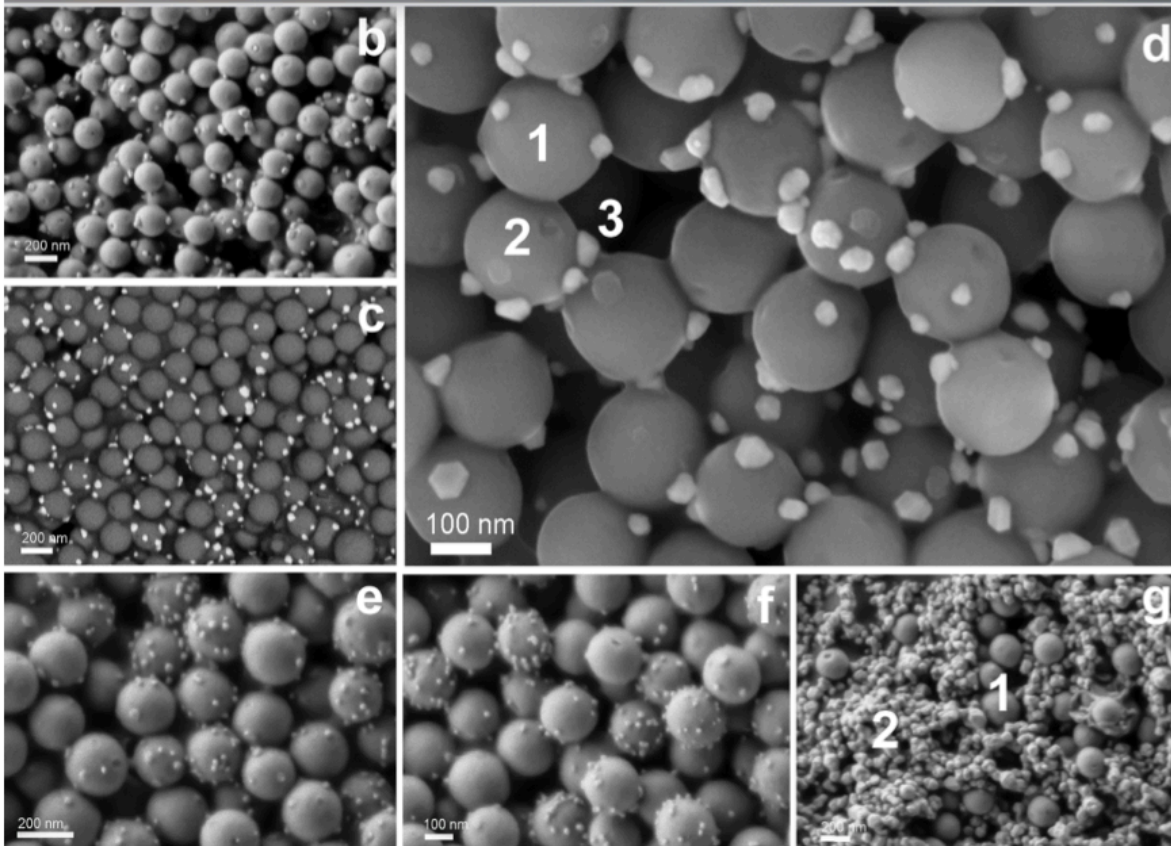
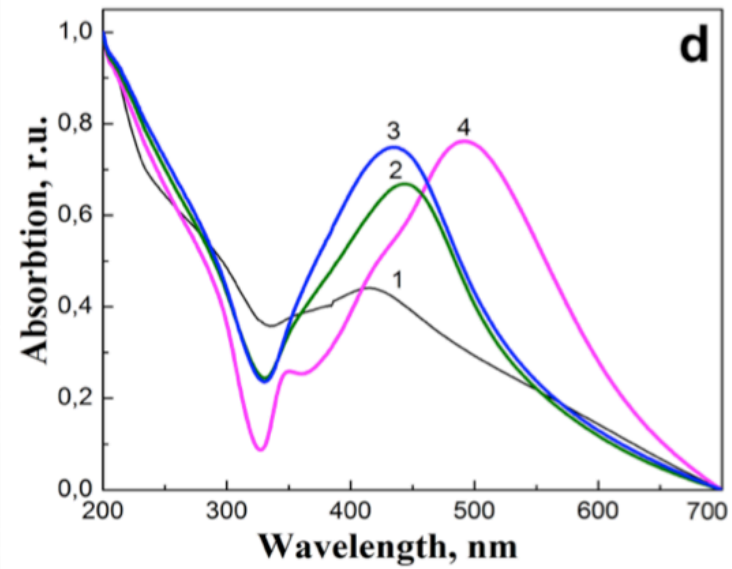
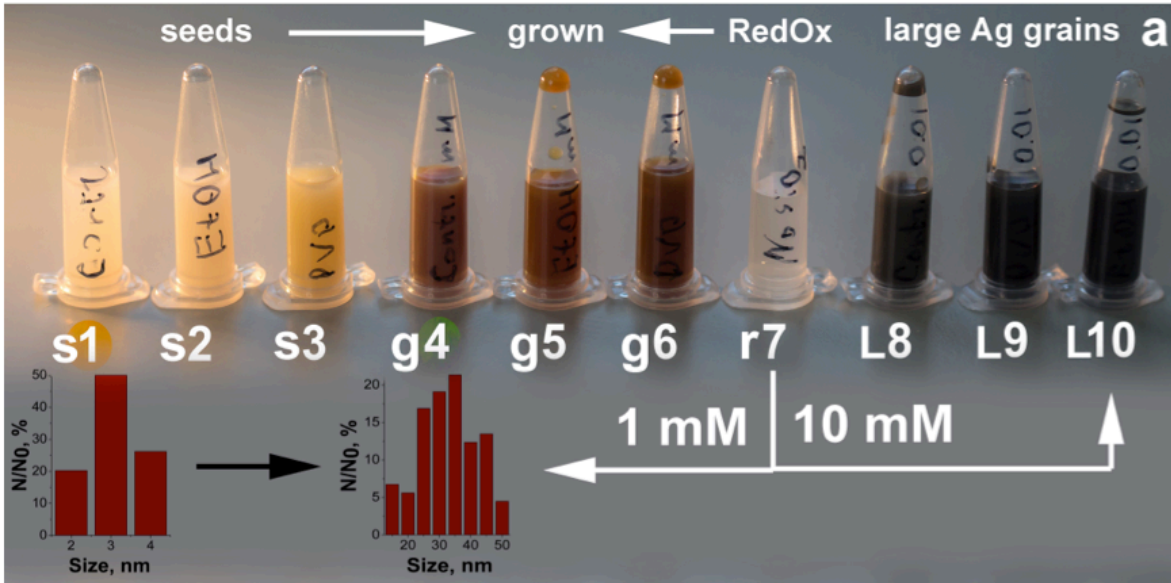


*агрегатная структура*

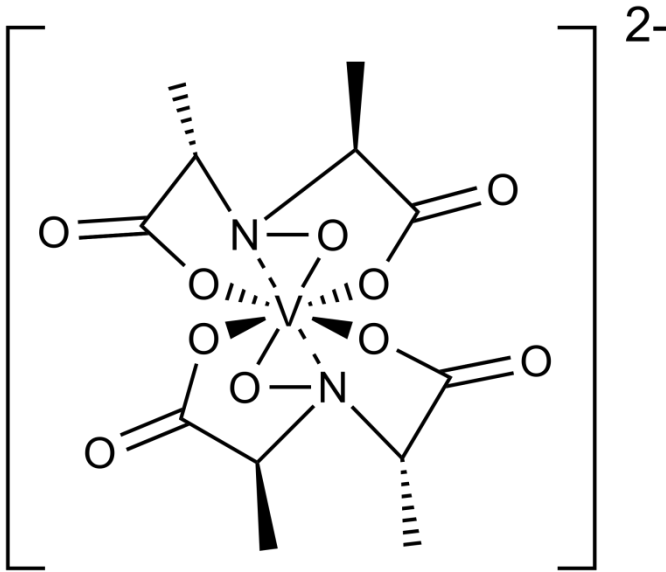
# USSR (UltraSonic Silver Rain)



J.Mater.Chem., 2012; CrystEngComm, 2013; Plasmonics, 2013

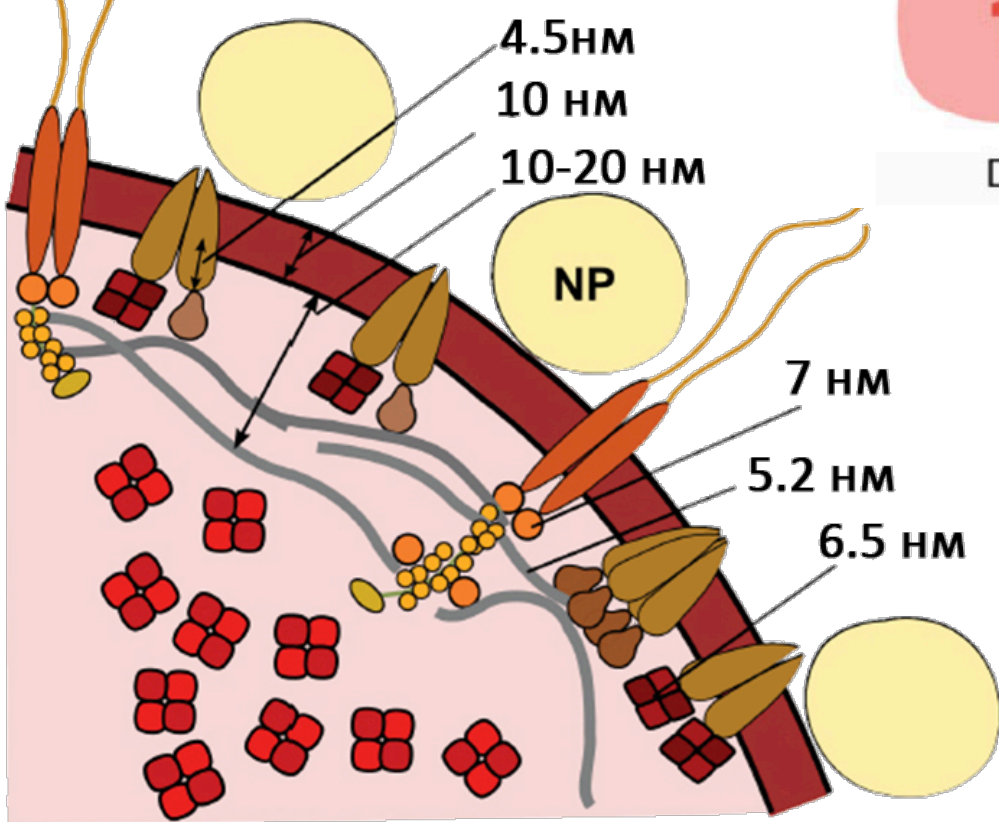
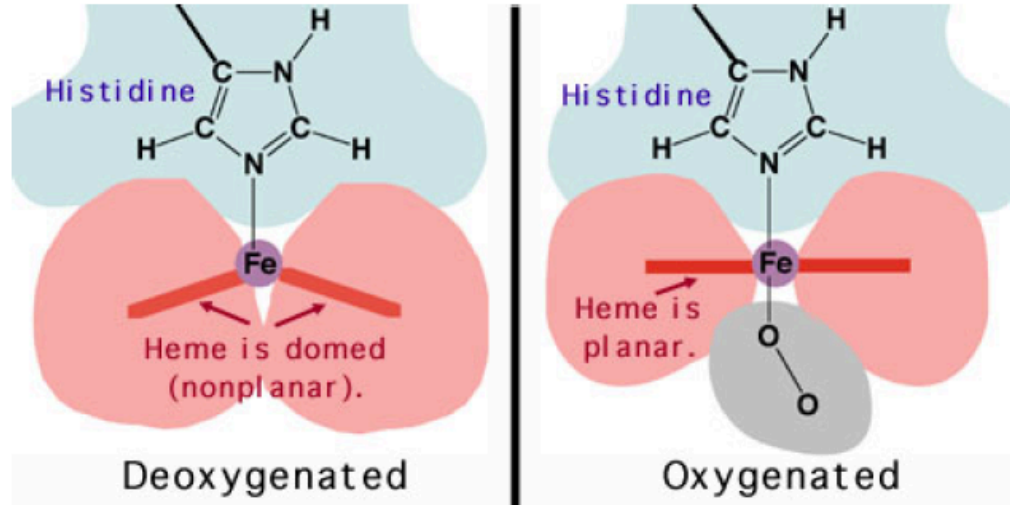


# Кровь мухоморов

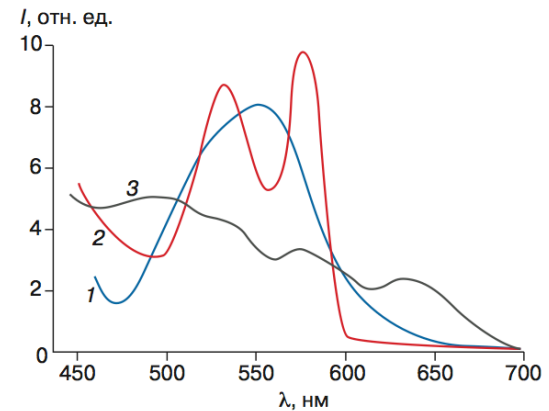


Амавадин – комплекс ванадия (III / IV) с бис (2,2'-оксиимино)дипропионатом)

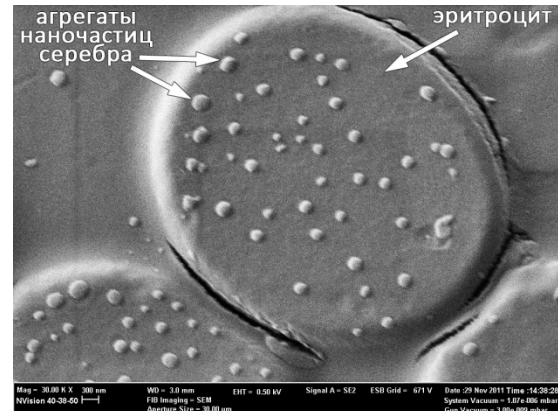
# Кровь людей



- NP Наночастица
- Гб<sub>мс</sub>
- Гб<sub>цит</sub>
- АЕ1 обменник (белок полосы 3)
- Анкирин
- Гликофорин
- Белок полосы 4.1
- Спектрин
- Актин, тропомиозин, тропомодулин

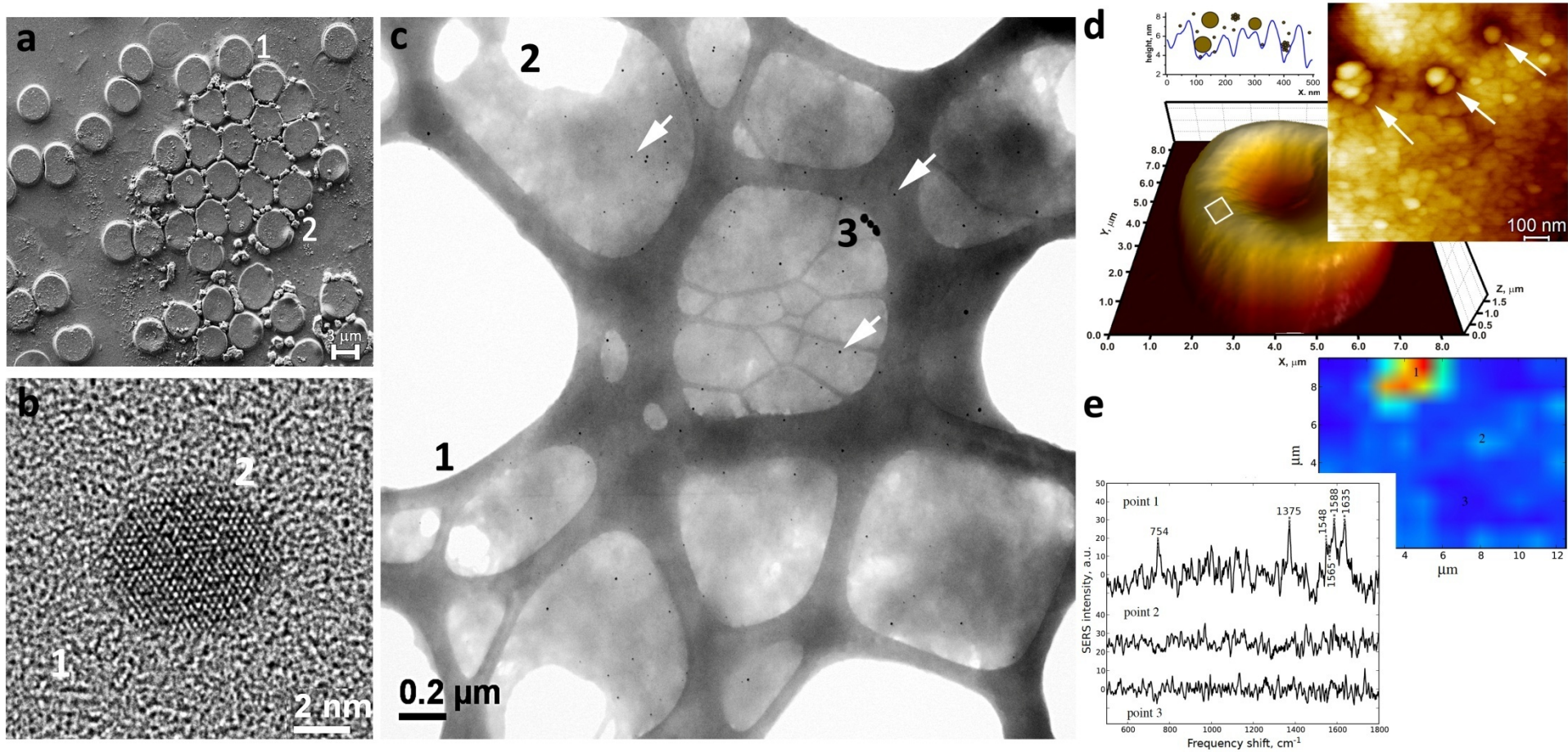


Спектры поглощения дезоксигемоглобина (1), оксигемоглобина (2) и ферригемоглобина (3)

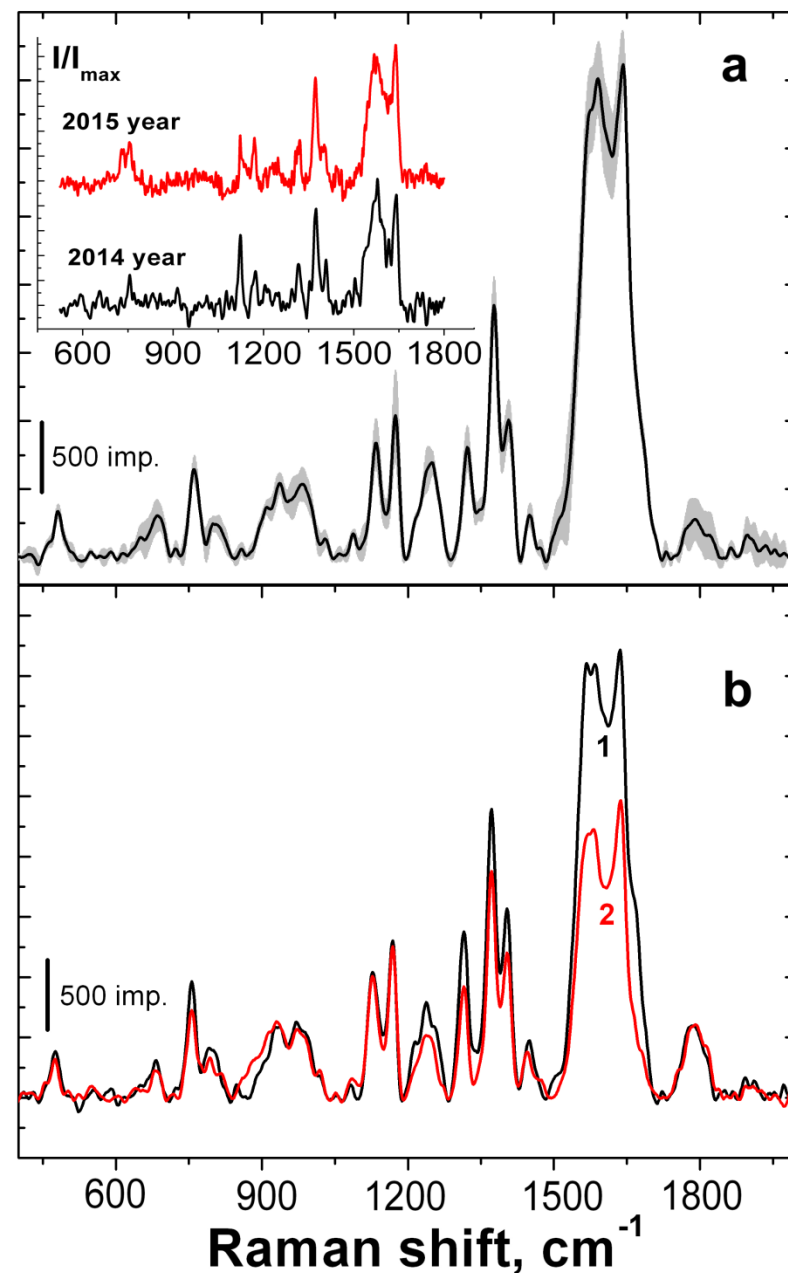
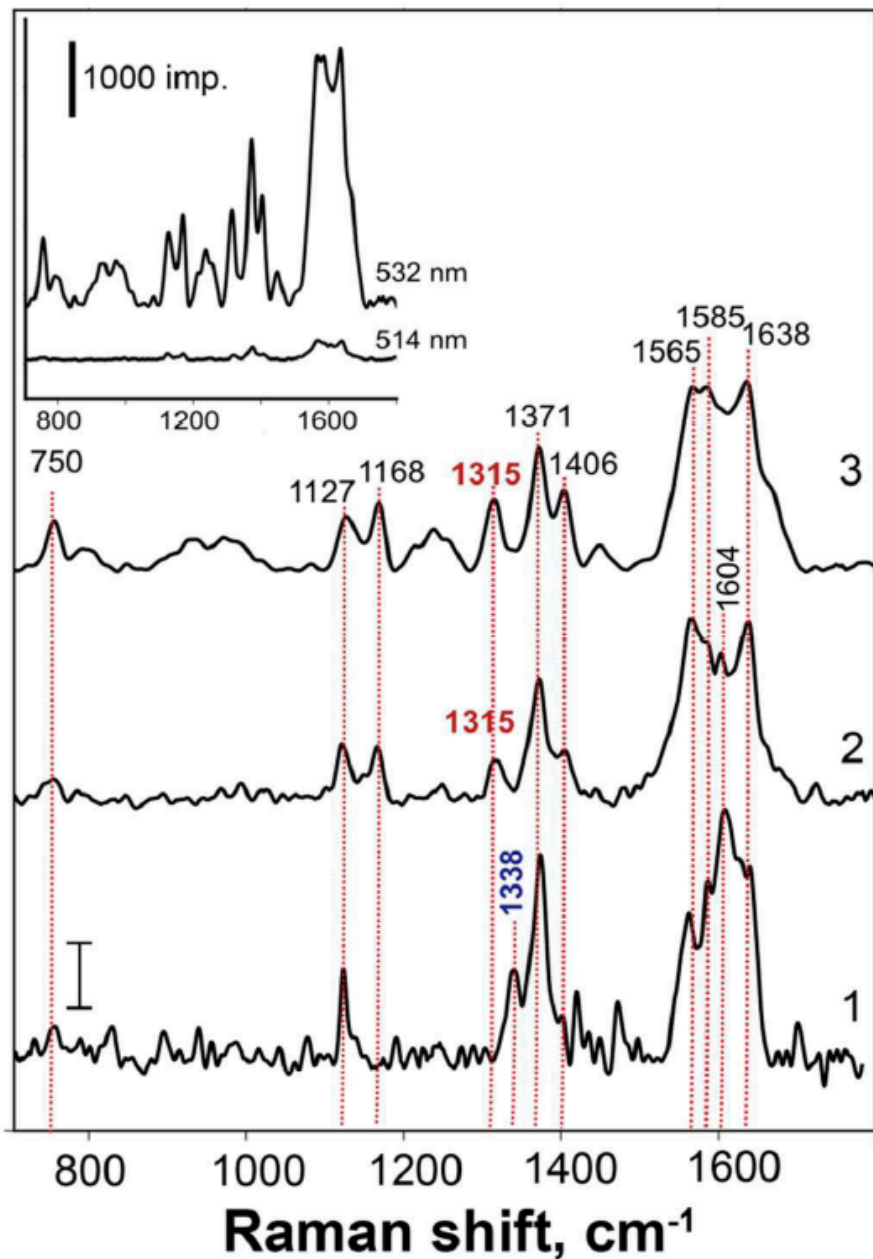




# Серебро и клеточная мембрана



# Старение и воспроизводимость



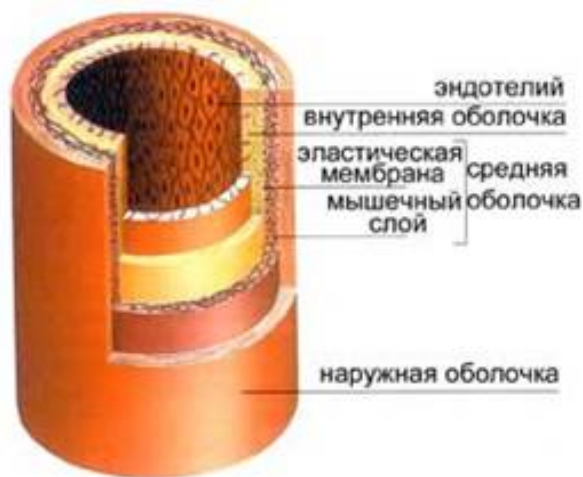
# Современные «вызовы»

- Медицина, диагностика, фармацевтика
- Экология, сенсорика
- Энергетика, нефтепереработка, альтернативная энергетика
- Информационные технологии, мобильная электроника
- Нейробиологический интерфейс
- Авиация, космос
- Строительство
- .....

# «Нанобио»



- Малый размер  
⇒ могут проникать в капилляры, ткани и клетки
- Развитая поверхность  
⇒ «контейнеры» для биологически активных в-в  
⇒ частицы неорганических материалов можно сделать нетоксичными  
⇒ свойства частиц зависят от состояния поверхности
- Необычные для свойства – магнитные и оптические

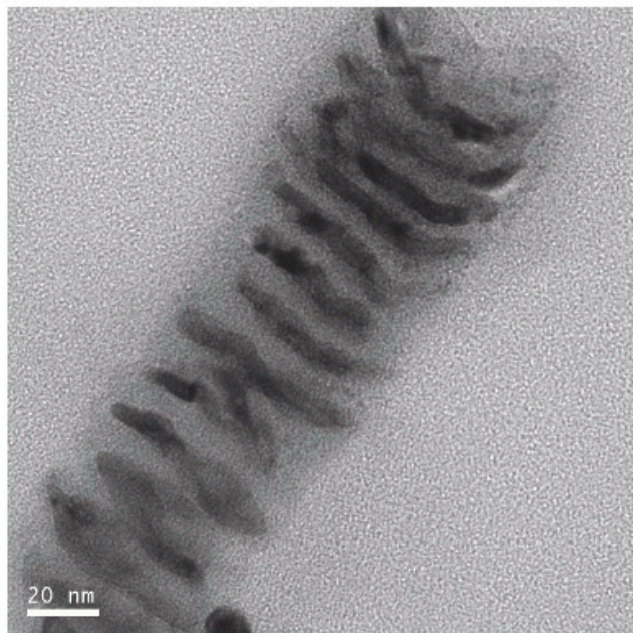


Создание новых биосовместимых наноматериалов с нетоксичной защитной оболочкой для медицинской диагностики, программируемой доставки лекарств и лечения онкологических заболеваний.

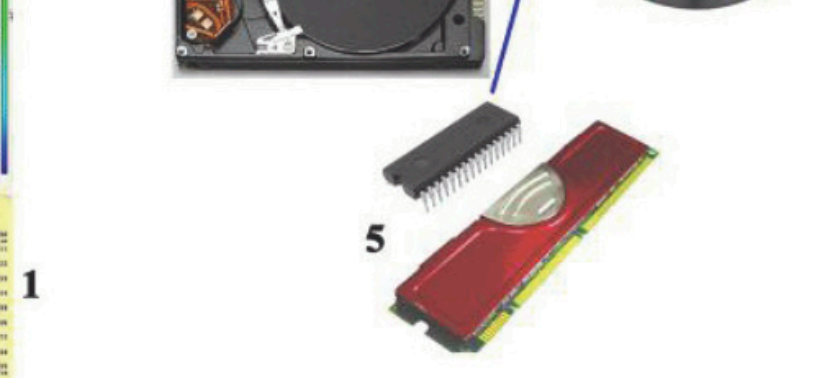
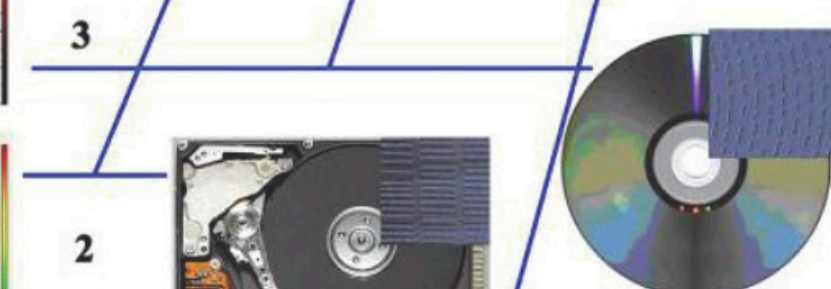
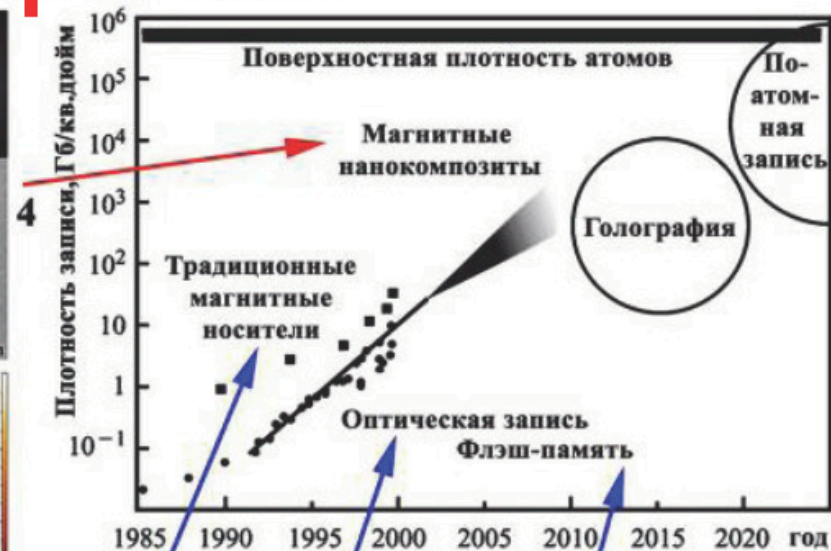
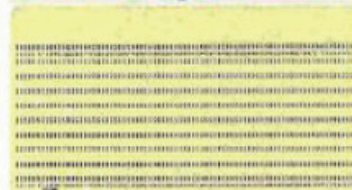
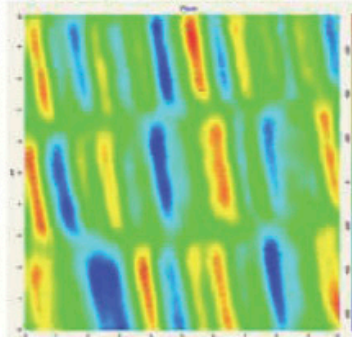
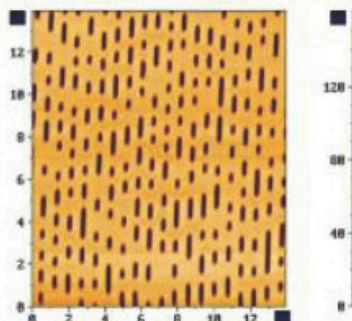
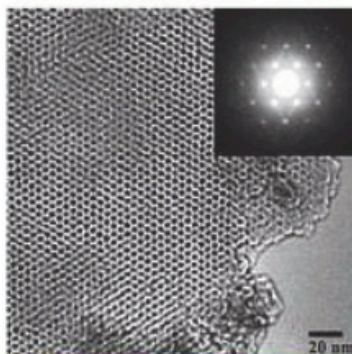
# Информационные технологии и наноэлектроника

Нанопроволока Fe в мезопористом SiO<sub>2</sub>

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



Композитная магнитная нанопроволока (электроосаждение в порах анодированного алюминия)



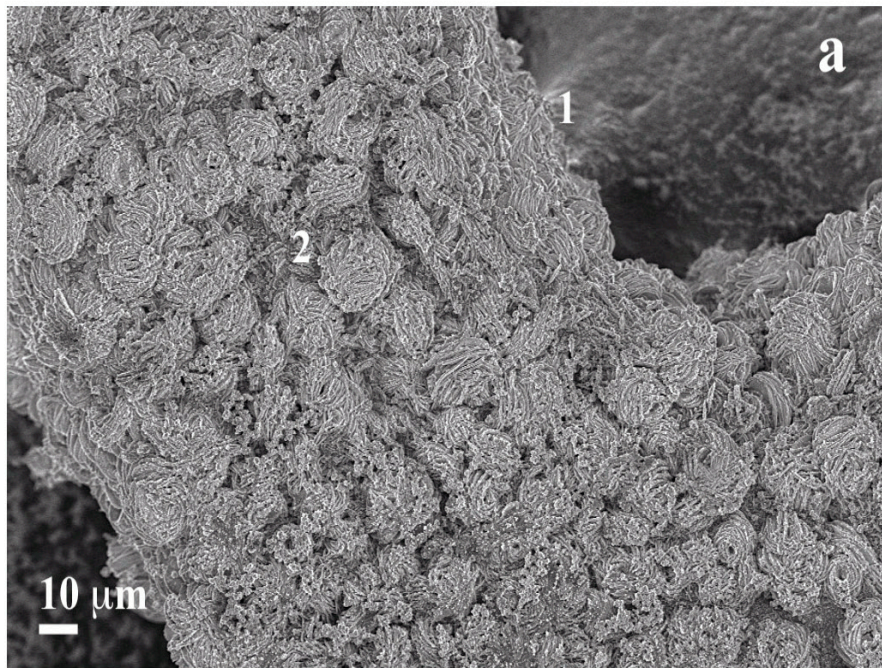
1

3

2

4

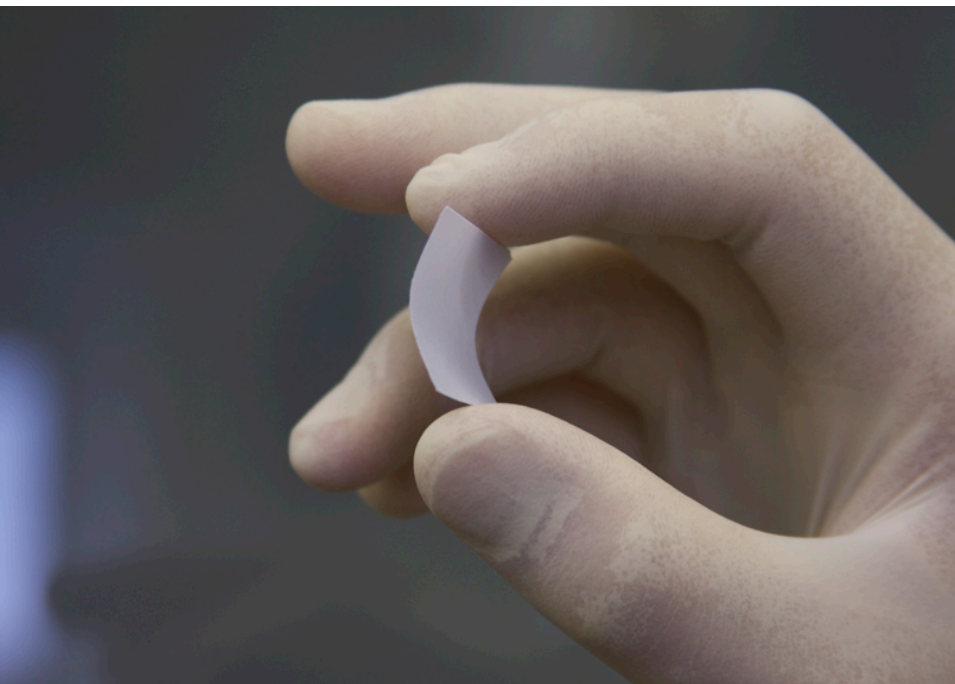
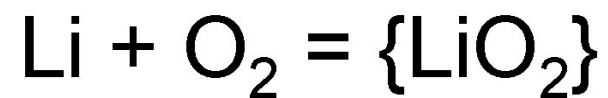
По-  
атом-  
ная  
запись



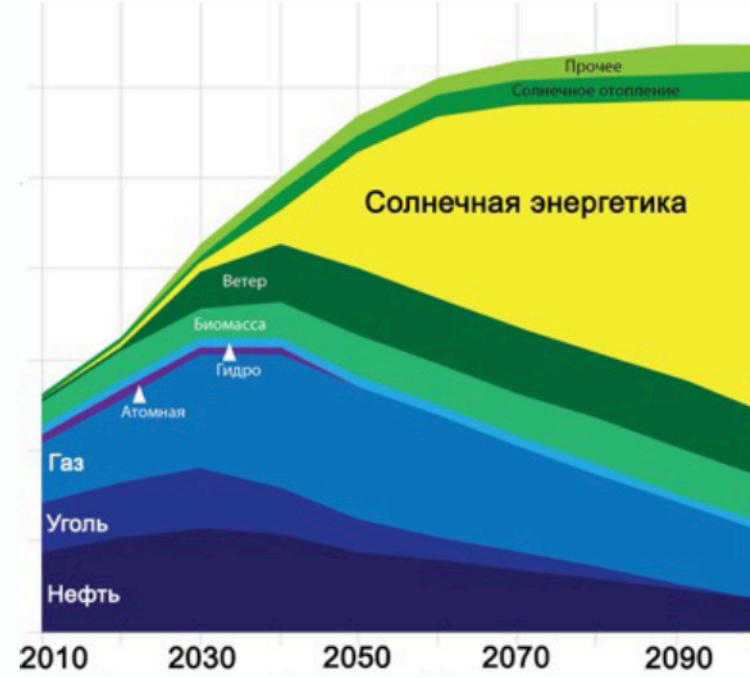
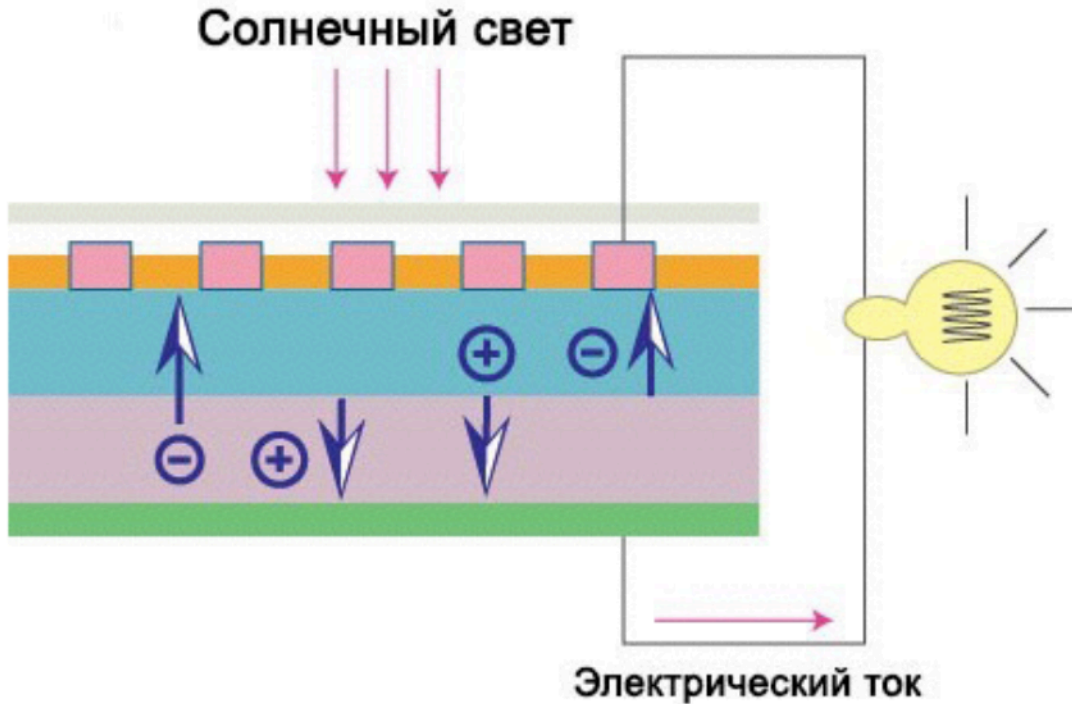
Горение на воздухе  
 $4\text{Li} + \text{O}_2 = 2\text{Li}_2\text{O}$



Литий – воздушный  
аккумулятор:

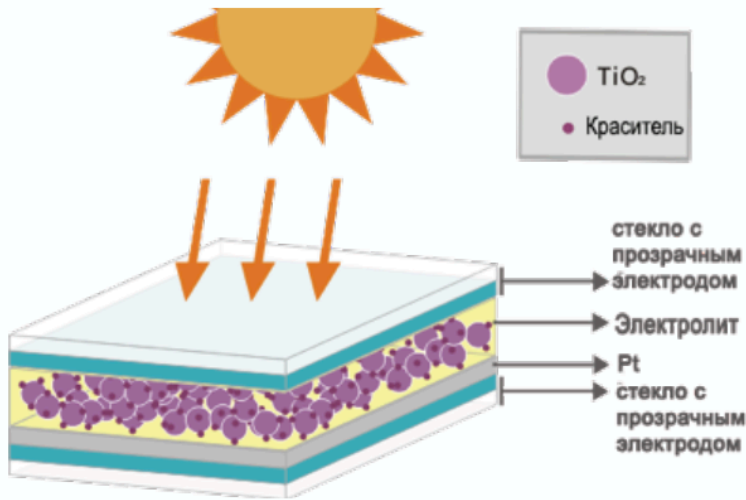


# Солнце - самый перспективный источник безопасной энергии



Солнечная батарея позволяет переводить энергию света в электричество



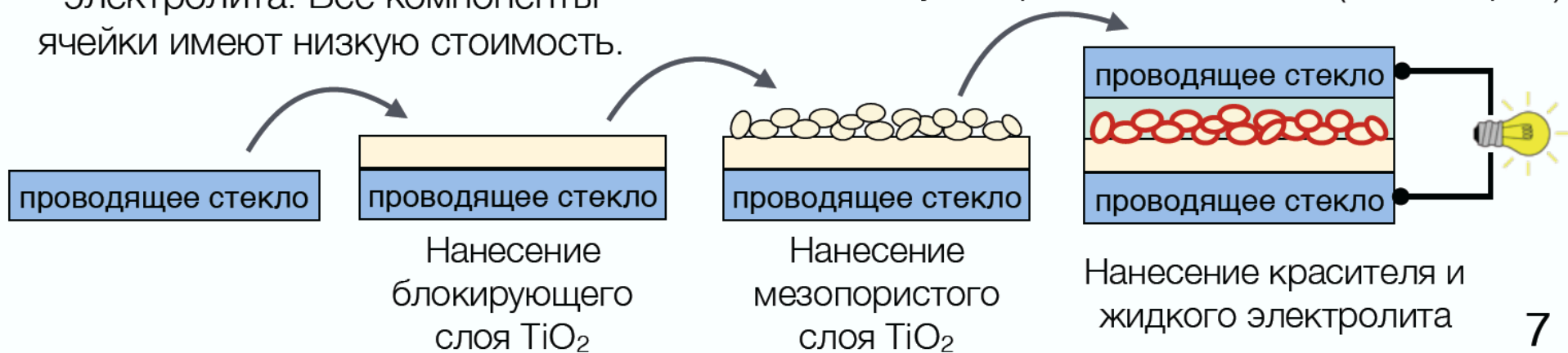


Ячейки Гретцеля состоят из электрон-проводящего материала ( $\text{TiO}_2$ ), органического красителя и дырочно-проводящего жидкого электролита. Все компоненты ячейки имеют низкую стоимость.

Михаэль Гретцель держит в руках панель из сенсibilизированных красителем ячеек

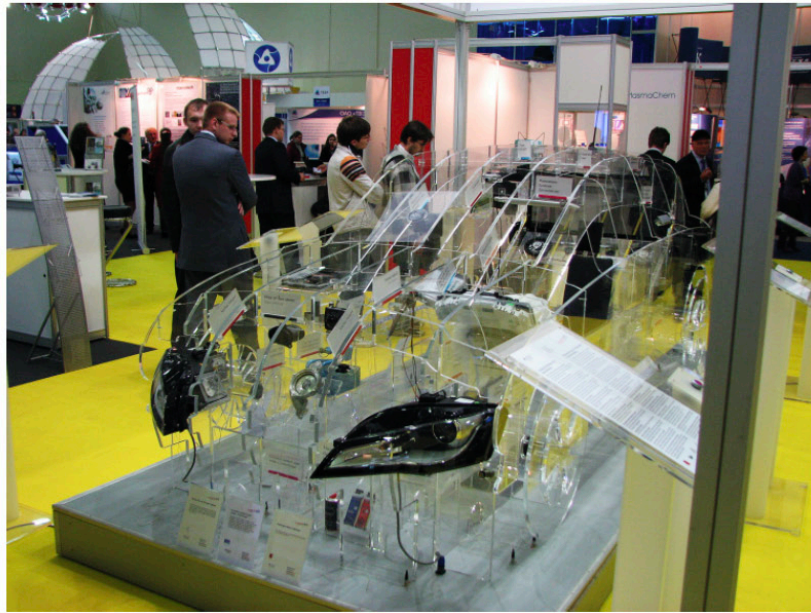


Ячейки Гретцеля установлены на всех окнах в университете Лозанны (Швейцария)





# Реальные нанотехнологии



(ВИАМ, академик Е.Н.Каблов)



**- NANO > XI**

НАНОТЕХНОЛОГИИ - ПРОРЫВ В БУДУЩЕЕ!

<http://enanos.nanometer.ru>