

Маткасымова А.А., Маметова А.С., Умралиева Н.Д., Сатиев М.О.,
Сырымбекова Э.И., Исмагилова С.У., Сулайманкулова С.К.

НАНОТЕХНОЛОГИИ В КЫРГЫЗСТАНЕ

A.A. Matkasyymova, A.S. Mametova, N.D. Umralieva, M.O. Satiev,
E.I. Syrymbekova, S.U. Ismatillaeva, S.K. Sulaimankulova

NANOTECHNOLOGY IN KYRGYZSTAN

УДК:621.3.049(04)

В работе представлены исследования проведенные лаборатории Нанотехнологии Института химии и химической технологии Национальной Академии наук Кыргызской Республики.

The paper presents the research conducted the laboratory Nanotechnology of the Institute of Chemistry and Chemical Technology the national Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic.

I. Введение

Возникновение нанотехнологии как самостоятельной области науки и техники связывают обычно с именем выдающегося физика XX в. Ричарда Фейнмана. Будущий лауреат нобелевский премии и создатель теории квантовой электродинамики 29 декабря 1959 года на рождественском обеде Американского физического общества, проходившем в Калифорнийском технологическом институте, прочитал лекцию на тему «Еще много места в самом низу». В ней он обратил внимание на проблему контроля и управления строением вещества в интервале очень малых размеров как на малоизученную, но очень перспективную область науки. В частности, он отметил, что «научившись регулировать и контролировать структуру на атомном уровне, мы получим материалы с совершенно неожиданными свойствами и необычными физико-химическими эффектами. Развитие техники манипуляции на атомарном уровне позволит решить многие проблемы...». В своей лекции Фейнман упоминал о возможности прямого синтеза химических соединений непосредственно из атомов, добавляя их последовательно к создаваемой структуре [1-3].

Термин «нанотехнология» впервые был введен японским профессором Норио Танигучи (Norio Taniguchi) в его докладе «Основные принципы нанотехнологии» (On the Basic Concept of Nanotechnology) на международной конференции «International Conference on Precision Engineering», в Токио в 1974 году.

Название новой науки возникло в результате добавления к общему понятию «технология» приставки «нано», означающей изменение масштаба в 10^{-9} раз. 10^{-9} м = 1 нм – составляет одну миллионную привычного для нас миллиметра. Для сравнения заметим, что волосы человека растут со скоростью 10 нм в секунду, а толщина одного волоска составляет $\sim 10^{-4}$ м [4-6].

В табл. 1 приведены размеры некоторых извест-

ных естественных и искусственных созданий природы в диапазоне размеров от 10 метров до 1 ангстрема. Напомним, что 1 ангстрем ($1 \text{ \AA} = 10^{-10}$ м) в 10 раз меньше нанометра и соответствует диаметру самого маленького из атомов (атома водорода). Верхняя граница нанообласти соответствует минимальным элементам в так называемых БИС (больших интегральных схемах), широко применяемых в полупроводниковой и компьютерной технике. Многие вирусы имеют размер 10 нм, а 1 нм соответствует характерному размеру белковых молекул (в частности, радиус знаменитой двойной спирали молекулы ДНК равен именно 1 нм) [7].

Таблица 1.

Место наноразмерных объектов в окружающем нас мире



Сущность нанотехнологических процессов состоит в способности работать на атомном, молекулярном и супрамолекулярном (надмолекулярном) уровнях, для того, чтобы создавать, обрабатывать и использовать материалы, устройства и системы, обладающие новыми свойствами и функциональными возможностями благодаря малому размеру элементов их структур в интервале от 1 до 100 нм [8-9]. В некоторых случаях новые явления и свойства (температура плавления, теплоемкость, электропроводность, оптические, магнитные и электронные свойства) [10-12] связанные с размерным эффектом, наблюдаются, когда размер

элементов наноструктур оказывается меньше 1 нм или даже больше 100 нм.

Если наноструктура имеет сложную форму и строение, то в качестве характеристического рассматривают не линейный размер в целом, а размер его структурного элемента. Такие материалы (рис.1), как правило, называют наноструктурами, причем их линейные размеры могут значительно превышать 100 нм. Различия в линейных размерах наночастиц делают целесообразным подразделять их на нуль-, одно-, двух- и трехмерные (соответственно, 0D-, 1D-, 2D- и 3D-наночастицы). К нульмерным наночастицам относят свободные и стабилизированные кластеры, фуллерены, эндофуллерены и квантовые точки. Класс одномерных наночастиц представлен разнообразием объектов: это наностержни, нанонити

(вискеры), нанотрубки, наноленты и нанопроволоки. Среди двумерных наноструктур выделяют тонкие пленки толщиной до сотен нанометров, гетероструктуры, пленки Лэнгмюра-Блоджетт, нанопластины, адсорбционные и самособирающиеся монослои, а также двумерные массивы объектов, размеры которых лежат в нанометровом диапазоне. К классу трехмерных наноструктур следует относить как сами наночастицы и наночастицы в оболочке, так и нанокомпозиты и трехмерные самоорганизованные массивы нанообъектов. При этом сами композиты могут включать нуль-, одно- и двумерные объекты, то есть представлять собой массивы квантовых точек, нитей, многослойные пленки или слоистые соединения, а также различные комбинации этих типов наноструктур [13-22].

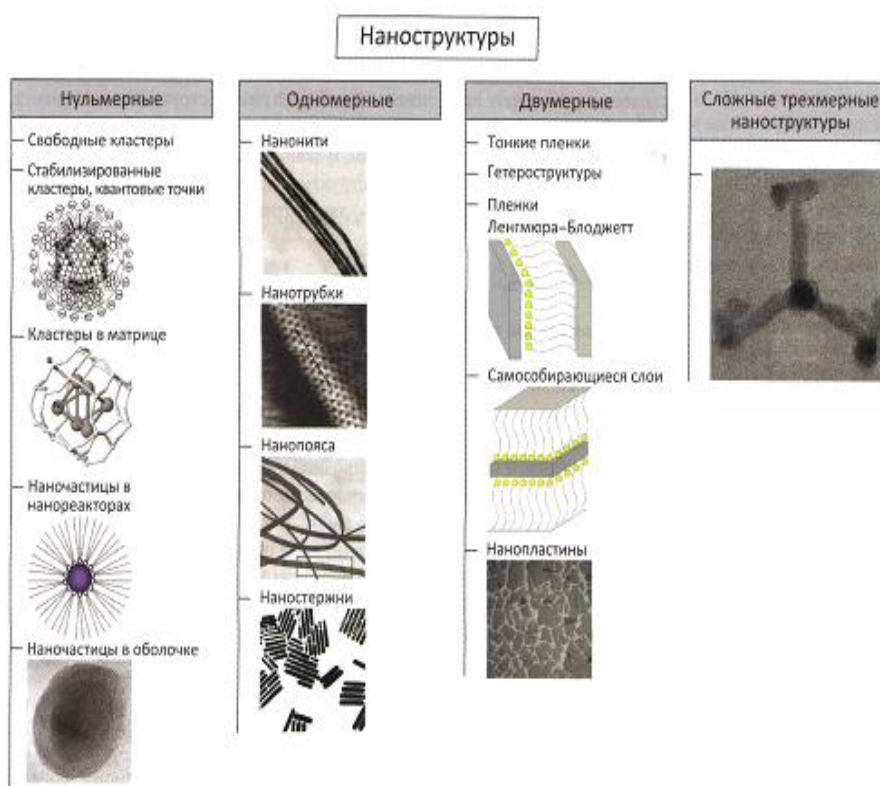


Рис. 1. Классификация наноструктур [13-22].

Нанотехнология является чрезвычайно сложной, междисциплинарной наукой, объединяющей воедино усилия физиков, химиков, математиков, биологов, специалистов в области медицины и вычислительной техники. Научные направления о наноматериалах и нанотехнологиях ведут свое происхождение от материаловедения и обладают несомненными междисциплинарными качествами (рис.2). Особенностью этих новых областей является то, что в междисциплинарном диалоге, помимо естественных и технических наук, активно участвуют специалисты в области экономики, философии и гуманитарных дисциплин (в частности, истории и социологии). И в этом, пожалуй, одна из важнейших и нерешенных полностью проблем взаимопонимания исследователей и взаимопроникновения идей, имея в

виду различия в фундаментальных подходах ученых с различным базовым образованием. Достаточно вспомнить дискуссию между учеником Р. Фейнмана Э. Дрекслером, автором знаменитой книги «Машины созидания: наступление нанотехнологической эры» и Р. Смолли, одним из первооткрывателей фуллерена, удостоенным Нобелевской премии в 1996 году. Эта дискуссия, опубликованная в форме обмена письмами 1 декабря 2003г. в журнале «Chemical and Engineering News», отражала принципиально различные подходы к так называемой молекулярной инженерии. Если у Э. Дрекслера в основе нанотехнологии положено механическое манипулирование молекулярными объектами с образованием нанопродуктов или наносистем, то Р. Смолли, будучи химиком, считал, что определяющими факторами являются

химические взаимодействия [23-29].

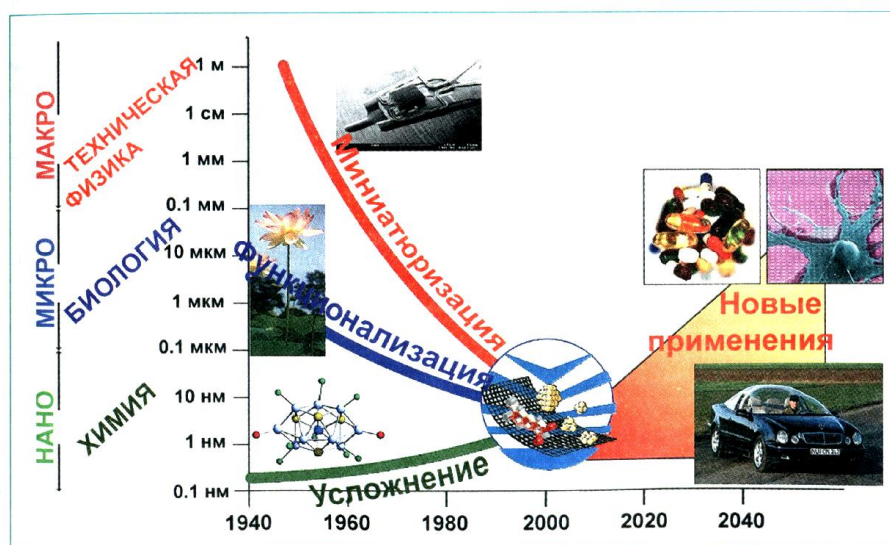


Рис. 2. Междисциплинарность нанотехнологии по мнению авторов [29], созданного при участии Федерального министерства образования и науки Германии (BMBF).

Можно спорить об истоках возникновения нанотехнологий, но нельзя отрицать, что именно в США в 2000 году впервые в мире была выработана государственная стратегия по развитию нанотехнологий. Речь идет, о знаменитой «Национальной нанотехнологической инициативе», введению которой предшествовало следующее заявление Президента США Б. Клинтона: «Мой бюджет поддерживает расходы на Национальную нанотехнологическую инициативу в объеме 500 миллионов долларов США.... Это способность манипулировать веществом на атомном и молекулярном уровне. Представьте себе возможности: материалы в десять раз прочнее стали и только лишь малая доля веса стали, сжатие всей информации, хранимой в библиотеке Конгресса, до размера кубика сахара, обнаружение раковых опухолей, состоящих из крошечных клеток. Некоторые из этих задач потребуют для своего решения до 20 или более лет, но именно поэтому сейчас так важна роль федерального правительства». Ниже перечислены важнейшие цели, намеченные Национальной нанотехнологической инициативой США:

- Создание крошечных по размеру запоминающих устройств с мультитерабитовым объемом памяти;
- Развитие технологии обработки веществ и материалов на атомарном и молекулярном уровне;
- Создание сверхпрочных материалов и разработка на их основе новых транспортных средств;
- Создание сверхминиатюрных транзисторов и повышение быстродействия компьютеров в миллион раз. Разработка генетических и медицинских препаратов против раковых заболеваний;
- Разработка новых материалов и процессов для защиты окружающей среды. Новые методы очистки воды и воздуха;

- Увеличение КПД солнечных батарей в два раза.

Практически с того момента, когда этот документ увидел свет, он превратился в концепцию индустриального развития США. В 2006 году финансирование увеличилось более чем вдвое по сравнению с исходным 2000 г. Во многом это программа оказалась в последующие годы стимулом для признания и бурного развития нанотехнологии не только в США, но и практически во всех промышленно развитых странах. По данным известного журнала Science (2007. №1), в 2007 году США инвестируют в исследования, связанные с изучением наноструктур и развитием нанотехнологий, около 4 млрд. долларов, Япония – 3 млрд. долларов, а страны Европейского союза примерно столько же, сколько и Япония. И это только бюджетные затраты, а частные инвестиции коммерческих организаций превышают эти суммы почти в 2 раза [30-33].

Действительно, исследования структуры и свойства наноматериалов развиваются очень интенсивно – в 1993 году в Мехико прошла первая международная конференция по наноструктурным материалам, а в период 1995 по 2010 год в мире состоялось уже более ста тысяч международных конференций и симпозиумов по этим материалам.

До 1990 года в мире не было ни одного специализированного научного журнала по наноматериалам и нанотехнологиям. В настоящее время около 50 международных научных журналов посвященных исключительно специализирующихся на нанотематике. Назовем лишь наиболее популярные – «Nature Nanotechnology», «Nano Letters», «Nanotoday», «Small», «Nanotechnology», «Nano», «Journal of Nanoparticle Research», «NanoEthics», «NanoNow», «Journal of Experimental Nanoscience» и Российские журналы такие как, «Наноиндустрия», «Нано- и микросистемная техника», «Нанотехника»,

«Российские нанотехнологии», на Украине на русском и английском языках издается журнал «Наноструктурное материаловедение» и др.

Любознательному человеку сегодня становится все проще и проще найти интересующую информацию по любому вопросу - через Интернет. Нанотехнология сегодня становится одной из самых обсуждаемых тем в человеческом обществе, поэтому не удивительно, что количество посвященных ей сайтов растет такими же стремительными темпами, как и количество печатной продукции, а может даже быстрее. Приведем самые популярные сайты: <http://www.nanometer.ru>, <http://nanonewsnet.ru>, <http://www.nanorf.ru>, <http://www.nanoenot.pisem.net>, <http://www.bookman.ru>, <http://www.nano.gov>, <http://www.nanowerk.com>, <http://www.nanosvit.com> и т.п.

Национальный научный фонд США опубликовал [34-35] подробную статистическую сводку по глобальной динамике научно-технического развития за 1995–2009 годы. Быстрее всего наука развивается в Китае, который уже сравнялся с США по количеству научных работников. В Западной Европе и США продолжается умеренный рост. В России основные показатели научно-технического развития не растут, а снижаются.

Сводка *Science and Engineering Indicators 2010* [34] опубликована на сайте Национального научного фонда США (NSF) и находится в открытом доступе. Самый очевидный вывод, который можно сделать из приведенных в ней многочисленных графиков, состоит в том, что беспрецедентные усилия Китая по наращиванию научно-технического потенциала, предпринятые в последние 15 лет, дают весьма впечатляющие результаты. По словам редактора сборника Рольфа Леминга (Rolf Lehming), мы впервые сталкиваемся с ситуацией, когда в какой-либо стране расходы на науку 10 лет подряд стабильно растут более чем на 20% ежегодно. Результаты этих усилий отражаются в стремительном росте таких ключевых показателей, как доля ВВП, выделяемая на науку и образование, число выпускников высших учебных заведений и производство наукоемкой продукции. Никаких признаков замедления роста пока не наблюдается. Китай уже догнал США по количеству научных работников. В обеих странах сегодня работает почти по полтора миллиона ученых. Примерно столько же в странах Евросоюза. Быстро растет число ученых также и в других восточноазиатских странах, особенно в Южной Корее, Тайване и Сингапуре. В России, напротив, наблюдается снижение числа нанотехнологов: в 1995 году их было около 600 000, а сейчас осталось лишь около 450 000. В Китае каждый год число ученых возрастает почти на 9%, а в России – снижается на 2%.

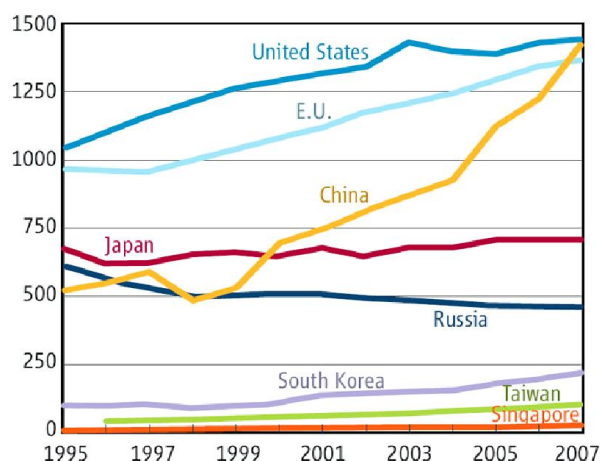


Рис. 3 Динамика числа научных работников (в тысячах). График из обсуждаемой сводки *Science and Engineering Indicators 2010* [34].

II. Методы получения наноматериалов

Сегодня все методы получения наноматериалов принципиально разделяют на две принципа по типу формирования наноструктур: «снизу-вверх» («Bottom-up») и «сверху-вниз» («Top-down»). Первый из них, получивший название «снизу-вверх», – это сборка отдельных атомов в более крупные образования. Данный механизм реализуется в процессах, связанных с зарождением и ростом новой фазы. Это, например, методы испарения-конденсации, химического осаждения, окислительно-восстановительные процессы. Второй механизм синтез «сверху-вниз», – это разрушение крупных частиц и зерен на более мелкие структурные составляющие. Он имеет место при разрушении уже существующей структуры на более мелкие элементы и реализуется в процессах механического измельчения, интенсивной пластической деформации, методы высокодозных облучений. Рассмотрим особенности фазообразования и условия диспергирования в каждом из механизмов (рис.4) [36-37].

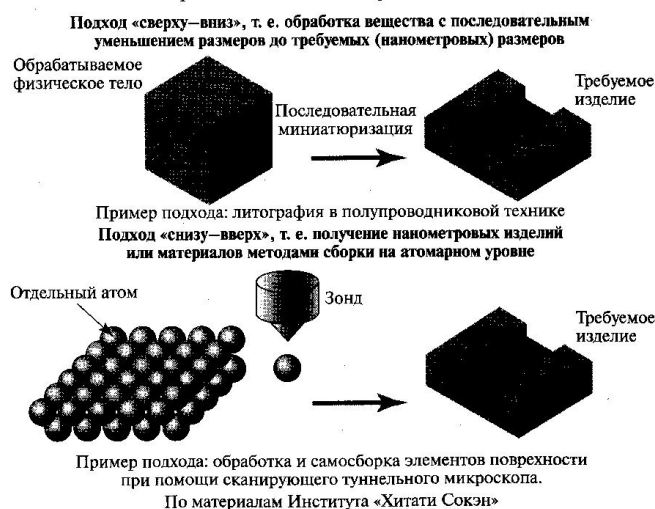


Рис. 4. Два главных нанотехнологических принципа обработки материалов.

К настоящему времени разработаны многочисленные методы получения наноматериалов как в виде нанопорошков, так и в виде включений в пористые или монолитные матрицы. При этом в качестве нанофазы могут выступать ферро- и ферримагнетики, металлы, полупроводники, диэлектрики и др. Согласно Фендлеру [38], важнейшими условиями получения наноматериалов являются:

- Неравновесность систем. Практически все наносистемы термодинамически неустойчивы, и их получают в условиях, далеких от равновесных, что позволяет добиться спонтанного зародышеобразования и избежать роста и агрегации сформировавшихся наночастиц.
- Однородность наночастиц. Высокая химическая однородность наноматериала обеспечивается, если в процессе синтеза не происходит разделения компонентов как в пределах одной наночастицы, так и между частицами.
- Монодисперсность наночастиц. Свойства наночастиц чрезвычайно сильно зависят от их размера, поэтому для получения материалов с хорошими функциональными характеристиками необходимо использовать частицы с достаточно узким распределением по размерам.

Необходимо отметить, что в настоящее время не существует метода, отвечающего в полной мере всей совокупности этих требований. В зависимости от способа получения такие характеристики наноматериалов, как средний размер и форма частиц, их гранулометрический состав, величина удельной поверхности, содержание в них примесей и др., могут колебаться в весьма широких пределах. Например, нанопорошки, варьируя условия их изготовления, можно получать сферической, хлопьевидной, игольчатой или губчатой формы. Методы синтеза наноматериалов обуславливают и конкретные области их применения.

Все методы получения наноматериалов можно условно разделить на механические, физические, химические и биологические. В этой классификации в основе *механических методов* получения наноматериалов лежит воздействие больших деформирующих нагрузок: давление, изгиб, вибрация, трение, кавитационные процессы и т.п. [39-47]. *Физические методы* получения основываются на физических превращениях: испарение, конденсации, возгонка, закалка, термоциклирование и т.п. [48-54]. К *химическим методам* относятся: электролиз, восстановление, термическое разложение [55-65]. *Биологические методы* получения наноматериалов основаны на использовании биохимических процессов [66-74].

III. Синтез наноструктур с использованием импульсной плазмы в жидкостях

Исследовательские работы последних 25-30 лет, проводимые в лаборатории нанотехнологии Института Химии Химической Технологии Национальной Академии Наук Кыргызской Республики показали,

что наноструктурирование твердого тела с использованием энергии импульсной плазмы, создаваемой между двумя электродами, помещенными в жидкую среду, надежный и эффективный способ получения наноматериалов на основе элементов Периодической системы. Синтезировано около 70-80 образцов наноматериалов различного состава: углеродные нанотрубки, металлические наночастицы (меди, серебра, золота, РЗМ), нанотрубки сурьмы и висмута, наноструктурные карбиды, сульфиды и оксиды.

По результатам исследований лаборатории нанотехнологии опубликовано более 100 научных статей, патентов, тезисов, как в отечественных, так и зарубежных журналах, таких как: Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Journal of Cluster Science, Journal of Nanotechnology, Journal of Physical Chemistry C, Japanese Journal of Applied Physics, Успехи химии и химической технологии, Известия НАН РК.

Лаборатория нанотехнологии сотрудничает с Университетом Кумамото (Япония), Институтом химии СО РАН (Новосибирск, Россия), Ренским Университетом (Франция), Московской Государственной Академией Тонкой Химической Технологии им. М.В. Ломоносова (Москва, Россия). В одной статье невозможно осветить результаты 15-17 лет исследований, но изложить данные, полученные, за указанный период считаем необходимым.

Импульсная плазма в жидкостях (ИПЖ) - одно из наиболее эффективных и локализованных воздействий на твердое тело. Аппаратурное оформление этого способа наноструктурирования твердого тела – простое, экономичное и доступное. Кроме того, при постоянной подаче энергии возможен непрерывный процесс. Данный метод позволяет получать наноструктурные материалы с большим разнообразием состава, строения, форм и размеров структурных элементов [75].

Импульсная плазма в жидких диэлектриках возникает в результате пробоя межэлектродного пространства при высокой разности потенциалов между электродами и относительно небольшой мощности источника, недостаточной для возбуждения дугового разряда. Единичный импульс имеет чрезвычайно малую длительность (10^{-3} – 10^{-5} с), высокую плотность тока (10^6 – 10^8 А/см²) в зоне воздействия, очень высокую температуру в канале разряда (10^4 – 10^5 К) и давление – 3–10 кбар. Характерными для этой формы разряда является локализованность эрозионного процесса и глубина поражения. Это обусловлено малой длительностью искрового импульса, при которой канал искрового разряда не успевает расшириться или переместиться по поверхности электродов сколько-нибудь значительно. Кратковременность искрового импульса придает взрывообразный характер процессу с выбросом образующихся продуктов с огромной скоростью [76-77].

Наноструктурирование твердого тела осуществляется по схеме на рис.5. Необходимыми элементами схемы являются источник постоянного тока 1, нагрузочные сопротивления R_1 и R_2 , батарея конденсаторов C , тиристоры T_1 и T_2 , диод D , лампа L , электроды 2 и 3 из соответствующего токопроводящего материала (наноструктуры которого намереваются получить), подсоединенные к отрицательному и положительному полюсам источника питания и погруженные в жидкую среду 4.

При сближении электродов 2 и 3 между ними возникает единичный импульс за счет электрической энергии, накопленной на обкладках конденсаторов C . Величина подаваемой энергии контролируется напряжением, током в цепи, а также емкостью конденсаторов.

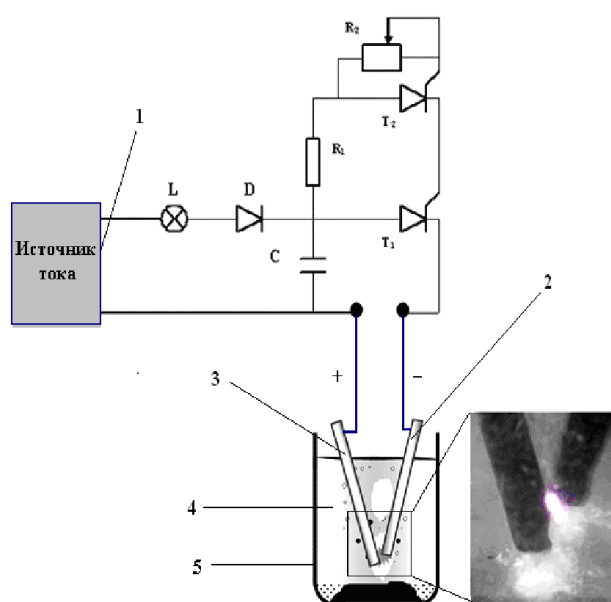


Рис. 5. Схема установки для синтеза наноструктур.

IV. Наноструктуры из импульсной плазмы в жидкостях

Впервые в 1991 г. японский исследователь С. Иджима [78], рассматривая в электронном микроскопе сажу, полученную в результате распыления графита в плазме электрической дуги, обнаружил тонкие протяженные нити - цилиндрические структуры диаметром от одного до несколько нанометров и длиной до нескольких микрометров. Протяженные структуры, состоящие из свернутых гексагональных сеток с атомами углерода в узлах, получили название нанотрубок.

Идеальная нанотрубка (НТ) – это цилиндр, полученный при свертывании плоской гексагональной сетки графита без швов. Нанотрубки бывают разной формы (рис.6, А,В,С,Д): однослойные и многослойные, прямые и спиральные, с

открытыми и закрытыми концами [79]. Многослойные нанотрубки углерода отличаются от однослойных более широким разнообразием форм и конфигураций. Возможные разновидности поперечной структуры многослойных нанотрубок показаны на рис.6 (а,б). Структура, представленная на рис.6а, получила название русской матрешки. Она представляет собой коаксиально вложенные друг в друга однослойные цилиндрические нанотрубки. Структура, показанная на рис.6б, напоминает скатанный рулон или свиток. Для всех рассмотренных структур среднее расстояние между соседними слоями, как и в графите, равно 0,34 нм.

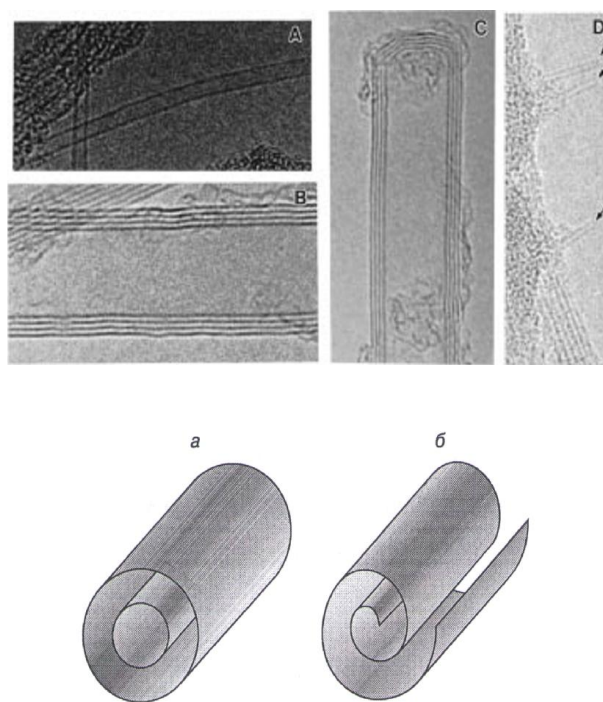


Рис. 6. Электронные микроснимки: А – однослойные, В – многослойные нанотрубки, С и Д – закрытые многослойные и однослойные нанотрубки. Внизу: модели поперечного сечения многослойных нанотрубок: а – русская матрешка, б – свиток [79].

С использованием импульсной плазмы создаваемой в различных жидкостях формируются углеродные наноструктуры: фуллерены, графен, углеродные многослойные нанотрубки и ультрадисперсный алмаз [80].

На основе полученных экспериментальных данных [80-85] показано (рис.7), что в водной среде формируются углеродные многослойные нанотрубки и ультрадисперсный алмаз. А вот, при диспергировании органических жидкостях (гексан, стирол и толуол) образуется фуллерен C_{60} , C_{70} и нанотрубки, наноалмаз.

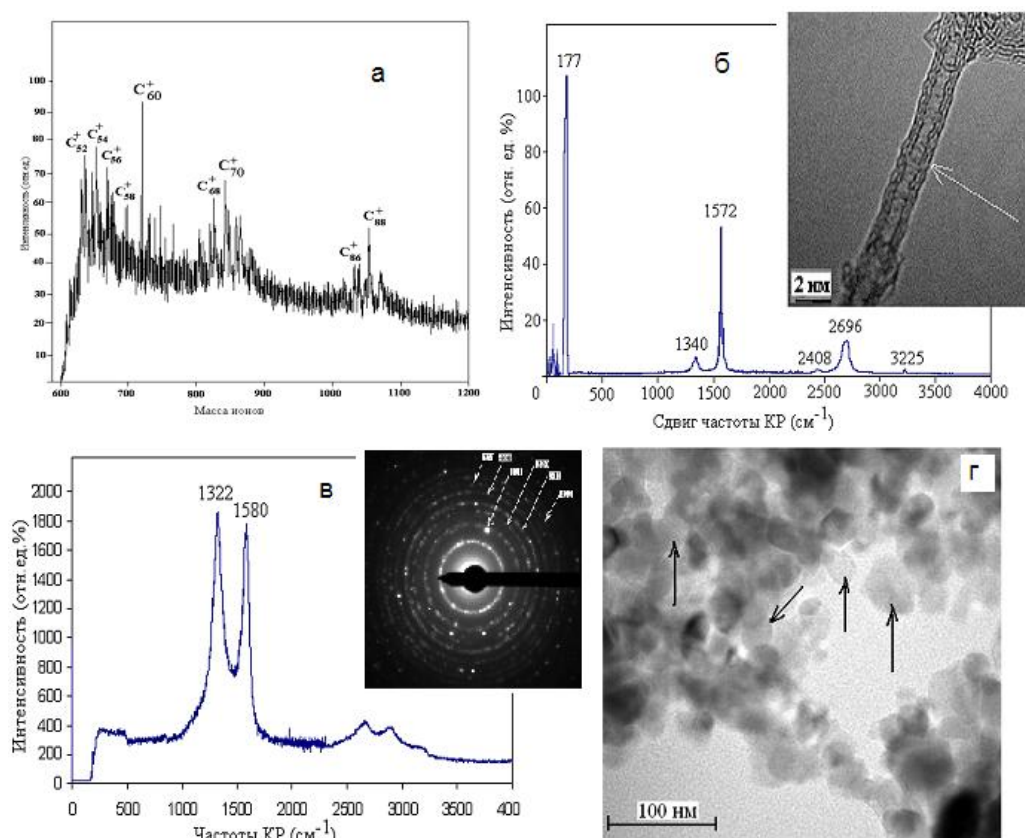


Рис. 7. Масс-спектр фуллереновой сажи в толуоле (а), Спектры КР и ПЭМ снимок углеродных нанотрубок, полученных из импульсной плазмы в воде (б), Спектры КР и микроэлектронграмма ультрадисперсного алмаза из импульсной плазмы в воде (в), ПЭМ ВР снимок наноалмаза (г) [80].

Например, при прямом наноструктурировании кремния, аналога углерода, в ИПЖ в инертной среде не происходит образования нанотрубок из-за того, что кремний кристаллизуется в кубической гранецентрированной решетке типа алмаза, параметр ($a=0,54307$ нм). На рис.8 приведены данные рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Установлено, что в условиях ИПЖ формируются сферические наночастицы кремния с кубической гранецентрированной структурой [86-87].

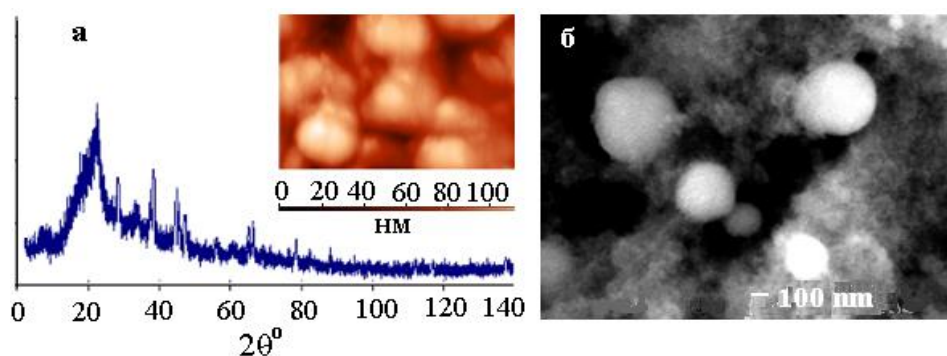


Рис. 8. Дифрактограмма нанокристаллического кремния из ИПЖ и снимок, полученный на атомно-силовом электронном микроскопе (а). СЭМ снимок наночастиц кремния из ИПЖ (б) [87].

Металлические висмут и сурьма также имеют слоистую ромбоэдрическую (тригональную) кристаллическую структуру, очень близкую к кубической гранецентрированной с гофрированными гексагональными слоями, подобными плоским слоям в графите [88-89]. Поэтому с полной уверенностью мы предположили, что для данных элементов возможен прямой синтез нанотрубок их энергонасыщением в импульсной плазме путем сворачивания гексагональных металлических слоев.

Действительно, при наноструктурировании висмута и сурьмы в импульсной плазме в водно-органических средах (вода, спирт, ароматические углеводороды, ДМСО и ДМФА) (рис.9) были получены нанотрубки и

сферические наночастицы. Кроме уже известных ромбоэдрических нанотрубок этих металлов, были впервые получены моноклинные нанотрубки висмута, моноклинные наночастицы металлического висмута, сферические наночастицы кубической сурьмы [90-97].

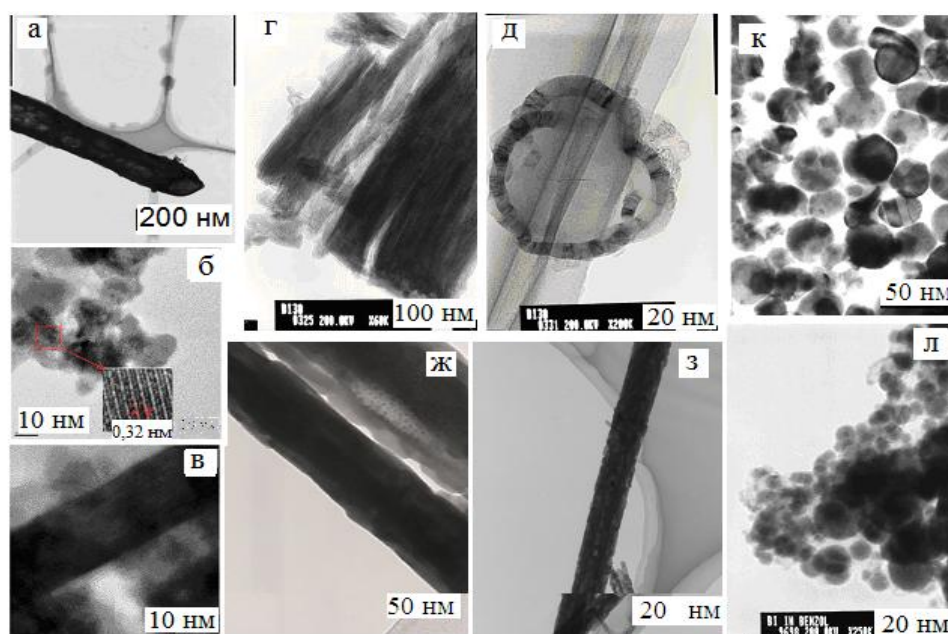


Рис. 9. ПЭМ снимки нанотрубок и наночастиц висмута и сурьмы, полученных в различных средах: а,б,в – в воде, г,д – в спирте, ж,з – в ДМСО и ДМФА, к,л – в бензоле и толуоле [97].

При диспергировании висмута и сурьмы дистиллированной воде, этиловом спирте образуется металлические нанотрубки этих металлов. В ароматических углеводородах (бензоле и толуоле) образуются сферические и ограненные наночастицы висмута и сурьмы. Диспергированием висмута и сурьмы в ДМСО и ДМФА получены: для висмута сульфидные (в ДМСО) и металлические (в ДМФА) нанотрубки, для сурьмы – сферические наночастицы.

Таким образом, благодаря существенному полиморфизму висмута и сурьмы возможно формирование как нанотрубок сурьмы и висмута, так и наночастиц сферической и других форм в различных кристаллических модификациях. Это касается и сульфидов и оксидов этих элементов [97].

В ИПЖ формируются металлические наночастицы меди, серебра, золота с плотноупакованной ГЦК-решеткой. Это связано с тем, что в кластерах жидких меди, серебра и золота сохраняется ближний порядок в расположении атомов, подобный дальнему порядку в кристаллических решетках массивных металлов [98-102]. На рис.10 представлены дифрактограммы и электронно-микроскопические снимки наночастиц меди (1 ряд), серебра (2 ряд), золота (3 ряд) из ИПЖ в сравнении с данными российских и китайских ученых [103, 104]. В 1 ряду представлены дифрактограмма и микроснимок наночастиц меди (а, б), полученных в стироле. Дифрактограмма наночастиц меди из стирола характерна для дисперсной системы. В сравнении с линиями отражения массивной меди (1-ряд, в) линии отражения наночастиц уширены и менее интенсивны. Размер

наночастиц меди, полученных в стироле - 22-25 Å. Во 2 ряду представлены дифрактограммы наночастиц серебра из ИПЖ (а) и наночастиц меди, полученных на поверхностях микросфер полистирола российскими учеными (б,в) [103]. По характеру дифрактограмм можно допустить, что наночастицы серебра, синтезированные с использованием ИПЖ имеют более высокую дисперсность в сравнении с наночастицами, синтезированными на поверхностях микросфер полистирола. Действительно размер наночастиц серебра из ИПЖ - 20-25 Å, а наночастиц, полученных российскими учеными - 335-350 Å. В 3 ряду приведены дифрактограмма наночастиц золота из ИПЖ (а) и микроснимок наночастиц золота (б,в) синтезированных с использованием нанотрубок галлуазита из двух разных месторождений Китая. На микроснимке, (б) видны узкие и изогнутые нанотрубки галлуазита из месторождения Hunan длиной 200-2000 Å и диаметром 20-70 Å, на поверхности которых выращены наночастицы золота длиной 300-1000 Å и диаметром 50-200 Å. Морфология и размер наночастиц золота зависят от длины и диаметра нанотрубок галлуазита (от величины поверхностной энергии). Например, при использовании нанотрубок галлуазита из провинции Jiangsu (в) получены золотые нанотрубки длиной 0,35-1,5 μm длиной и 0,05-0,25 μm диаметром, т.е. намного крупнее, чем при использовании нанотрубок галлуазита из месторождения Hunan [104].

Металлическое золото кристаллизуется так же, как медь и серебро в кубической гранцентрированной решетке типа Cu, пр. группа Fm3m.

Параметр кристаллической решетки массивного золота $a = 4,0781 \text{ \AA}$.

Из результатов рентгенофазового анализа установлено, что при диспергировании золота в гексане в ИПЖ образуются наночастицы металлического золота, кристаллизующиеся в ГЦК решетке типа меди, также, как и медь, с параметром $a = 4,0779 \text{ \AA}$, со средним размером 25 \AA .

Как уже было написано выше, при исполь-

зовании узких, изогнутых нанотрубок галлуазита из месторождения Hunan формируются наночастицы золота нанометрового диапазона, в то время как на галлуазитовых нанотрубках Jiangsu вырастают наночастицы золота микрометрового диапазона. Золотые наночастицы, полученные нами в среде гексана, мельче наночастиц золота, выращенных на нанотрубках Hunan, в 2-10 раз.

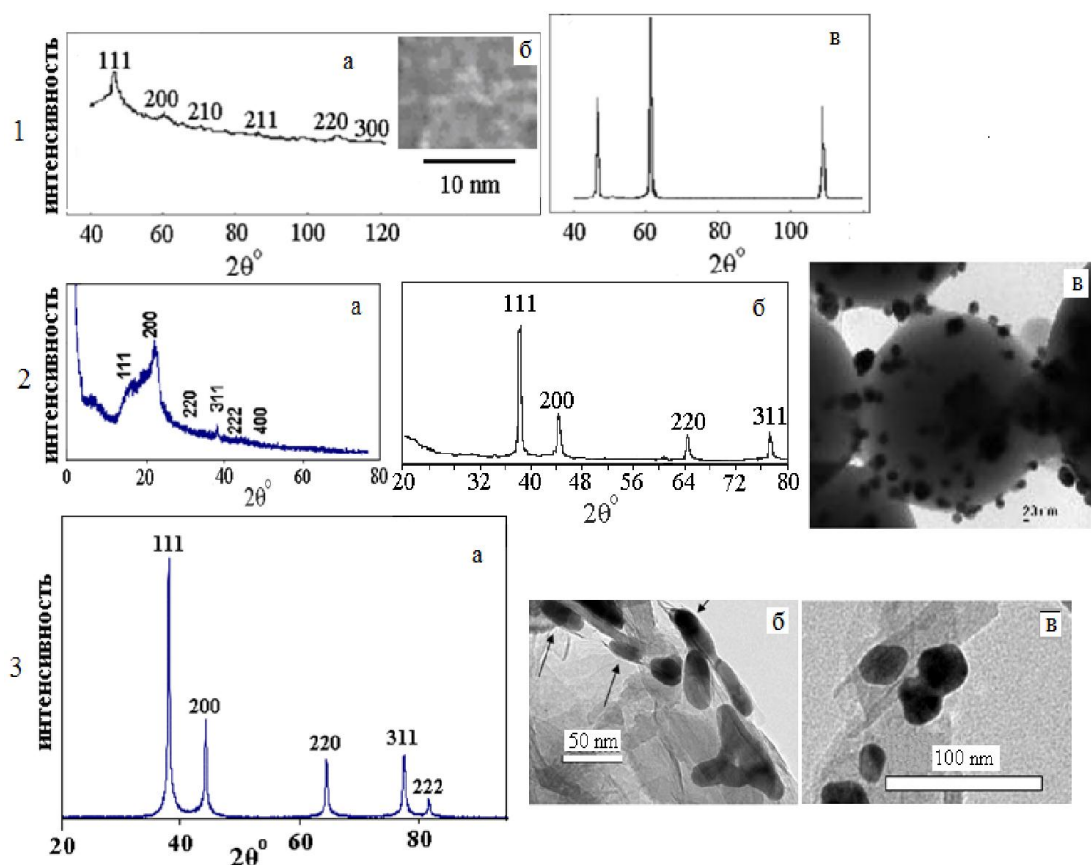


Рис. 10. Дифрактограммы и ПЭМ снимки: 1 ряд - наночастиц меди из ИПЖ (а, б) и массивный мед (в); 2 ряд - наночастиц серебра из ИПЖ (а) и на поверхности микросфер полистирола (б, в) [103]; 3 ряд - наночастиц золота из ИПЖ (а) и синтезированных с использованием нанотрубок галлуазита из двух месторождений Китая: Hunan (б), Jiangsu (в) [104].

V. Заключение

Важнейшей чертой нынешнего развития технологий наносистем является переход от стадии накопления данных, их эмпирической и теоретической обработки к стадии управляемого получения наноструктур разнообразных металлов (элементов) в контролируемых условиях. Это станет возможным лишь после глубокого анализа механизмов, лежащих в основе процессов наноструктурирования твердого тела. В настоящее время основы физики и химии наносистем лишь закладываются, поэтому задача данной работы состоит в том, чтобы привлечь внимание к наносистемам, формирующимся в импульсной плазме, создаваемой в жидких средах.

Мы попытались, используя уже известные исследования и положения кластерной модели жидких металлов и основ синергетики, интерпретировать

полученные результаты по синтезу и исследованию наноструктур на основе элементов Периодической системы из импульсной плазмы.

Образование наноструктур в импульсной плазме в жидкостях обусловлено характером протекания процесса:

- неравновесность;
- высокие перепад температур (10^4 – 10^5 K) и давление - 3-10 кбар;
- быстротечность (10^{-3} – 10^{-5} с), ограничивающая рост формирующихся наночастиц;
- одновременное локализованное формирование и стабилизация наноструктур.

Закалка из жидкого состояния в условиях ИПЖ со скоростью охлаждения 10^7 – 10^9 K/с позволяет сохранить структуру замороженной (переохлажденной, кластерной) жидкости.

Образование наночастиц происходит путем соединения одного или нескольких кластеров, далее рост кристалла протекает путем присоединения кластеров к поверхности растущего кристалла.

Как уже говорилось выше, формирование металлических нанотрубок висмута и сурьмы, как и в случае углеродных нанотрубок, связано со слоистой структурой графита и указанных элементов. Такой механизм усиливается, если и образующиеся фазы имеют слоистую структуру, как в случае формирования нанотрубок слоистого сульфида висмута, тетрагонального слоистого β - Bi_2O_3 .

Но такой механизм нарушается в том случае, когда прекурсор не имеет слоистой структуры. Например, при прямом наноструктурировании кремния, аналога углерода образуются сферические наночастицы с плотной ГЦК-решеткой, а не нанотрубки.

Нами предлагается прямой, эффективный и простой метод синтеза чистых наноструктур на основе элементов Периодической системы с использованием энергии импульсной плазмы, создаваемой в различных жидкостях.

Литература

1. Feynman R.F. There is plenty of room at the bottom, Miniaturization. Gilbert / Ed. H.D. Reinhold. – New York. 1961.
2. Фейнман Р.Ф. Внизу полным-полно места: приглашение в новый мир физики. // Российск. хим. журн. 2002. Т.70. № 5. С. 4-6.
3. Feynman R.F. There is plenty of room at the bottom: an invitation to enter a new field of physics. <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>
4. Третьяков Ю.Д. Нанотехнологии. Азбука для всех. Москва. Физматлит. 2009.
5. Пул Ч., Оуэнс М. Нанотехнологии. М. Техносфера (серия «Мир материалов и технологий»). 2006.
6. Суздаев И.П. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. Москва. КомКнига (серия «Синергетика: от прошлого к будущему»). 2006.
7. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию. М.: Бином, Лаборатория знаний. 2008. 110с.
8. Roco M.C. Towards a US national nanotechnology initiative. // J. Nanoparticle Research. 1999. V.1. № 4. P. 435-438.
9. Edelstein A.S., Cammarata R.S. Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. Institute of Physics. Bristol. 1998.
10. Суздаев И.П., Суздаев П.И. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства. // Успехи химии. 2001. Т.70. № 3. С.203.
11. Drexler K.E. Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing and Computation. New York. Wiley. 1992.
12. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. II. Механические и физические свойства. // Физика металлов и металловедение 2000. Т.89. С. 91.
13. Губин С.П. Химия кластеров. Москва. Наука. 1987.
14. Kawazoe Y. Clusters and Nanomaterials: Theory and Experiment. Springer Verlag. Berlin. 2001.
15. Рамбиди Н.Г., Берёзкин А.В. Физические и химические основы нанотехнологий. Москва. Физматлит. 2008.
16. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Москва. Физматлит. 2007.
17. Рамбиди Н. Г. Нанотехнологии и молекулярные компьютеры. Москва. Физматлит. 2008.
18. Moriarty P. Nanostructured Materials. // Rep. Prog. Phys. 2001. V.64. P. 297.
19. Yoffe A.D. Low-Dimensional Systems: Quantum Size Effects and Electronic Properties of Semiconductor Microcrystallites (zero-dimensional systems) and Some Quasi-Two-Dimensional Systems. //Adv. Phys. 2002. V.51. № 2. P.799-890.
20. Губин С.П. Что такое наночастица? Тенденции развития нанохимии и нанотехнологии. // Российск. хим. журн. 2000. Т.XLIV. № 6. С. 23-32.
21. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б. и др. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства. // Успехи химии 2005. Т.74. № 6. С. 539-574
22. Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елисеев А.А. Синтез функциональных нанокомпозитов на основе твердофазных нанореакторов. // Успехи химии 2004. Т.73. № 9. С. 974-998.
23. Drexler K.E. Engines of Creation. Anchor Books. 1986.
24. Curl R.F., Smalley R.E. Probing C_{60} . // Science. 1988. V.241. № 4881. P. 1017-1022.
25. Роко М. Перспективы развития нанотехнологии: национальные программы, проблемы образования. // Российск. хим. журн. 2002. Т. XLVI. № 5. С. 90-95 <http://www.chem.msu.ru/rus/journals/jvho/2002-5/90.pdf>
26. Cahn R. The Coming of Materials Science. Amsterdam. Pergamon. 2001.
27. Егикова В. Интеллект (газета о вузах и науки) 2004. №4(48)
28. Егикова В. Московская правда. 2004. 5 мая.
29. Интернет-портал (BMBF) www.nanotruck.net
30. National Nanotechnology Initiative. – <http://www.nano.gov>
31. The National Science Foundation. - www.nsf.gov
32. Целевая научно-техническая программа. - www.fcntp.ru
33. NASA-GSFC Nano-Satellite Technology. – www.smallsat.org/proceedings/12/ssc98/6/sscvi5.pdf
34. [Science and Engineering Indicators 2010](http://www.nsf.gov/statistics/seind10/pdf/seind10.pdf). (NSB 10-01), use NSF's online publication request form, <http://www.nsf.gov/statistics/seind10/pdf/seind10.pdf>
35. Mervis J. Trends Document China's Prowess // Science. 2010. V. 327. P. 407.
36. Сергеев Г.Б. Нанохимия. Москва. Изд-во МГУ. 2003.
37. Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы. Москва. БИНОМ. Лабораторий знаний. 2008.
38. Fendler J.H., Dekany I. Nanoparticles in Solids and Solutions. Kluwer Academic, Dordrecht, 1996.
39. Balogh J., Bujdoso L., Faigel G. et al. Nucleation controlled transformation in ball milled FeB. // Nanostruct. Mater. 1993. V.2. № 1. P. 11-18.
40. Xueming M.A., Gang J.I. Nanostructured WC-Co ally prepared by mechanical alloying. //J. Alloys and Comp. 1996. V.245. P. L30 - L32.
41. Довыдкин В.Ю., Трусов Л.И., Бутягин П.Ю. и др. Структура тугоплавких карбидов, синтезированных механохимическим методом. // Механохимический синтез в неорганической химии. / Под ред. Е.Г. Авакумова. – Новосибирск: Наука, 1991. С. 183-185.
42. Atsumi N., Yoshioka K., Yamasaki T., Ogino Y. Nitriding of transition metals by mechanical alloying in nitrogen gas. // Funtai oyobi Funmatsu Yakini (J. Japan Soc. Powd. and Powd. Metall.). 1993. V.40. № 3. P. 261-264.

43. Trueb L.F. Microstructural study of diamonds synthesized under conditions of high temperature and moderate explosive shock pressure. // Appl. Phys. 1971. V.42. № 2. P. 503-510.
44. De Carli P.S., Jamieson J.C. Formation of diamond by explosive shock. // Science. 1961. V.133. № 3467. P. 1821-1822.
45. Лямкин А.И., Петров Е.А., Ершов А.П. и др. Получение алмазов из взрывчатых веществ. // ДАН СССР. 1988. Т.302. № 3. С. 611-613.
46. Верещагин А.Л. Детонационные наноалмазы. Барнаул. Бийский технологический институт Алтайского гос. технического университета. 2001. С. 177.
47. Белошапко А.Г., Букаемский А.А., Ставер А.М. Образование ультрадисперсных соединений при ударно-волновом нагружении пористого алюминия. Исследование полученных частиц. // Физ. горения и взрыва. 1990. Т.26. № 4. С. 93-98.
48. Cox D.M., Tevor D.J., Whetten E.A. et al. // Phys. Rev. B. 1985. V.32. P.7290.
49. De Heer W.A., Milani P., Chatelain A. // Phys. Rev. Lett. 1990. V.65. P. 488.
50. Li X.D., Chiba A., Takahashi S. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 1997. V. 173. P. 101-112.
51. Fendrych F., Kraus L., Chayka O. et al. //Monatsh. Chem. 2002. V.133. P. 773.
52. Martinez B., Roig A., Obradors X. Et al. // J. Appl. Phys. 1996. V.79. P. 2580.
53. Петров Ю.И., Шафрановский Э.А., Крупянский Ю.Ф. и др. Особенности структуры и локального магнитного порядка в наночастицах сплава Fe-Cr. // Док. РАН. 2001. Т.379. С. 357.
54. Петров Ю.И., Шафрановский Э.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2000. Т.64. С. 1548.
55. Андриевский Р.А. Синтез и свойства пленок фаз внедрения. //Успехи химии 1997. Т.66. № 1. С. 57-77.
56. Bedjia I., Hotchandani S., Kamat P.V. Preparation and photo electrochemical characterization of thin SnO₂ nanocrystalline semiconductor films and their sensitization. //J. Phys. Chem. 1994. V.98. № 15. P. 4133-4140.
57. Kavan L., Stoto T., Gratzel M. et al. Quantum size effects in nanocrystalline semiconducting TiO₂ layers prepared by anodic oxidative hydrolysis of TiCl₃. // J. Phys. Chem. 1993. V.97. № 37. P. 9493-9498.
58. Сумм Б.Д., Иванова Н.И. Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии. //Успехи химии. 2000. Т.69. № 11. С. 995-1007.
59. Калинин С.В., Лукашин А.В., Томашевич К.В. и др. Синтез нанокомпозитов MS/SiO₂ (M=Pb, Cd, Zn) с использованием метода криохимической иммобилизации. //Докл. РАН. 1999. Т.364. С. 207.
60. Dawnaу E.J.C., Fardad M.A., Mino Green. et al. Growth and characterization of semiconductor nanoparticles in porous sol-gel films. //J. Mater. Res. 1997. V.12. №11. P. 3115-3126.
61. De G., Tapfer L., Catalano M. et al. Formation of copper and silver nanometer dimension clusters in silica by the sol-gel process. //J. Appl. Phys. Lett. 1996. V.68. P. 3820.
62. Hofler H.L., Hahn H., Averbach R.S. Diffusion in nanocrystalline materials. //Defect and Diffusion Forum. 1991. V.75. № 1. P. 195-210.
63. Okada S., Tany F., Tanumoto H., Iwamoto Y. Anelasticity of ultrafinegrained polycrystalline gold. //J. Alloys Comp. 1994. V. 211/212. P. 494-497.
64. Natter H., Schmelzer M., Hempelmann R. Nanocrystalline nickel and nickel-copper-alloys: Synthesis, characterization and thermal stability. //J. Mater. Res. 1998. V.13. № 5. P.1186-1197.
65. Hao Wang, Ming-Rong Shen, Zhao-Yuan Ning et al. Pulsed electrode position of diamond-like carbon films. // J. Mater. Research. 1997. V.12. № 11. P. 3102-3110.
66. James J. Storhoff, Anne A. Lazarides, Robert C. Mucic. et al. What Controls the Optical Properties of DNA-Linked Gold Nanoparticle Assemblies? // J. Am. Chem. Soc. 2000. V.122. № 19. P. 4640-4650.
67. Chen D.R., Wendt C.H., Pui D.Y.H. // J. Nanopart. Res. 2000. V.2. P. 133.
68. Charles H. Reynolds, Nikoi Annan, Kebede Bashan et. al. Gadolinium-Loaded Nanoparticles: New Contrast Agents for Magnetic Resonance Imaging. //J. Am. Chem. Soc. 2000. V.122. № 37. P. 8940-8945.
69. Whaley S.R., English D.S., Hu E.L. // Nature (London). 2000. V. 405. P. 665.
70. Mirkin C.A., Taton T.A. // Nature (London). 2000. V.405. P. 626.
71. Mirkin C.A. // J. Nanopart. Res. 2000. V. 2. P. 121.
72. Лещинская И.Б. Генетическая инженерия. //Соросовский образовательный журнал. 1996. № 1. С. 32-39.
73. Корочкин Л.И. Клонирование животных. //Соросовский образовательный журнал. 1999. №4. С. 10-16.
74. Рекомбинантные ДНК и биотехнология. – <http://orgchem1.city.tomsk.net/nucleic/express/recomb.htm>
75. Лазаренко Б.Р. Состояние развития электронной обработки материалов. - М.: Изд-во АН СССР, 1963. - С. 24 - 28.
76. Асанов У.А. Синтез соединений металлов в условиях низковольтного искрового разряда в жидких диэлектриках. - Фрунзе: Илим, 1978. - 238с.
77. Сулайманкулова С.К., Асанов У.А. Энергонасыщенные среды в плазме искрового разряда. - Б.: Кыргызпатент, 2002. - 264с.
78. Iijima S. Helical microtubules of grafitic carbon. // Nature. 1991. V. 354. № 7. P. 56 - 58.
79. Ajayan P.M. Nanotubes from carbon. // Chem. Rev. 1999. V. 99. № 7. P. 1787 - 1799.
80. Жаснакунов Ж.К. Углеродные наноструктуры из импульсной плазмы в жидкостях.: дис. ... канд. хим. наук. 02.00.01. - Бишкек, 2009. - 110с.
81. Патент US № 5227038, 2005. Способ получения фуллеренсодержащих саж. / Жаснакунов Ж.К., Сулайманкулова С.К., Асанов У.А.
82. Жаснакунов Ж.К., Сулайманкулова С.К., Асанов У.А. и др. Превращения фуллерита C₆₀ при высоких давлениях и температурах. // Известия НАН КР. - 2005. № 2. С. 51 - 55.
83. Asanov U.A., Sulaimankulova S.K., Jasnakunov J.K., Omurzak uulu E. Phase composition of the product of graphite destruction in impulse plasma in liquid. // Химический журнал Казахстана. 2004. №1. С.145 - 148.
84. Omurzak uulu E., Jasnakunov J., Mairykova N. et al. Synthesis Method of Nanomaterials by Pulsed Plasma in Liquid. // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2007. V.7. P. 3157 - 3159.
85. Маметова А.С. Углеродные нанотрубки и наноалмаз из импульсной плазмы, создаваемой в воде. // Фундаментальные и прикладные проблемы науки. Том 1. Материалы 6 Международного симпозиума. Москва. 2011. С. 28 - 38.

86. Патент КР №1284. 2010. Способ получения пленок нанокристаллического кремния. / С.К. Сулайманкулова, У.А. Асанов, А.А. Маткасымова и др. - 12с.
87. Маметова А.С., Сулайманкулова С.К., Сатиев М.О. и др. Импульсный способ синтеза нанокристаллического кремния. //Известия НАН КР. 2010. № 3. С. 136 - 141.
88. Данильчик Л.Н., Окунев А.О., Тимофеева Ю.В. и др. Изучение дефектов структуры монокристаллических сплавов Bi+Sb методом двухкристальной топографии в геометрии Брэгга. //Электронный научный журнал «Исследовано в России». 2005. С. 2307-2314. - <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/224>.
89. Wang X. Li Y. Solution-based synthetic strategies for 1-D nanostructures. // Inorg. Chem. 2006. V. 45. № 19. P. 7522 - 7534.
90. Патент КР № 1080. - 2007г. Способ получения нанотрубок висмута и сурьмы. / Маткасымова А.А., Маметова А.С., Сулайманкулова С.К.
91. Маткасымова А.А., Маметова А.С., Сулайманкулова С.К. и др. Нанотрубки сурьмы из импульсной плазмы в жидкости. // Успехи химии и химической технологии. 2008. Т. XXII. № 9 (89). С. 39 - 45.
92. Matkasyмова А., Omurzak E., Sulaimankulova S. Nanorods of metallic bismuth and antimony by the impulse plasma in liquid. // J. Clust. Sci. 2009. V. 20. № 1. P. 153 - 158.
93. Маткасымова А.А., Абдыкеримова А.С., Маметова А.С. и др. Диспергирование сурьмы в ароматических углеводородах. // Известия КГТУ им. И. Раззакова. 2009. № 17. С. 89 - 90.
94. Маткасымова А.А. Неорганические нанотрубки и способы их синтеза. //Известия НАН КР. 2010. № 3. С. 141 - 144.
95. Маткасымова А.А. Диспергирование висмута в органических средах. //Известия ВУЗов. 2010. № 5. С.69-72.
96. Маткасымова А.А. Формирование нанопроволок висмута и сурьмы в импульсной плазме. //Вестник КГУСТА им. Н. Исанова. 2010. № 4 (30). С. 108 - 113.
97. Маткасымова А.А. Наноструктуры на основе висмута и сурьмы из импульсной плазмы: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. - Бишкек, 2012. - 105 с.
98. Сулайманкулова С.К., Маметова А.С., Гаффорова Х.И. Наночастицы в медицине. /Сборник трудов международного семинара «Проблемы использования современных химических технологий в биомедицине и здравоохранении. Бишкек, 2008. - С.73 - 78.
99. Sulaimankulova S.K., Emil Omurzak, Jasnakunov J. et al. New Preparation Method of Nanocrystalline Materials by Impulse Plasma in Liquid. // J. Cluster Science. 2009. V. 20. P. 37 - 43.
100. Гаффорова Х.И., Абдыкеримова А., Маметова А.С. и др. Наноструктурирование меди в импульсной плазме в жидкости. // Изв. НАН КР. 2006. №4. С. 66 - 69.
101. Токтомаматов А.Т., Гаффорова Х.И., Маметова А.С. и др. О моносulfиде меди из импульсной плазмы в жидкости. // Изв. ОшТУ. 2007. №1. С. 88 - 91.
102. Гаффорова Х.И. Самоорганизация наночастиц лантана, углерода, кремния и металлов подгруппы меди и цинка в импульсной плазме в жидкости: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01. - Бишкек, 2011. - 151с.
103. Ясная М.А., Михалев А.А., Хорошилова С.Э. Исследование особенностей синтеза серебра на поверхности микросфер полистирола. // Вестник Северо-Кавказского государственного технического университета. 2007. Т.12. № 3.
104. Cao J., Hu X. Synthesis of Gold Nanoparticle Using Halloysites. // J. Surf. Sci. Nanotech. 2009. V.7. P.813 - 815.

Рецензент: д.хим.н. Турдумамбетов К.Т.