МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

Т. А. Донцова

М. І. Літинська

Ю. М. Феденко

НАНОХІМІЯ І НАНОМАТЕРІАЛИ

Затверджено Вченою радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як підручник для здобувачів ступеня доктора філософії,
які навчаються за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія»

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2021

Рецензенти: *Кліменко-Мєшкова Н. А.*, д-р хім. наук, проф., заступник директора з наукової роботи Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України

Рудь О. Д., д-р фіз.-мат. наук, проф., завідувач відділу Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України

Відповідальний редактор *Патриляк Л. К.*, д-р хім. наук, проф.

Гриф надано Вченою радою КПІ ім. Ігоря Сікорського (протокол № 8 від 04.10.2021 р.)

Електронне мережне навчальне видання

Укладачі: *Донцова Тетяна Анатоліївна*, д-р техн. наук, доц.
Літинська Марта Ігорівна, канд. техн. наук, асист.
Феденко Юрій Миколайович, канд. техн. наук, ст. викладач

НАНОХІМІЯ І НАНОМАТЕРІАЛИ

Нанохімія і наноматеріали [Електронний ресурс] : підручник для здобувачів ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія» / Уклад: Т. А. Донцова, М. І. Літинська, Ю. М. Феденко ; КПІ ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові дані (1 файл: 2,82 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. – 170 с.

В підручнику розглянуто основи нанохімії, одержання нанорозмірних структур та методи їх дослідження. Особливу увагу приділено отриманню наночастинкам металів та дослідженню їх властивостей абсорбційною спектроскопією. Детально розглянуто метод скануючої мікроскопії як «прямий» метод дослідження наноматеріалів та оптичні методи (конфокальна мікроскопія, фотолюмінесценція, оптична спектроскопія тощо) як основні методи при дослідженні наноструктур. В підручнику також наведено практичні завдання та лабораторні роботи, які включають такі теми як синтез та дослідження наночастинок (металів, гідроксиапатиту, магнітних наноматеріалів, квантових точок) та мають реальне практичне застосування в різних областях. Окрім цього розглядаються процеси нанобіокаталізу та перетворення енергії за допомогою наноматеріалів. Додатково у підручнику висвітлено особливості викладання освітнього компонення «Нанохімія та наноматеріали». Підручник призначений для здобувачів ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія», а також науково-педагогічних працівників.

© Т. А. Донцова Т.А., М. І. Літинська, Ю. М. Феденко, 2021
© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021

ЗМІСТ

Вступ 6

Розділ 1. Основи нанохімії, синтез та дослідження наноматеріалів 8

1.1 Одержання нанорозмірних структур 8

1.1.1 Одержання наночастинок золота та срібла 8

1.1.2 Форми наночастинок золота та срібла 13

1.1.3 Абсорбційна спектроскопія як метод дослідження наночастинок 16

1.1.4 Оптичні властивості розчинів, які містять наночастинки. Поверхневий плазмонний резонанс і комбінаційне розсіювання 18

1.1.5 Фізико-хімічні основи процесу одержання алюмінію оксиду методом анодного окиснення 24

1.2 Дослідження наноструктур методами скануючої зондової мікроскопії 30

1.2.1 Основи методів СЗМ 31

1.2.2 Загальні принципи роботи атомно-силових мікроскопів 35

1.2.3 Загальні принципи роботи магнітно-силових мікроскопів 40

1.3 Оптичні методи дослідження наноструктур 43

1.3.1 Конфокальна мікроскопія 43

1.3.2 Оптична спектроскопія 49

1.3.3 Фотолюмінесценція і наноструктури 52

1.3.4 Оптичні плазмонні метаматеріали 59

1.4 Обробка структур і виготовлення пристроїв із застосуванням нанотехнологій 65

1.4.1 Електронний перенос і принцип дії сонячних елементів 65

1.4.2 Механізм процесу плазмохімічного травлення 69

РОЗДІЛ 2. ПРАКТИЧНІ ЗАВДАННЯ З ВИЗНАЧЕННЯ ПРОСТОРОВОЇ СТРУКТУРИ НАНОЧАСТИНОК 71

РОЗДІЛ 3. МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ДО ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ 80

Лабораторна робота № 1. Синтез наночастинок металів (Au, Ag, Cu) та дослідження їх оптичних та антибактеріальних властивостей 80

Стислі теоретичні відомості 80

Експериментальна частина 84

Техніка безпеки 87

Контрольні запитання 87

Лабораторна робота № 2. Синтез гідроксилапатиту і дослідження його фізико-хімічних властивостей 88

Стислі теоретичні відомості 88

Експериментальна частина 95

Техніка безпеки 99

Контрольні запитання 100

Лабораторна робота № 3. Синтез наномагнетиту та магнітних рідин на його основі 100

Стислі теоретичні відомості 100

Експериментальна частина 108

Техніка безпеки 110

Контрольні запитання 111

Лабораторна робота № 4. Синтез квантових точок і зняття оптичних спектрів 111

Стислі теоретичні відомості 111
Експериментальна частина 119
Техніка безпеки 122
Контрольні запитання 122
Лабораторна робота № 5. Нанобіокаталіз 123
Стислі теоретичні відомості 123
Експериментальна частина 129
Техніка безпеки 134
Контрольні запитання 134
Лабораторна робота № 6. Принцип дії та застосування сонячних батарей 135
Стислі теоретичні відомості 135
Експериментальна частина 147
Техніка безпеки 151
Контрольні запитання 151
РОЗДІЛ 4. ОСОБЛИВОСТІ ВИКЛАДАННЯ ОСВІТНЬОГО КОМПОНЕНТУ НАНОХІМІЯ ТА НАНОМАТЕРІАЛИ 152
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ 154

ВСТУП

Викладання здобувачам вищої освіти (ВО) рівня PhD освітнього компоненту «Нанохімія і наноматеріали» зумовлене сучасними тенденціями у новітніх технологіях синтезу і використання матеріалів, зокрема, наноматеріалів, які набувають широкого використання у фармацевтиці, медицині, охороні навколишнього середовища і специфічних областях, таких як електроніка, спінтроніка тощо.

Метою освітнього компоненту «Нанохімія і наноматеріали» є формування у здобувачах ВО рівня PhD здатностей отримувати й аналізувати наноматеріали різного походження і прогнозувати їх властивості, а також надання дослідницьких та педагогічних навичок. Знання особливостей наноматеріалів дозволить майбутнім науковцям спрямовано керувати властивостями функціональних матеріалів як органічного, так і неорганічного походження. Уміння використовувати сучасні уявлення про перспективи та основи нанотехнологій, принципи моніторингу за їх допомоги, дозволять створювати «зелені» хімічні технології, які не впливають на природне середовище та живу природу. Одержані знання будуть застосовувані на практиці для створення нових наноматеріалів, їх дослідження та побудови екологічно чистих виробництв через розуміння соціальних і екологічних наслідків своєї професійної діяльності.

Здобувачі ВО рівня PhD після засвоєння освітнього компоненту «Нанохімія і наноматеріали» набувають знання в:

- сучасних тенденціях прогресу в нанотехнологіях для різних галузей промисловості, в тому числі, наукоємних технологіях;
- традиційних та спеціальних методах одержання наноматеріалів;
- методах глибокого фізико-хімічного аналізу;
- сучасних технологіях охорони довкілля.

Студенти також мають продемонструвати уміння:

- проводити пошук та аналіз сучасних літературних джерел на високому науковому рівні;
- аргументовано підбирати більш доцільні технології одержання та методи дослідження наноматеріалів;
- виконувати дослідження в наукових лабораторіях згідно вимог техніки безпеки та екологічної безпеки;
- передбачати можливості виникнення артефактів та їх запобігання;
- правильно визначати стратегію препаративного отримання цільових продуктів із заданими властивостями, виходячи з їх призначення.

В результаті вивчення освітнього компоненту «Нанохімія і наноматеріали» здобувачі ВО рівня PhD отримують досвід синтезу та глибокого дослідження наноматеріалів, використання сучасних літературних джерел для наукового обґрунтування методів синтезу наноматеріалів, а також їх свідомому аналізі сучасними фізико-хімічними методами; створенні наукоємних технологій.

РОЗДІЛ 1. ОСНОВИ НАНОХІМІЇ, СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ

1.1 Одержання нанорозмірних структур

Речовина у нанорозмірній модифікації, суттєво відрізняється за багатьма механічним, термодінамічними, магнітними й електричними характеристикам від об'ємних матеріалів. Наприклад, наночастинки золота володіють каталітичними, феромагнітними, оптичними властивостями, які можна налаштовувати, та здатністю до самозбірки. Вони добре поглинають і розсіюють світло, нетоксичні, хімічно стабільні, біосумісні, що робить їх перспективними матеріалами для створення цілого спектру приладів — від засобів діагностики до різних сенсорів, пристроїв волоконної оптики і комп'ютерних наносхем [1−10]. Завдяки зазначеним властивостям наночастинки золота можуть відігравати роль зручного, легко доступного, універсального модельного об'єкту для ознайомлення з основними методами і поняттями науки про наносистеми.

1.1.1 Одержання наночастинок золота та срібла

Для синтезу наночастинок золота можна використовувати цитратний метод. Особливістю цього методу є те, що цитрат одночасно виступає в якості стабілізатора та відновника, тому концентрація цих іонів відіграє критичну роль: її зміна одночасно впливає і на швидкість відновлення, і на процеси росту частинок. Сумарно реакцію можна виразити рівнянням:

$2AuCl_3 + 3Na_3C_6H_5O_7 = 2Au + 3Na_2C_5H_4O_5 + 3CO_2 + 3NaCl + 3HCl,$

якщо прийняти, що цитрату окиснюється до ацетондикарбоксилату і вуглекислого газу [2].

Існують різноманітні методики одержання наночастинок срібла. Срібло є активнішим і більш реакційноздатним металом, ніж золото. Для нього значно складніше отримати наночастинки з вузьким розподілом за розмірами і при цьому стійкі протягом тривалого часу. Вирішити ці проблеми можна

правильною розробкою синтезу та підбором відповідного стабілізатору. Використання наночастинок срібла в медичній практиці вимагає застосування методів синтезу «зеленої» хімії, які виключають використання реагентів, шкідливих для навколишнього середовища. Крім того, частинки, які застосовуються у медицині, повинні бути гідрофільними, так як вони використовуються у водному середовищі.

При цьому необхідно зазначити, що основною складністю одержання наночастинок срібла у водних середовищах є мала концентрація утворених наночасток — менше 10^{-4} моль/дм^3.

Цитратний метод отримання наночастинок золота, розроблений Туркевичем [11], можна застосувати і у випадку одержання наночастинок срібла [11−14]. Одними з перших принципову можливість відновлення іонів Ag^+ цитратом продемонстрували Лі та Майсель [12]. Але так як срібло активніший метал, ніж золото (стандартний електродний потенціал 0,8 В проти 1,5 В у золота), синтез наночастинок срібла відбувається складніше внаслідок здатності срібла до швидкого окиснення й агрегації. Для посилення стійкості колоїдних розчинів срібла наночастинки необхідно стабілізувати. У цитратному методі синтезу наночастинок і відновником, і стабілізатором слугує цитрат, який одержується розчиненням у воді тризаміщеної натрієвої солі лимонної кислоти. При нагріванні розчину й окисненні цитрат-іону утворюється ацетондикарбонова й ітаконова кислоти (рис. 1.1), які адсорбуються на поверхні частинок і контролюють їх ріст.

Рис. 1.1. Формули кислот [1]

У даний час запропоновані два механізми, які пояснюють утворення і ріст наночастинок срібла:

$$Ag^{+} \xrightarrow{\text{R,відновлення}} Ag_x \xrightarrow{\text{конденсація}} Ag_m \xrightarrow{Ag^{+}+\text{R,відновлення на поверхні}} Ag_n,$$

$$Ag^{+} \xrightarrow{\text{R,відновлення}} Ag_x \xrightarrow{\text{конденсація}} Ag_m \xrightarrow{\text{коагуляція}} Ag_n,$$

де Ag_x — кластери атомів срібла (<1 нм); Ag_m — первинні наночастинки, стабілізовані цитратом (~1 нм); Ag_n — кінцеві наночастинки; R — відновник.

І по першому, і по другому механізму спочатку утворюються кластери атомів срібла, які потім взаємодіють зі стабілізатором (цитратом) і конденсуються, утворюючи більші частинки. Після досягнення розміру ~1 нм конденсація кластерів більше не відбувається, і процеси росту наночастинок по першому і другому механізмам починають відрізнятись [1].

У першому випадку концентрація стабілізатора виявляється достатньою, і подальший ріст частинок відбувається за рахунок відновлення іонів срібла на поверхні наночастинок. При цьому збільшення розмірів частинок здійснюється повільніше, що призводить до утворення стійких колоїдних розчинів наночастинок переважно сферичної форми [1].

У другому випадку концентрація цитрату виявляється недостатньою, щоб запобігти агрегації кластерів. Це призводить до утворення наночастинок великого діаметру.

Аналіз літературних даних показує, що в тому випадку, коли цитрат натрію є і стабілізатором, і відновником, процес формування наночастинок стає особливо чутливим до умов синтезу. Значний вплив на розміри наночастинок чинить співвідношення концентрацій іонів срібла і цитрат-іонів, а також час кип’ятіння розчину і швидкість змішування реагентів. «Рознесеність» у часі процесу нуклеації і росту частинок є основною умовою формування монодисперсних золів. Одномоментне введення розчину відновника до реакційного середовища призводить до так званого «вибухового» механізму нуклеації, тоді як при порційному введенні обидва процеси відбуваються паралельно [1].

У роботі [15] досліджувався вплив співвідношення концентрацій солі срібла і натрію цитрату й умов проведення синтезу на механізм утворення наночастинок, їх розміри та форму (рис. 1.2).

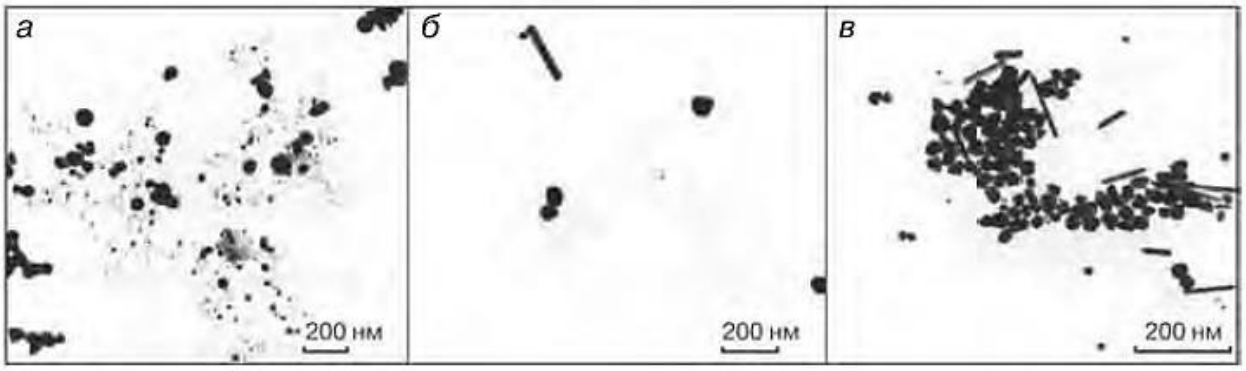


Рис. 1.2. Електронні мікрофотографії наночастинок золів №1 (а), №2 (б) і №3 (в) [15]

Золь №1 одержано при мольному співвідношенні $AgNO_3$ та $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$, рівному 1:0,736, кип'ятіння суміші здійснювалося протягом 60 хв. Для золю №2 мольне співвідношення становило 1:5. У золі №3 мольне співвідношення було таким же, як і в золі №2, але об'єм розчину і вміст усіх компонентів суміші були зменшені в 10 разів. Цитрат був доданий одномоментно; кип’ятили продовж 1 год.

На рис. 1.2а видно дрібні «первинні» наночастинки діаметром не більше 5 нм, що утворюють агрегати різної форми — «попередники» великих частинок. У цьому випадку реалізується агрегативний механізм формування наночастинок гідрозолю срібла [16]. За таким механізмом відбувається процес утворення наночастинок срібла, коли співвідношення $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ та $AgNO_3$ є помітно меншим за одиницю (в даному випадку 0,736). Половина натрію цитрату витрачається на відновлення Ag^+ і його недостатньо для створення щільного адсорбційного шару, здатного забезпечити електростатичну стабілізацію наночастинок.

Золь №2 містить неагреговані частинки, як сферичної (діаметром близько 50 нм), так і стрижнеподібної форми. Спостерігаються також наносфери розміром 3−5 нм. Золь №3 містить такі ж дрібні наночастинки. У цьому випадку нуклеація і ріст наночастинок відбуваються паралельно за

рахунок низької швидкості відновлення іонів Ag^+. При одномоментному введенні розчину натрію цитрату відбувається формування більших огранених частинок і збільшення частки наностржнів у колоїдному розчині. Для золів №2 і №3 реалізується перший механізм, за яким зростання «первинних» наночастинок відбувається за рахунок автокаталітичного відновлення іонів металу на їх поверхні [17−18]. Джерелом іонів срібла може слугувати введений в систему аргентум нітрат [16]. Автори роботи [17] вважають, що атоми наночастинок срібла окиснюються до іонів, причому в першу чергу окиснюються атоми частинок меншого розміру. Це зумовлено ефектом, який лежить в основі ізотермічної перегонки (оствальдівського дозрівання), коли розчинність речовини дисперсної фази збільшується зі зменшенням розміру її частинок [1].

У методі Кері Лі [19] роль відновлювача Ag^+ відіграє ферум (II) сульфат, а натрій цитрат стабілізує частинки, які утворюються [19−22]. Реакція здійснюється за кімнатної температури. При зменшенні співвідношення $Na_3C_6H_5O_7$ та $FeSO_4$ у реакційній системі можна збільшити діаметр частинок до 180 нм. Ріст частинок відбувається, ймовірно, по агрегатному механізму, причому чим більша швидкість перемішування розчину, тим меншою є агрегація наночастинок і тим більшою монодисперсність розчину [22]. Золі, одержані методом Кері Лі, перевершують за своїми характеристиками звичайні цитратні золі срібла. Недоліком методу є використання в класичній схемі синтезу високих концентрацій реагентів. Це призводить до необхідності проведення ряду послідовних циклів осадження центрифугуванням і редиспергування частинок металу.

Натрій боргідрид ($NaBH_4$) частіше застосовується при одержанні наночастинок срібла, ніж розчини цитрат-іонів. Це пояснюється вищою відновною здатністю натрію боргідриду і простотою використання. Як і в цитратному методі, натрій боргідрид слугує одночасно і відновником, і стабілізатором утворених наночастинок [23; 24].

Дослідження механізму росту наночастинок показало, що в разі використання натрію боргідриду, головну роль відіграє агрегація утворених кластерів. До цього твердження вважалося, що відповідно до моделі Ла Мера-Дайнегера [25] основне число колоїдних частинок утворюється протягом короткого часу нуклеації, а подальший ріст відбувається за рахунок відновлення іонів аргентуму на поверхні частинок (як у цитратному методі). Проведені дослідження показали, що концентрація іонів аргентуму в розчині не змінюється в процесі росту наночастинок.

Це доводить, що ріст частинок не може відбуватися за рахунок відновлення срібла на поверхні кластерів. Збільшення розміру частинок відбувається за рахунок агрегації кластерів при розкладанні натрію боргідриду, коли його стабілізуюча дію зменшується [26]. Розміри одержаних наночастинок і стійкість боргідридних золів сильно залежать від концентрації, послідовності додавання реагентів і pH середовища.

1.1.2 Форми наночастинок золота та срібла

Наночастинки золота можуть бути різноманітних форм. Найвідомішими серед них є наносфери різного діаметру. Однак це можуть бути й інші різноманітні несферичні анізотропні наноутворення. Деякі з них наведені на рис. 1.3, фотографії на якому одержані за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) і просвічуючої електронної мікроскопії високої роздільної здатності (ВРПЕМ).

Наносфери золота є перспективними для використання у біомедичних діагностичних цілях, для візуалізації і моніторингу молекулярних маркерів на поверхні клітин, для визначення іонів металів [1].

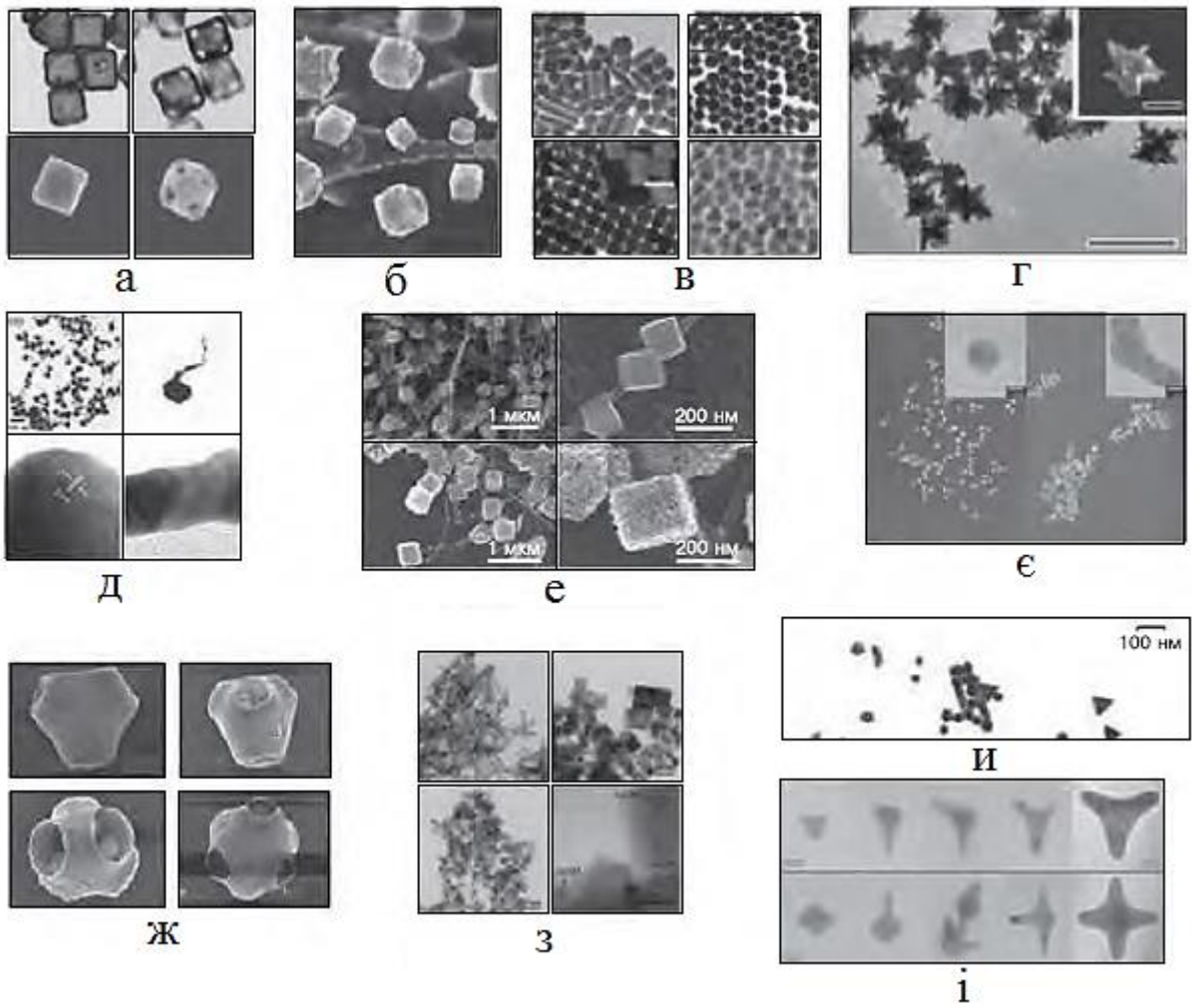


Рис. 1.3. Зображення різних форм наночастинок золота: а — нанобокси і наноклітки [4]; б — нанокуби [5]; в — наносфери і нанострижні [6]; г — нанозірки [7]; д — нанопуголовки (nanotadpole) [8]; е — нанокоробки (nanobox) [9]; є — наногексагони і наночоботи [10]; ж — несферичні наноутворення з внутрішніми порожнинами [27]; з,и — нанотрикутники і наносфери [28]; і — наноутворення несферичної форми (tripod and tetrapod) [29]

Анізотропні наночастинки відрізняються своєю дивовижною здатністю до самоорганізації (самозбірки) — спонтанного та оборотного процесу утворення організованих структур (рис 1.4). Вважається, що така самоорганізація дозволить створювати наноструктури з окремих атомів за типом технології «знизу-вгору» [1].

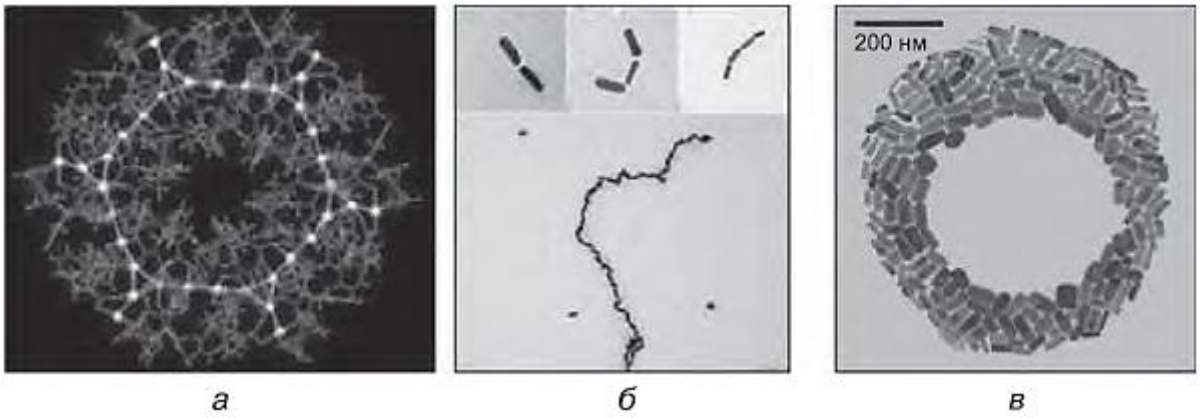


Рис. 1.4. Приклади наноутворень, одержаних в результаті самозбірки наночастинок золота: а — золота корона з 36 атомів золота [30]; б — нанодріт з золотих наностржнів [31]; в — кільце [32]

Здатність золотих наностржнів до лінійної збірки (рис. 1.5) використовується в медицині, зокрема, для спрямованої доставки молекул лікарських речовин (включаючи білки і генетичний матеріал) до пошкоджених тканин [1].

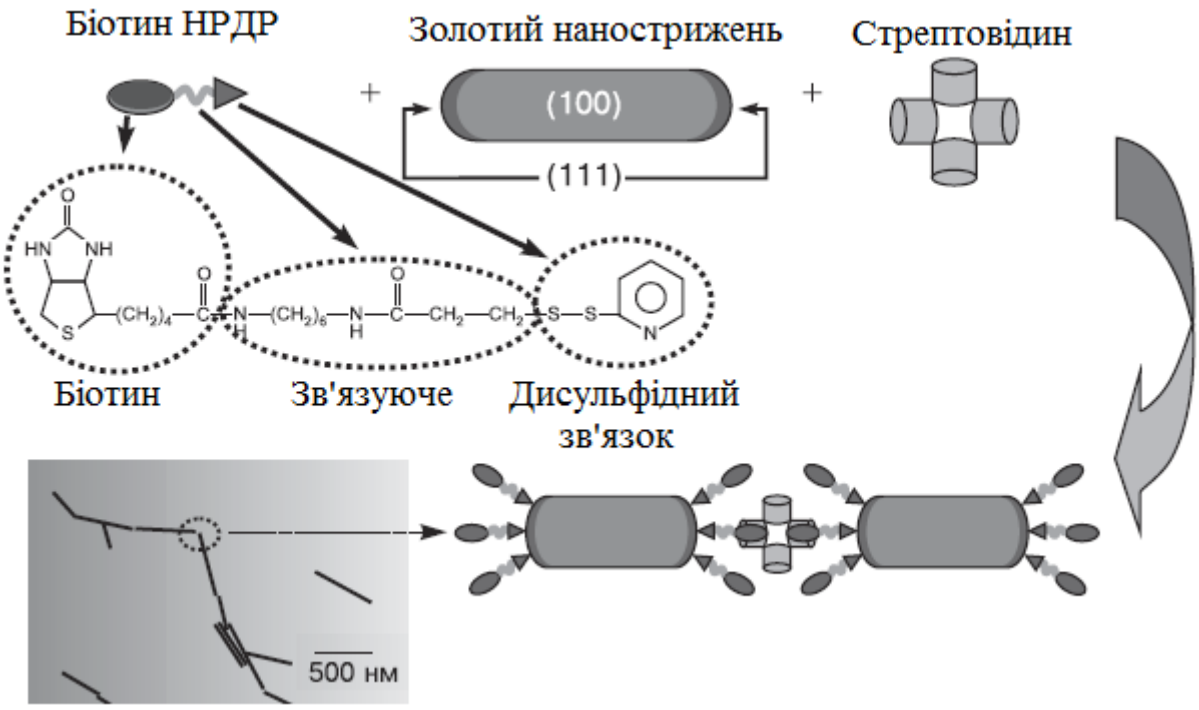


Рис. 1.5. Схематичне зображення з’єднання золотого наностржня з молекулами біотину і стрептовідину [1; 6]

У лівому нижньому кутку на фотографії (рис. 1.5) показано проілюстроване схемою місце з'єднання. Саме з'єднання наностержня з біотином відбувається за рахунок взаємодії з сульфідними групами біотину; наступна збірка з стрептовідином здійснюється за допомогою нековалентних зв’язків [1].

Наночастки срібла розміром до 10 нм здатні не тільки адсорбуватися на клітинній мембрані, а й проникати всередину бактерії. Бактерицидну дію срібла пов'язують з утворенням іонів Ag^+ при окисненні металу. Особливе значення має форма наночастинок. Вважається, що грань (111) в декаедрах та ікосаедрах, з яких складається до 98 % наночастинок з розмірами 1−10 нм, має високу хімічну активність, і присутність цієї грані підсилює антибактеріальну дію наночастинок [33]. Осадження наночастинок срібла на підкладках різної природи створює структури, які представляють інтерес в якості робочих середовищ для «наноплазмоніки» — нового напряму в технології наносистем, орієнтованого на створення різних пристроїв, які працюють на принципі поверхневого плазмонного резонансу (рис. 1.6).

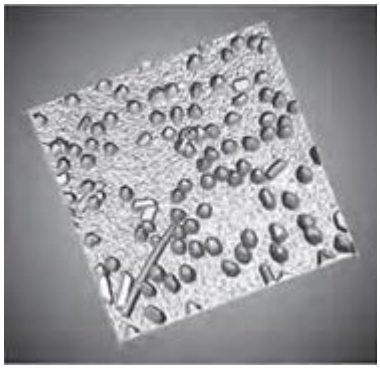


Рис. 1.6. Наночастинки Ag+ розміром 130 нм на металевій підкладці [1]

1.1.3 Абсорбційна спектроскопія як метод дослідження наночастинок

Особливості поглинання і розсіювання світла дисперсними системами, які містять частинки розміром близько кількох нанометрів і більше, дозволяють використовувати оптичні методи для дослідження цих систем: розподілу диспергованих частинок за розмірами і особливостей їх будови.

У основі методу лежить вибіркове поглинання (абсорбція) електромагнітного випромінювання різних діапазонів спектру частинкою (атомом, іоном або молекулою) аналізованої речовини. Поглинаючи квант світла, частинка переходить у більш високоенергетичний стан. Такі переходи викликають появу в спектрах поглинаючих частинок строго визначених ліній і смуг поглинання [1].

Поглинання світла досліджуваним об’єктом визначається за допомогою спектрофотометру, який реєструє інтенсивність світла, яке проходить за різних довжин хвиль (рис. 1.7).

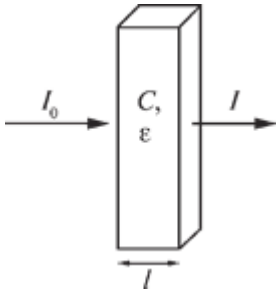


Рис. 1.7. Схематичне зображення абсорбції світла [1]

Рівняння, яке зв’язує інтенсивність світла, яке проходить, і абсорбцію, має вигляд:

$$A = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right), \tag{1.1}$$

де A — абсорбція світла; I_0 — інтенсивність вхідного світлового потоку; I — інтенсивність вихідного світлового потоку.

Абсорбція розбавлених розчинів підпорядковується закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \varepsilon(\lambda)Cl, \tag{1.2}$$

де l — довжина оптичного шляху (ширина кювети); C — концентрація речовини у розчині; ε(λ) — коефіцієнт екстинкції, що залежить від довжини хвилі.

Абсорбційні спектри сполук представляють собою графіки у координатах A — f (λ). Молекули по-різному взаємодіють

з випромінюванням з різними довжинами хвиль. Світло одних довжин хвиль вони поглинають сильніше, інших — слабше, тому в спектрах з'являються максимуми поглинання. Забарвлені сполуки мають один або кілька максимумів (λ_{max}) у видимій області електромагнітного спектру (400-900 нм), безбарвні ж розчини поглинають в ультрафіолетовій та інфрачервоній областях [1].

1.1.4 Оптичні властивості розчинів, які містять наночастинки. Поверхневий плазмонний резонанс і комбінаційне розсіювання

При взаємодії електромагнітного випромінювання з металевими наночастинками рухливі електрони провідності частинок зміщуються щодо позитивно заряджених іонів металів решітки. Цей зсув носить колективний характер, при якому рух електронів погоджено по фазі.

Якщо розмір частинки є набагато меншим за довжину хвилі падаючого світла, то переміщення електронів призводить до виникнення диполя. У результаті виникає сила, яка прагне повернути електрони в положення рівноваги. Величина повертаючої сили пропорційна величині зсуву, як для типового осцилятору, тому можна говорити про наявність власної частоти колективних коливань електронів у частинці [1].

У разі, коли частота коливань падаючого світла збігається з власною частотою коливань вільних електронів поблизу поверхні металевої частинки, спостерігається різке збільшення амплітуди коливання «електронної плазми», квантовим аналогом якої є плазмон. Це явище отримало назву поверхневий плазмонний резонанс (ППР) — рис. 1.8.

У результаті в спектрі поглинання світла з'являється пік. Для частинок благородних металів з розміром частинок близько 10−100 нм ППР спостерігається у видимій області спектра і в ближньому інфрачервоному діапазоні. Положення та інтенсивність піку залежать від розміру, форми наночастинок і локального діелектричного оточення.

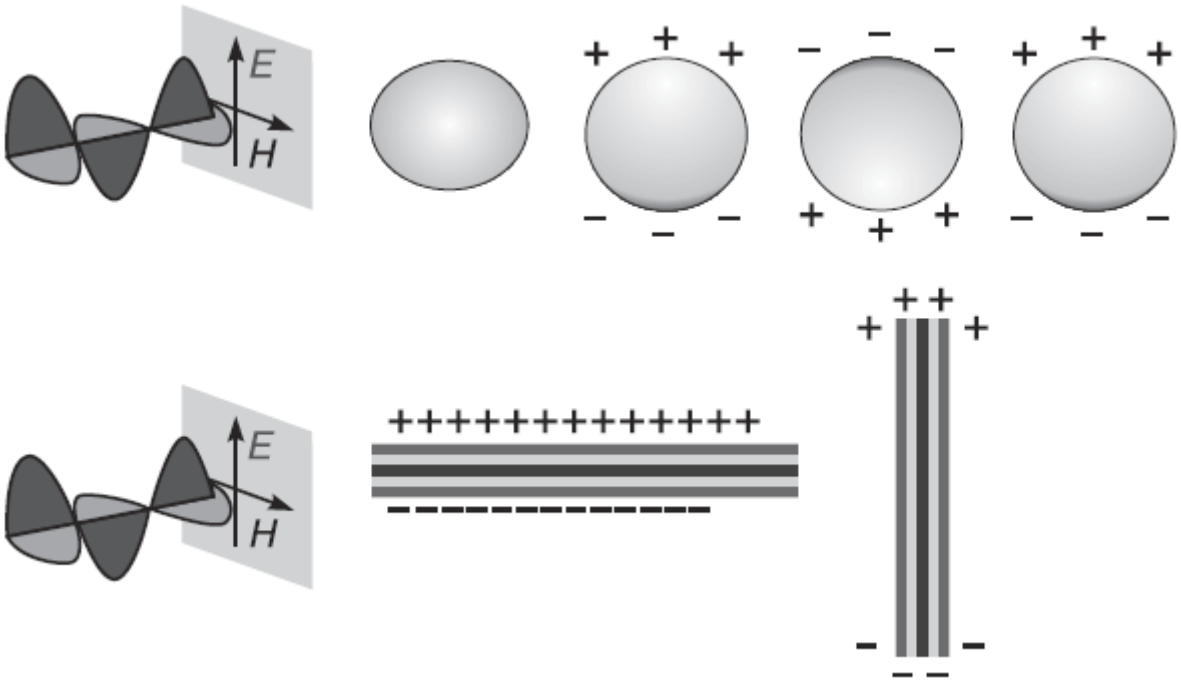


Рис. 1.8. Схема виникнення поверхневого плазмонного резонансу для наночастинок у вигляді сфери і стрижнів [34]

Наночастинки золота сферичної форми з діаметром 10−25 нм мають пік поглинання поблизу 520 нм (рис. 1.9).

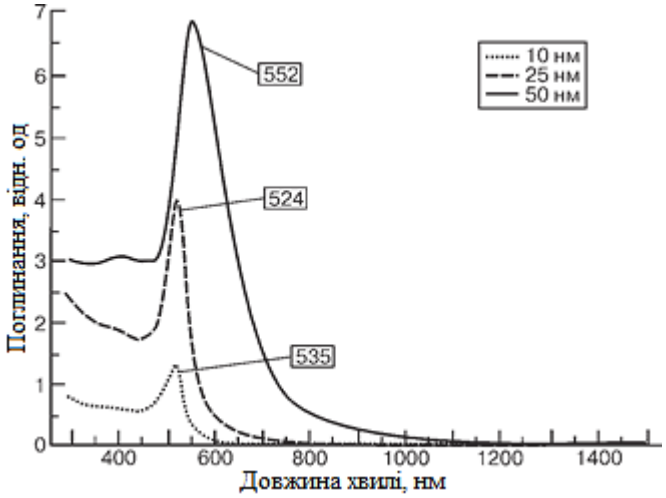


Рис. 1.9. Спектри поглинання золотих сферичних наночастинок [35]

Положення ППР в спектрі ізотропних сферичних наночастинок золота у відносно незначній мірі залежить від розміру частинок на відміну від частинок анизотропної форми. Наприклад, золоті наностримжні (gold nanorods) мають анізотропну симетрію, і тому в спектрі поглинання

спостерігаються два піки, які відповідають поперечному і подовжньому плазмонам (рис. 1.10).

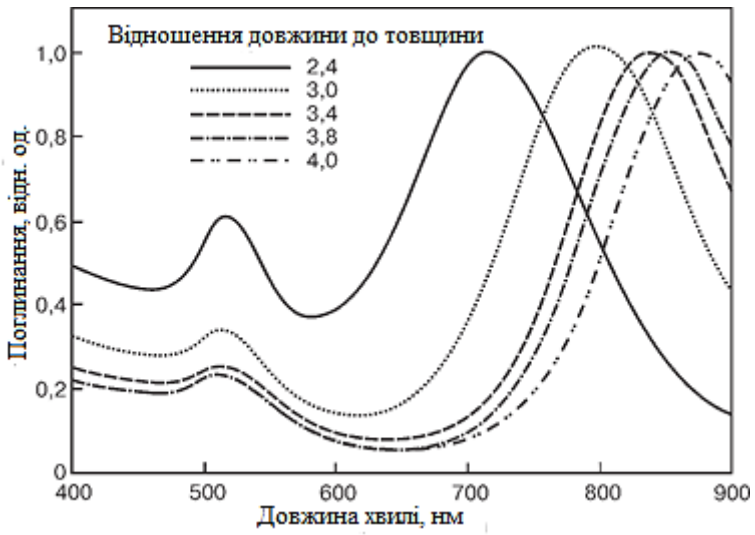


Рис. 1.10. Спектри поглинання золотих наностржнів у залежності від їх розмірних факторів [35]

Поперечний квант дає абсорбційний пік за 520 нм, а поздовжній може проявлятися в інтервалі від 600 до 1000 нм, тобто в ближній інфрачервоній області. Його положення визначається розмірними факторами наностржня, а саме співвідношенням довжини та ширини. При взаємодії світла з нанодротами, наностржнями або контактуючими ланцюжками наносфер, коли довжина частинок співрозмірна з довжиною хвилі падаючого світла, диполь, який утворюється на кінці частинки, викликає поляризацію прилеглих ділянок і утворення хвилі, яка рухається від одного кінця нанодрота або ланцюжка наносфер до іншого. Точне попадання світла за допомогою лазера на один кінець довгих наноструктур викликає утворення на іншому кінці диполя, який коливається та випромінює світло з довжиною хвилі падаючого світла. Таке явище називається поверхневим плазмонним поляритоном і на ньому грунтується використання нанодротів і ланцюжків наносфер як хвилепроводів оптичних нанопристроїв [36].

Величезну роль при взаємодії світла з наночастинками відіграє явище комбінаційного розсіювання світла. Це розсіювання світла досліджуваниою речовиною, пов'язане з поляризуємістю молекул (можливістю зміщення

електронної густини під дією поля випромінювання). Якщо знімати спектри комбінаційного розсіювання світла речовин, адсорбованих на поверхні срібних наночастинок, то інтенсивності смуг в спектрі у перерахунку на одну молекулу посилюються до 10^5–10^6 разів у порівнянні зі спектрами, знятими без наявності наночастинок. Це явище одержало назву гігантського комбінаційного розсіювання. За умови точного фокусування падаючого світла можна отримати посилення комбінаційного розсіювання світла у 10^{15} разів, що дозволяє зняти спектр однієї або декількох молекул. Якщо частота падаючого електромагнітного випромінювання і частота коливань поверхневого плазмона однакові, то посилення інтенсивності смуги комбінаційного розсіювання світла пропорційно значенню ω^4.

Поверхневий плазмонний резонанс посилює також інтенсивність спектрів флуоресценції в 10^2–10^4 разів за умови співпадіння довжини хвилі ППР і довжини хвилі збудження флуоресценції. При цьому спостерігається зменшення часу згасання флуоресценції, так як при взаємодії електронного газу наночастинок срібла і електронів адсорбованих молекул полегшується перехід між основним і збудженим станами флуоресціюючої молекули і швидкість загасання флуоресценції збільшується.

Наночастинки срібла мають перевагу перед наночастинками золота [37] у ряді оптичних властивостей (здатності посилення сигналу у флуоресцентній спектроскопії і спектрах комбінаційного розсіювання), але використовуються набагато рідше, оскільки досить швидко окиснюються і агрегують в розчинах. Це ускладнює використання наночастинок срібла в оптичних і сенсорних пристроях [38]. Однак інтерес до одержання наночастинок срібла залишається дуже значним. Це зумовлено властивостями, притаманними тільки цьому матеріалу: найбільшою інтенсивністю смуги поверхневого плазмонного резонансу, найвищим коефіцієнтом екстинкції, явищем гігантського комбінаційного розсіювання світла, особливостями люмінесценції і оптичними характеристиками поверхневого шару наночастинок срібла. Все більше уваги приділяється

вивченню бактерицидних властивостей колоїдних розчинів срібла. Значення коефіцієнту екстинкції у максимумі ППР для частинок срібла приймає більше значення, ніж у випадку частинок інших речовин такого ж розміру, тобто ефект плазмонного поглинання проявляється для наносрібла найяскравіше. Молекули речовин, які знаходяться біля поверхні наночастинок срібла, піддаються дії падаючого випромінювання в умовах поверхневого плазмонного резонансу, що збільшує можливість фотохімічних реакцій для цих речовин, фотолюмінесценції, поглинання та розсіювання світла.

У роботі [15] досліджувалась система з мольним співвідношенні реагентів $AgNO_3$: $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, рівним 1 : 3,28 : 3,33. Таке співвідношення було використано і в роботах [20; 22], але у випадку [15] сумарна масова концентрація реагентів була на два порядки нижчою (золь №4). Відразу після змішування розчинів $Na_3C_6H_5O_7$ і $FeSO_4$ реакційна суміш набувала темно-коричневого відтінку. Надалі колір суміші не змінювався, що свідчить про швидкий перебіг реакції відновлення.

З даних рис. 1.11 видно, що через 3 хв в спектрі системи реєструється інтенсивний пік плазмонного поглинання наночастинок срібла з максимумом за 425 нм (крива 1).

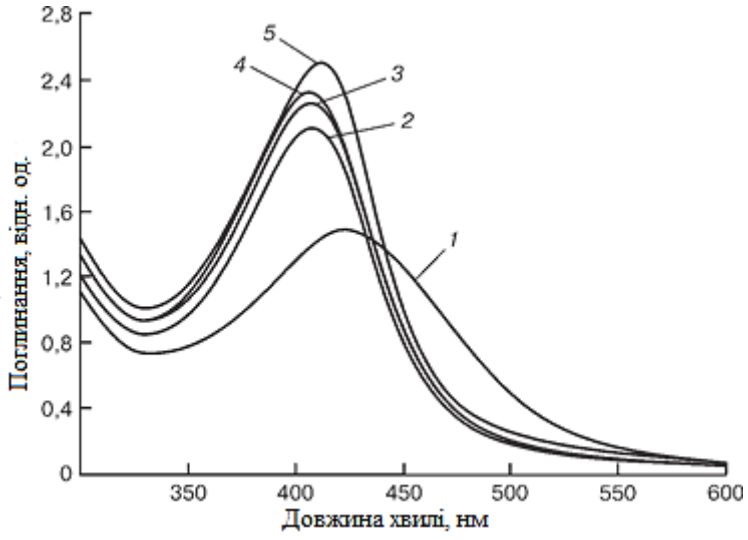


Рис. 1.11. Спектри поглинання проб золю, відібраних в ході синтезу через 3 (крива 1), 15 (крива 2), 30 (крива 3), 45 (крива 4) і 60 хв (крива 5) після його початку [1]

У процесі синтезу інтенсивність піку зростає, а його положення зсувається в область менших хвиль. Цей гіпсохромний зсув, ймовірно, зумовлений електронною поляризацією наночастинок [15].

«Фінальний» колоїдний розчин характеризується набагато вужчою смугою плазмонного резонансу, ніж «цитратні» золі. Це свідчить про високу однорідності частинок золю, як за формою, так і за розміром, і підтверджується даними електронно-мікроскопічних досліджень, представленими на рис. 1.12.

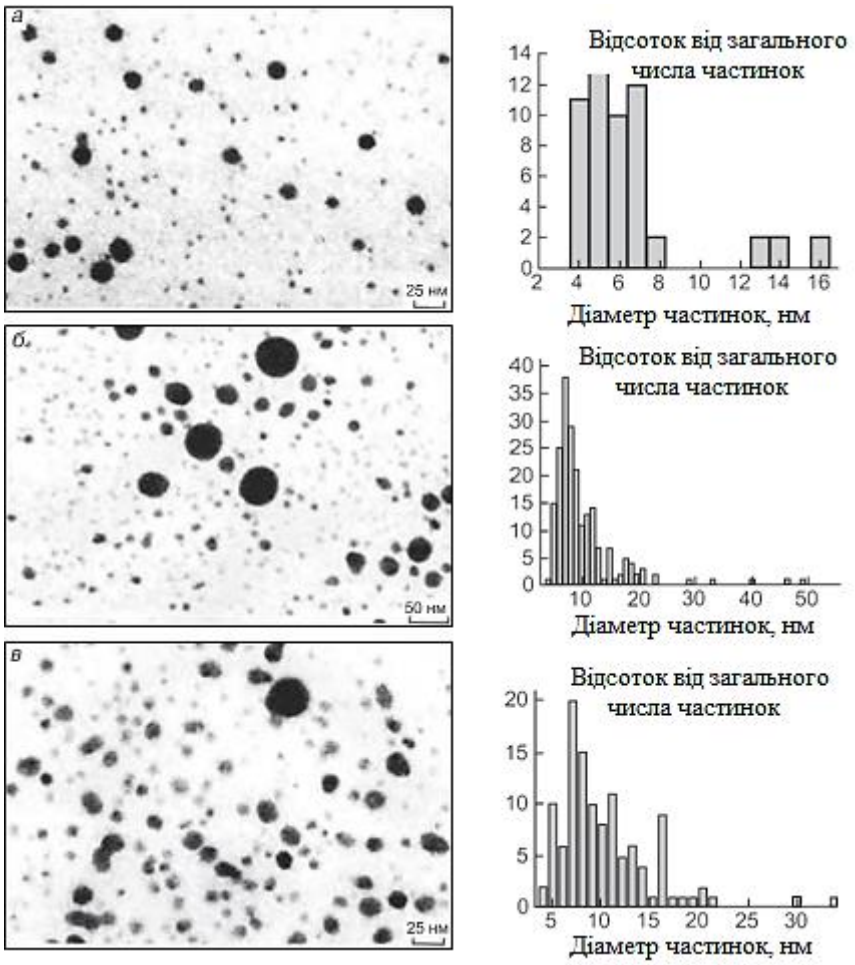


Рис. 1.12. Електронні мікрофотографії наночастинок золів №4 (а), №5 (б), №6 (в) і відповідні гістограми розподілу їх за розміром [15]

З даних, наведених на рис. 1.12а, видно, що золь №4 є двухфракційним. Перша і основна фракція з числової часткою 90 % складається з частинок розміром 4−7 нм. Другу доволі незначну фракцію складають частинки розміром 13−16 нм. При одержанні золю №5 концентрації всіх реагентів

були збільшені в 10 разів, порівняно з золем №4, а в золі №6 концентрація нітрату була збільшена у 10 разів у порівнянні з золем №4. Зіставлення результатів дослідження золів №5 і №4 дозволяє зробити висновок, що зміна співвідношення реагентів у системі впливає в першу чергу на ступінь полідисперсності наночастинок, не суттєво збільшуючи при цьому їх розміри. Проведення синтезу за умов підвищеної температури збільшує стабільність золю і також не призводить до збільшення розмірів частинок.

1.1.5 Фізико-хімічні основи процесу одержання алюмінію оксиду методом анодного окиснення

Сучасні тенденції розвитку мікроелектроніки передбачають використання функціональних елементів, розміри яких варіюються в межах від 10 нм до 1 мкм. Перехід до нанорозмірів призводить до прояву не характерних для «об'ємних» матеріалів властивостей, які чинять істотний вплив на функціональні характеристики і зумовлюють область застосування. Одним з найбільш доступних з точки зору технології виготовлення методом одержання таких матеріалів є так зване наноструктурування — створення на поверхні матеріалу або в його об'ємі нанорозмірних структур (шарів, пор тощо) [1].

Алюміній оксид в кристалічному стані (сапфір) є одним з найбільш широкозонних діелектриків, область прозорості якого лежить в діапазоні 0,25−4 мкм, тому цей матеріал може бути використаний для виготовлення оптичних пристроїв, що працюють в різних спектральних діапазонах [39]. Наноструктурований (пористий) алюміній оксид можна легко одержати методом анодного окиснення алюмінію. Оптичні властивості пористого алюмінію оксиду залежать від розміру пор, відстані між ними і впорядкованості, причому всі ці параметри можна варіювати, підбираючи умови анодування. Інтерес представляють не тільки впорядковані, а й невпорядковані двовимірні наноструктури, в яких виявлено ефекти посилення оптичних гармонік і локалізації світла.

При електрохімічному окисненні алюмінію оксид утворюється на аноді відповідно до реакції:

$$2Al + 3H_2O = Al_2O_3 + 6H^+ + 6e^-.$$

При цьому на катоді виділяється водень:

$$6H^+ + 6e^- = 3H_2.$$

Кількісною мірою окиснювальної здатності окисника (і одночасно відновлювальної здатності його відновленої форми) є редокс-потенціал електроду (електродний потенціал), на якому одночасно і з рівними швидкостями перебігають реакція відновлення і зворотна їй реакція окиснення відповідної відновленої форми. Значення електродних потенціалів в електрохімії визначаються відносно стандартного водневого електроду, редокс-потенціал якого прийнято за нульовий [40].

Залежність електродного потенціалу від концентрації (активності) іонів і температури описується рівнянням Нернста:

$$E = E_0 - \left(\frac{RT}{nF}\right)\ln\left(\frac{[\mathrm{Re}d]}{[Ox]}\right), \qquad (1.3)$$

де E — потенціал електроду; E_0 — стандартний електродний потенціал; R — універсальна газова стала; T — температура; n — зарядове число окисника (відновника); F — стала Фарадея; $[Red]$ — концентрація відновника; $[Ox]$ — концентрація окисника.

З урахуванням параметрів реакції електродний потенціал E може бути записаний у вигляді:

$$E = -1{,}550 - 0{,}0591pH. \qquad (1.4)$$

З цього виразу випливає, що редокс-потенціал реакції на аноді залежить від значення pH, яке визначається складом електроліту.

Рівняння (1.3) і (1.4) задають тільки термодинамічні умови і не можуть пояснити ні виникнення пористої, ні тим більше впорядкованої пористої структури. Однією з найуспішніших моделей, які пояснюють утворення впорядкованих структур, є модель механічного напруження.

Модель базується на наступних положеннях:

• окиснення відбувається у зовнішньому шарі металу за допомогою переміщення кисневмісних іонів O^{2-} і OH^- з електроліту;

• розчинення оксидної плівки відбувається завдяки гідратації сформованого оксидного шару;

• в разі утворення оксиду бар'єрного типу все іони Al^{3+}, що досягають межі розділу оксид/електроліт, вносять вклад у формування оксидної плівки. З іншого боку, пористий оксидний шар утворюється, коли іони Al^{3+} проникають крізь оксидну плівку;

• пори ростуть перпендикулярно поверхні при збалансованості процесів росту оксиду на межі оксид/метал і розчинення на межі оксид/електроліт;

• сформований оксид має хімічну формулу Al_2O_3. Атомна густина алюмінію в алюміній оксиді в два рази менша густини металевого алюмінію. Це означає, що об’єм оксидного шару збільшується приблизно в два рази у порівнянні з окисненим шаром металу;

• зменшення густини і, відповідно, збільшення об’єму зумовлює виштовхування утвореної структури в перпендикулярному до площини напрямку, в результаті пори ростуть в цьому ж напрямку.

На основі даної моделі розраховується коефіцієнт об’ємного розширення ξ:

$$\xi = \frac{V_{AlO_x}}{V_{Al}} = \frac{W_{AlO_x}}{W_{Al}} \frac{F_w \rho_{Al}}{\rho_{AlO_x}}, \qquad (1.6)$$

де ρ, V і W — густина, об'єм і маса алюмінію (Al) і пористого алюмінію оксиду (AlO_x) відповідно; F_w — масова частка іонів алюмінію. Значення коефіцієнта ξ визначає механічні напруження, які виникають у плівці і, отже, процес формування впорядкованих або невпорядкованих пор. Якщо механічне напруження занадто велике ($\xi > 2$), пори утворюватись не будуть. За умови занадто малого механічного напруження ($\xi < 1{,}2$) сили, які

забезпечують впорядкування, будуть малі, а отже, сформується масив невпорядкованих наноструктур. Випадок помірних сил ($\xi = 1{,}2$) забезпечує ріст впорядкованих структур, а за виконання нерівності $1{,}3 < \xi < \xi_{max}$ ріст впорядкованих доменів алюмінію оксиду триватиме до тих пір, поки не припиниться внаслідок відштовхування [1].

Можна зробити висновок, що найвпорядкованіші структури на основі алюмінію оксиду одержуються при $\xi = 1{,}2$.

Розглянемо параметри анодування, які впливають на утворення впорядкованих наноструктур.

Напруга U є одним з найважливіших параметрів, що впливають на впорядкованість наноструктур. Відстань між порами D_{int} пропорційна прикладеній напрузі з коефіцієнтом пропорційності $2{,}5 < k < 2{,}8$ (нм/В):

$$D_{int} = kU. \tag{1.7}$$

Тип і концентрацію електроліту необхідно підбирати за заданої напруги. Наприклад, окиснення алюмінію у сульфатній кислоті здійснюється за низької напруги (~40 В), в щавлевій кислоті — за середньої (30−120 В) і у фосфатній кислоті — за високої (80−200 В) напруги. Це обмеження викликано електропровідністю та pH електроліту. Якщо ж алюміній окиснювати сульфатною кислотою за високої напруги, відбудеться пробій оксидної плівки зразка, осквльки електропровідність сульфатної кислоти є високою. Значення pH електроліту визначає діаметр пор: чим менше pH, тим менший діаметр пор. Під час анодування температура повинна бути нижчою за кімнатну, щоб уникнути розчинення утвореного оксиду кислотним електролітом. Наприклад, окиснення в щавлевій кислоті за напруги 40 В краще здійснювати за температури 5−18 °C, а у випадку фосфатної кислоти і напруги 195 В температура процесу повинна становити 0−2 °C [1].

Ще однією причиною для підтримки мінімально можливої температури є необхідність уникнення локального нагрівання дна пор під час процесу

анодування. Локальний нагрів призводить до виникнення негомогенного електричного поля, яке в свою чергу призводить до локального пробою оксидної плівки. За дуже низьких температур електроліт може замерзнути, в цьому режимі також сповільнюється формування пор.

Залежно від умов реакції, зокрема, типу електроліту, температури, електродного потенціалу можна одержати два види анодних плівок. Бар'єрний тип плівок може формуватись в повністю нерозчинних електролітах ($5 < pH < 7$), таких як борна кислота, амоній борат і амоній тетраборат в етиленгліколі. Пористий тип плівок може створюватись у розчинних електролітах, таких як сульфатна, фосфатна і щавлева кислоти. У цьому випадку структура оксиду може бути представлена у вигляді трубчастих пор, оточених шаром оксиду бар'єрного типу (бар'єрним шаром). Товщина бар'єрного шару може визначатись як половина відстані між порами ($D_{int} = 2D_b$, де D_b — товщина бар'єрного шару).

Товщина плівки алюмінію оксиду бар'єрного типу визначається в основному прикладеною напругою. Максимально можлива товщина для плівок бар'єрного типу з алюмінію оксиду відповідає напрузі пробою у діапазоні 500-700 В і дорівнює приблизно 1 мкм. При більшій напрузі відбувається електричний пробій плівки [1].

Крім цього, важливими параметрами, що визначають товщину пористого шару алюмінію оксиду, є час анодування, густина струму і тип електроліту. При підвищенні температури швидкість розчинення оксиду також збільшується. Однак, при перевищенні швидкості розчинення оксиду над швидкістю його утворення плівка не зникне повністю — на поверхні металу завжди наявна тонка оксидна плівка. Фактично це призведе до електрохімічного полірування алюмінію, а збільшення густини струму — тільки до збільшення швидкості полірування.

При зростанні густини струму відбувається також зміна співвідношення швидкостей процесів розчинення і утворення оксиду на межі розділу електроліт/оксид.

Схематично процес формування пористих наноструктур алюмінію оксиду представлений на рис. 1.13.

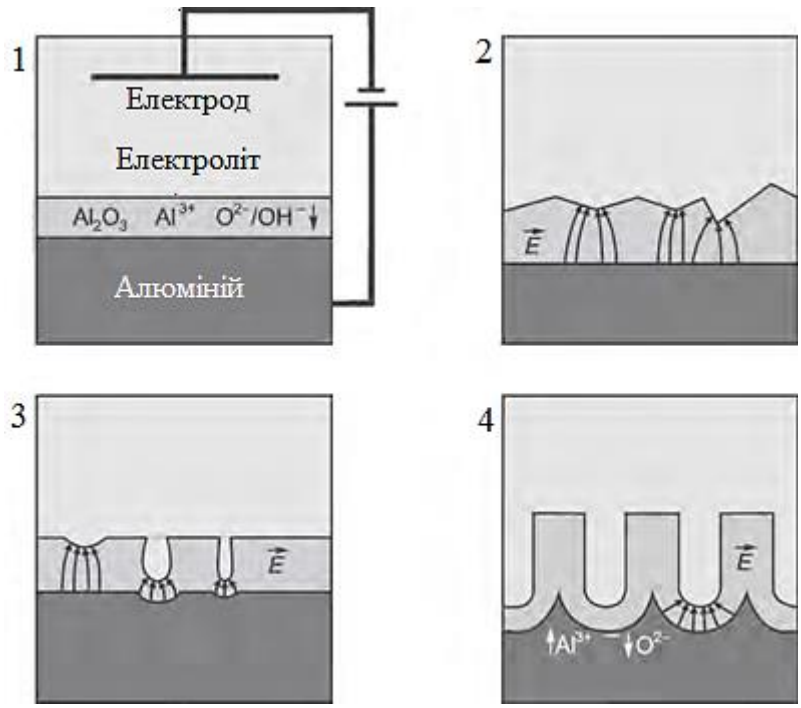


Рис. 1.13. Процес утворення двовимірних наноструктур пористого алюмінію оксиду [1]

На поверхні чистого алюмінію з часом утворюється оксидна плівка бар'єрного типу (1), яка складається з непровідного оксиду; вона досить однорідно покриває поверхню алюмінію. У електрохімічній комірці електричне поле локалізується на неоднорідностях поверхні оксидної плівки (2), що призводить до розчинення утвореного оксиду тим інтенсивніше, чим вище неоднорідність поля. Таким чином, в областях найбільшої неоднорідності поверхні відбувається ріст пор (3), що посилюється як при збільшенні температури, так і при посиленні поля. Між сусідніми порами у процесі росту має місце конкуренція, яка через деякий час призводить до стабілізації процесу та впорядкуванню росту пор (4).

1.2 Дослідження наноструктур методами скануючої зондової мікроскопії

Вивчення наносистем ставить нові завдання, спрямовані на вимір і діагностику об'єктів і перебігаючих в них процесів у нанометровому діапазоні масштабу. Дослідник повинен враховувати специфіку нанооб’єктів та забезпечувати повноту вимірювання їх характеристик, спираючись на сучасні методики та особливості технологічних прийомів підготовки зразків. Одним з найбільш сучасних методів дослідження морфології (мікро- та нанорельєфу), а також локальних властивостей поверхні твердого тіла і наноструктур на цій поверхні є скануюча зондовая мікроскопія (СЗМ) [41−43]. Скануючий зондовий мікроскоп забезпечує високу просторову роздільну здатність, що дозволяє у ряді випадків розрізняти окремі атоми. Цей метод являє собою сукупність методик одержання інформації про різні локальні властивості досліджуваного об’єкта за допомогою твердотільних зондів. Залежно від локально вимірюваної фізичної величини, яка використовується для отримання інформації, в СЗМ використовуються різні типи зондів, що мають специфічні особливості.

В основі одного із способів класифікації СЗМ лежить тип вимірюваних фізичних величин. Це можуть бути:

• сили, які впливають на зонд і зумовлені силовими взаємодіями різної природи (міжатомними, електростатичними, магнітостатичними тощо);

• електричні струми між зондом і досліджуваної поверхнею;

• електромагнітне випромінювання;

• температура.

Згідно з цим поділом, виділяють наступні основні історично сформовані групи методик СЗМ:

• скануюча силова мікроскопія, яка включає в себе атомно-силову мікроскопію (АСМ) і силову спектроскопію, а також численні різновиди, такі

як магнітна силова мікроскопія (МСМ), мікроскопія електростатичних сил, мікроскопія сил тертя тощо;

• скануюча тунельна мікроскопія і спектроскопія (СТМ/СТС);

• скануюча оптична мікроскопія і поляриметрія ближнього поля.

Більшість скануючих зондових мікроскопів здійснюють вимірювання геометричних параметрів об'єкта і розподіл його фізичних характеристик у нанометровому діапазоні: локальної густини станів або роботи виходу в СТМ/СТС; констант міжатомної (міжмолекулярної) взаємодії в АСМ і силовій спектроскопії; інтенсивності або поляризаційних характеристик оптичного випромінювання в оптичній мікроскопії ближнього поля [1].

1.2.1 Основи методів СЗМ

Методи СЗМ використовуються для вивчення різних типів нанооб’єктів і матеріалів, і можливості та обмеження, властиві кожному з різновидів СЗМ, повинні враховуватися при виборі методики вимірювань для вирішення тієї чи іншої конкретної задачі. Разом з тим у всіх різновидів скануючих зондових мікроскопів існують загальні принципи дії та загальні вузли відповідного призначення.

В основу більшості методів СЗМ покладено принцип одночасного вимірювання геометричних параметрів об'єкта і просторового розподілу (картування) його вимірюваних фізичних характеристик в нанометровому діапазоні. При цьому просторова роздільність СЗМ визначається в першу чергу параметрами зонда. Вимірювання фізичних та фізико-хімічних параметрів речовин і матеріалів, елементів і пристроїв нанометрових розмірів вимагають розуміння закономірностей взаємодії зонда як вимірювального засобу з об'єктом вимірювань, а джерелом інформації про локальні властивості поверхні об'єкта є найближча до поверхні частина зонда. Розмір цієї робочої частини зонда становить величину порядку 10 нм. Характерна відстань між зондуючим вістрям і досліджуваною поверхнею в скануючому зондовом мікроскопі становить 0,1−10 нм. Зображення будується дискретно,

при переміщенні зонда по растру. Прецизійне переміщення зонда уздовж поверхні здійснюється зазвичай за допомогою пьезоманіпуляторов точних переміщень [1].

Загальні риси, властиві різним СЗМ, можна представити таким чином. Нехай взаємодія зонда з поверхнею характеризується деяким параметром *P*. Якщо існує досить різка і взаємно однозначна залежність параметра *P* від відстані між зондом і зразком *P = P(z)*, то даний параметр може бути використаний для організації системи зворотного зв'язку, яка контролює відстань між зондом і зразком. Загальний принцип організації системи такого зворотного зв'язку схематично показаний на рис. 1.14.

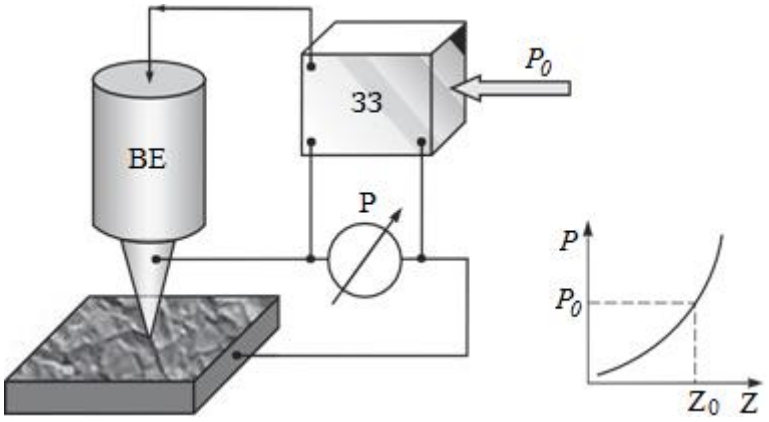


Рис. 1.14. Схема організації системи зворотного зв'язку зондового мікроскопа: ВЕ — виконавчий елемент; ЗЗ — зворотний зв'язок [1]

Система зворотного зв'язку підтримує значення *P* постійним, рівним величині P_0, яка задається оператором. Якщо відстань зонд-поверхня змінюється (наприклад, збільшується), то відбувається зміна (збільшення) параметра *P*. В системі зворотного зв'язку формується різницевий сигнал, пропорційний величині $\Delta P = P - P_0$, який посилюється до потрібної величини і подається на виконавчий елемент. Виконавчий елемент відпрацьовує даний різницевий сигнал, наближаючи зонд до поверхні або відсуваючи його до тих пір, поки різницевий сигнал не стане рівним нулю. Таким чином можна з високою точністю підтримувати необхідну відстань зонд-зразок.

У існуючих СЗМ точність утримання відстані зонд-поверхня досягає величини ~0,001 нм.

При переміщенні зонда вздовж поверхні зразка відбувається зміна параметра взаємодії *P*, зумовлена рельєфом поверхні, а система зворотного зв'язку відпрацьовує ці зміни.

При скануванні зонд спочатку рухається над зразком вздовж певної лінії (рядкова розгортка), при цьому величина сигналу на виконавчому елементі, що відображає рельєф поверхні, записується в пам'ять комп'ютера. Потім зонд повертається у вихідну точку і переходить на наступний рядок сканування (кадрова розгортка), і процес повторюється знову. Записаний таким чином при скануванні сигнал зворотного зв'язку обробляється комп'ютером, і потім за допомогою засобів комп'ютерної графіки будується СЗМ-зображення рельєфу поверхні $z = f(x, y)$.

Поряд з дослідженням рельєфу поверхні СЗМ дозволяє вивчати різні властивості поверхні: механічні, електричні, магнітні, оптичні тощо. Структурна схема приладу, характерна для більшості різновидів скануючих зондових мікроскопів, наведена на рис. 1.15. За допомогою системи грубого підведення і позиціонування вимірювальний зонд підводиться до поверхні досліджуваного зразка. При наближенні зразка і зонда на відстань менше сотень нанометрів зонд починає взаємодіяти з поверхнею.

Переміщення зонда уздовж поверхні зразка здійснюється за допомогою пристрою, який забезпечує сканування поверхні голкою зонда. Зазвичай він являє собою трубку з п'єзокераміки, на поверхню якої нанесені три пари розділених електродів. Під дією прикладених до п'єзотрубки напруг U_x і U_y трубка згинається, забезпечуючи тим самим переміщення зонда щодо зразка по осях *X* і *Y*, під дією напруги U_z — стискається або розтягується, що дозволяє змінювати відстань голка-зразок. Датчик положення зонда безперервно відстежує позицію зонда відносно зразка і через систему зворотного зв'язку передає дані про неї у комп'ютерну систему, яка керує рухом сканера [1].

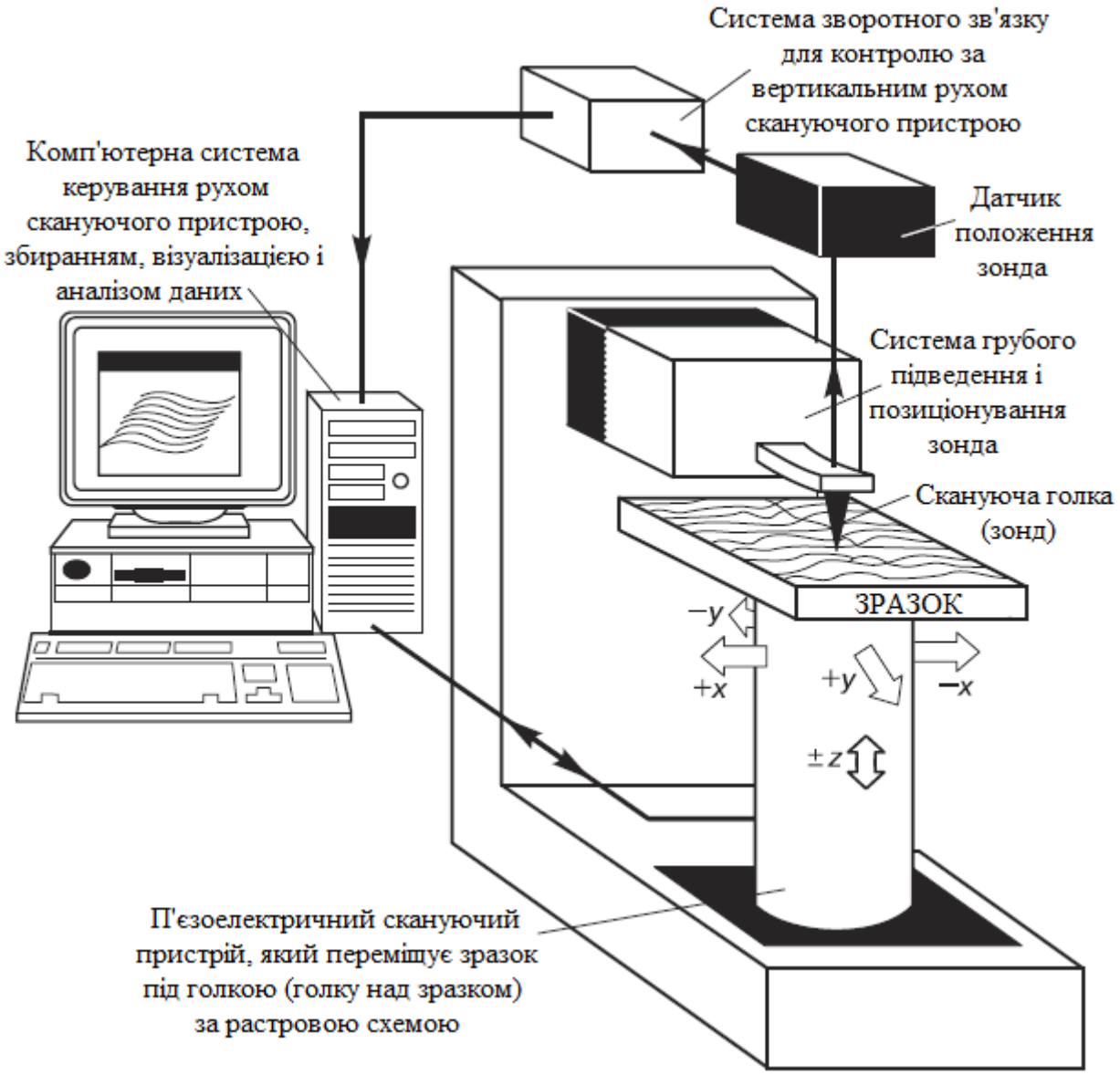


Рис. 1.15. Узагальнена структурна схема скануючого зондового мікроскопа [41]

Одержана за допомогою СЗМ інформація зберігається у вигляді двовимірного масиву цілих чисел a_{ij} (матриці). Фізичне значення даних чисел визначається тією величиною, яка оцифровувалась у процесі сканування. Кожному значенню пари індексів *ij* відповідає певна точка поверхні в межах поля сканування. Як правило, такі масиви чисел є квадратними матрицями розміром 256×256, 512×512, 1024×1024 або більше елементів. Візуалізація СЗМ-даних здійснюється засобами комп'ютерної графіки — в основному у вигляді тривимірних і двовимірних яскравісних (або колірних) зображень; у програмному забезпеченні мікроскопів передбачається набір засобів

представлення графіків функцій. В останньому випадку яскравість або колір однозначно пов’язані з представленою величиною в даній точці поверхні.

Локальні СЗМ-вимірювання, як правило, пов'язані з реєстрацією залежностей досліджуваних величин від різних параметрів. Це можуть бути залежності величини електричного струму через контакт зонд-поверхня від прикладеної напруги, залежності різних параметрів силової взаємодії зонда і поверхні від відстані між ними тощо.

1.2.2 Загальні принципи роботи атомно-силових мікроскопів

Скануюча атомна силова мікроскопія (АСМ) була винайдена у 1986 р. Як видно з назви, скануюча силова мікроскопія і, зокрема, АСМ грунтується на використанні силової взаємодії між зондом і поверхнею. Технічно це здійснюється шляхом зондування поверхні зразка вістрям малого радіусу (голкою). Зазвичай в атомно-силових мікроскопах використовуються зонди кантільоверного типу. Такий зонд складається з гнучкого кантільоверу, гострої голки і підкладки. Кантільовер представляє собою балку, один кінець якої закріплений, а другий — вільний.

Гостра голка знаходиться на вільному кінці кантільоверу. Кантільовер прикріплений до твердої підкладки, яка вставляється у тримач зонда. Як правило, кантільовери мають довжину 80−350 мкм, а вістря — 3−15 мкм; радіус кривизни вістря становить близько 10 нм. Чим меншим є цей радіус, тим більшу роздільну здатність може бути одержано. Більшість кантільоверів мають трикутну (V−подібну) або прямокутну форму і виготовлені з силіцію або силіцію нітриду. Важливі параметри кантільоверу — коефіцієнт пружності (жорсткість) і резонансна частота. Величина коефіцієнта пружності визначається геометричними розмірами і матеріалом кантільоверу і для різних кантільоверів знаходиться в інтервалі від 0,01 до 100 Н/м.

Зміна рельєфу поверхні зразка або варіації силового взаємодії між вістрям і зразком у процесі сканування викликають відхилення пружини від початкового положення, яке реєструється електронним пристроєм

мікроскопа і виводиться на екран монітора, формуючи зображення. У якості силової взаємодії між вістрям і зразком можуть використовуватися сили будь-якої природи. У АСМ застосовуються сили міжатомної (міжмолекулярної) взаємодії між атомами зондуючого вістря і зразком. Повна сила взаємодії між вістрям і зразком складається з обмінних сил відштовхування і сил притягування Ван-дер-Ваальса. Обмінні сили швидко спадають з віддаленням зонда від поверхні (на відстанях 0,1−0,3 нм), тому силовий внесок від них вноситься практично тільки найближчими атомами, розташованими на відстані менше 0,1−0,3 нм від поверхні зразка. Незапізнювальні сили притягування Ван-дер-Ваальса поширюються до відстаней ~15−20 нм, відповідних довжині хвилі, характерної для спектрів поглинання досліджуваних речовин. Внесок сил від запізнілого потенціалу і релятивістських ефектів (помітний для відстаней більших, ніж 15−20 нм) зазвичай дуже малий і не враховується [1].

На рис. 1.16 схематично представлена крива залежності сил міжатомної взаємодії від відстані між вістрям голки і поверхнею зразка. У міру наближення до поверхні атоми голки починають все сильніше притягатися до атомів зразка. Сила притягування буде зростати до тих пір, поки воно не врівноважиться обмінними силами відштовхування.

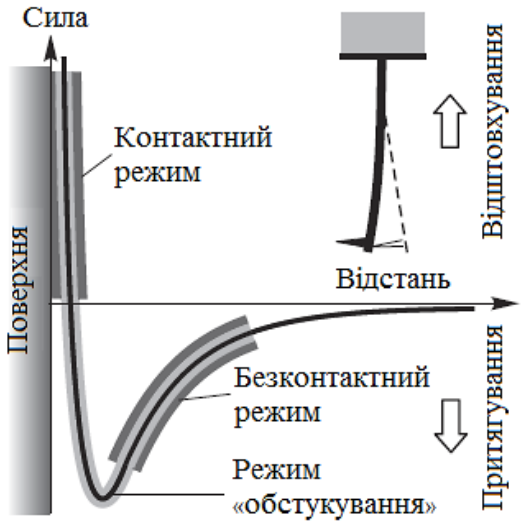


Рис. 1.16. Залежність сили міжатомної взаємодії від відстані між зондом і поверхнею для різних режимів роботи АСМ [1; 41]

При подальшому зменшенні міжатомної відстані основною силою буде відштовхування. При одержанні зображення поверхні за допомогою цього типу сил атомно-силовий мікроскоп працює у контактному режимі. Дослідження поверхні при використанні сил притягування Ван-дер-Ваальса здійснюється, як правило, в безконтактному режимі.

При наближенні вістря кантільоверу до поверхні зразка на нього починає діяти ван-дер-ваальсова сила притягування. Вона доволі далекодіюча і помітна з відстані десятків ангстрем. Потім, на відстані в кілька ангстрем, починає діяти сила відштовхування.

У вологому повітрі на поверхні зразка присутній шар води. Виникають капілярні сили, які додатково притискають вістря зонда до зразка і збільшують мінімально можливу силу взаємодії.

Між зондом і зразком досить часто може виникати і електростатична взаємодія, яке може проявлятися як у відштовхуванні, так і в притягуванні. Ван-дер-ваальсові сили притягування, капілярні, електростатичні сили, сили відштовхування в області торкання голки до поверхні зразка і сили, які діють на голку з боку деформованого кантільоверу, в рівновазі компенсують одна одну.

У загальному випадку сила, яка діє на вістря кантільоверного зонда, має як нормальну до поверхні, так і латеральну (лежить у площині поверхні зразка) складові.

Реальна взаємодія зонда зі зразком має складний характер, однак основним є те, що зонд мікроскопа відчуває притягування з боку зразка на великих відстанях і відштовхування — на малих [1].

Одержання зображень рельєфу поверхні пов'язано з реєстрацією малих вигинів кантільоверу; для цього широко використовуються оптичні методи (рис. 1.17).

Оптична система атомно-силового мікроскопа налаштовується таким чином, щоб випромінювання напівпровідникового лазера фокусувалось на консолі зондового датчика, а відбитий пучок потрапляв в центр фоточутливої

області фотоприймача. У якості позиційно-чутливих фотоприймачів використовуються 4−секційні напівпровідникові фотодіоди (виходи 1−4 на рис. 1.17).

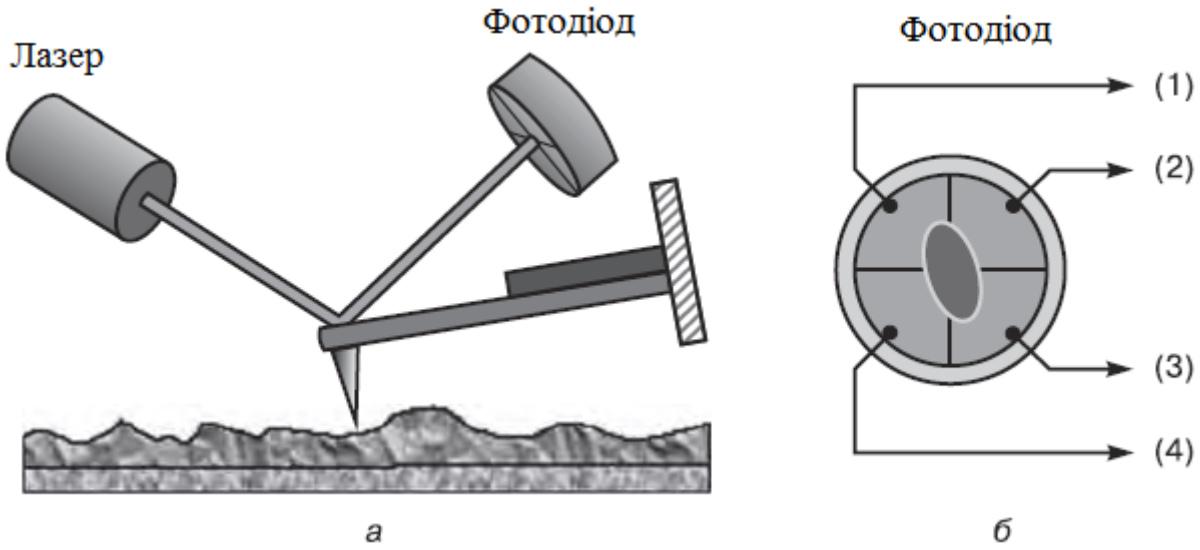


Рис. 1.17. Схема оптичної реєстрації вигину консолі зондового датчика АСМ (а) і будова фотодіоду (б) [1; 42]

З точки зору типу та ступеня взаємодії, режими роботи атомно-силового мікроскопа можна розділити на контактний, безконтактний і напівконтактний. У контактному режимі в процесі сканування вістря зонда безпосередньо контактує з поверхнею зразка. Відповідно в безконтактному режимі вістря зонда безпосередньо не контактує з поверхнею, а в напівконтактному — контактує частково. Безконтактний і напівконтактний режими роботи атомно-силового мікроскопа реалізовані на основі використання модуляційних методик.

Існує три метода дослідження топографії поверхні за допомогою атомно-силового мікроскопа (див. рис. 1.16):

• контактна атомно-силова мікроскопія (АСМ) — дослідження топографії поверхні в контактному режимі;

• безконтактна АСМ — дослідження топографії поверхні у безконтактному режимі, який грунтується на використанні вібраційної методики;

• напівконтактна АСМ, її ще називають переривчасто-контактною, яка відповідає дослідженню топографії поверхні на основі вібраційної методики, при якій нестійке вістря зонда злегка «постукує» по поверхні зразка.

Основним недоліком контактних АСМ-методик є безпосередній механічний вплив вістря зонда на поверхню. Це часто призводить до поломки зондів і руйнування поверхні зразків в процесі сканування. Крім того, контактні методики практично не придатні для дослідження зразків з малою механічною жорсткістю, таких як структури на основі органічних матеріалів і біологічні об’єкти [43].

АСМ-методики, які грунтуються на реєстрації параметрів взаємодії кантільоверу, який коливається, з поверхнею зразка, дозволяють істотно зменшити механічний вплив зонда на поверхню в процесі сканування. Крім того, розвиток коливальних методик істотно розширив арсенал можливостей АСМ у вимірюванні різних властивостей поверхні зразків. Це призводить до того, що на практиці частіше використовується напівконтактний режим. При роботі в цьому режимі збуджуються вимушені коливання кантільоверу поблизу резонансу з амплітудою порядку 10−100 нм. Кантільовер підводиться до поверхні так, щоб дотик до поверхні зразка відбувався в нижньому напівперіоді коливань. При скануванні зразка реєструється зміна амплітуди і фази коливань кантільоверу. Взаємодія кантільоверу з поверхнею в напівконтактному режимі складається з ван-дер-ваальсових взаємодій, до яких в момент торкання додається пружна сила, яка діє на кантільовер з боку поверхні.

Формування АСМ-зображення поверхні у напівконтактному режимі відбувається наступним чином. За допомогою п’єзовібратора збуджуються коливання кантільоверу на частоті, близькій до резонансної частоти кантільоверу. При скануванні система зворотного зв’язку атомно-силового мікроскопа підтримує амплітуду коливань кантільоверу сталою — на рівні, який задається оператором. У пам'ять комп'ютера в якості АСМ-зображення рельєфу поверхні записується напруга в петлі зворотного зв’язку. Одночасно

при скануванні зразка в кожній точці може реєструватися зміна фази коливань кантільоверу (у вигляді розподілу фазового контрасту).

1.2.3 Загальні принципи роботи магнітно-силових мікроскопів

Оскільки природа діючої на зонд сили може бути різною, за допомогою СЗМ можна досліджувати локальний розподіл будь-яких характеристик зразка, якщо вони вносять свій внесок у силову взаємодія зразка з зондом. Одним із прикладів цього є магнітно-силова мікроскопія (МСМ), винайдена в 1987 р. для дослідження локальних магнітних властивостей зразків. Даний прилад представляє собою скануючий зондовий мікроскоп, зонд якого покритий шаром феромагнітного матеріалу [1].

У загальному випадку опис взаємодії зонда магнітно-силового мікроскопа з полем зразка є досить складною задачею. У якості найпростішої моделі можна розглянути зонд у вигляді одиночного магнітного диполя, який характеризується магнітним моментом $\vec{m}$. Потенційна енергія такого диполя в магнітному полі $\vec{H}$ дорівнює:

$$w = -(\vec{m}\vec{H}). \tag{1.9}$$

На магнітний диполь в магнітному полі діє сила:

$$\vec{f} = -gradw = \vec{\nabla}(\vec{m}\vec{H}) \tag{1.10}$$

і момент сил:

$$\vec{N} = [\vec{m}\vec{H}]. \tag{1.11}$$

У однорідному магнітному полі сила $\vec{f}$ дорівнює нулю, і на диполь діє лише момент сил, який розгортає магнітний момент $\vec{m}$ вздовж поля, а у неоднорідному полі диполь втягується в область з більшою напруженістю. У загальному випадку магнітний момент зонда можна уявити як суперпозицію магнітних диполів $\vec{M}(\vec{r})dV'$, де $\vec{M}$ — питома намагніченість магнітного покриття зонда, а dV' — елементарний об'єм цього покриття. У цьому випадку повна енергія магнітної взаємодії зонда і зразка може бути записана у вигляді:

$$w_{магн} = -\int_{V_3} \vec{M}(\vec{r}) H(\vec{r} + \vec{r}') dV, \qquad (1.12)$$

де інтегрування проводиться по магнітному шару зонда, $\vec{r}$ — радіус-вектор вершини зонда, а $\vec{r}'$ — радіус вектор елементарного об'єму магнітного покриття зонда відносно його вершини. Сила взаємодії зонда з полем зразка становить:

$$\vec{F} = -gradw_{магн} = \int_{V_3} \vec{\nabla}(\vec{M}\vec{H}) dV'. \qquad (1.13)$$

Компонента цієї сили, спрямована вздовж осі Z, відповідає виразу:

$$F_z = -\frac{\partial V_{магн}}{\partial z} = \int_{V_3} \left(M_x \frac{\partial H_x}{\partial z} + M_y \frac{\partial H_y}{\partial z} + M_z \frac{\partial H_z}{\partial z} \right). \qquad (1.14)$$

Таким чином, контраст на МСМ-зображеннях пов'язаний в кінцевому рахунку з розподілом намагніченості по поверхні зразка.

Для одержання МСМ-зображень застосовуються квазістатичні і коливальні методики.

Магнітні зразки, поверхня яких має слабо розвинений рельєф, вивчаються наступним чином. Під час сканування зондовий датчик переміщається над зразком на деякій сталій відстані. При цьому величина вигину кантільоверу, що реєструється оптичною системою, записується у вигляді МСМ-зображення, яке представляє собою розподіл сили магнітної взаємодії зонда зі зразком.

Магнітні зразки з сильно розвиненим рельєфом поверхні вивчаються із застосуванням двопрохідної методики. На кожному рядку сканування проводиться наступна процедура: при першому проході реєструється АСМ-зображення рельєфу в контактному або напівконтактному режимі; потім зондовий датчик відводиться від поверхні на задну оператором відстань Z_0 від поверхні, і здійснюється повторне сканування. Відстань Z_0 обирається таким чином, щоб сила Ван-дер-Ваальса була меншою за сили

магнітної взаємодії. Принцип двохпрохідної методики показаний на рис. 1.18.

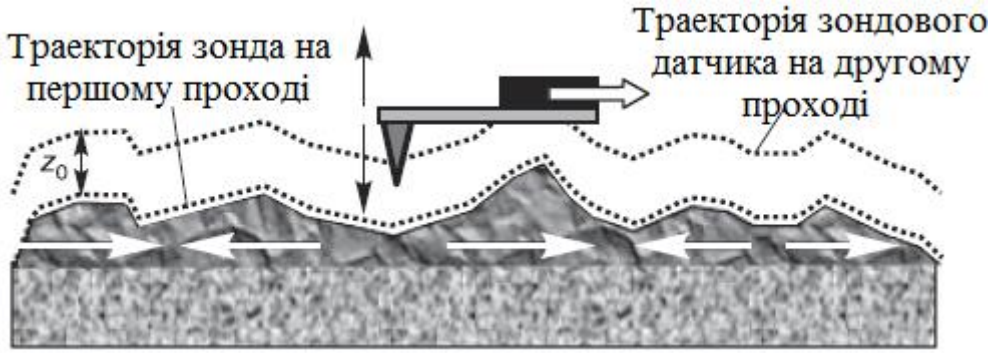


Рис. 1.18. Принцип роботи МСМ при використанні двопрохідної методики [42]

На другому проході датчик переміщається над поверхнею по траєкторії, що повторює рельєф зразка. Локальна відстань між магнітним зондом і поверхнею в кожній точці є сталою, і зміни вигину кантільоверу в процесі сканування пов'язані з неоднорідністю магнітних сил, які діють на зонд з боку зразка. Таким чином, підсумковий кадр є двовимірним зображенням розподілу сили магнітної взаємодії зонда зі зразком.

Застосування в МСМ коливальних методик дозволяє забезпечити більшу чутливість, ніж у випадку квазістатичних методик, що дозволяє одержати якісніші МСМ-зображення зразків. Наявність градієнта сили призводить до зміни резонансної частоти коливань кантільоверу і, отже, до зсуву амплітудно-частотної і фазово-частотної характеристик системи зонд-зразок. Ці зміни резонансних властивостей системи використовуються для отримання інформації про розподіл намагніченості на поверхні зразків. У випадку магнітної взаємодії зонда з поверхнею зсув резонансної частоти кантільоверу, який коливається, буде визначатися похідною сили, що діє на кантільовер по координаті *Z*. Коливальна методика в МСМ використовується при використанні двопрохідної схеми вимірювань.

1.3 Оптичні методи дослідження наноструктур

1.3.1 Конфокальна мікроскопія

Вперше концепція будови конфокального мікроскопа була розроблена в середині 1950-х років. аспірантом Гарвардського університету Марвіном Мінскі. Але широкий інтерес до цієї області з’явився лише через 30 років завдяки розвитку комп'ютерної та лазерної технологій. Сьогодні конфокальні мікроскопи є потужним інструментом перш за все для дослідження біологічних об’єктів, а також в матеріалознавстві. У біології використовуються, як правило, багатофункціональні дво- і багатопроменеві конфокальні мікроскопи, які дозволяють отримувати зображення не тільки у відбитому і прохідному світлі, але також і з використанням ефектів люмінесценції та комбінаційного розсіювання. У матеріалознавстві найбільший інтерес представляють конфокальні профілометри, які дозволяють будувати тривимірні зображення об’єкта, а також люмінесцентні конфокальні мікроскопи [1].

Конфокальний мікроскоп — оптичний мікроскоп, який має в порівнянні зі звичайним посилений контраст зображення, дещо більшу границю роздільної здатності в площині зразка і істотно більшу границю роздільної здатності уздовж оптичної осі (*z*-напрям). Такий ефект досягається за рахунок двох конструкційних прийомів: по-перше, конфокального освітлення об’єкта, по-друге, використання діафрагми [46].

Слово «конфокальний» означає «співфокусний». У будь-якої лінзи, в тому числі й у об’єктива оптичного мікроскопа, слід розрізняти два фокуси — головний і пов’язаний.

Головний або просто фокус — це точка, в якій перетинаються після заломлення промені, які падають на лінзу паралельно головній оптичній осі. Пов’язаний фокус — це точка, в якій сходяться промені від точкового джерела (його також називають точкою фокусування променів) [47]. Саме в пов’язаний фокус і поміщається діафрагма (рис. 1.19).

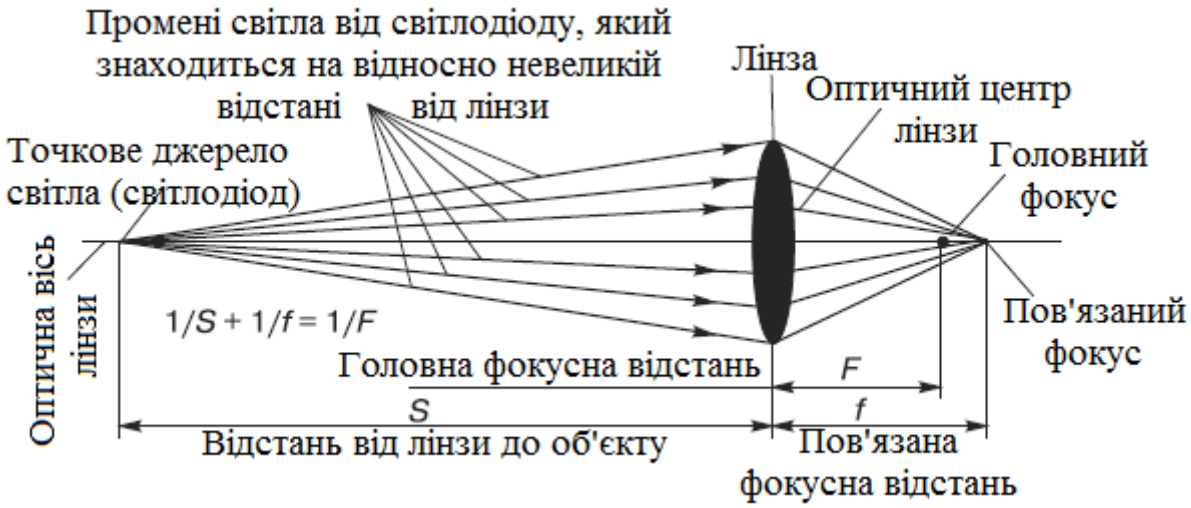


Рис. 1.19. Хід променів від точкового джерела в лінзі [1]

Роль діафрагми в поліпшенні параметрів мікроскопа (рис. 1.20) зводиться до збільшення межі роздільної здатності вздовж оптичної осі.

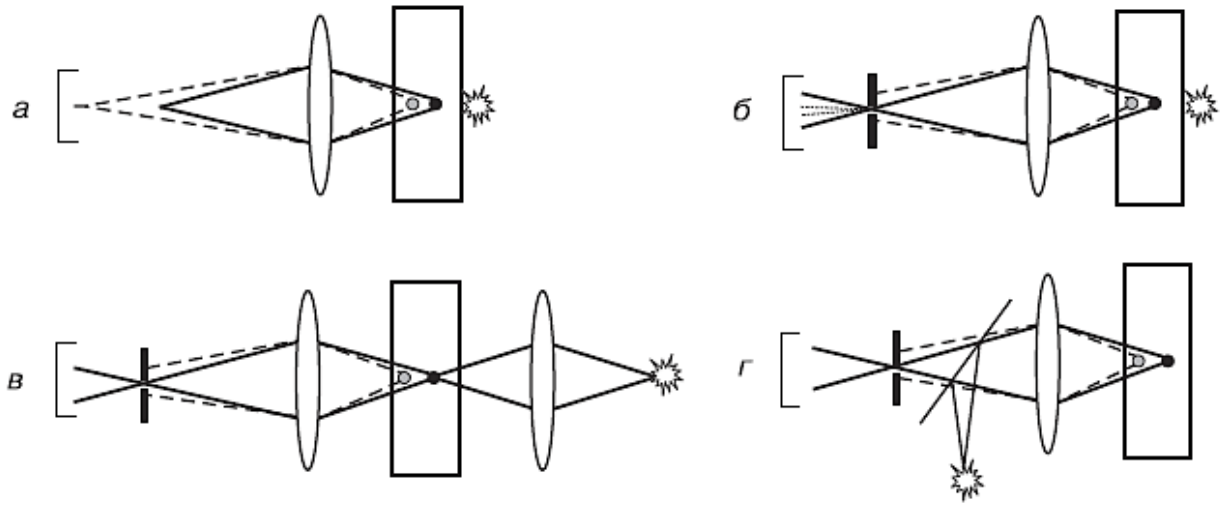


Рис. 1.20. Проходження променів від джерела до приймача при зміні способів формування зображення досліджуваного (чорна точка) і шумового (сіра точка) об’єктів: а — точкове джерело висвітлює об'єкт розсіяним світлом, діафрагма відсутня; б — точкове джерело висвітлює об'єкт розсіяним світлом, перед приймачем розташована діафрагма; в — випромінювання точкового джерела сфокусовано на досліджуваному об’єкті, перед приймачем розташована діафрагма; г — точкове джерело розташований у пов’язаному (конфокальному) фокусі лінзи, перед приймачем розташована діафрагма [1]

Змінюючи точку, в яку сфокусовано випромінювання підсвічування вздовж осі *z*, можна одержувати зображення прозорих або рельєфних

предметів на різній глибині, тобто перерізи досліджуваного об’єкта, а при поєднанні всіх перерізів отримується тривимірне зображення цього об’єкта.

Розглянемо роль конфокального підсвічування у поліпшенні параметрів мікроскопа.

Введемо поняття «функція розмиття точки» (ФРТ) (в англомовній літературі — *PSF*, point spread function) (рис. 1.21).

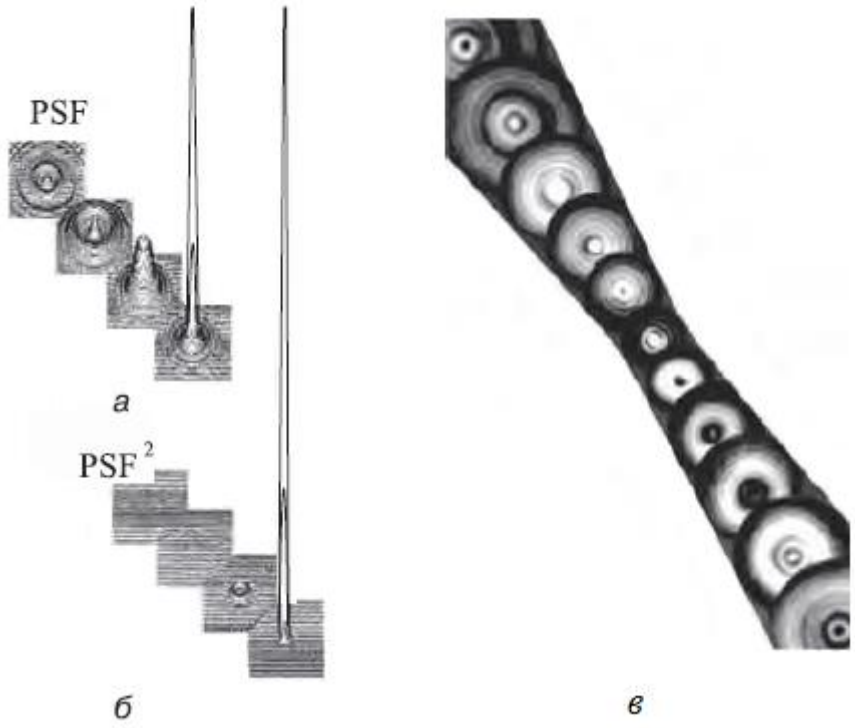


Рис. 1.21. Функція розмиття точки *PSF*(0, ρ) і її квадрат PSF^2(0, ρ) в площині $z = 0$ (а і б відповідно); в — квадрат функції розмиття точки поблизу пов'язаного фокуса $PSF^2(z, \rho)$

Функція розмиття точки описує зображення точкового джерела *PSF*(*z*, ρ), яке отримується з урахуванням дифракції. Іншими словами, це функція, яка описує пляму Ейрі, отриману при дифракції світла на діафрагму діаметром *a*. У фокальній площині ($z = 0$) функція розмиття точки в залежності від полярної координати ρ має вигляд:

$$PSF(0,\rho)=\left[\frac{2J_1(ka\rho)}{ka\rho}\right]^2 I_0=\left[\frac{2J_1(x)}{x}\right]^2 I_0, \qquad (1.15)$$

де ρ — полярна координата, *k* — хвильове число, J_1 — функція Бесселя першого порядку.

На оптичній осі (ρ = 0) функція розмиття точки має вигляд:

$$PSF(z,0) = \left[\frac{\sin(z/4)}{z/4}\right]^2 I_0 . \qquad (1.16)$$

У конфокальному мікроскопі світло від джерела двічі проходить через оптичну систему, тому функція, яка визначає в цьому випадку зображення точкового джерела, дорівнює функції розмиття точки, яка була зведена до квадрату: $PSF^2(z, \rho)$. Збільшення контрасту мікроскопа за рахунок подвійного проходження променем оптичної системи продемонстровано на рис. 1.22.

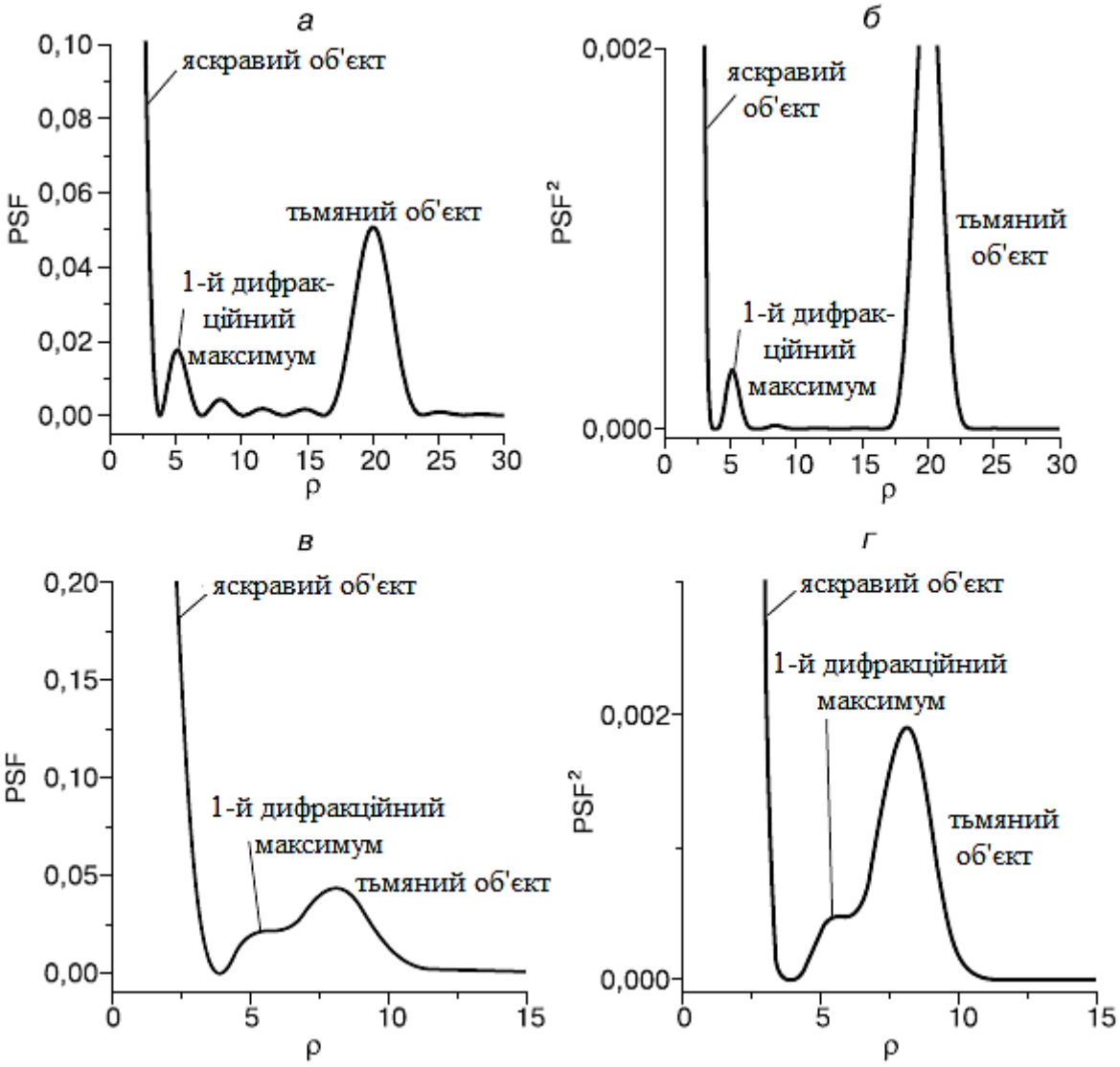


Рис. 1.22. Функція розмиття точки і її квадрат для яскравого і тьмяного об'єктів, які знаходяться на різних відстанях один від одного; масштаб обраний так, щоб шумовий 1-й дифракційний максимум від яскравого об'єкта мав приблизно однакову висоту для функцій $PSF(0, \rho)$ і $PSF^2(0, \rho)$ [1]

Графіки *а* й *б* ілюструють картину залежності *PSF* і PSF^2 від ρ для двох об’єктів — яскравої і тьмяної точок, доволі сильно віддалених одна від одної; відношення їх інтенсивності становить 400. На графіках *в* і *г* у функції PSF тьмяна точка накладається на шумовий 1-й дифракційний максимум; у функції PSF^2 тьмяну точку чітко видно на тлі шумового максимуму, при цьому відношення інтенсивностей яскравої і тьмяної точок перевищує 500. Для побудови кривих на рис. 1.22 було використано вираз (1.15). Для роботи з мікроскопом необхідно визначити його збільшення і межу роздільної здатності в латеральному (перпендикулярно осі *z*) і аксіальному напрямках (вздовж осі *z*).

Збільшення мікроскопа $\Gamma_м$ визначається збільшенням об'єктива $\Gamma_{об}$ і окуляра $\Gamma_{ок}$:

$$\Gamma_м = \Gamma_{об} + \Gamma_{ок}. \qquad (1.17)$$

При цьому $\Gamma_{об} = \Delta / f'_{об}$, $\Gamma_{ок} = L_0 / f'_{ок}$ — відстань від заднього фокуса об'єктива до переднього фокуса окуляра (так звана оптична довжина тубуса), $f'_{об}$ і $f'_{ок}$ — фокусні відстані об'єктива і окуляра; L_0 = 250 мм — відстань найкращого бачення.

Межа роздільної здатності в латеральному напрямку для конфокального мікроскопа є трохи вищою, ніж у звичайному мікроскопі, оскільки його функція розмиття точки, яка визначається $PSF^2(0, \rho)$, різкіша, ніж у звичайного мікроскопа.

Будемо визначати межу роздільної здатності за критерієм Релея: дві точки вважаються дозволеними, якщо провал в інтенсивності між двома накладеними лініями становить не більше 26 %. Зіставивши вирази для $PSF(0, \rho)$ і її квадрату $PSF^2(0, \rho)$ в точках ρ і ρ + Δ*r*, отримаємо:

$$\Delta r_{conf} = 0{,}72\Delta r_0 = 0{,}72\frac{1{,}22}{2}\frac{\lambda}{n\sin\theta} = 0{,}44\frac{\lambda}{n\sin\theta} = 0{,}44\frac{\lambda}{NA}, \qquad (1.18)$$

де $NA = n\sin\theta$ — числова апертура об’єктива (параметр, вказаний на об'єктиві мікроскопа), кут θ показаний на рис. 1.23; *n* — показник заломлення

середовища, в якій знаходиться об’єктив (для біологічних досліджень зазор між досліджуваним об’єктом і об’єктивом заповнюється імерсійною рідиною).

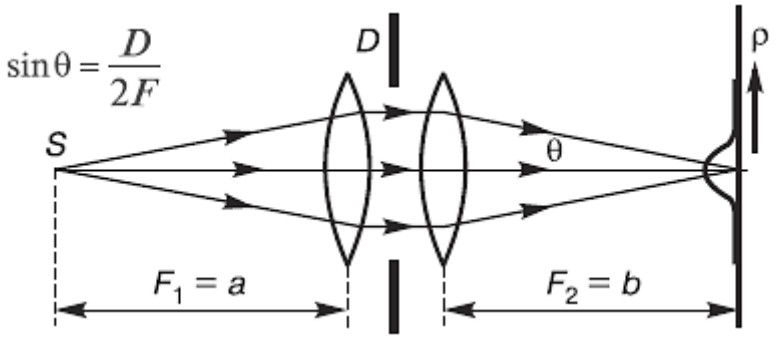


Рис. 1.23. Хід променів в об'єктиві [1]

Межа роздільної здатності в аксіальному напрямку визначається виразом (1.16), причому для інтенсивності сусідніх максимумів також потрібно застосувати критерій Релея. Зіставивши вирази $PSF(z, \rho)$ і $PSF^2(z, \rho)$ в точках z і $z + \Delta z$, отримаємо:

$$\Delta z_{conf} = 1{,}5\frac{\lambda}{n\sin^2\theta} = 1{,}5\frac{n\lambda}{NA^2}. \qquad (1.19)$$

Конфокальні мікроскопи можуть працювати в двох режимах: режимі зображення і скануючому режимі. І в одному, і в іншому режимах можуть бути використана як лампа з широким спектром випромінювання, так і лазер. Щоб використовувати лазер для отримання зображення, пучок розширюють системою лінз. Для того, щоб використовувати лампу в режимі сканування, застосовують різні схеми, які спочатку були запропоновані в телебаченні (наприклад, Ніпків диск), оскільки сканувати можна тільки променем з хорошою спрямованістю. При використанні лазера проблеми спрямованості не виникає, а рух скануючого променя по зразку здійснюється поворотом дзеркал.

1.3.2 Оптична спектроскопія

Оптична спектроскопія широко використовується в хімії, біології, науках про матеріали і грунтується на дослідженні взаємодії світла з електронної, фононною, молекулярною й іншими підсистемами речовини.

Для отримання кількісної та якісної інформації про структуру молекули і процеси релаксації енергії в хімії та біології використовується коливальна спектроскопія. У фізиці твердого тіла досліджуються електронна структура, динаміка кристалічної решітки, кінетичні, магніто-оптичні, електрооптичні, а також оптичні властивості (показник заломлення, коефіцієнт поглинання). Методи і завдання дослідження наноструктур за допомогою оптичної спектроскопії можна розділити на три групи, відповідно до трьох груп наноструктур. До першої групи належать впорядковані і невпорядковані наноструктури (рис. 1.24а) з характерним розміром утворень, значно меншим за довжину хвилі.

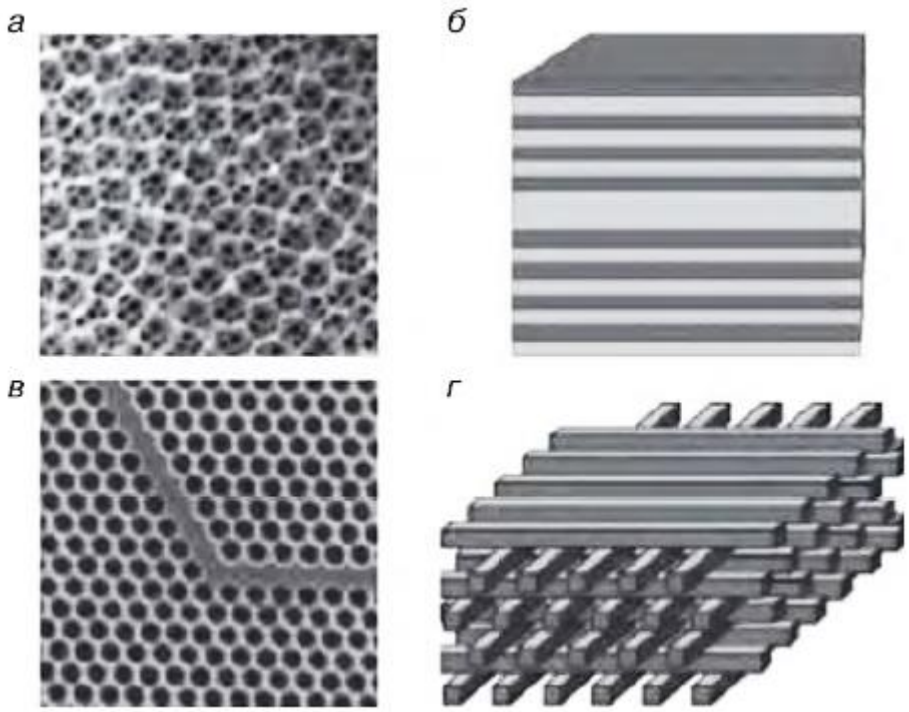


Рис. 1.24. Невпорядкована наноструктура (а) і фотонні кристали: одновимірний (б), двовимірний (в) і тривимірний (г) [1]

Методи і завдання дослідження таких структур ідентичні таким для твердого тіла. До другої групи належать невпорядковані наноструктури

з характерним розміром утворень, що збігається по порядку величини з довжиною хвилі. Ці наноструктури є непрозорими, навіть якщо вони складаються з матеріалу, прозорого в стані однорідної речовини. В цьому випадку можуть застосовуватися тільки методи розсіювання світла. До третьої групи відносяться впорядковані наноструктури з характерним розміром утворень, що збігається по порядку величини з довжиною хвилі. Такі матеріали називають фотонно-кристалічними (рис. 1.24б-г). Більш точне визначення фотонного кристалу формулюється так: це просторово упорядкована система з періодичною зміною коефіцієнту заломлення в масштабах, співрозмірних з довжинами хвиль видимого світла. Для фотонних кристалів поряд із загальними використовуються спеціальні методики.

В фотонних кристалах є забороненим поширення електромагнітних хвиль в деякій смузі частот в одному, двох або трьох просторових вимірах. За аналогією з напівпровідниками ця смуга називається забороненою фотонної зоною. Фотонні кристали можуть використовуватись для створення пристроїв управління електромагнітними хвилями. Найефективніше управління хвилями здійснюється в режимі бреггівської дифракції.

Перший фотонний кристал був виготовлений Е. Яблоновичем [46; 48] шляхом свердління міліметрових отворів в матеріалі з високим показником заломлення. Цей кристал не пропускав випромінювання міліметрового діапазону і реалізовував фотонну структуру із забороненою зоною. З використанням ідеології фотонних структур створені безпорогові напівпровідникові лазери і лазери на основі рідкоземельних іонів, високодобротні резонатори, оптичні хвилеводи, спектральні фільтри і поляризатори.

Залежність коефіцієнта пропускання одновимірного фотонного кристала від довжини хвилі (рис. 1.25) має область, в якій коефіцієнт відбиття близький до 1. Це і є його заборонена зона, причому слід зазначити,

що для одновимірної структури положення зони зміщується при зміні кута падіння світла.

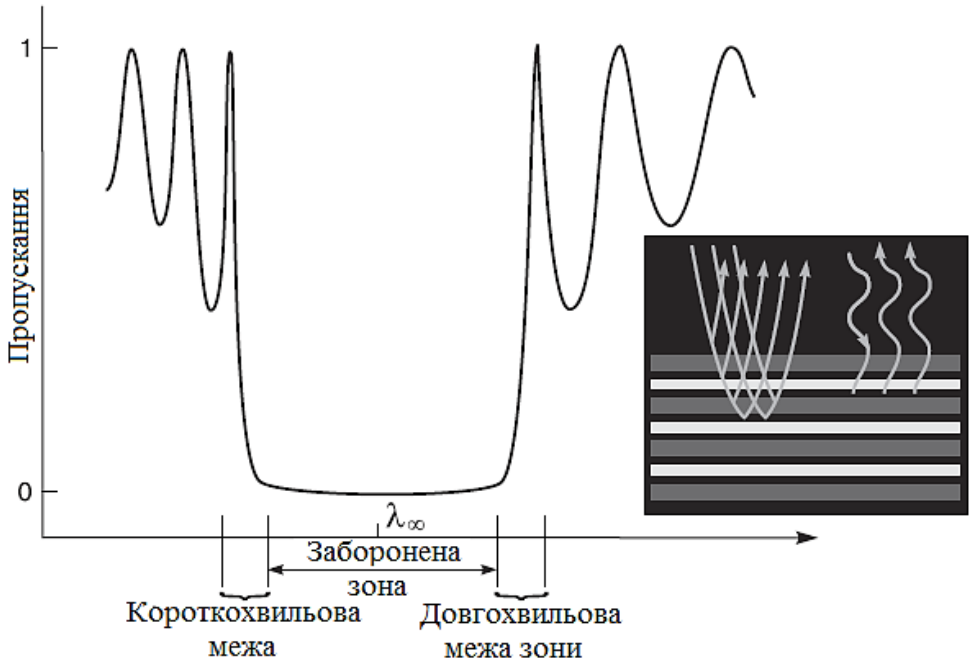


Рис. 1.25. Типова залежність пропускання одновимірної фотонної структури від довжини хвилі [1]

Такі структури давно відомі і добре вивчені в когерентній і нелінійній оптиці, звуться бреггівскими і використовуються для виготовлення високовідбиваючих дзеркал для лазерної техніки.

Інший тип фотонних кристалів, який широко використовується в оптичних приладах і виробляється різними компаніями, — це фотонно-кристалічне волокно (рис. 1.26).

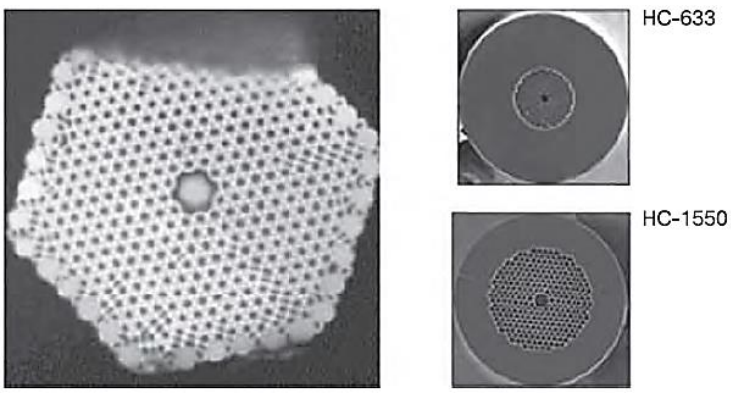


Рис. 1.26. Різні типи фотонно-кристалічних волокон з повітряним ядром (виробництво фірми «ThorLabs») [1]

Як правило, ці волокна включають періодичну структуру повітряних порожнин в межах кварцової серцевини, причому в центрі знаходиться або кварцове ядро, або ядро у вигляді порожнього повітряного хвилеводу. Хвилеводний ефект виникає завдяки внутрішньому віддзеркаленню від періодичної структури «повітря-кварц» і створенню широкої забороненої зони для випромінювання, яке поширюється вздовж волокна. Зміною розташування і розміру повітряних порожнин можна в широких межах варіювати параметри фотонно-кристалічних волокон, що вигідно відрізняє їх від звичайних. Мікроструктурні волокна зберігають одномодовий характер поширення з мінімальними втратами в широкій області спектра, можуть мати нульову дисперсію групових швидкостей аж до 650 нм [1; 54].

1.3.3 Фотолюмінесценція і наноструктури

Люмінесценція (від luminis — світло, escent — дія) — нетеплове світіння речовини, що виникає після поглинання нею енергії збудження $\varepsilon_{збуд}$; фотолюмінісценція — люмінесценція, при якій збудження відбувається за рахунок поглинання світлового кванта. Енергія досліджуваного при люмінесценції фотона $\varepsilon_{надл} \leq \varepsilon_{збуд}$; надлишок енергії збудження витрачається на безвипромінювальні переходи (рис. 1.27).

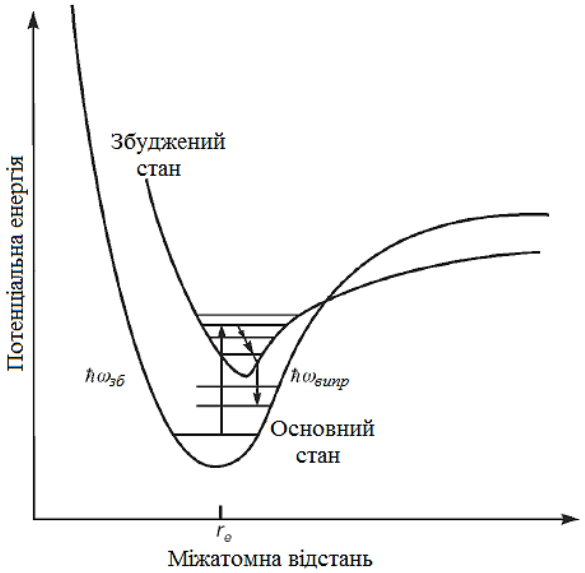


Рис. 1.27. Схема електронних станів (збудженого і основного) і електронних переходів, які забезпечують збудження, випромінювання і безвипромінювальну релаксацію [1]

Горизонтальні лінії відповідають коливальним станам. Випромінювальні переходи з різних коливальних рівнів створюють в спектрах так звані фононні повторення.

Інтенсивність люмінесценції характеризується квантовим виходом — вираженим у відсотках відношенням числа актів рекомбінації з випусканням фотона до повного числа рекомбінованих електронно-дірочних пар. Для сучасних матеріалів оптоелектроніки квантовий вихід люмінесценції наближається до 100 %. Явище люмінесценції лежить в основі створення твердотільних лазерів (саме випромінювання люмінесценції посилюється резонатором). На люмінесценції також грунтуються потужні діагностичні методики дослідження електронної структури матеріалів, включаючи тонкі плівки і наноматеріали [49].

В напівпровідниках за кімнатної температури, як правило, існує крайова люмінесценція, пов’язана з рекомбінацією вільних електронів і дірок. При зниженні температури крайова люмінесценція набуває складнішої структури: в ній з’являються екситонні лінії.

Екситон — гідрогеноподібна квазічастинка, яка представляє собою електронне збудження в напівпровіднику (зв’язані стани електрона і дірки), мігруюче по кристалу і не пов’язане з перенесенням електричного заряду і маси. Відстань між електроном і діркою називається радіусом екситону. У напівпровідниках існують екситони Ваньє-Мотта, для яких радіус дорівнює кільком періодам кристалічної решітки (бувають також екситони Френкеля, для яких радіус екситона має порядок одного періоду решітки) [50; 51].

Екситони — це квазічастинки, тобто колективні збудження, які мають енергію та імпульс (хвильовий вектор). Екситонні рівні енергії знаходяться всередині забороненої зони поблизу дна зони провідності (рис. 1.28а). Положення рівнів нагадує енергетичний спектр атома гідрогену (рис. 1.28б). Спектри поглинання екситонів містять гідрогеноподібну серію ліній поглинання (рис. 1.28в).

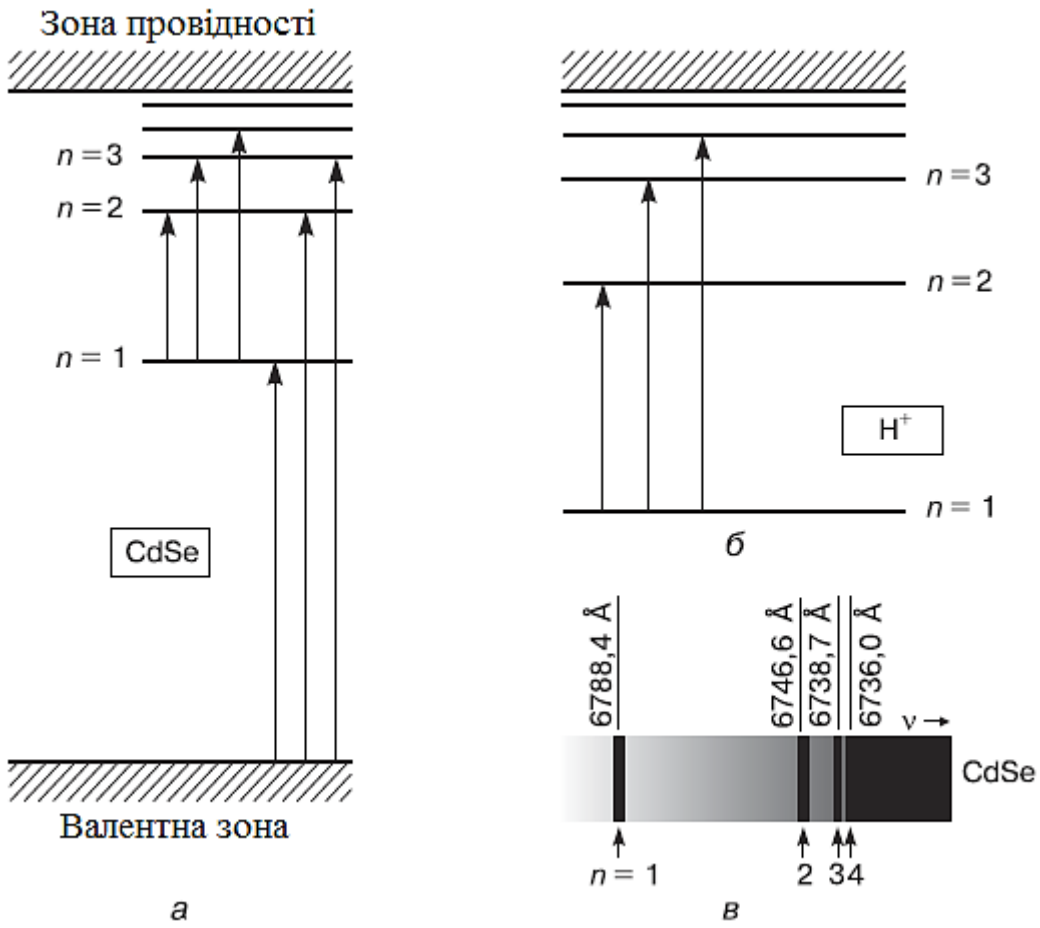


Рис. 1.28. Зіставлення оптичних переходів для екситона (а); атома гідрогену (б) і спектру екситонного поглинання в напівпровідниковому кристалі CdSe (в) [1]

Екситони можуть народжуватися і анігілюватися. Анігіляція екситонів є процесом безвипромінювальної загибелі збуджень внаслідок їх взаємодії одне з одним. В результаті такої взаємодії одна з порушених молекул переходить в більш високоенергетичний стан за рахунок енергії збудження іншої молекули, а потім ця сильно збуджена молекула, взаємодіючи з оточенням, релаксує в найнижчий збуджений стан. Іншим каналом анігіляції може бути народження електронно-діркової пари [1].

Аналіз поведінки екситонів можливий із застосуванням методів квантової механіки - вирішенням рівняння Шредінгера для електрона і дірки, які рухаються в періодичному полі кристала і взаємодіють один з одним за законом Кулона. При цьому можна показати, що екситон рухається як вільна частинка з масою $M = m_e + m_e$, де m_e, m_e — ефективні маси електрона і дірки.

Існуюча водневоподібна послідовність екситонних енергетичних зон визначається квантовими числами n = 1, 2, 3,…. Усередині таких зон енергія екситона Ваньє-Мотта безперервно залежить від k_{ex} — квазіхвильового вектора, який характеризує рух центру мас екситону. Якщо E_g — ширина забороненої зони напівпровідника, то енергію екситонного рівня можна представити у вигляді:

$$E_n(k_{ex}) = E_g - \frac{R_{ex}}{n^2} + \frac{\hbar^2 k_{ex}^2}{2M}, \tag{1.20}$$

де

$$E_{зв} - \frac{R_{ex}}{n^2} \tag{1.21}$$

є енергією зв'язку екситона, а величина:

$$R_{ex} = \frac{\mu e^2}{2\hbar^2 e} = \frac{e^2}{2\varepsilon a_{ex}} \tag{1.22}$$

за аналогією зі сталою Рідберга для атома гідрогену називається екситонним Рідбергом. Екситонний Рідберг описує енергію зв’язку екситону, тобто енергію, необхідну для того, щоб розірвати екситон на електрон і дірку. У виразі (1.22) ε — статична діелектрична проникність напівпровідника, a_{ex} — ефективний радіус екситона (борівський радіус екситона):

$$a_{ex} = \frac{\varepsilon \hbar^2}{e^2 \mu}, \tag{1.23}$$

де μ — приведена ефективна маса електронно-діркової пари:

$$\mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}. \tag{1.24}$$

Так як для більшості напівпровідників ε > 10, а ефективна маса електрона в десять (десятки) разів менша за масу вільного електрона, то енергія зв'язку екситона в тисячі разів менша, ніж енергія зв’язку електрона в атомі гідрогену. Ефективний радіус екситонів в напівпровідниках в сотні разів перевищує борівський радіус гідрогену. Наприклад, для напівпровідникового кристала GaAs E_{ex} = 4,2 МеВ, a_{ex} = 15 нм. Саме малі

значення енергії зв'язку екситонів в напівпровідниках перешкоджають спостереженню екситонних переходів у зразках за кімнатної температури, оскільки за цієї температури середня теплова енергія kT = 26 МеВ.

Збільшити енергію зв’язку і силу осцилятору екситона можна у низькорозмірних структурах, тобто в структурах, лінійні розміри яких малі у порівнянні з a_{ex}.

У випадку, коли обмеження руху відбувається в одному напрямку — в шарі з поперечним розміром d значно меншим за a_{ex}, екситон стає двовимірним, а його енергетичний спектр описується виразом:

$$E_{зв} = \frac{R_{ex}}{\left(n - 1/2\right)^2}. \qquad (1.25)$$

Таким чином, енергія зв'язку 2D-екситона збільшується в 4 рази, а його ефективний радіус зменшується вдвічі порівняно з тривимірним випадком (в об'ємному напівпровіднику). Це дозволяє створювати прилади, дія яких грунтується на фізичних процесах, які визначаються екситонними станами у системі зі зниженою розмірністю [50; 51].

Цинк оксид — широзонний напівпровідник з унікальною комбінацією оптичних і електрофізичних властивостей. Плівки ZnO знаходять застосування у пристроях відображення інформації (світлодіоди, прозорі провідники), сонячних батареях, пристроях на поверхневих акустичних хвилях (фільтри, резонатори, лінії затримки, акусто-оптичні тощо) [52].

Цинк оксид широко відомий також як один з найважливіших фотонних матеріалів, що використовується для синьої і ультрафіолетової області спектра. Найширше комерційне застосування цей матеріал знайшов у косметиці.

Завдяки поглинанню ультрафіолетового випромінювання (рис. 1.29а) порошок цинку оксиду використовується для створення сонячних фільтрів високої якості [53].

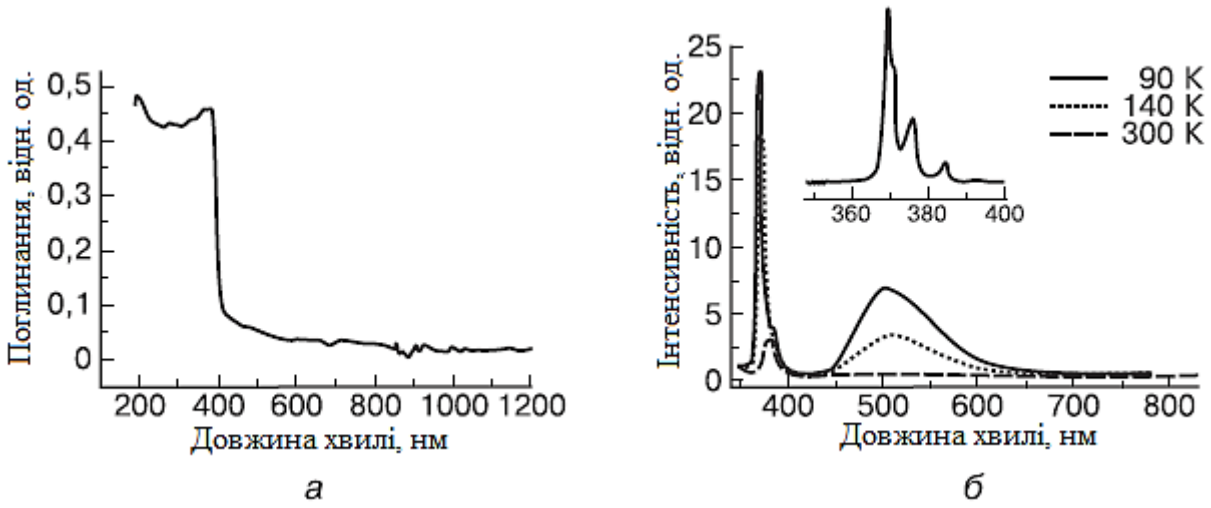


Рис. 1.29. Спектри поглинання (а) і люмінесценції (б) кристала цинку оксиду за різних температур [1]

Відкриття стрічкоподібної морфології і можливості отримання ультрафіолетового пучка світла за допомогою лазера на основі нанодротів оксиду цинку за кімнатних температур привернули величезну увагу до таких наноструктур, як нанострижні, нанодроти і нанострічки. Найбільший інтерес нанострижні ZnO представляють для високоефективних короткохвильових опто-електронних приладів завдяки великій енергії зв'язку екситона (60 МеВ) і високій механічній і термічній стабільності [1; 53].

Типовий спектр об'ємного монокристалу цинку оксиду за кімнатної температури (рис. 1.29б) має вузьку смугу в ультрафіолетовій області спектра, зумовлену рекомбінацією вільних екситонів (385 нм), і широку зелену смугу, пов'язану з донорно-акцепторною рекомбінацією. Зменшення температури призводить, перш за все, до збільшення загальної інтенсивності люмінесценції, а також до спектральної роздільної здатності екситонних ліній (рис. 1.29б, збільшений фрагмент).

Наноструктурування цинку оксиду (рис. 1.30а) призводить до значної зміни спектрів люмінесценції. Видно, що основні смуги епітаксійних шарів, які спостерігаються в ниткоподібних кристалах, розташовані поблизу значень довжин хвиль 369,3, 374,3 і 382,6 нм.

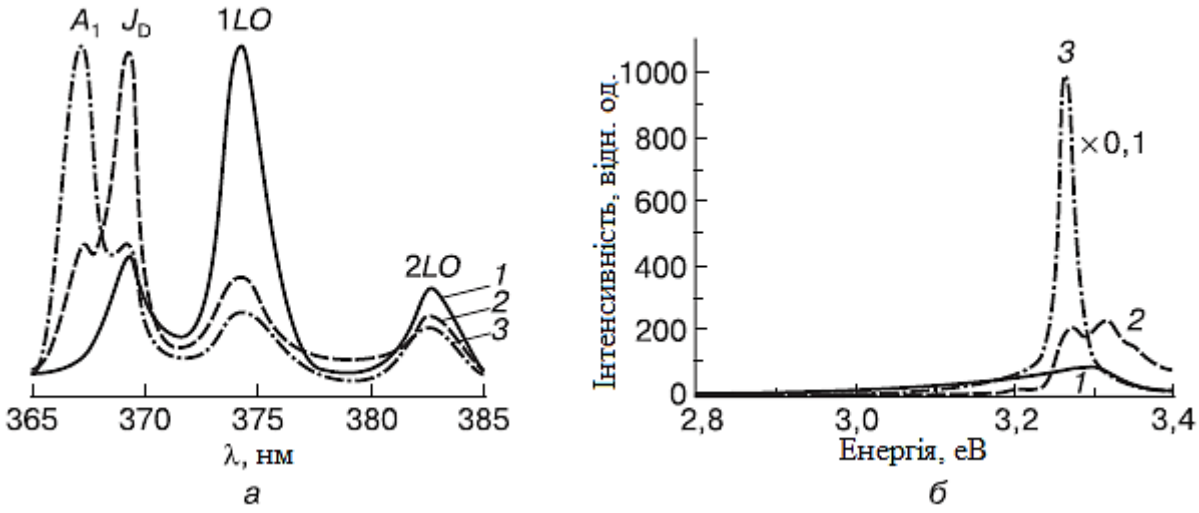


Рис. 1.30. Спектри екситонної люмінесценції різних наноструктур цинку оксиду: а — за температури 77 К: ниткоподібні кристали (1), текстуровані плівки (2), монокристали і епітаксіальні шари (3); б - плівки при збудженні лазером з довжиною хвилі λ = 337 нм і потужністю 0,4 МВт/см^2 (1); масив мікрострижнів діаметром 1,8 мкм при збудженні лазером потужністю 0,4 МВт/см^2 (2) і 5 МВт/см^2 (3) [1]

У той же час в спектрах монокристалів і досконалих епітаксійних шарів цинку оксиду превалюючим є випромінювання з піком 367,2 нм, яке відповідає анігіляції вільного екситона A_1 (ряд наступних еквідистантних смуг — фононні повторення A_1 (1*LO*, 2*LO*)). Особливістю екситонної люмінесценції ниткоподібних кристалів є відсутність випромінювання вільного екситона A_1 і аномально висока інтенсивність смуги 1*LO*. Оскільки об'ємні монокристали й епітаксіальні шари високої якості мають превалююче випромінювання в смузі A_1 і найменше значення співвідношення інтенсивностей 1*LO*/2*LO*, зазначені вище особливості ниткоподібних кристалів, як і розширення смуг фононних повторень, свідчать про їх значну дефектність [52].

На рис. 1.30, б показані спектри, які відображають виникнення лазерної генерації в мікрорезонаторах мікроциліндрів цинку оксиду [53]. За однакової густини потужності лазерного збудження 0,4 МВт/см^2 спектри фотолюмінісценції ізольованих мікроциліндрів ZnO і суцільної плівки істотно відрізняються. На відміну від плівки ZnO (рис. 1.30б, крива 1) спектри

екситонної фотолюмінісценції мікрострижнів (крива 2) мають тонку структуру, зумовлену наявністю пов’язаних і слабо зв’язаних мод тривимірних резонаторів з положеннями максимумів за 3,26, 3,31, 3,35 і 3,38 еВ. На одній з цих мод (3,26 еВ) виникає лазерна генерація при збільшенні потужності лазерного збудження (крива 3).

1.3.4 Оптичні плазмонні метаматеріали

Вперше поняття «метаматериал» було використано у літературі у 2000 р. Так назвали композит, ефективний показник заломлення якого виявився негативним на частоті випромінювання 4,9 ГГц. Головна особливість створеного композиту полягала в тому, що його структурування було періодичним з субдовгохвильовим періодом. Незабаром виявилося, що у подібних структурованих середовищ можуть з'являтися й інші особливості електромагнітного відгуку — наприклад, пропускання у вузькій спектральній області, оптична активність, здатність фокусувати випромінювання. І, оскільки ці середовища зроблені з речовин без таких властивостей, стало ясно, що саме субдовгохвильове структурування призводить до їх появи. Тому в широкому сенсі слова метаматеріалом прийнято називати штучно структуроване середовище, яке завдяки цьому набуває нові, не характерні для неструктурованою середовища властивості [1; 54].

Складність виготовлення структур з субмікронними особливостями не дозволяла створювати і досліджувати метаматеріали у видимій частині спектру. З іншого боку, необхідність створення пристроїв, здатних перетворювати і управляти оптичним сигналом на субдовгохвильових масштабах, і надії, які покладали на інтегровані оптоелектронні схеми, дозволяючі пришвидшити процес обробки і передачі інформації, принесли свої плоди. В останні роки за допомогою сучасних методів нанолітографії стало можливим контрольоване виготовлення оптичних метаматеріалів на основі тонких плівок благородних металів, таких як золото і срібло.

Відгук цих металів на випромінювання видимого діапазону кардинальним чином відрізняється від їх відгуку на гігагерцове випромінювання — для хвиль гігагерцового діапазону метали є майже ідеальними провідниками, і скін-шар для таких хвиль дуже малий порівняно з довжиною хвилі, в той час як у видимій області у золота знаходиться плазмова частота, тобто частота, на якій воно починає пропускати світло. У видимому діапазоні істотну роль у відгуку починають відігравати поверхневі плазмон-поляритони. Багато резонансів оптичного відгуку структур, виготовлених на основі тонких плівок металів, пов'язані з резонансним збудженням цих поверхневих станів [1; 54].

Поверхневі плазмон-поляритони — це локалізовані поблизу межі розділу діелектрик/метал колективні коливання плазми металу і електромагнітного поля (рис. 1.31).

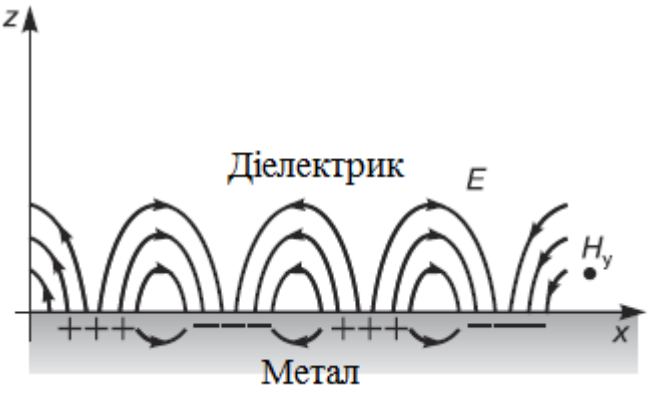


Рис. 1.31. Схема виникнення поверхневих плазмон-поляритонів [1]

Розглянемо дисперсію хвилі, локалізованої поблизу межі розділу метал/повітря. Локалізація означає те, що максимум поля досягається безпосередньо на межі розділу двох середовищ (пронумеруємо їх числами 1 і 2), а при віддаленні від неї поле спадає за експоненціальним законом [55].

Направимо осі декартової системи координат так, щоб осі x і y лежали на межі розділу, тобто $z = 0$ відповідало б точкам межі. Припустимо, що поверхневий плазмон-поляритон поширюється уздовж осі x (рис. 1.31).

Будемо шукати рішення у вигляді:

$$H = H_{-} e^{ik_x + \kappa_1 z},\ z < 0;$$

$$H = H_{+} e^{ik_x - \kappa_2 z},\ z < 0.$$

Розглянемо два випадки.

1. Поле E направлено вздовж осі y (*TE*-мода). Рівняння Максвелла накладають обмеження на граничні значення E_{1y}, E_{2y}, H_{1z} і H_{2z}:

$$E_{1y} = E_{2y};\ H_{1z} = H_{2z}.$$

Однак з одного з рівнянь Максвелла слідує:

$$k_x H_{1,2z} = \frac{\varepsilon_{1,2}\omega}{c} E_{1,2y}, \tag{1.26}$$

що у випадку стрибка входить в протиріччя з граничними умовами. Таким чином, поверхневого плазмона з *TE*-поляризацією не існує.

2. Поле E направлено вздовж осі x (*TM*-мода). Граничні умови в цьому випадку:

$$\varepsilon_1 E_{1z} = \varepsilon_2 E_{2z};\ H_{1y} = H_{2y},$$

що не суперечить рівнянням Максвелла. Підставляючи рішення у вигляді локалізованої *TM*-хвилі в рівняння Максвелла, отримаємо умови:

$$H_{-} = H_{+};$$

$$\frac{\kappa_1}{\varepsilon_1} = \frac{\kappa_2}{\varepsilon_2}. \tag{1.27}$$

Умова (1.27) виконується тільки у випадку, якщо величини діелектричної проникності мають різні знаки. У нашому випадку $\varepsilon_1 = 1$ (вакуум), а $\varepsilon_2 < 0$ (метал).

Також з рівнянь Максвелла слідує, що:

$$\kappa_1 = \sqrt{k_x^2 - \varepsilon_1 \omega^2 / c^2}; \tag{1.28}$$

$$\kappa_2 = \sqrt{k_x^2 - \varepsilon_2 \omega^2 / c^2}. \tag{1.29}$$

Виключаючи з (1.27), (1.28) і (1.29) величини κ_1 і κ_2, отримаємо закон дисперсії плазмон-поляритону:

$$k_x = \frac{\omega}{c}\sqrt{\frac{\varepsilon_1\varepsilon_2}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}}. \qquad (1.30)$$

Його графічне відображення показано на рис. 1.32.

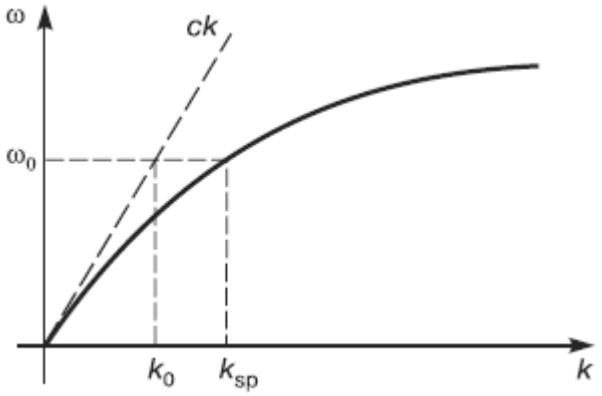


Рис. 1.32. Закон дисперсії поверхневого плазмон-поляритону [1]

Розглянемо випадок нормального падіння світла частоти ω_0 на поверхню металу. Для благородних металів $\omega_{sp}(k_{sp})$ не перетинається з законом дисперсії $\omega_0(k_0) = ck_0$ світлової хвилі у вакуумі в оптичному діапазоні. Це означає, що коливання світла і плазми на одній і тій же частоті мають різні довжини хвиль, тому в різних точках площини x, у результуючий оптичний сигнал буде результатом як конструктивної, так і деструктивною інтерференції (тобто у протифазі). Однак, якщо світло потрапляє на поверхню металу з діелектричного середовища з показником заломлення n, то можливим є перетин законів дисперсії [1; 56].

Умови, за яких для фотона частоти ω_0 виконано співвідношення $k_{sp} = k_0$, називаються умовами фазового синхронізму (рис. 1.33).

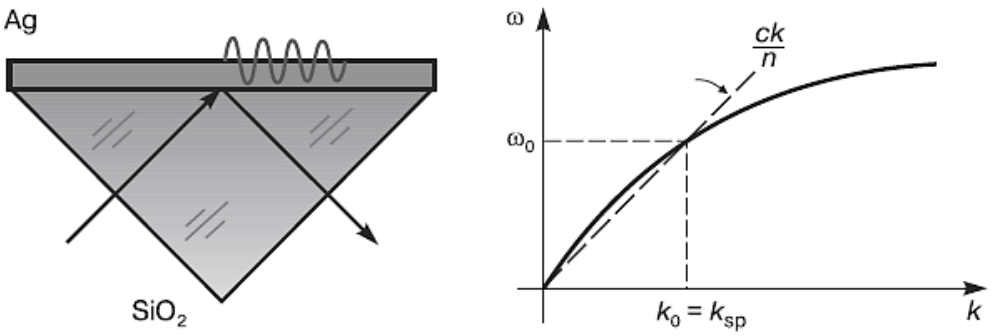


Рис. 1.33. Схема Кретчмана (а) і графічна ілюстрація виконання умов фазового синхронізму (б) [1]

Схема з призмою, або схема Кретчмана (рис. 1.33) — не єдина схема для виконання умов фазового синхронізму. Можна, наприклад, скористатися фактом, що закон дисперсії плазмон-поляритону на періодично модульованій поверхні модифікується подібно закону дисперсії електрона в кристалічній решітці. В якості періодичної модуляції може виступити масив наноотворів з періодом, порівняльним з довжиною хвилі (рис. 1.34).

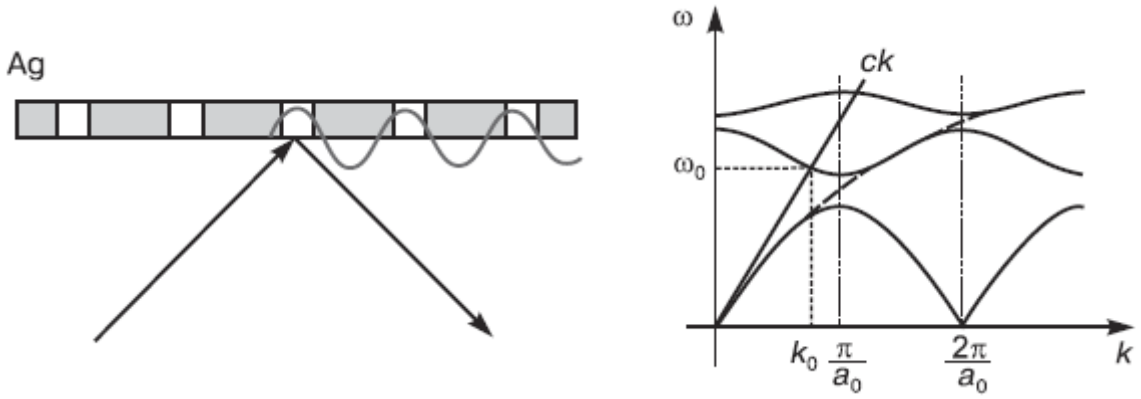


Рис. 1.34. Закон дисперсії поверхневого плазмон-поляритону на періодично модульованій поверхні [1]

У даному випадку ефективне збудження плазмон-поляритону відбувається на срібній плівці з масивом прямокутних наноотворів. При поширенні плазмон-поляритону на металевій решітці умови фазового синхронізму можуть бути приблизно записані як:

$$k_x = nG = n\frac{2\pi}{a_0}, \qquad (1.31)$$

де k_x — хвильовий вектор плазмон-поляритону; G — вектор оберненої решітки; a_0 — просторовий період металевої решітки; n — ціле число. Таким чином, в загальному випадку на модульованій поверхні можливим є збудження плазмон-поляритону на рахунковій кількості довжин хвиль. Як правило, при наноструктуруванні поверхні плівки з періодом близько 500 нм у видимому діапазоні випромінювання (450−750 нм) знаходиться 2−3 таких довжини.

Завдяки збудженню плазмон-поляритону такого типу решітки мають специфічні оптичні властивості. Так, на довжині хвилі резонансу

плазмон-поляритону плівка починає пропускати на порядки більше світла, ніж могло б пройти крізь аналогічні отвори в екрані з ідеального металу, в якому плазмон-поляритон не існує [1; 57].

Особливий інтерес представляють ефекти, пов’язані з формою отворів у плівці.

Зразок метаматеріалу, зображений на рис. 1.35, представляє собою срібну плівку завтовшки 150 нм, напилену на підкладку з плавленого кварцу. У плівці прорoблені наскрізні отвори розміром 100−300 нм, і у цього зразка з обертальних симетрій в його площині існує тільки симетрія другого порядку, тобто в геометричному сенсі напрямки вздовж і поперек прямокутників не є еквівалентними. Такий зразок володіє оптичною анізотропією — лінійним двопроменезаломленням і дихроїзмом.

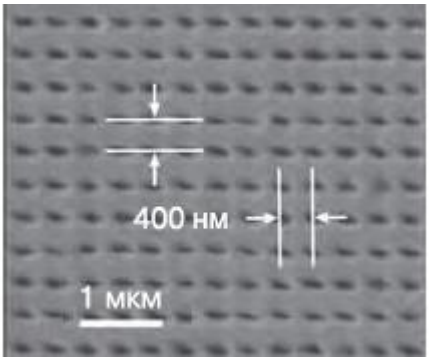


Рис. 1.35. Зразок метаматеріалу з упорядкованою наноструктурою [1]

Подвійне променезаломлення (або двопроменезаломлення) — це ефект розщеплення в анізотропних середовищах променя світла на дві складові. Складові мають різну поляризацію: одна з них спрямована вздовж оптичної осі, інша — поперек. Швидкості поширення цих складових різні, тому на виході з середовища одна з цих поляризаційних компонент затримується відносно іншої, що призводить до змін у стані поляризації світла [1; 58].

На рис. 1.36 наведено приклад перетворення поляризації півхвильовою пластиною, яка затримує одну з компонент на половину довжини хвилі.

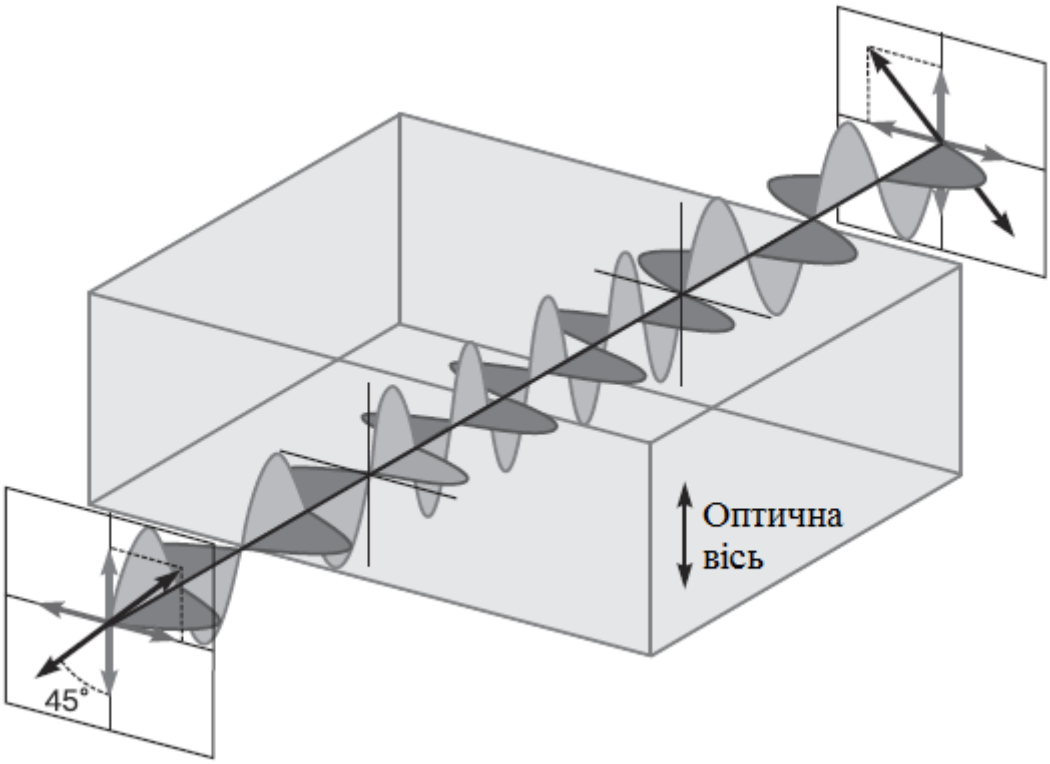


Рис. 1.36. Перетворення поляризації півхвильовою пластиною [1]

Ефект лінійного дихроїзму зумовлений неоднаковим поглинанням складових променів, в результаті якого може спостерігатися різне забарвлення зразка в поперечному і поздовжньому напрямках.

1.4 Обробка структур і виготовлення пристроїв із застосуванням нанотехнологій

1.4.1 Електронний перенос і принцип дії сонячних елементів

Електронний перенос — це основа енергетичних процесів, які супроводжують процеси життєдіяльності на Землі. Він відбувається як у мембранах мітохондрій живих клітин, так і в тілакоїдних мембранах фотосинтетичних клітин зелених рослин і водоростей. Однією з глобальних проблем XXI століття є необхідність пошуку і розробки пристроїв, які можуть бути використані як основне джерело енергії. Альтернативні та відновлювальні джерела енергії, такі як енергія вітру і сонячного світла, гідро- і геотермальна енергія, в усьому світі привертають дедалі більшу увагу. Зростаючий інтерес до них викликаний екологічними міркуваннями

з одного боку і обмеженістю традиційних земних ресурсів — з іншого. Особливе місце серед альтернативних і відновлюваних джерел енергії займають фотоелектричні перетворювачі сонячної енергії, вивчення яких перетворилося в окремий науковий напрям — фотовольтаїку [1].

Існує безліч типів сонячних елементів. Хоча в даний час найпоширенішими є сонячні елементи на основі монокристалічного силіцію, вони досить дорогі, а термін їх служби обмежений, що змушує шукати нові типи перетворювачів сонячної енергії в електричну. Тому увагу розробників привернули такі матеріали, як сплави на основі аморфного силіцію (a-Si:H), галій арсенід і полікристалічні напівпровідники.

Органічні матеріали займають особливе місце серед сонячних елементів. Зокрема, ККД сонячних елементів на основі нанокристалів титану оксиду, вкритих органічним барвником, дуже високий: ~11 %. Важливо, що підкладками в таких елементах можуть виступати полімерні плівки.

Основа сонячних елементів даного типу — широкозонний напівпровідник, зазвичай TiO_2, вкритий моношаром органічного барвника, як правило, цис-$(SCN)_2$біс(4,4'-дикарбокси-2,2'-біпіридил) рутенію (II) (рис. 1.37).

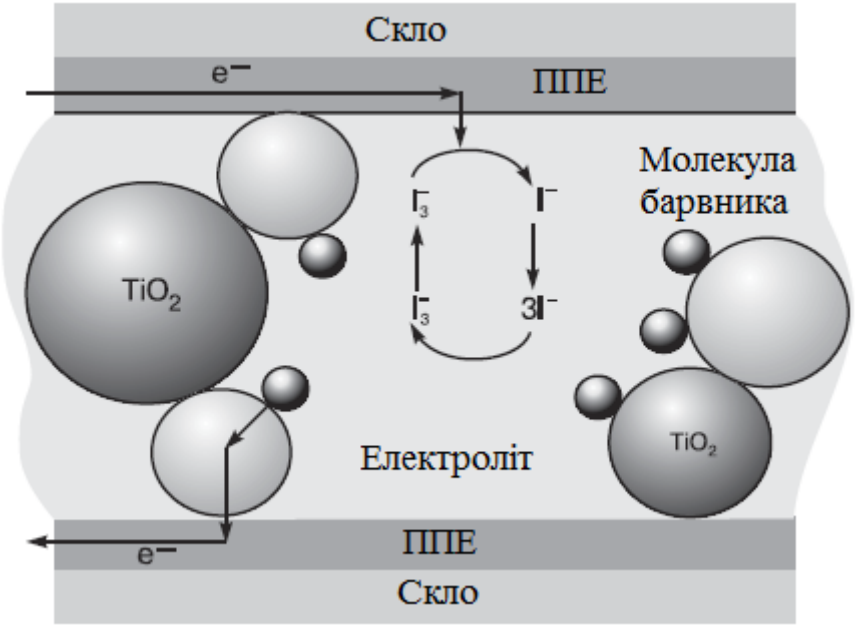


Рис. 1.37. Схема сонячного елементу на основі органічного барвника [1]

Фотоелектродом такого пристрою є нанопориста плівку TiO_2 товщиною 1 мкм, осаджена на шар прозорого провідника (прозорий провідний електрод, ППЕ) на склі. Зазвичай ним служить плівка складного оксиду індію-стануму. Відбиваючим електродом є тонкий шар Pt, осаджений на ППЕ. Простір між двома електродами заповнюють електролітом, який зазвичай містить йодид/трийодид-іони (I^-/I_3^-).

Принцип роботи елемента грунтується на фотозбудженні барвника і швидкій інжекції електрона в зону провідності TiO_2. При цьому молекула барвника окиснюється, через елемент проходить електричний струм, і на платиновому електроді відбувається відновлення трийодида до йодиду. Потім йодид проходить через електроліт до фотоелектроду, де відновлює окиснений барвник.

Схеми хімічних реакцій, які перебігають у даному сонячному елементі, такі:

$$\text{Барвник} + h\nu \rightarrow \text{Барвник}^*;$$

$$\text{Барвник}^* + TiO_2 \rightarrow e^-(TiO_2) + \text{Окиснений барвник};$$

$$\text{Окиснений барвник} + 3I^- \rightarrow \text{Барвник} + I_3^-;$$

$$I_3^- + 2e^- \text{ (протилежний електрод)} \rightarrow 3I^-.$$

В якості барвників в сонячному елементі можна використовувати різні органічні речовини, які добре взаємодіють з поверхнею наночастинок TiO_2 і легко віддають електрони при опроміненні сонячним світлом, поглинають у широкому спектральному діапазоні і мають високу стійкість у окисненому стані. Такі властивості є у цис-X_2біс(4,4'-дикарбокси-2,2'-біпіридил) рутенію (II) (де X = Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-), похідних хлорофілу, порфіринів, антоціанів (на рис. 1.38 показаний комплекс, який утворюється при координації антоціану на поверхні TiO_2) та інших сполук [1].

Фотосенсибілізація абсорбованими барвниками широкозонних напівпровідників, таких як TiO_2, набула практичну значущість після відкриття пористих плівок з дуже високою питомою поверхнею.

Тільки перший моношар абсорбованого барвника призводить до ефективного електронного переносу від барвника в напівпровідник, але светлопоглинаюча ефективність одного моношару барвника дуже мала.

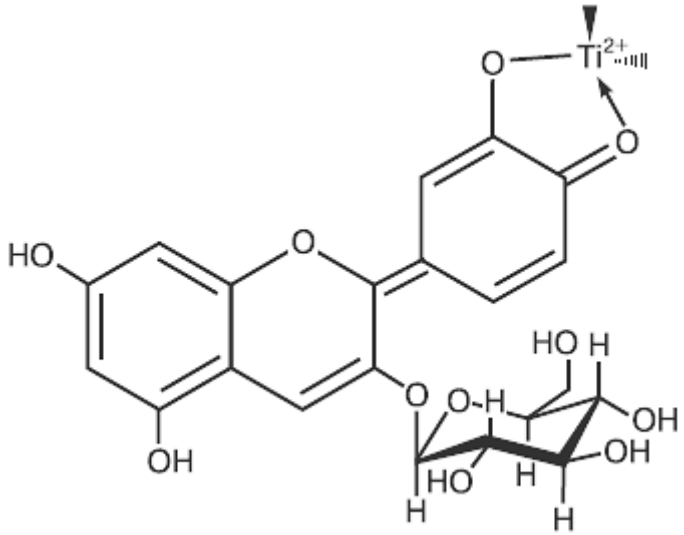


Рис. 1.38. Комплекс, який утворюється при координації антоціану з Ti^{2+} на поверхні TiO_2 [1]

У пористій плівці, яка складається з нанорозмірних частинок TiO_2, ефективна поверхня збільшується в 1000 разів, що робить ефективним поглинання світла навіть одним моношаром барвника. Природа використовує схожий спосіб збільшення здатності хлорофілвмісних тілакоїдних мембран хлоропластів поглинати світло з формуванням гранів.

Доведено, що Ru-біпіридинієві комплекси є найбільш ефективними фотосенсібілізаторами TiO_2 в сонячних елементах завдяки їх здатності поглинати світло в широкому спектральному діапазоні, що поєднується з відповідними фотоелектрохімічними властивостями і високою стійкістю в окисненому стані. Проте, також використовуються й інші барвники, такі як Zn-тетракарбоксифенілпорфірин або кумарин [1].

1.4.2 Механізм процесу плазмохімічного травлення

Плазмохімічне травлення є багатостадійним процесом, який включає утворення активних частинок, їх адсорбцію на поверхні матеріалу, дифузію вглиб матеріалу, хімічні реакції в твердому тілі, десорбції летких і розпорошення нелетких продуктів з поверхні матеріалу.

У деяких випадках (наприклад, при травленні силіцію оксиду киснем) плазмохімічне травлення перебігає як іонне травлення, тобто розпорошення матеріалу під дією бомбардучих іонів. Причиною цього є неможливість перебігу хімічних реакцій в силіцій оксиді. Так як бомбардуючі іони мають малу енергію (1−10 еВ), процес іонного травлення досить повільний. У зв'язку з цим такі зразки піддаються обробці в тому випадку, якщо товщина шару, що видаляється з підкладки, є малою [1].

Якщо електрони, іони або вільні атоми, що бомбардують поверхню, мають енергію, що перевищує енергію хімічних зв'язків атомів зразка, то вони можуть ініціювати хімічні реакції. Найпростіше механізм перебігаючих при цьому процесів ілюструє випадок, коли з підкладки видаляються шари органічних полімерів, а робочим газом слугує кисень. При цьому «відповідальним» за перебіг хімічних реакцій в твердому тілі є атомарний кисень, який, маючи певну енергію, взаємодіє з органічним полімером за вільнорадикальним механізмом. Залежно від структури полімеру можливим є утворення різних летких продуктів; основними з них є стійкі молекули CO і CO_2. Саме ці сполуки відповідають за винесення речовини з поверхні полімеру, тобто за зменшення товщини органічного шару.

Однак цей процес може ускладнюватись утворенням нелетких шарів полімеру (його пасивацією). Ця обставина набагато зменшує швидкість травлення або навіть зупиняє його зовсім.

Вирішальним фактором, який впливає на рівномірність плазмохімічного травлення, є розподіл густини плазми в об’ємі реактора, що визначає рівномірність утворення хімічно-активних частинок. Головною причиною такої нерівномірності є амбіполярна дифузія (одночасне

переміщення в іонізованому середовищі заряджених частинок обох знаків у напрямку зменшення концентрації). Це призводить до того, що найінтенсивніша плазма зосереджується біля стінок реактора, що, в свою чергу, викликає радіальну нерівномірність травлення підкладок. Було встановлено, що для поліпшення рівномірності травлення слід вибирати співвідношення діаметра оброблюваних пластин до діаметру реакційно-розрядної камери, рівним 1/4.

Низькотемпературна плазма широко використовується в нових технологічних процесах, таких як травлення, очищення поверхні, осадження тонких плівок, іонна імплантація, поверхнева модифікація полімерів тощо. Сучасні вимоги, які висуваються до джерел плазми, полягають в наступному:

• великий діаметр області плазмоутворення: ~120 мм;

• висока однорідність плазми: розбіжність параметрів не більше ~1−2 %;

• висока концентрація іонів: ~10^{11}–10^{13} $см^{-3}$.

На сьогоднішній день цим вимогам найповніше відповідають плазмові модулі НВЧ. Їх основною перевагою є той факт, що практично все НВЧ-випромінювання поглинається з утворенням плазми.

Проблема рівномірності травлення в установках типу плазмового модуля НВЧ досі залишається актуальною. Однак в деяких випадках для забезпечення однорідності плазми плазмовий реактор обладнується спеціальними блоками. У цих блоках знаходяться магніти, за допомогою яких досягається рівномірний розподіл густини плазми по всьому об’єму реактора [1].

РОЗДІЛ 2. ПРАКТИЧНІ ЗАВДАННЯ З ВИЗНАЧЕННЯ ПРОСТОРОВОЇ СТРУКТУРИ НАНОЧАСТИНОК

У вирішенні задач на цю тему необхідно використовувати деякі дані про площі і об'єми геометричних фігур. Приведемо найвживаніші формули.

Площі плоских фігур

Правильний трикутник зі стороною *l*:

$$S = l^2 \frac{\sqrt{3}}{4}. \quad (2.1)$$

Квадрат зі стороною *l*:

$$S = l^2. \quad (2.2)$$

Правильний шестикутник зі стороною *l*:

$$S = l^2 \frac{3\sqrt{3}}{2}. \quad (2.3)$$

Круг із радіусом *r*:

$$S = \pi r^2. \quad (2.4)$$

Об'ємні фігури

Куб зі стороною *l*.

Площа поверхні: $S = 6l^2$. (2.5)

Об'єм: $V = l^3$. (2.6)

Куля з радіусом *r*.

Площа поверхні: $S = 4\pi r^2$. (2.7)

Об'єм: $V = \frac{4}{3}\pi r^2$. (2.8)

Циліндр із радіусом *r* і висотою *l*.

Площа поверхні: $S = 2\pi r\, l$. (2.9)

Об'єм: $V = \pi r^2 l$. (2.10)

В багатьох моделях структури речовини атоми вважаються сферичними частинками.

Завдання 1.1

За якого мінімального *n* розмір частинки Fe_n може потрапити до нанодіапазону? Радіус атому феруму – 132 пм (піко = 10^{-12}).

Вирішення

Діаметр атому феруму в 2 рази перевищує його радіус. *d*(Fe) = 264 пм = 0,264 нм.

Співвідношення 1 / 0,264 = 3,7. Тому гіпотетична лінійна структура із 4 зв'язаних атомів будуть мати розмір більше 1 нм.

Відповідь: ***n* = 4**.

Порівнюючи об'єм наночастинки і об'єм атому, можна оцінити число атомів у наночастинці.

Завдання 1.2

1. Оцініть число атомів у наночастинці золота діаметром 3 нм. Радіус атома Au складає 0,144 нм. Оберіть один із варіантів відповіді:

(а) 10^2;

(б) 10^3;

(в) 10^4;

(г) 10^5.

2. Оцініть, яка частка (у %) атомів золота знаходиться на поверхні наночастинки золота. Оберіть один із варіантів відповіді:

(а) 20–30 %;

(б) 40–50 %;

(в) 60–70 %;

(г) 80–90 %.

Вирішення

1. Пропонується дати оцінку числа атомів по порядку величини. В такому грубому наближенні вільним об'ємом між атомами в наночастинці можна знехтувати, тоді число атомів дорівнює відношенню об'єму

наночастинки до об’єму атома. Допускається, що обидві частинки мають форму кулі:

$$N = \frac{V_{\text{нч}}}{V_{\text{ат}}} = \frac{4/3\ \pi r_{\text{нч}}^3}{4/3\ \pi r_{\text{ат}}^3}. \qquad (2.11)$$

Правильна відповідь – **(б)**.

2. Будемо вважати, що поверхня наночастинки походить за зовнішніми точками на атоми-шари.

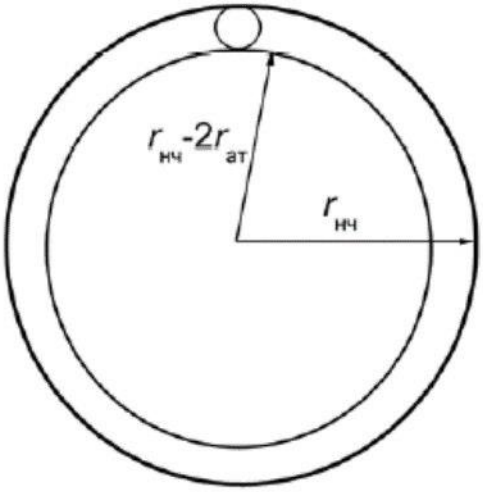


Рис. 2.1. До припущення про структуру поверхні наночастинки

Для оцінки частки атомів у поверхневому шарі знайдемо об’єм поверхневого шару $V_{пов}$ і розділимо його на об’єм наночастинки $V_{нч}$. Об’єм поверхневого шару дорівнює різниці об’єму наночастинки і внутрішнього об’єму − кулі радіусом $r_{нч} - 2r_{ат}$:

$$V_{пов} / V_{нч} = (4/3\pi r_{нч}^3 - 4/3\pi(r_{нч}-2r_{ат})^3) / 4/3\pi r_{нч}^3 =$$

$$= (r_{нч}^3 - (r_{нч} - 2r_{ат})^3) / r_{нч}^3 = (1{,}5^3 - (1{,}5 - 2\cdot 0{,}144)^3) / 1{,}5^3 = 0{,}47 \text{ або } \mathbf{47\ \%}.$$

Відповідь: **47 %.**

Завдання 1.3

Скільки атомів карбону входить до складу наноалмазу діаметром 5,0 нм? Який відсоток від загального об’єму алмазу займають атоми карбону? Необхідна інформація: ковалентний радіус атома карбону

становить 0,077 нм (половина довжини зв'язку С–С). Густина алмазу дорівнює 3,52 г/см^3.

Вирішення

Об'єм одного наноалмаза становить: $V(\text{C}) = \pi d^3 / 6 = \pi \cdot 5{,}0^3 / 6 =$ $= 65$ нм$^3 = 6{,}5 \cdot 10^{-20}$ см^3.

Його маса дорівнює: $m(\text{C}) = \rho V = 3{,}52 \cdot 6{,}54 \cdot 10^{-20} = 2{,}3 \cdot 10^{-19}$ г.

Число атомів знайдемо через кількість речовини карбону: $N(\text{C}) = \nu(\text{C}) \cdot N_A = m / M \cdot N_A = 2.3 \cdot 10^{-19} / 12 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \approx$ **12000**.

Знаючи число атомів, розрахуємо їх об'єм: $V(\text{ат.}) = N \cdot 4/3\ \pi r^3 =$ $= 12000 \cdot 4/3\pi \cdot 0.077^3 = 23$ нм^3. Відсоток від загального обсягу наноалмазу становить: $23/65 \cdot 100 =$ **35 %.**

Відповідь: **12000: 35 %.**

Важливою характеристикою наноматеріалів є питома площа поверхні. Для всіх об'ємних фігур відношення площі поверхні до об'єму обернено пропорційна розміру фігури. З наведених вище формул для поверхні та об'єму тривимірних тіл випливає, що:

$$\frac{S}{V} = \begin{cases} \frac{6}{l} - \text{куб} \\ \frac{3}{r} - \text{куля} \\ \frac{2}{r} - \text{циліндр.} \end{cases} \qquad (2.12)$$

Таким чином, при заданому об'ємі, зі зменшенням розміру збільшується площа поверхні – це одна з причин розмірного ефекту, який буде розглянуто далі.

Завдання 1.4

Є два наноматеріали одного і того ж хімічного складу, що складаються з частинок сферичної форми. Середній радіус частинок першого матеріалу – 200 нм, а другого – 40 нм. Який із двох матеріалів має більшу питому площу поверхні й у скільки разів?

Вирішення

Рівні маси обох матеріалів мають рівні об’єми. Відношення поверхні до об’єму для сферичних частинок обернено пропорційне радіусу:

$$S / V = 4\pi r^2 / 4/3\pi r^3 = 3/r. \quad (2.13)$$

Радіус частинок другого матеріалу в 5 разів менший, тому питома поверхня другого матеріалу в 5 разів більша, ніж першого.

Відповідь: **Другий – у 5 разів.**

Завдання 1.5

Порошок титану оксиду має питому площу поверхні 110 $м^2/г$. Вважаючи, що порошок складається зі сферичних частинок одного і того ж розміру, розрахувати їх радіус. Скільки атомів титану і оксигену входять до складу однієї наночастинки? Густина порошку TiO_2 3,6 $г/см^3$.

Вирішення

Візьмемо 1 г TiO_2 об’ємом 1 / 3,6 = 0,28 $см^3$. Нехай у цьому об’ємі міститься n частинок радіуса r. Загальний об’єм частинок становить 0,28 $см^3$, а загальна площа поверхні – 110 $м^2$ = $1{,}1\cdot10^6$ $см^2$. Вирішивши систему рівнянь:

$$\begin{cases} S = 4\pi r^2 n = 1{,}1 \cdot 10^6 \\ V = \frac{4}{3}\pi r^3 n = 0{,}28, \end{cases} \quad (2.14)$$

знаходимо: r = $7{,}6\cdot10^{-7}$ см = 7,6 нм, n = $1{,}5\cdot10^{17}$. Число формульних одиниць TiO_2 (ця речовина немолекулярної будови) в 1 г становить: $1/80\cdot6\cdot10^{23} = 7{,}5\cdot10^{21}$.

У складі однієї наночастинки міститься $7{,}5\cdot10^{21}$ / $1{,}5\cdot10^{17}$ = 50000 одиниць TiO_2, тобто 50 тисяч атомів Ti і 100 тисяч атомів O.

Відповідь: **7,6 нм; *N*(Ti) = 50 000; *N*(Ti) = 100 000.**

Завдання 1.6

Питома площа поверхні відкритих одностінних вуглецевих нанотрубок дорівнює 1000 м^2/г, а густина становить 1,3 г/см^3. Вважаючи, що у всього матеріалу відношення об'єму до поверхні таке ж, як і в однієї трубки, оцінити діаметр нанотрубки.

Вирішення

Візьмемо 1 г матеріалу. Його об'єм становить 1 / 1,3 = 0,77 см^3 = = 7,7·10^{-7} м^3, а площа поверхні, за умовою, становить 1000 м^2. Відношення об'єму до поверхні:

$$V/S = 7{,}7 \cdot 10^{-7}\text{м}^3/1000\text{м}^2 = 7{,}7 \cdot 10^{-10}\ \text{м}. \qquad (2.15)$$

Відкриті одностінні нанотрубки можна представити у вигляді циліндра діаметром d і довжиною *1*. Для циліндра відношення об'єму до поверхні складає:

$$\frac{V}{S} = \frac{(\pi d^2/4)l}{\pi d l} = \frac{d}{4}. \qquad (2.16)$$

Звідси $d = 4 \cdot 7{,}7 \cdot 10^{-10} = 3{,}1 \cdot 10^{-9}$ нм.

Насправді, у матеріалу відношення *V/S* більше, ніж у однієї трубки, так як трубки не можуть щільно заповнити весь об'єм, і між ними існує вільний простір. Тому реальний діаметр таких нанотрубок є меншим, ніж 3 нм.

Відповідь: **3 нм**.

Завдання 1.7

Знайдіть відстань між центрами сусідніх молекул фулерену в його низькотемпературній модифікації (густина 1,7 г/см^3), що має примітивну кубічну решітку, в якій молекули знаходяться тільки в вершинах кубічної елементарної комірки.

Вирішення

У примітивній кубічній решітці кожна молекула у вершині куба належить 8 сусіднім елементарним осередкам. На одну клітинку припадає $8 \cdot 1/8 = 1$ молекула C_{60}.

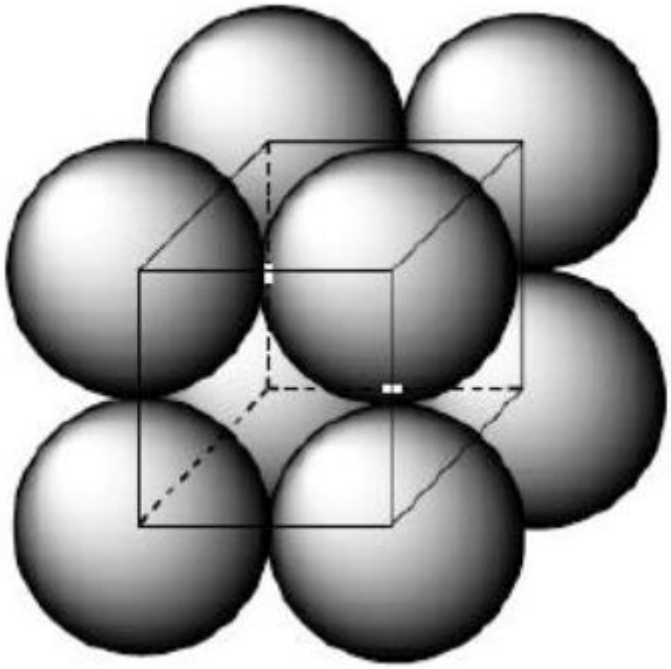


Рис. 2.2. Схема елементарної комірки фулерену

Об'єм одного моля фулерену становить:

$$V_m = M/\rho = 720{,}6/1{,}7 = 424\ \text{см}^3/\text{моль}. \quad (2.17)$$

Об'єм однієї елементарної комірки:

$$V_{\text{ком}} = V_m/N_A = 424/6{,}02 \cdot 10^{23} = 7{,}04 \cdot 10^{-22}\text{см}^3 = 0{,}704\ \text{нм}^3. \quad (2.18)$$

Відстань між центрами сусідніх молекул дорівнює ребру елементарної комірки:

$$a = V_{\text{ком}}^{1/3} = 0{,}89\ \text{нм}. \quad (2.19)$$

Відповідь: **0,89 нм**.

Завдання 1.8

Моношар графіту (двовимірну сітку правильних шестикутників із атомів карбону) називають графеном (рис. 2.3).

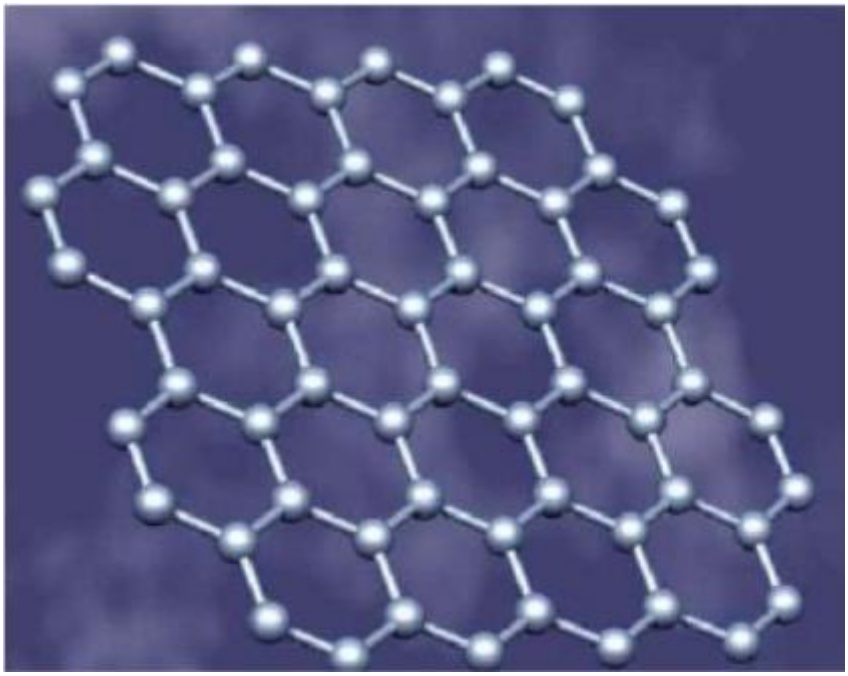


Рис. 2.3. Атомна структура графену

У 2004 р. А. Гейм і К. Новосьолов, які працювали в Англії, змогли виділити такий шар із монокристалу графіту і розмістити його у вигляді плівки на поверхні кремнієвої підкладки. У жовтні 2010 р. це досягнення було відзначено Нобелівською премією з фізики.

Розрахувати масу графенового квадрата розміром 10х10 мм (довжину зв'язку С–С в графіті знайти у довідковій літературі).

Для насичення вільних валентностей карбону графен здатний утворювати зв’язки з газоподібними речовинами. Чому дорівнює максимальне число атомів гідрогену, які може приєднати вказаний вище графеновий квадрат?

Вирішення

Знайдемо число атомів карбону в графеновому квадраті розміром 10х10 мм. Для цього спочатку розрахуємо число шестикутників (крайовими ефектами нехтуємо). Довжина зв’язку С–С в графіті дорівнює 0,142 нм. Площа одного шестикутника:

$$S_{\text{шестикут}} = \frac{3\sqrt{3}}{2} \cdot (0{,}142 \cdot 10^{-9})^2 = 5{,}24 \cdot 10^{-20}\text{м}^2. \qquad (2.20)$$

Число шестикутників дорівнює площі графена, поділеній на площу шестикутника:

$$N_{\text{шестикут}} = \frac{\text{S}_{\text{кв}}}{S_{\text{шестикут}}} = \frac{(10 \cdot 10^{-3}\text{м})^2}{5.24 \cdot 10^{-20}\text{м}^2} = 1{,}91 \cdot 10^{15}. \quad (2.21)$$

Кожен атом карбону належить трьом шестикутникам, отже, на один шестикутник припадає 6/3 = 2 атома карбону, значить загальне число атомів С в графеновому квадраті дорівнює:

$$N_C = 2N_{\text{шестикут}} = 3{,}82 \cdot 10^{15}. \quad (2.22)$$

Маса графену:

$$m_C = \frac{N_C}{N_A} M_C = \frac{3{,}82 \cdot 10^{15}}{6{,}02 \cdot 10^{23}} \cdot 12 = 7{,}61 \cdot 10^{-8}\text{г} = 76{,}1 \text{ нг}. \quad (2.23)$$

Кожен атом карбону в графені з’єднаний із трьома сусідніми атомами карбону і може приєднати ще один атом гідрогену, тому максимальна кількість атомів гідрогену, приєднаних до графену, дорівнює:

$$N_{\text{H}} = N_{\text{C}} = 3{,}82 \cdot 10^{15}. \quad (2.24)$$

Відповідь: **76,1 нг; $\mathbf{3{,}82 \cdot 10^{15}}$**.

РОЗДІЛ 3. МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ДО ВИКОНАННЯ ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

Лабораторна робота № 1. Синтез наночастинок металів (Au, Ag, Cu) та дослідження їх оптичних та антибактеріальних властивостей

Мета роботи: синтезувати наночастинки індивідуальних металів (Au, Ag, Cu) хімічними методами та дослідити їх оптичні та антибактеріальні властивості.

Стислі теоретичні відомості

За своїми властивостями наночастинки (НЧ) металів класифікують на ті, що мають біоцидні, електричні, каталітичні та магнітні властивості. Специфічні властивості наночастинок металів відкривають широкі можливості для їх практичного застосування в багатьох галузях науки та промисловості. Зокрема, при створенні нових ефективних каталізаторів для нафтохімічної промисловості, конструкційної кераміки і сорбентів, різноманітних хімічних нанореакторів, для виробництва транспортних засобів, у електронній промисловості, в тому числі радіоелектроніці, для виготовлення сучасних сенсорних систем, отримання матеріалів із бактерицидними властивостями, для препаратів захисту і стимулювання росту рослин та тварин (срібло, мідь, магній), в охороні довкілля [60; 61].

Додавання НЧ міді забезпечує протигрибкові властивості. Наночастинки срібла надають бактерицидних властивостей. Наночастинки цинку сприяють підвищенню антикорозійної здатності покриттів. Використання срібла також поширене при виготовленні дезінфікуючих, миючих та гігієнічних засобів, кондиціонерів тощо. Срібло також виконує бактерицидну функцію, вбиваючи бактерії та хвороботворні мікроорганізми. Наночастинки металів відіграють також важливу роль у синтезі органічних речовин, зокрема каучуку. В автомобільній промисловості та гальваніці НЧ

цинку, міді, алюмінію, кобальту та нікелю забезпечують високу антикорозійну активність та підвищують експлуатаційні властивості автомобілів [60].

Існує багато різних хімічних методів, які можна використовувати для отримання НЧ металів. Найбільш простими та популярними є методи, що використовують реакції відновлення у розчинах. Для отримання НЧ можуть застосовуватись кілька типів відновників, наприклад $NaBEt_3H$, $LiBEt_3H$, $NaBH_4$, де Et – етиловий радикал ($–C_2H_5$). Для запобігання злипання НЧ у розчинах додатково використовують поверхнево-активні речовини, наприклад, олеїнову кислоту. При отриманні НЧ різних металів завданням є розробка методу, що дозволяє синтезувати НЧ певної морфології і стабілізувати їх (зазвичай частинки розміром 1 нм і менше. Саме такі частки становлять найбільший інтерес у хімії).

Відновлювальні методи синтезу часто є досить вартісними та шкідливими. Тому в останній час розвивають екологічно безпечні, до яких відносять «зелені» технології та застосування біологічних процесів для отримання НЧ. Біологічні («зелені») методи синтезу наночастинок із використанням мікроорганізмів, ферментів, грибів і рослин або рослинних екстрактів запропоновано як екологічну альтернативу хімічним і фізичним методам [62].

«Зелений» синтез НЧ проводять із використанням екологічно прийнятних рослинних екстрактів. Головні переваги біологічних систем на основі рослин для виробництва наночастинок – невисока вартість культивування, незначна тривалість синтезу кінцевого продукту, біологічна безпека процесу, можливість отримання необхідного обсягу продукту без додаткових витрат. Цей підхід у порівнянні з промисловими хімічними технологіями дає змогу розробити відносно дешевий метод отримання НЧ і відкриває нові горизонти в індустрії наноматеріалів [63].

Загалом НЧ, синтезовані з використанням біологічної сировини, мають ряд чітких переваг: контрольований розмір, вищу стабільність,

нетоксичність, безпечність, біологічну сумісність, відповідність методологій одержання та властивостей продукту принципам «зеленої» хімії [64].

Дослідження НЧ металів у розчинах реалізують абсорбційною спектроскопією. Для цього використовують спектрофотометри (оптичні прилади). В основі методу абсорбційної спектроскопії є закон Бугера-Ламберта-Бера – експоненційного зменшення інтенсивності світла в середовищі в залежності від товщини середовища:

$$A = \varepsilon C l, \tag{3.1}$$

де l – товщина оптичного шару (товщина кювети); C – концентрація речовини в розчині; ε (λ) – коефіцієнт поглинання, що залежить від довжини хвилі.

Вид спектру поглинання визначається як природою атомів і молекул, що його утворюють, так і агрегатним станом речовини.

Оптичні властивості НЧ металів, зокрема, коефіцієнти заломлення та поглинання, істотним чином відрізняються від властивостей об’ємних металів. На рис. 3.1 для прикладу представлено спектр поглинання колоїдного розчину золота в спирті відносно спирту. Смугу поглинання у видимій області пов'язують із *плазмонним резонансом*, що відбувається завдяки резонансу частинок – плазмонів [65].

Коли світло взаємодіє з електронами, які можуть вільно переміщатися по металу, положення електронів по відношенню до положення іонів кристалічної гратки починає зміщуватись. При цьому утворюється диполь – частинка, що має різні за знаком заряди на кінцях. Оскільки світло – це хвиля з певною частотою коливань, то плазмон починає також осцилювати. Кванти плазмових осциляцій і називаються плазмонами (рис. 3.2).

Таким чином, плазмонами називають псевдочастинки, утворені квантами коливань електронного газу в металі або діелектрику. Подібно електромагнітній хвилі, поверхневі плазмони задаються хвильовим вектором.

Амплітуда хвильового вектора залежить від відносної провідності (діелектричної постійної) речовини.

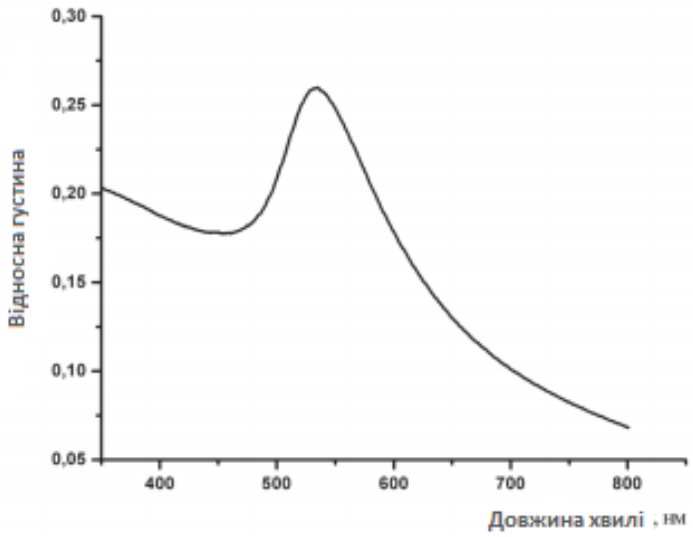


Рис. 3.1. Спектр поглинання колоїдного розчину

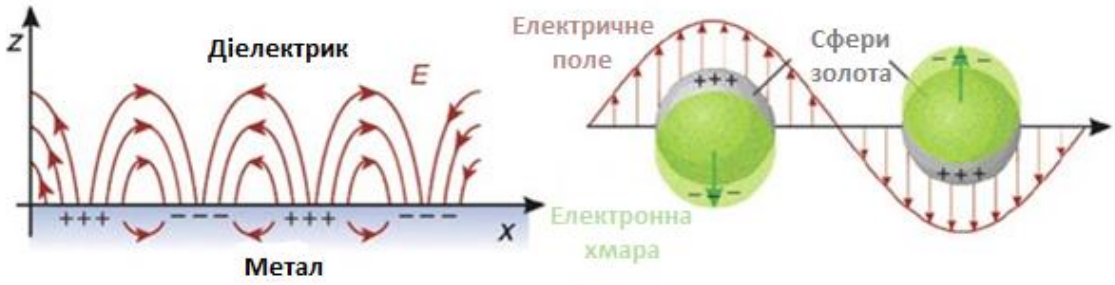


Рис. 3.2. Візуалізація утворення плазмонів

У разі, якщо плазмонні коливання, що збуджуються в різних частинах кристалу, конструктивно інтерферують, виникає явище плазмонного резонансу, і амплітуда таких коливань стрімко зростає. При цьому істотно зростає величина перерізу екстинкції (поглинання + розсіювання). Положення піку в спектрі, а також його величина, істотно залежать від форми частинки та її розміру. Рис. 3.3 ілюструє спектри поглинання НЧ срібла різної форми [66].

Через інтенсивне впровадження наноматеріалів у фармакологію та медицину настає нагальна проблема визначення токсичності НЧ металів. Наявні три шляхи надходження НЧ в організм: інгаляційний

(потрапляння з повітрям), пероральний (з їжею та водою), транскутанний (крізь шкіру).

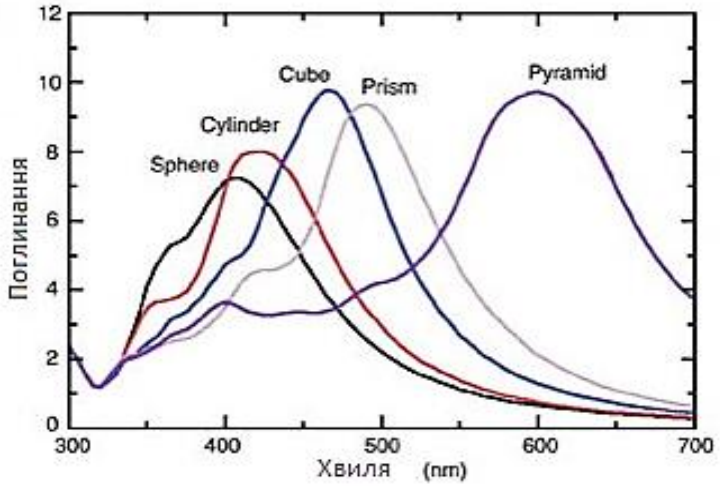


Рис. 3.3 Спектри поглинання НЧ срібла в залежності від форми

Наночастинки срібла володіють високими антимікробними властивостями, вони вбивають більшу частину патогенних грибків та бактерій, а також мають більшу активність, ніж сучасні антибіотики. Для визначення токсичності НЧ металів переважними є досліди *in vitro* на різних культурах клітин.

Експериментальна частина

Прилади, посуд, реактиви

Магнітна мішалка з підігрівом. Термостійкий стакан місткістю 100 см^3. Піпетка місткістю 5 см^3. Магніт у термостійкій оболонці. Дистильована вода. 0,001 М розчин $HAuCl_4$. 1 %-й розчин $Na_3C_6H_5O_7$. Хімічні стакани місткістю 200 см^3, 2 шт. Хімічний стакан об’ємом 100 см^3, 1 шт. Колба мірна об’ємом 50 см^3. Розчини $AgNO_3$ (C = $1\cdot10^{-3}$ моль/дм^3**)** і $NaBH_4$ (C = $2\cdot10^{-3}$ моль/дм^3). Кварцові кювети. Спектрофотометр. Мірні колби об’ємом 500, 1000 см^3. Піпетки 2-го класу точності. Піпетки Мора. Чашка Петрі. Мірні циліндри об’ємом 10, 25, 100 см^3. Дистильована вода. Розчини $AgNO_3$ в діапазоні 0,0001−0,1 моль/дм^3. Розчини $CuSO_4\cdot5H_2O$ в діапазоні 0,0001−0,1 моль/дм^3. 3 М розчин HNO_3. Індикаторний розчин C_2H_2. М’ясо-пептонний агар-агар.

Синтез наночастинок Au

Наливають 20 $см^3$ 0,001 М розчину $HAuCl_4$ у термостійкий стакан ємністю 100 $см^3$. Ставлять його на магнітну мішалку, попередньо нагріту до 100 °С. Вмикають перемішування і нагрівають розчин до кипіння при безперервному інтенсивному перемішуванні. Після того, як розчин почне кипіти, додають 2 $см^3$ 1 %-го (0,039 М) розчину цитрату натрію. Продовжують кип'ятити і безперервно інтенсивно перемішувати розчин до появи рубіново-червоного забарвлення (~ 10 хв). Під час перемішування зберігають об’єм розчину постійним (22 $см^3$), додаючи за потреби невеликі порції води за допомогою піпетки об’ємом 5 $см^3$. Відзначають зміни кольору розчину, що свідчать про протікання хімічних і структурних перетворень у системі. Коли розчин забарвлюється в рубіново-червоний колір, вимикають нагрівання і перемішування. Знімають стакан із мішалки, охолоджують розчин за кімнатної температури і витримують його за цієї температури ще 10-15 хвилин для остаточного дозрівання.

Синтез наночастинок Ag

Відбирають 5 $см^3$ приготованого на дистильованій воді розчину $AgNO_3$ та переносять у колбу ємністю 50 $см^3$. Відміряють у стакан 15 $см^3$ розчину $NaBH_4$ й охолоджують до температури 0 °С, поставивши у кристалізатор із льодом. Переносять охолоджений $NaBH_4$ в колбу з $AgNO_3$ і швидко змішують, енергійно струшуючи, що сприяє утворенню монодисперсних частинок. Утворюється розчин жовтого кольору.

Синтез наночастинок Cu

Розчини готують у дистильованій воді. Протягом синтезу крізь реакційну суміш пропускають аргон. Купрум сульфат відновлюють натрієм борогідридом на першій стадії і гідразин гідратом на другій. Для отримання наночастинок міді 3,75 г пентагідрату купруму сульфату розчиняють в 100 $см^3$ води і нагрівають. Потім до одержаного розчину при інтенсивному перемішуванні на магнітній мішалці доливають 10 $см^3$ поліетиленгліколю із молекулярною масою 4000 (ПЕГ-4000) і продовжують

перемішування протягом 20 хв, після чого додають 10 $см^3$ розчину, який містить 0,378 г натрію борогідриду і 0,1 г натрію гідроксиду. До щойно утвореної суспензії доливають 15 $см^3$ 65 %-го гідразин гідрату і продовжують перемішування при нагріванні протягом години. Утворюється розчин червоного кольору.

Дослідження оптичних властивостей розчинів із НЧ Au, Ag, Cu

У дві чисті кварцові кювети з товщиною оптичного шару 1 см наливають на 75 % їх висоти (або до рівня бічної риски) дистильовану воду, яка відіграватиме роль нульового розчину. У другу кювету вносять отримані розчини НЧ металів. Пересвідчуються, що в обох кюветах відсутні бульбашки повітря. В іншому випадку заповнюють кювети заново. Поміщають кювети в кюветотримач спектрофотометра. Суворо дотримуючись інструкції роботи на спектрофотометрі, знімають спектр досліджуваного розчину. Відзначають положення максимуму на спектрі. Порівнюють одержаний спектр із літературними даними. Відповідно до положення максимуму на спектрі роблять висновок про форму та (якісно) розміри наночастинок золота, присутніх у розчині [60].

Так, золоті НЧ сферичної форми з діаметром 10-25 нм мають пік поглинання поблизу 520 нм [67]. НЧ срібла сферичної форми з діаметром 10-25 мають пік поглинання поблизу 400-420 нм [68]. Наночастинки міді мають пік за 577 нм. Наявність однієї смуги показує, що розчин не містить CuO або будь-яких інших видів міді [69].

Кількісно оцінити розміри НЧ металів можна, використовуючи формулу:

$$C_{ext} = \frac{24\pi R \varepsilon_M^{3/2}}{\lambda \varepsilon}, \quad (3.2)$$

де R – радіус наночастинки; $\varepsilon_м$ – діелектрична проникність середовища; ε – діелектрична проникність частинок; λ – довжина хвилі падаючого світла; C_{ext} – коефіцієнт экстинкції [1].

Дослідження бактерицидних властивостей наночастинок металів

Бактерицидні властивості зразків вивчали наступним чином. У розплавлений та охолоджений до 45 °С м’ясо-пептонний агар поміщають суспензію тестованих організмів, яка містить 108 мікробних клітин/дм^3, і суміш виливають у чашку Петрі. Тестові зразки тканини розміром 2×2 см наносять на поверхню агару. Чисту тканину, в якій відсутні компоненти наночастинок, розглядають як контрольну. Зразки поміщають до термостату за 37 °С. Результати записують через 48 годин для найбільшої площі затримки росту (мм) мікроорганізмів навколо тестового зразка. Експерименти повторюють не менше трьох разів (за умови одержання аналогічних результатів). Антимікробна активність відносно ряду патогенів визначається як зона пригнічення росту в мм.

Техніка безпеки

1. Дотримуватися правил поводження з розчинами кислот, лугів та інших реактивів.
2. Особливу увагу приділяти роботі з посудом та електричними приладами.
3. Не залишати установку у робочому стані без нагляду.
4. Виконувати інструкції при роботі зі спектрофотометром.

Контрольні запитання

Допуск до роботи

1. Опишіть кілька хімічних методів синтезу наночастинок металів.
2. Наведіть методи визначення оптичних властивостей розчинів із наночастинками металів.
3. Опишіть методику визначення бактерицидних властивостей наночастинок металів.

Захист роботи

1. Надайте класифікацію наночастинок за їх властивостями.
2. Опишіть реалізацію методу абсорбційної спектроскопії.

3. Що таке плазмони? Їх властивості.
4. Які властивості наночастинок металів дозволяють встановлювати їх бактерицидні властивості?

Лабораторна робота № 2. Синтез гідроксилапатиту і дослідження його фізико-хімічних властивостей

Мета роботи: синтезувати гідроксилапатит різними методами і дослідити його структуру дифрактометричним і спектроскопічними методами аналізу.

Стислі теоретичні відомості

Наноматеріали – це практично будь-які об’єкти, речовини, композити, розміри структурних елементів яких знаходяться в «нанодіапазоні» (від 1 до 100 нм). Часто звичні нам матеріали при зменшенні їх до нанорозмірів набувають нових фізичних і хімічних властивостей. Людство знайшло використання цьому явищу в багатьох галузях. Зокрема у медицині, де наноматеріали на основі кераміки та оксидів деяких металів застосовуються як покриття для імплантів.

Біонаноматеріали мають весь час контактувати із живими тканинами і не повинні наносити шкоди організму. Кераміка на основі фосфатів кальцію не тільки відповідає цим вимогам, але й має структуру, подібну до кісткової тканини. Прикладом такої сполуки є гідроксилапатит (ГАП) $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$.

Біоінертний матеріал оксид цирконію ZrO_2 має низьку здатність до бактеріальної адгезії та запальної інфільтрації. Є досить гнучким і має високу стійкість до тріщин. Він часто використовується в стоматології у якості зубних імплантів.

Наночастинки біоінертного оксиду алюмінію Al_2O_3 використовують у травматології. Нанодротинки Al_2O_3, нанесені на поверхню медичних імплантатів, сприяють адгезії остеобластів (кісткових клітин) та підвищують їх біосумісність із тканинами людини. Нанорозмірні мембрани з анодованого

оксиду алюмінію можуть бути заселені живими клітинами з обох боків. Наразі ці нанорозмірні мембрани успішно застосовують для вирощування клітин шкіри. Імпланти з оксиду алюмінію використовуються в якості замінників суглобів.

Біоактивна кераміка — це синтетичні матеріали, які відтворюють склад неорганічної речовини (біомінералу) кістки або служать прекурсором (попередником) біомінерала кістки. Організм не сприймає ці матеріали як чужорідні, і негативні реакції на їх імплантацію відсутні [70].

До біоактивної кераміки висувається багато вимог: біосумісність, міцність, відносна дешевизна, висока відкрита пористість. Усім цим вимогам відповідає біокераміка на основі фосфатів кальцію (ФК). Суттєвою перевагою ФК-матеріалів є їх висока спорідненість до кісткових тканин. Зокрема, це стосується гідроксилапатиту кальцію (ГАП), який можна отримати в лабораторних і промислових умовах. Завдяки полярній поверхні, частинки ФК активно реагують із біомолекулами практично будь-якого типу [70]. Ця властивість, разом з нетоксичністю та біодеградацією всередині клітини та тканини, розширює спектр їх застосування для боротьби з хворобами та інфекціями [71].

ФК широко використовується при регенерації кісток в ортопедії і в стоматології. Близький до кістки елементний склад дозволяє використовувати кальцій-фосфатну біокераміку як кісткову субстанцію. При хірургічному лікуванні кістково-деструктивних захворювань, як стимулятори процесів остеогенезу (кісткоутворення), джерела кальцію і фосфору при регенерації кісток і суглобів. Для відновлення кісткової тканини в різних клінічних випадках [71;72].

Кісткові цементи та хімізм їх дії. Кістковий цемент – синтетичний, самотвердний матеріал, що використовується для заповнення порожнини або для створення механічної фіксації.

Фосфатні цементи кальцію (ЦФК) є перспективними для клінічного застосування завдяки своїм властивостям: біоактивності, остеопровідності,

ін'єкційності та пластичності. Відкриття першого ЦФК відбулося не навмисно, а завдяки спостереженню поведінки розчинності фосфату кальцію за різних pH. Виявилось, що розчинність тетракальційфосфату $Ca_4(PO_4)_2O$, кальцію гідрофосфату $CaHPO_4$ і кальцію фосфату дигідрату $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ є набагато більшою, ніж у гідроксиапатиту за pH > 4. А суспензія, що містить певне співвідношення тетракальцій фосфату і дикальцій фосфату, може осаджуватись із утворенням твердої маси ГАП як кінцевого продукту [73;74].

Механізм утворення ЦФК відповідає наступному. Реакція затвердіння перебігає за кислотно-основним механізмом: «кисла» фаза фосфату кальцію реагує з «основною», утворюючи нейтральну кальційфосфатну сіль. Типовим прикладом є цемент учених Брауна та Чоу, де $Ca_4(PO_4)_2O$ (основний) реагує з $CaHPO_4$ (слабкокислим), утворюючи $Ca_5(PO_4)_3OH$ (слабкоосновний). Або цемент, винайдений Леметром, що утворюється при взаємодії $\beta{-}Ca_3(PO_4)_2$, (слабкоосновного) з $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ (кислим) з утворенням $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (нейтрального) [74].

Відповідні реакції:

$$Ca_4(PO_4)_2O + CaHPO_4 \rightarrow Ca_5(PO_4)_3OH, \quad (3.3)$$

$$\beta - Ca_3(PO_4)_2 + Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 7H_2O \rightarrow 4CaHPO_4 \cdot 2H_2O, \quad (3.4)$$

$$Ca_9(HPO_4)(PO_4)_5OH + 3H_3PO_4 + 17H_2O \rightarrow 9CaHPO_4 \cdot 2H_2O. \quad (3.5)$$

Всі методики синтезу фосфатів кальцію із розчинів можна розділити на дві великі групи: осадження і гідроліз (в тому числі гідротермальні методи).

Використання методів отримання порошкових біоматеріалів з водних розчинів засновано на різниці розчинності фосфатів кальцію (ФК). З числа біосумісних низькотемпературних ФК найбільш цікавими є гидроксилапатит (ГАП) $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ та дикальційфосфат дигідрат (ДКФД) $CaHPO_4 \cdot H_2O$. Останній є найбільш розчинним із біосумісних ФК [75].

До ряду біосумісних ФК, окрім ДКФД та ГАП, також належить метастабільний октакальцієвий фосфат $Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$ (ОКФ), який часто утворюється як проміжний продукт при отриманні термодинамічно

більш стабільних фаз ГАП, і аморфний фосфат кальцію $Ca_x(PO_4)_y \cdot nH_2O$ (АФК). АФК входить до складу твердої тканини хребетних [76].

У лабораторії ДКФД може бути легко отриманий при змішуванні розчинів, що містять іони Ca^{2+} та HPO_4^{2-} при pH 3–3,4, наприклад, за реакцією:

$$CaCl_2 + Na_2HPO_4 + 2H_2O \rightarrow CaHPO_4 \cdot 2H_2O \downarrow + 2NaCl. \quad (3.6)$$

При порушенні співвідношення Ca/P в ГАП може утворюватись нестехіометрична сполука складу $Ca_{10-x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x}$ $(0 \leq x \leq 1)$ — нестехіометрчний ГАП (нГАП). З ряду ортофосфатів кальцію нестехіометричний гідроксилапатит вважається найбільш близьким хімічним аналогом кісткового мінералу [16].

При осадженні ГАП із лужних розчинів отримують дрібнокристалічні осади з розміром частинок менше 100 нм. Ступінь кристалічності гідроксилапатиту та його стехіометрія n(Ca)/n(P) збільшується з підвищенням температури синтезу та терміну старіння осаду.

$$10\ CaX_2 + 6M_2HPO_4 + 8NaOH \rightarrow Ca_{10}(HPO_4)_6(OH)_2 \downarrow + 20MX + 6H_2O, \quad (3.7)$$

де $M = Na^+, K^+, NH^+, H^+$; $X = Cl^-, NO_3^-, CH_3COO^-, OH^-$.

Гідротермальні методи дозволяють отримати досить досконалий кристалічний матеріал зі співвідношенням n(Ca)/n(P), близьким до стехіометричного 1,67 [77].

Вчені припускають, що при утворенні ГАП проміжними фазами можуть бути аморфний фосфат кальцію (АФК) $Ca_x(PO_4)_y \cdot zH_2O$ і метастабільний октакальцієвий фосфат $Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$ (ОКФ).

Загальну схему процесів, що проходять у водних розчинах за вмісту іонів кальцію та фосфату при pH > 5, можна представити так:

$$xCa^{2+} + yHPO_4^{2-} \rightarrow Ca_x(PO_4)_y \downarrow (АКФ) \rightarrow$$
$$\rightarrow Ca_{10-x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x} (нГАП) \rightarrow$$
$$\rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 (ГАП). \quad (3.8)$$

Основними факторами, що визначають розмір та габарити кристалів ГАП, отриманих із водних розчинів, є температура та наявність домішок. За високих температур зазвичай отримують голчасті кристали розміром від кількох нанометрів до міліметрів [76].

Домішки у розчині можуть змінювати швидкість росту та морфологію кристалів. Також значний вплив має ізоморфне заміщення іонів Ca^{2+}, PO_4^{3-}, OH^- у структурі гідроксилапатиту на інші іони, що наявні в розчині: CO_3^{2-}, F^-, Mg^{2+}, Zn^{2+}. Тому найбільш «чистим» методом синтезу ГАП вважається реакція нейтралізації.

$$10Ca(OH)_2 + 6H_3PO_4 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \downarrow + 18H_2O. \qquad (3.9)$$

Кристалохімія ГАП. Причина високої біосумісності матеріалу гідроксилапатиту (ГАП) $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ пояснюється її кристалохімічною будовою. Синтетичний ГАП має загальну формулу $A_{10}X_6Y_2$ і є подібним до «кісткового мінералу».

Кристалічна структура ГАП (рис. 3.4) має гексагональну сингонію і належить до просторової групи $P6_3/m$. Має низьку твердість (5 за Моосом). Параметри решітки $a = b = 9{,}418$ Å, $c = 6{,}884$ Å [78].

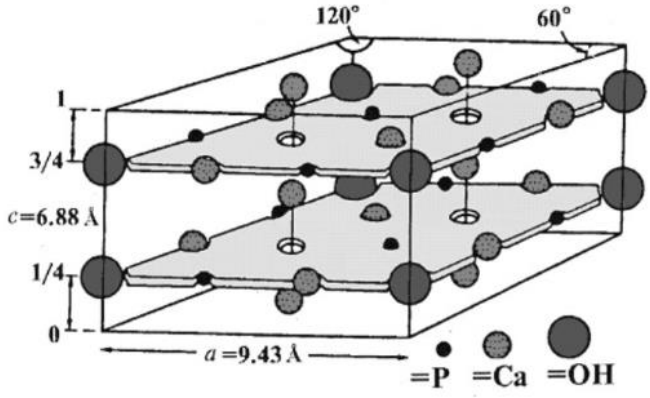


Рис. 3.4. Структура елементарної комірки ГАП

Важливою характеристикою ГАП є стехіометрія складу, яку виражають співвідношенням Ca/P. Для пояснення відхилень від ідеальної стехіометрії Ca/P = 1,67 склад ГАП записують формулою: $Ca_{10-x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x}$ ($1{,}5 < Ca/P < 1{,}67$, тобто $0 < x < 1$).

Змінний склад сполуки може бути викликаний, наприклад, тим, що при синтезі ГАП в розчині присутні іони H_2O, H_3O^+ і HPO_4^{2-}, які можуть заміщувати, відповідно, іони Ca^{2+} і PO_4^{3-} у кристалічній структурі ГАП.

Карбонат-іони можуть заміщати в структурі ГАП – гідроксил- і/або фосфат-іони з утворенням карбонат-гідроксилапатиту (КГАП). Заміщення фосфат-іонів призводить до зменшення розмірів кристалів і ступеня кристалічності ГАП [78].

Існує три основні методи синтезу гідроксилапатиту (ГАП): осадження з розчинів (мокрий метод), твердофазний синтез (сухий метод), гідротермальний синтез.

У лабораторній практиці переважає «мокрий» метод – синтез ГАП з водних розчинів. До промислового способу отримання ГАП відносять алкоксидний золь-гель метод та твердофазний синтез [79].

При осадженні ГАП із розчинів осад отримують при змішуванні водних розчинів сполук, що містять іони Ca^{2+} і PO_4^{3-} при pH $\geq$ 7 із подальшою витримкою осаду в відповідних умовах.

На перших стадіях «мокрих» методів характерне утворення осаду, що не відповідає складу ГАП. При старінні осаду, в останньому збільшується співвідношення Ca/P і відбувається кристалізація ГАП. На швидкість перекристалізації первинного осаду в ГАП впливає концентрація вихідних солей, порядок додавання реагентів, швидкість перемішування, pH, температура реакції, тривалість витримування, тощо. Тому для отримання відтворюваних результатів необхідно суворо дотримуватися всіх умов синтезу.

Переваги методу: зручно використовувати в лабораторних умовах; не потребує дорогого обладнання. *Недоліки методу*: даний метод вимагає суворого дотримання методики, тому що багато факторів впливає на процес утворення ГАП.

«Сухі» способи передбачають отримання ГАП із застосуванням твердофазних реакцій: дифузійних процесів у результаті прожарювання сумішей сполук, що містять певне співвідношення іонів Ca^{2+} і PO_4^{3-} за температури 1000–1300 °С. Джерелом груп OH^- виступає атмосфера пари води. Твердофазний синтез дозволяє отримувати крупнокристалічний (агломерати до 30 мкм) матеріал заданої стехіометрії, але вимагає тривалого прожарювання за високих температур. Інший приклад сухих способів – отримання ГАП прожарюванням сумішей $Ca_3(PO_4)_2$ і $CaCO_3$, $Ca_2P_2O_7$ і $CaCO_3$, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ і CaO за температури 900–1300 °С в присутності пари води.

Переваги методу: доступність реактивів і відносна простота методу. *Недоліки методу*: при проведенні синтезу в лабораторії, потрібно підтримувати дуже високу температуру впродовж досить тривалого часу.

Гідротермальний метод синтезу ГАП заснований на реакціях, що проходять за підвищених температур (200–300 °С) і тисках та вимагають дорогої апаратури. Методики отримання апатитів можна поділити на дві групи: метод гомогенного осадження з використанням сечовини і розкладання хелатних комплексів.

У методах першої групи використовується прийом поступового збільшення pH розчину, що містить іони кальцію і фосфат-іони. У основі методів другої групи використовується розкладання хелатних комплексів кальцію в ході термічного впливу в гідротермальних умовах.

Переваги методу: можливість отримувати наночастинки з високим ступенем монодисперсності. *Недоліки методу*: висока вартість реактивів і необхідність у складному обладнанні.

Методи дослідження фазового складу та структури ГАП (дифракційний метод, ІЧ-спектроскопія). Дифракційний метод використовується при аналізі кристалічних речовин. Найпоширенішим є рентгенівський аналіз, в основі якого лежить явище дифракції

рентгенівських променів структурою кристалу. Методами рентгенівського структурного аналізу визначається тип симетрії кристала, виявляються дефекти структури, встановлюються параметри (a, b, c) елементарної комірки кристала. При проходженні променів через структуру досліджуваної речовини певна кількість поглинається атомами решітки, а інші — відхиляються на певний кут. У випадку ГАП, за допомогою дифракційного методу аналізу можна отримати структуру сполуки і подивитись як саме іони розташовуються в кристалі. Проте метод не дає інформації про якісний склад сполуки.

Для того, щоб дізнатися, з яких атомів і функціональних груп складається ГАП, використовують спектральний метод аналізу – ІЧ-спектроскопію, що полягає в пропусканні крізь досліджувану сполуку пучка інфрачервоних променів і фіксуванні зміни інтенсивності випромінювання після проходження крізь речовину. Атоми в молекулі будуть поглинати ті фотони, які матимуть однакову частоту з їх власною частотою коливання. Далі будують залежність отриманої зміни інтенсивності від довжини хвилі. Ця залежність подається у вигляді спектру — ламаної лінії із великою кількістю піків (максимумів), кожен з яких відповідає смузі поглинання певної групи атомів. Цей метод працює із молекулами та функціональними групами, де наявні ковалентні зв’язки. Так, на спектрі ГАП можна чітко побачити гідроксильну, карбонільну, ортофосфатну групу, молекули кристалічної води, тощо.

Експериментальна частина

Прилади, посуд, реактиви

Кальцію нітрат 4-водний ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$). Амонію гідрофосфат ($(NH_4)_2HPO_4$). Кальцію нітрат ($Ca(NO_3)_2$). Амонію гідроортофосфат ($(NH_4)_2HPO_4$). Розчин HNO_3 (C = 0,5 М). Розчин $CO(NH_2)_2$ (C = 0,5 М). Альгінат натрію порошкоподібний. Дистильована вода. Ультразвукова ванна. pH-метр зі скляним електродом. Гідротермальний реактор із тефлоновим

покриттям. Муфельна піч. Центрифуга. Скляна колба. Термометр. Термостат. Пальчиковий холодильник. Вакуумний або водоструминний насос. Паперові фільтри. Колба Бунзена. Воронка Шотта. Порцелянові човники.

Синтез ГАП гідротермальним методом

Вихідні розчини для синтезу готують розчиненням наважок солей ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) та $(NH_4)_2HPO_4$ у 50 см^3 дистильованої води. Розчини солей додатково розбавляють дистильованою водою, доводячи до концентрації 0,1 М. Потім змішують, отримуючи суспензію з молярними співвідношеннями Ca/P = 1,67 шляхом додавання краплинами 10,0 см^3 0,1 М гідрофосфату диамонію до 16,7 см^3 0,1 М тетрагідрату нітрату кальцію. pH реакційної суспензіїсуміші доводять до 5,1 (вимірюють за допомогою скляного електрода). Розчини переносять до гідротермального реактора з тефлоновим покриттям об'ємом 125 см^3. Реакцію проводять шляхом поміщення зразку в лабораторну піч на 24–72 години за температури 200 °C, а потім охолодження до кімнатної температури.

Після синтезу отримані порошки промивають дистильованою водою із використанням ультразвукової ванни протягом 5 хвилин. Далі осаджують частинки за допомогою центрифугування. Наприкінці центрифугування рідину декантують і замінюють рівним об‘ємом свіжої дистильованої води. Цей процес повторюють, поки pH не стане рівним 7 (не менше 6-ти разів). Зразки для фазового аналізу просушують у лабораторній печі за *t*~50 °C протягом 4 годин. Після цього приготовані порошки аналізують дифракційним методом аналізу [80].

Синтез ГАП гомогенним осадженням

Вихідні реагенти $Ca(NO_3)_2$ та $(NH_4)_2HPO_4$ розчиняють у розчині нітратної кислоти. Масу реактивів розраховують із молярного співвідношення Ca/P = 1,67. Значення pH розчину регулюють приблизно до 2,5, додаючи краплинами аміачну воду ($NH_3 \cdot H_2O$, 25 %). В якості реагенту

для осадження використовують сечовину. Отриманий розчин переносять до скляної колби, обладнаної пальчиковим холодильником і термометром. Колбу поміщають у термостат із виставленою температурою t = 85–90 °С. Розчин активно перемішують, доки весь залишок не осяде і рідина над розчином не стане прозорою. Значення pH системи заміряють впродовж усього процесу. Після закінчення реакції продукт швидко фільтрують під вакуумом, промивають дистильованою водою та безводним етанолом і сушать під вакуумом за t = 40 °С. Після сушіння отримані зразки ГАП досліджують дифракційним методом та ІЧ-спектроскопією [81]. Таким чином отримують розчин 1.

Синтез композиту «ГАП – альгінат»

Для приготування розчину альгінату натрію, останній розчиняють у $(NH_4)_2HPO_4$ в сушильній шафі за температури 37 °С протягом 1 доби. Для утворення ГАП-альгінат композиту розчин 1 додають по краплях до розчину альгінату.

Реакцію синтезу проводять за температури 80 °С, при pH 12 реакційної суміші. Такий pH досягається додаванням 25 % водного розчину NH_4OH. Суміш зберігають при температурі навколишнього середовища (27 °С) протягом 24 годин, після чого утворений осад багаторазово промивають дистильованою водою до pH~7,4 та відділяють за допомогою центрифуги. Отримують гелеподібну субстанцію вологістю 90 %. Для подальших досліджень продукт висушують при 37 °С та прожарюють при t = 900 °С протягом 1 години з подальшим подрібненням [82-85].

Стандартна дифрактограма ГАП та її опис

Хімічно чистий ГАП кристалізується в моноклінну просторову групу P21/b з параметрами решітки a = 9,42 Å, b = 18,84 Å, c = 6,88 Å. Але за температури близько 250 °С спостерігається фазовий перехід до гексагональної групи $P6_3/m$ з параметрами решітки $a = b$ = 9,418 Å, c = 6,884 Å.

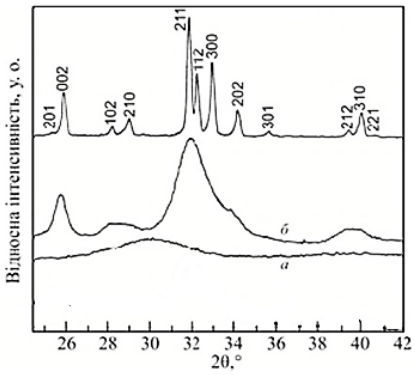


Рис. 3.5. Дифракційні картини: *а* – аморфного та *б* – нанокристалічних фосфатів кальцію, *в* – гідроксилапатиту

Зазвичай процес утворення ГАП поділяється на три стадії. Перша починається одразу після змішування реагентів. Осад на цьому етапі характеризується дифракційно-аморфними картинами, які практично не змінюються. При аналізі спектру цієї стадії слід виокремити «гало» (рис. 3.6).

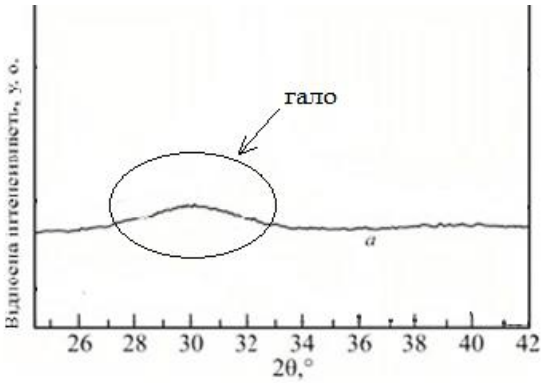


Рис. 3.6. «Гало» на спектрі аморфної речовини

Цей «пагорб» характерний для спектрів будь-якої аморфної речовини і розташований в при значеннях 2θ близьких до 30°. Друга стадія відзначається появою ледь помітних максимумів, що свідчить про початок кристалізації. Третя стадія охоплює період повної кристалізації ГАП [86].

ІЧ-спектр ГАП та основні смуги коливання

Можливі два типи заміщення карбонатів: пряме заміщення групи OH^- на групу CO_3^{2-} (Заміна типу А: $CO_3^{2-} \leftrightarrow 2OH^-$) та необхідність, після

компенсації заряду PO_4^{3-}, заміщення на тетраедричну групу CO_3^{2-} (заміна типу В).

Найбільш типовими хімічними групами в ІЧ-спектрі синтезованого ГАП є PO_4^{3-}, OH^-, CO_3^{2-}, а також HPO_4^{2-}, що характеризують нестехіометричність ГАП.

Група фосфат-аніонів утворює інтенсивні смуги ІЧ-поглинання за 560 та 600 см$^{-1}$ та за 1000−1100 см$^{-1}$ (рис. 3.7). Адсорбована смуга води порівняно широка, від 3600 до 2600 см$^{-1}$, з явним піком в 3570 см$^{-1}$, слабший пік утворюється при 630 см$^{-1}$. Група CO_3^{2-} утворює слабкі піки між 870 і 880 см$^{-1}$ та більш інтенсивні піки між 1460 і 1530 см$^{-1}$ [87−91].

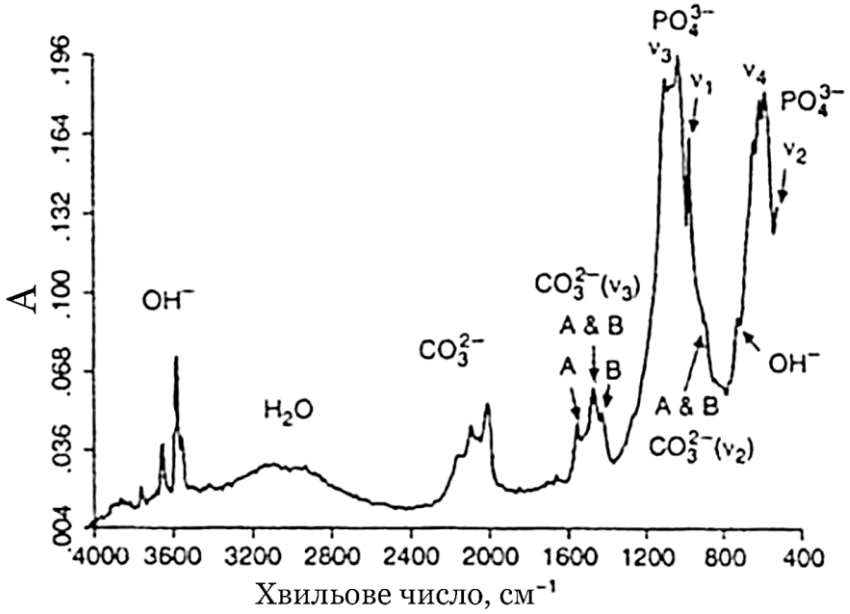


Рис. 3.7. Типовий ІЧ-спектр ГАП

Техніка безпеки

1. Дотримуватися правил поводження з розчинами концентрованих кислот.
2. Особливу увагу приділяти роботі з електричними та нагрівальними приладами.
3. Не залишати установки у робочому стані без нагляду.
4. Виконувати інструкції при роботі з ІЧ-спектрометром та дифрактометром.

Контрольні запитання

Допуск до роботи

1. Опишіть особливості отримання фосфатів кальцію у водних розчинах.
2. Що таке «біоактивна кераміка»? ЇЇ властивості.
3. Опишіть кристалічну структуру ГАП.

Захист роботи

1. Які переваги та недоліки отримання ГАП розчинними методами, твердофазним способом, гідротермальним синтезом?
2. Опишіть принципи ІЧ-спектроскопії та дифракційного методу.
3. Яких вимог слід дотримуватися при синтезі композиту «ГАП-альгінат»?
4. Опишіть рентгенівську дифрактограму нанокристалічного фосфату кальцію.

Лабораторна робота № 3. Синтез наномагнетиту та магнітних рідин на його основі

Мета роботи: синтезувати наномагнетит методом Елмора та гомогенним хімічним осадженням і магнітні рідини на його основі. Дослідити будову та властивості магнетиту та магнітних рідин.

Стислі теоретичні відомості

Магнітні наночастинки, що складаються з феромагнітних, феримагнітних або суперпарамагнітних матеріалів, знайшли своє застосування у медицині. Перевагою таких наночастинок є можливість безконтактного управління їх переміщенням в організмі із застосуванням зовнішнього магнітного поля.

У терапевтичних цілях магнітні наночастинки рідко застосовують у чистому вигляді. Зазвичай їх інкапсулюють або поміщають у біоінертні

матриці (різні органічні сполуки або полімери) для зниження можливого токсичного впливу магнітної фази, для підвищення її фізико-хімічної стійкості та для створення можливості іммобілізації на поверхні таких капсул або матриць лікарських препаратів. Капсулювання проводять у суспензіях ультрадисперсних феро-, феррі- та суперпарамагнітних частинок, що містять стабілізуючі реагенти. Такі суспензії мають назву «магнітні рідини».

Однією з галузей застосування магнітних наночастинок у медицині є адресна доставка ліків. Її перевагами є зменшення токсичної дії ліків на органи й системи організму, можливість спрямовувати й утримувати у певному місці наночастинки з ліками за допомогою магнітного поля, а також можливість візуалізації магнітно-резонансною томографією. Для адресної доставки ліків у якості магнітного носія використовують суперпарамагнітні частинки. Також магнітні наночастинки використовуються у технології магнітного сепарування клітин. Ці наночастинки мають бути вкритими біосумісними молекулами (декстран, фосфоліпіди), до яких «пришиті» антитіла до специфічних антигенів.

У фармації використовують магнітні матеріали з метою створення фармацевтичних препаратів із магнітокерованими властивостями. У складі таких препаратів можуть бути ферити різного складу, а також їх суміші. Найбільш вивченим із феритів є магнетит, який використовують як магнітний наповнювач у лікарських засобах. Властивості магнітокерованих препаратів пов’язані з магнітними параметрами, розміром та структурою наночастинок феритів. При створенні таких препаратів для внутрішнього застосування важливо прогнозувати поведінку магнітних наночастинок в умовах агресивного кислотного середовища шлунково-кишкового тракту [92].

Як і будь-які інші види наночастинок, магнітні наночастинки у нанорозмірному стані виявляють ряд незвичайних властивостей, пов’язаних із проявом квантово-розмірних ефектів, наприклад: суперпарамагнетизм, великий магнітокалоричний ефект, підвищена

намагніченість і магнітна анізотропія, якими можна керувати за допомогою зовнішнього магніту.

Прикладами магнітних наночастинок є магнетит (Fe_3O_4), маггеміт (γ-Fe_2O_3), гематит (α-Fe_2O_3), інші оксиди Co_3O_4, Mn_3O_4, а також ферити $MgFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ та інші.

Магнетит. За температури 293 К наночастинки Fe_3O_4, розміром 11 нм, мали наступні показники: коерцитивна сила (H_c) – 54 Е, питома намагніченість насичення (σ_s) – 54,2 $Гс \cdot см^3/г$, залишкова намагніченість (M_r) – 0,19 [93]. Мале значення M_r частинок магнетиту важливе для медико-біологічних застосувань, наприклад при транспортуванні лікарських препаратів по кровоносних судинах малого діаметра, у яких вкрай небажана агрегація частинок [94]. Для ефективного утримання частинки магнітним полем, її розміри і значення σ_s не повинні бути малими, оскільки сила, обумовлена прикладеним зовнішнім насичуючим магнітним полем, що утримує носій у кровотоці, пропорційна його об'єму, градієнту поля і значенню σ_s.

Значення H_c залежить від розмірів і форми частинок магнетиту, а також від сили магнітної взаємодії між ними. Частинки, що знаходяться у суперпарамагнітному стані, мають безгістерезісний вигляд кривої перемагнічування, отже, нульові H_c і M_r. Такими властивостями володіють монодисперсні частинки магнетиту розміром ~ 16 нм [95].

Збільшення H_c частинок магнетиту з подвоєною кількістю іонів гадолінію можна пояснити тим, що відстань між феримагнітними ядрами частинок зростає в порівнянні з відстанню між ядрами магнетиту, модифікованих одинарною кількістю іонів гадолінію [96].

Будова та кристалохімія магнетиту. Магнетит ($FeO \cdot Fe_2O_3$) – розповсюджений мінерал чорного кольору, належить до сімейства шпінелем та групи феришпінелей. Утворює кристали кубічної сингонії, просторова

група $Fd\bar{3}m$, параметри комірки a = 0,8397 нм, число формульних одиниць (Z) становить 8 (рис. 3.8).

Кристалохімічна структура являє собою каркас, що складається з тетраедричних та октаедричних груп іонів кисню, в яких розташовані, відповідно іони тривалентного та двовалентного заліза. Кристали зазвичай октаедричні, рідше додекаедричні і дуже рідко кубічні. У процесі зародження і росту можуть утворюватися двійники [97].

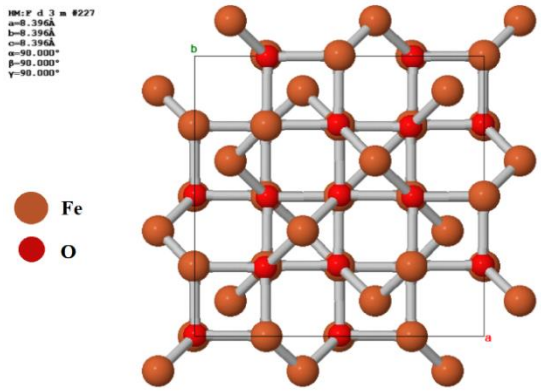


Рис. 3.8. Елементарна комірка магнетиту [38]

Методи одержання магнетиту

Метод хімічного співосадження. Як правило, цей метод включає осадження солей Fe^{3+}, Fe^{2+} у співвідношенні 2:1 у водному середовищі, використовуючи сильний луг NaOH, KOH в інертній сфері і за низьких температур:

$$M^{2+} + 2Fe^{3+} + 8\,OH^{-} \rightarrow MFe_2O_4 + 4H_2O, \qquad (3.10)$$

де M може бути Fe^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}.

Магнетит, зазвичай, отримують за реакцією:

$$FeCl_2 + 2FeCl_3 + 8NaOH \rightarrow Fe_3O_4 + 8NaCl + 4H_2O. \qquad (3.11)$$

Для отримання високодисперсного осаду необхідно обмежити ріст частинок, що досягається перемішуванням розчинів. Гідроксид натрію може бути замінений на 25 %-й гідроксид амонію, що дозволяє досягати більш

м’яких умов співосадження солей, що призводить до утворення осаду в ході реакції $FeO \cdot Fe_2O_3$ з деяким співвідношенням оксидів.

Перевагами є простота, експресивність, висока продуктивність, низька температура процесу, використання у якості розчинника води [98].

Недоліками є ризик окиснення частинок Fe_3O_4 до Fe_2O_3, поганий контроль за формою частинок, на розмір частинок впливає температура розчину, pH, співвідношення між солями дво- і тривалентного феруму.

Золь-гель метод. Метод гідролізу і конденсації алкооксидів металів чи прекурсорів алкооксидів, що спричиняє дисперсію оксидних частинок у золі. Надалі золь висушується при видаленні розчинника. Розчинник вода, але прекурсори можуть біти гідролізовані кислотою або лугом. Лужний каталіз сприяє формуванню колоїдного гелю, а кислотний каталіз – полімерної форми гелю.

Перша стадія: наночастинки отримують співосадженням і диспергуванням у водному розчині за допомогою електростатичних взаємодій у присутності гідрохлориду тетраметиламонію.

Друга стадія: наночастинки магнетиту зачиняються силіцієм оксидом, який одержують при гідролізі тетраетилортосилікату.

Перевагами є те, що розміри частинок контролюються.

Недоліками є забруднення побічними продуктами реакції, необхідність наступної обробки продуктів.

Гідротермальний метод. Відновлювальний гідроліз солей у середовищі багатоатомних спиртів при нагріванні. Гідротермальні реакції здійснюють в автоклавах або реакторах високого тиску в водному середовищі або за високих температур. Тиск може досягати 14 МПа, а температури – 473 К і вище. Перевагою є те, що цей метод дозволяє добре контролювати розмір та морфологію продуктів. Недоліками є висока температура, неможливість функціоналізації поверхні частинок, повільна кінетика за даних температур

Метод міцел. Мікроемульсії поділяються на масляні міцели, диспергованні у воді, і водні оборотні міцели, диспергованні в маслі, в залежності від співвідношення масла, води гідрофільно-ліпофільного балансу поверхнево-активних речовин (ПАР). Перевагою є контроль росту частинок. Недоліками є низька продуктивність, присутність ПАР у магнітній рідині.

Метод термічного розкладання (піролізу). Метод термічного розкладу прекурсорів, що мають відповідні метали у своєму складі, являє собою простий і ефективний спосіб. Найбільш ефективним є метод отримання магнітних частинок в розчині – термоліз сполук, що мають у складі метали, у висококиплячих некоординуючих розчинниках у присутності стабілізуючих речовин. Перевагою є можливість отримувати наночастинки у великих кількостях до 40 г. Недоліками є ускладнені процеси синтезу, високі температури [99].

Магнітні рідини: будова, синтез, властивості. Магнітна рідина – це колоїдний розчин, що складається з рідини-носія та стабілізованих феромагнітних частинок. Магнітні рідини найчастіше стабілізуються поверхнево-активними речовинами, адсорбованими в процесі синтезу на поверхні частинок і тим самим виключає їх агрегацію та седиментацію. Вони зберігають стійкість протягом двох-п’яти років і володіють при цьому високою плинністю в поєднанні з магнітними властивостями [100].

Магнітні наночастинки, внаслідок їх невеликих розмірів (5−15 нм), знаходяться в інтенсивному броунівському русі, що забезпечує седиментаційну стійкість магнітних колоїдів і їх рівномірний розподіл по об’єму рідини. Для просторової стійкості колоїдних систем на основі магнітних частинок необхідно, щоб зближення частинок викликало появу сил відштовхування між ними. Це може досягатися двома способами: або шляхом введення певної кількості стабілізатора — ПАР, або за рахунок використання іонної рідини в якості несучої [101]. До рідин-носіїв відносять

такі: вода, гас, перфторполіетилен, етанол, фреони, складні ефіри, овочеві і силіконові олії.

Синтез магнітних рідин складається з двох основних стадій: отримання магнітних частинок колоїдних розмірів і стабілізації їх у рідкій основі. Особливість цього процесу полягає в тому, що обидві стадії суміщені в часі: щоб запобігти злипанню частинок під дією сил тяжіння, утворення адсорбційних шарів на поверхні магнітних частинок має відбуватися в момент появи останніх. Частинки малого розміру можна отримати, подрібнюючи більші або вирощуючи їх із молекул розчину [102].

Характеристика стабілізаторів та дисперсійних середовищ для створення магнітних рідин. Умови їх стійкості.

Стабілізатор магнітних наночастинок — дуже важливий елемент магнітних рідин. Наночастинки перебувають у постійному броунівському русі в об'ємі рідини і можуть стикатися одна з одною. Речовина, що стабілізує, необхідна для передбачення коагуляції магнітних наночастинок при зіткненні за рахунок магнітних сил або сил Ван-дер-Ваальса і, більш того, взагалі запобігти зіткненню. Зазвичай ПАР найчастіше використовують як речовину-стабілізатор, принцин дії якого заснований на швидкій нейтралізації солей дво- і тривалентного феруму надлишком водного розчину лугу. Також використовують винні та лимонну кислоти, похідні жирних кислот, додециламін та інші речовини [103].

Результати дослідження процесу стабілізації високодисперсних частинок магнетиту жирними кислотами з різною будовою вуглеводневого радикала дозволили сформувати умови, за яких можна отримати стійкі колоїдні дисперсні системи магнетиту у вуглеводневих середовищах, а саме:

- наявність подвійного зв'язку в молекулі не є обов'язковою умовою стабілізації;

- положення подвійного зв’язку в молекулі стабілізатора не відіграє визначальної ролі;
- область агрегативной стійкості лежить вище температури плавлення стабілізатора;
- товщина захисної оболонки навколо частинок магнетиту з середнімрозміром близько 6,0 нм може бути зменшена до 1,2–1,6 нм без зниження агрегативної стійкості рідини.

Ґрунтуючись на цих принципах, запропоновані нові стабілізатори, в якості яких можуть бути використані граничні жирні кислоти ізо-будови, що мають температуру плавлення нижчу, ніж відповідні кислоти нормальної будови. Такі кислоти дозволяють зменшити товщину захисної оболонки й отримати більш якісні магнітні рідини. Крім того, запропоновано новий стабілізатор – нафтенові кислоти, які мають високу термічну стійкість і низьку температуру затвердіння. Такий набір стабілізаторів допоміг синтезувати на вуглеводневих основах ряд нових магнітних рідин, що володіють поліпшеними характеристиками: стійкістю, намагнітністю насичення, низькою в’язкістю, особливо за негативних температур [104].

Магнітні властивості наномагнетиту та магнітних рідин. Магнітні рідини – колоїдні системи, в яких у якості дисперсної фази виступають феро- або феримагнітні частинки, а в ролі дисперсного середовища – рідини. Частинки дисперсної фази в магнітних рідинах здійснюють броунівський рух і не осідають. Для запобігання коагуляції частинки зазвичай модифікують поверхнево-активною речовиною (ПАР). Розмір частинок стабільних колоїдів становить ~ 10 нм.

Стійкість суспензій феромагнітних рідин характеризується відсутністю агрегації твердих частинок із подальшим їх виділенням в окрему фазу при дії сильного магнітного або гравітаційного поля. Феромагнітні рідини втрачають магнітні властивості за температурі Кюрі, що залежить від хімічного складу магнітних частинок, природи поверхнево-активної речовини і несучої рідини.

Молекули ПАР характеризуються полярною молекулярною структурою «голова–хвіст»; один із кінців бере участь в адсорбції на поверхні частинки, в той час як інший взаємодіє з молекулами рідкої фази. Таким чином формуються, відповідно, звичайна або зворотна міцели навколо частинки, які стерично перешкоджають агрегації дисперсної фази [105].

Відмінною особливістю магнітних рідин є поєднання текучості з великою магнітною сприйнятливістю. Жоден інший магнітний матеріал не здатний до течії зрушення, і ніяка інша рідина не володіє такою високою чутливістю до магнітного поля [106].

Експериментальна частина

Прилади, посуд, реактиви

Магнітна мішалка з підігрівом. Термостійкий стакан місткістю 100 $см^3$. Піпетка місткістю 5 $см^3$. Магніт у термостійкій оболонці. Дистильована вода. Розчини $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ та $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ у 1 М HCl. Розчин КОН (C = 2 М). Розчин γ-амінопропілтриетоксисилану в 0,05 М КОН (C = 10 %). Розчини 0,1 М $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ та 0,1 М $(NH_4)_2HPO_4$. Розчин NH_4OH (С = 25 %).

Синтез наномагнетиту методом Елмора та гомогенним хімічним осадженням

Відповідно до технології, компоненти реакції співосадження (розчини $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ та $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ у 1 М HCl) змішують у реакційній посудині та додають до них 50 $см^3$ 2 М КОН. Посудину закривають кришкою. Перемішують розчин електричною мішалкою. Розчин поміщають до реактору та інкубують, постійно перемішуючи за визначеної температури синтезу (40, 50, 60, 70, 80 та 90 °С) протягом 1 год. Одержану суспензію промивають 10 разів бідистильованою водою та тричі — спиртом. Після цього відділяють наночастинки магнетиту за допомогою методу магнітної сепарації, додають до них 25 мл 0,05 М КОН та 25 $см^3$ 10 %-го розчину γ-амінопропілтриетоксисилану в 0,05 М КОН. Цей розчин інкубують

у реакторі за температури 90 °С протягом 2,5 год. Потім суспензію промивають невеликою кількістю 0,05 М КОН (тричі) і спиртом (двічі). Одержаний зразок наномагнетиту висушують у ліофільній сушарці [107].

На основі отриманих результатів роблять висновки щодо проведеного експерименту.

Синтез магнітної рідини на основі магнетиту, вкритого шаром гідроксилапатиту

В основу синтезу гідроксилапатиту покладена реакція:

$$10Ca(NO_3)_2 + 6(NH_4)_2HPO_4 + 8NH_4OH \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + \\ + 20NH_4NO_3. \quad (3.12)$$

Для синтезу $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ необхідну кількість компонентів розраховують таким чином, щоб молярне співвідношення Ca:P було в межах 1,67:1,75 при надлишку амоніаку (pH = 11). pH кожного з розчинів (0,1 М $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ та 0,1 М $(NH_4)_2HPO_4$) доводять 25 %-м NH_4OH до 11.

Наважку одержаного Fe_3O_4 поміщають у розчин $(NH_4)_2HPO_4$, до якого поступово додають, при інтенсивному перемішуванні, розчин $Ca(NO_3)_2$. У результаті реакції утворюється об'ємний осад. Після додавання всього об'єму $Ca(NO_3)_2$ реакційну суміш перемішують ще протягом 1 год при нагріванні до 100 °С та залишають на 24 год. Утворений нанокомпозит Fe_3O_4/ГА (гідроксилапатит) промивають дистильованою водою до нейтрального pH та відділяють за допомогою постійного магніту. Для одержання нанодисперсного матеріалу продукт реакції двічі обробляють ультразвуком, із перервою 5–10 хв протягом 5 хв. Для запобігання агрегації нанодисперсних частинок, їх поверхню стабілізують олеатом натрію за температури 80 °С у динамічному режимі впродовж 1 год. Одержану магнітну рідину (Fe_3O_4/ГА/ол.Na) доводять до робочої концентрації C = 3 мг/см^3. Отримана магнітна рідина є колоїдною системою, у якій частинки магнетиту в полярному дисперсійному середовищі стабілізовані подвійним шаром молекул олеату натрію [108;109].

Дифрактограма магнетиту та її опис

Для встановлення фазового складу, необхідно порівняти дифрактограму зразку магнетиту, отриманого в ході роботи, з приведеною нижче дифрактограмою [110]. Рентгенофазовий аналіз полягає в ідентифікації кристалічних фаз на основі властивих їм значень міжплощинних відстаней *d (hkl)* і відповідних інтенсивностей ліній *(hkl) I* рентгенівського спектра [111]. Нижче, на рис. 3.9 наведена дифрактограма зразку магнетиту, визначена за допомогою рентгенофазного аналізу. XRD-спектр зразка порошку наночастинок Fe_3O_4 представлений нижче. За XRD-спектром зразка порошку наночастинок Fe_3O_4 видно, що він містить серію характеристичних дифракційних піків Fe_3O_4 за значень 2θ 30,28°; 35,78°; 43,4°; 57,08°, що відповідають таким значенням відносних інтенсивностей: 59; 134; 52; 62 [112]. У ході роботи необхідно перевірити, чи узгоджуються результати XRD отриманої сполуки зі спектром, наведеним для магнетиту.

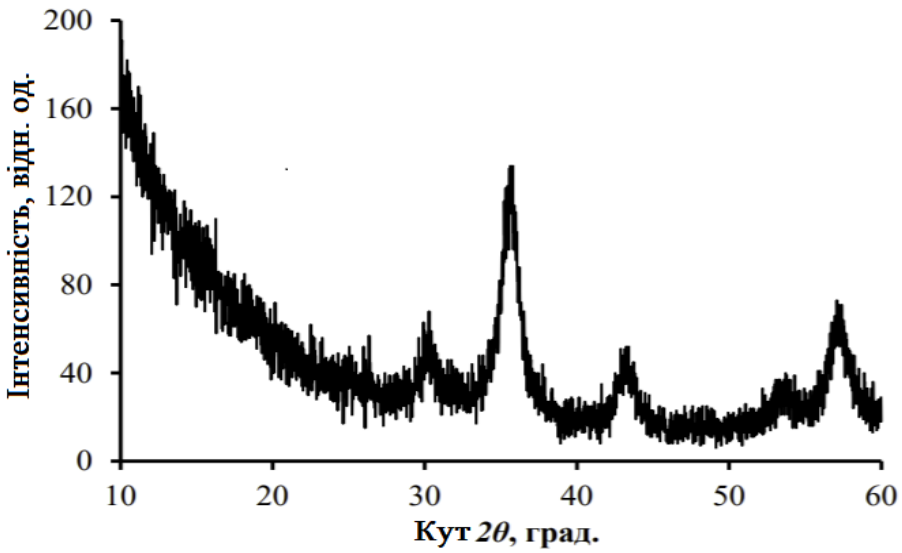


Рис. 3.9. Рентгенівські дифрактограми наночастинок Fe_3O_4 [80]

Техніка безпеки

1. Дотримуватися правил поводження з розчинами кислот, лугів та інших реактивів.

2. Особливу увагу приділяти роботі з посудом та електричними приладами.
3. Не залишати установку у робочому стані без нагляду.
4. Виконувати інструкції при роботі зі спектрофотометром.

Контрольні запитання

Допуск до роботи

1. Опишіть властивості магнітних наночастинок.
2. Надайте характеристику магнетиту.
3. Які існують методи синтезу магнітних наночастинок?

Захист роботи

1. В чому полягають відмінності синтезу магнітних наночастинок гідротермальним та золь-гель методом?
2. Опишіть будову та кристалохімію магнетиту.
3. Назвіть умови стійкості дисперсійних середовищ для створення магнітних рідин.

Лабораторна робота № 4. Синтез квантових точок і зняття оптичних спектрів

Мета роботи: синтезувати колоїдні квантові точки складу CdSe. Визначити концентрацію отриманих квантових точок та дослідити їх оптичні характеристики.

Стислі теоретичні відомості

Квантова точка (КТ) — це відносно невеликий (не більше, ніж 10 нм) шматок напівпровідника, який обмежений за всіма трьома просторовими вимірами і містить електрони провідності. Електрон у такій наночастинці має багато стаціонарних рівнів енергії. Під дією зовнішніх сил електрон може переходити (як і в атомі) на вищий енергетичний рівень, не зайнятий іншими електронами. Це переводить квантову точку у збуджений стан. На тому місці, де був електрон, виникає «дірка». Завдяки зарядовій взаємодії електрон

залишається зв’язаним із «діркою». Виникає квазічастинка «електрон-дірка», яку називають «ексітон», що означає «збуджений». Потім електрон може перейти на нижчий енергетичний рівень та, аналогічно до збудженого атома, випромінювати фотон. Таким чином, електрони у квантовій точці поводяться так само, як і в атомі, тому її називають «штучним атомом» [113].

КТ характеризуються шириною забороненої зони. Ширина забороненої зони – фундаментальний параметр зонної структури кристалічних напівпровідників. Вона залежить від природи атомів, що утворили кристал, та його електронної структури. Напівпровідники бувають прямозонними та непрямозонними (Si, Ge). Оптичні переходи в напівпровідниках, за яких імпульс електрона майже не змінюється, називаються *прямими* або *вертикальними (прямозонні напівпровідники)*. Імпульс кінцевого стану може значно відрізнятися від імпульсу початкового стану, якщо в процесі поглинання фотона бере участь інша, третя частинка, наприклад, фонон. Такі переходи теж можливі, хоча й менш імовірні. Вони називаються *непрямими* переходами *(непрямозонні напівпровідники)* [114].

Таким чином, прямозонні напівпровідники, наприклад, арсенід галію, починають сильно поглинати світло, коли енергія кванта перевищує ширину забороненої зони. Такі напівпровідники дуже зручні для використання в оптоелектроніці. Основними вимогами, що висуваються до напівпровідникових матеріалів, на основі яких синтезуються КТ, є наявність прямозонного характеру зонного спектра, що забезпечує ефективну люмінесценцію; мала ефективна маса носіїв заряду та прояв квантоворозмірних ефектів у досить широкому діапазоні розмірів у межах нанодіапазону.

Серед напівпровідникових матеріалів, які використовують для отримання КТ, слід виокремити: широкозонні напівпровідники (оксиди ZnO, TiO_2) – ультрафіолетовий діапазон, середньозонні напівпровідники (A^2B^{61},

[1] У записі A^xB^y: А – елемент х-тої групи періодичної системи хімічних елементів, В – елемент у-тої групи.

наприклад, халькогеніди кадмію, A^3B^5), – видимий діапазон та вузькозонні напівпровідники (A^2B^4, наприклад, халькогеніди плюмбуму) ближній інфрачервоний діапазон.

На рис. 3.10 показана можливість варіювання ширини забороненої зони для найбільш поширених напівпровідникових матеріалів у вигляді нанокристалів із розміром в межах 3–10 нм.

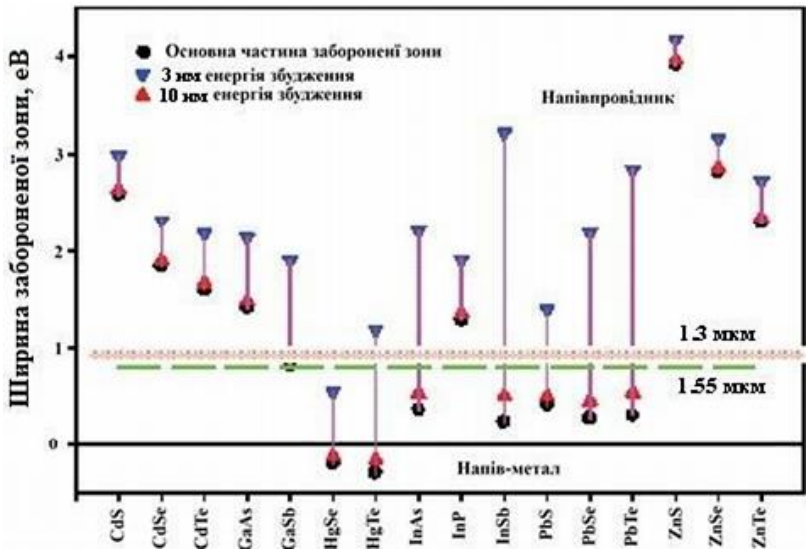


Рис. 3.10. Діапазони зміни ширини забороненої зони квантових точок при зміні розміру зони матеріалу ядра від 3 до 10 нм і зміщення максимуму люмінесценції в інфрачервону область [115]

Квантові точки можна класифікувати залежно від їх складу та структури.

КТ основного типу. Це однокомпонентні квантові точки, до яких входять такі матеріали, як халькогеніди (селеніди, сульфіди або телуриди) таких металів, як кадмій, свинець або цинк, наприклад, CdTe або PbS.

КТ «ядро-оболонка». Одним із методів, що застосовуються для підвищення ефективності та яскравості напівпровідникових нанокристалів, є вирощування навколо них оболонок іншого напівпровідникового матеріалу з вищою шириною забороненої зони, наприклад, квантові точки з ядром CdSe та оболонкою ZnS.

Леговані КТ. Леговані напівпровідникові квантові точки утворюються сплавленням двох і більше нанопровідників із різною енергією забороненої зони. Наприклад, леговані КТ складу CdS_xSe_{1-x}/ZnS діаметром 6 нм можуть випромінювати світло різної довжини хвилі в залежності від співвідношення компонентів [116].

Крім складу і розміру, на властивості квантових точок впливає їх форма.

Сферичні – більшість сучасних квантових точок. Найпростіші у виготовленні.

Еліпсоїдні – нанокристали, витягнуті уздовж одного напрямку. Коефіцієнт еліптичності 2–10. Зазначені межі умовні. З практичної точки зору даний клас КТ застосовується як джерело поляризованого випромінювання. При великих коефіцієнтах еліптичності (> 50) даний тип нанокристалів часто називають нитками.

Нанокристали зі складною геометрією (таблиця 3.1). Може бути синтезовано достатня різноманітність форм – кубічні, зірочки тощо, а також розгалужених структур. З практичної точки зору можуть застосовуватися як молекулярні перемикачі. Нині мають скоріше академічний інтерес.

У КТ реалізуються квантово-розмірні ефекти. Електрон у нанокристалі знаходиться в тривимірній потенційній ямі. Для цього випадку енергія електрону має декілька стаціонарних рівнів із відстанню між ними.

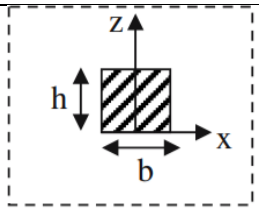
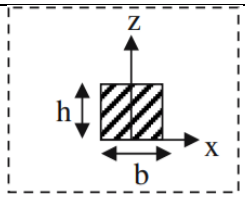
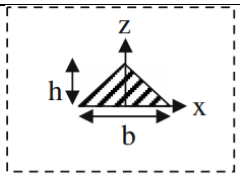
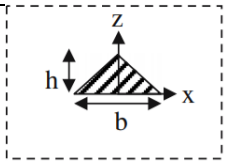
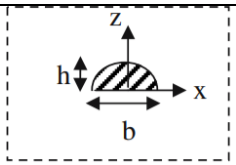
$$Ћ^2/(2md^2), \qquad (3.13)$$

де d – розмір квантової точки.

Для КТ можливе утворення твердих розчинів напівпровідників, якщо спостерігається взаємна розчинність матеріалів. Даний підхід дозволяє змінювати ширину забороненої зони при фіксованому розмірі – дає ще один спосіб управління характеристиками КТ.

Квантові точки на основі гетеропереходів реалізуються в КТ типу «ядро-оболонка». Властивостями нанокристалів можна керувати, покриваючи їх оболонкою іншого матеріалу. Матеріалом оболонки в такій структурі може бути метал, напівпровідник або оксид.

Таблиця 3.1. **Деякі форми квантових точок зі складною геометрією**

Форма КТ **Поперечний розріз**	**Назва**
	Кубоїдна
	Циліндрична
	Пірамідальна
	Конічна
	Лінзоподібна

В оптичних властивостях квантово-розмірний ефект проявляється як у спектрах поглинання, так і в спектрах люмінесценції, призводячи до зміни довжини хвилі люмінесценції, що відповідає енергії рекомбінації електрон-діркової пари. Однак спектр люмінесценції завжди зміщений щодо спектра поглинання в сторону довгих хвиль. Цей зсув називають стоксовим [117].

Найбільш доступними і привабливими для біологічних додатків є колоїдні напівпровідникові флуоресцентні нанокристали з CdSe, вкриті оболонкою з ZnS.

В даний час є досить велика кількість способів синтезу нанокристалів. Це можуть бути підходи, засновані як на «дробленні» речовини, так і на «вирощуванні» нанокристалів. Для синтезу колоїдних КТ використовуються хімічні методи, засновані на зростанні нанокристалів. Синтез нанокристалів зі вузьким розподілом за розмірами викликає певні труднощі. Квантові точки найкращої якості отримані шляхом зростання в неполярних середовищах, методом, запропонованим С.В. Мюрреєм [118] в 1992 р., який поклав початок бурхливому зростанню інтересу до колоїдних КТ.

У колоїдному синтезі можна виділити 3 основні стадії [117].

1. Нуклеація.

Нуклеація відбувається спонтанно: в деяких нестабільних ділянках перенасиченого розчину молекули або іони розчиненої речовини самі по собі здатні кристалізуватися, утворюючи зародки (рис. 3.11).

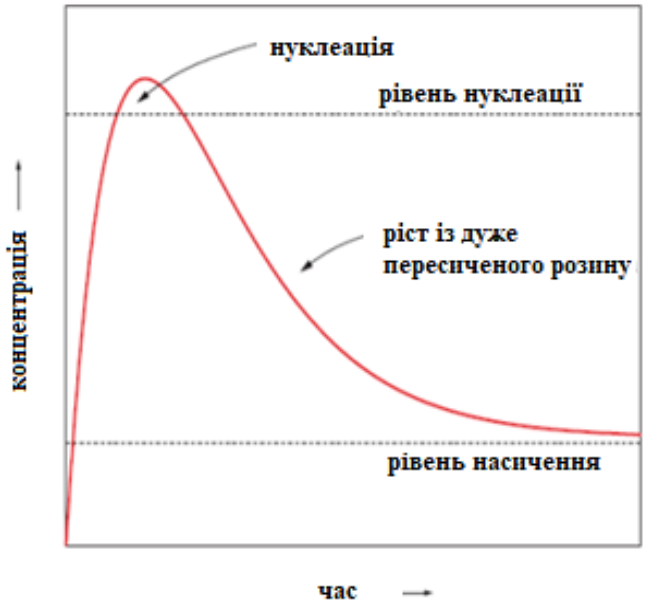


Рис. 3.11. Залежність концентрації мономерів у процесі росту нанокристалів від часу

Гомогенна нуклеація обумовлена термодинамічно, оскільки пересичений розчин енергетично нестабільний.

2. Зростання зародків

Колоїдна теорія при інтерпретації явищ, пов'язаних із ростом кристалів, виходить із зв'язку між формою кристала і поверхневою енергією всіх його граней. Згідно дифузійному трактуванню росту кристалів, процес утворення кристалічної грані протікає з великою швидкістю і залежить тільки від швидкості дифузії. Оскільки процес є дифузійним, основним параметром для його регулювання є температура.

3. Дозрівання Оствальда

Коли реагенти вичерпані, через зростання частинок починається процес дозрівання Оствальда, за якого великі частки продовжують рости за рахунок розчинення дрібніших, зменшуючи поверхневу енергію системи. При цьому відбувається дефокусування. При зменшенні ступеня пересичення, критичний розмір зародків зростає і частки, які менші цього критичного розміру, розчиняються. Якщо реакцію зупинити на цій стадії, частинки матимуть широкий розподіл за розмірами. На етапі дозрівання Оствальда неможливо отримати монодисперсні частки. Розмір частинок, після повного зникнення пересичення, може досягати мікрометрів, тому нанокристали з хорошим розподілом за розмірами можна отримати лише при вибуховій нуклеації і швидкій зупинці реакції після її закінчення до початку дозрівання Оствальда. Для вибухової нуклеації необхідно створювати високу ступінь пересичення.

Розмірно-селективне осадження

«Розчинність» КТ різного розміру різна. На цьому явищі заснований метод розмірно-селективного осадження (РСО). Більші частинки можна осадити й отримати розчини практично однакових за розміром частинок. У даний час вдається відокремити квантові точки з діаметрами, що відрізняються лише на кілька відсотків. Отримана дисперсія

середнього розміру складає 5–10 % в залежності від складу використаного напівпровідника.

Квантовою точкою може бути будь-який достатньо малий шматок металу або напівпровідника. Точка повинна бути достатньо маленькою, щоб проявлялися квантові ефекти. Найбільш поширеними КТ є: CdS, CuBr, CdSe, PbS, ZnS, Zn_3P_2, Cd_3P_2, AlGaAs, GaInP. Типові розчини для КТ: вода, етанол, триоктилфосфін, бичачий сивороткoвий альбумін (БСА).

Розмір КТ обчислюється за формулою Шерера:

$$d = \frac{0{,}89\lambda}{\beta \cos \theta_B}, \tag{3.14}$$

де d – середній діаметр КТ; λ – довжина хвилі випромінювання (1,54056 Å); β – напівширина піку, (рад); θB – бреггівський кут рефлексів рентгенівської дифракції.

За допомогою формули Брюса оцінюють середні розміри квантових точок:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu R^2} - \frac{1{,}78e^2}{\varepsilon R} - 0{,}248E_{Ry}, \tag{3.15}$$

де $\Delta E = \hbar\omega - E_g$; E_g = 2,4 еВ; R – радіус КТ в нм; $m_e^* = 0{,}19m_0$ і $m_h^* = 1{,}16$; m_0 - ефективні маси електрона і «дірки»; ε = 5,7; $E_{Ry}^* = \varepsilon^4/2 \cdot \varepsilon^2 \cdot \hbar^2 \cdot (m_e^{*-1} + m_h^{*-1})$ ефективна енергія Рідберга [60].

Для розмірів КТ, менших, ніж 3,5 нм, оптичне поглинання дає велику похибку для визначення діаметрів КТ.

Залежність енергетичного спектра від розміру наночастинок дає величезний потенціал для практичного застосування КТ: в оптоелектронних системах, таких як світловипромінюючі діоди і плоскі світловипромінюючі панелі, лазери, осередки сонячних батарей і фотоелектричних перетворювачів, фотоприймачі, біологічні маркери — всюди, де потрібні варійовані оптичні властивості, що здатні до перебудови за довжиною хвилі.

У сучасному біологічному аналізі використовують різні види органічних барвників. Проте, щороку зростає потреба в ширшому виборі їх кольорів, і традиційні барвники іноді просто не в змозі задовольнити необхідні норми. Тому квантові точки швидко заповнили цю нішу, перевершуючи традиційні органічні барвники за добором властивостей — їх яскравість (унаслідок високого квантового виходу), стабільність, мала ширина спектральних смуг і низька токсичність (зараз досліджується).

Колоїдні КТ можна застосовувати в сонячних батареях уякості перетворювача сонячної енергії в постійний електричний струм. Використання квантових точок у багатошарових сонячних батареях дозволяє домогтися ефективного поглинання відразу декількох різних частин спектра сонячного випромінювання.

Основний тренд розвитку кремнієвої мікроелектроніки пов'язаний із постійним (кожні два роки) оновленням технології створення мікросхем (так званий закон Мура), при якому відбувається зменшення характерного розміру елементів, що входять до них (транзисторів). Це необхідно для збільшення основних важливих для споживача параметрів: швидкодії (робочої частоти) та обсягу пам’яті.

Експериментальна частина

Прилади, посуд, реактиви

Реактиви: оксид кадмію (CdO, 99,99 %), селен (Se, 99,99 %), олеїнова кислота (ОК, 90 %), октадецен-1 (ОДЕ, 90 %), бутанол, етанол марки ч.д.а.

Синтез нанокристалів CdSe проводять у висококиплячому координаційному органічному розчиннику — ОДЕ.

Скануючий двопроменевий спектрометр.

Синтез квантових точок

Попередньою підготовкою до отримання нанокристалів є синтез прекурсорів Cd і Se. Розчин прекурсора Se (0,1 М) готують нагріванням порошку Se в ОДЕ при 195°С протягом 2,5 годин. Розчин прекурсора Cd

(0,1 М) отримують в інертній атмосфері змішуванням у тригорлій колбі CdO і ОК в молярному співвідношенні 1:8 з ОДЕ при нагріванні до 310 °С, поки розчин не стане прозорим.

Для синтезу ядер CdSe в тригорлій колбі розчин прекурсора Cd в октадецені-1 нагрівають до 260 °С. За даної температурі розчин прекурсора Se швидко переходить у реакційну суміш. Зростання кристалів здійснюється 15 секунд, після чого суміш різко охолоджується. Для виділення нанокристалів CdSe до розчину додається рівний об'єм суміші бутанол-етанол (1:1). Після осадження розчин КТ диспергується в 3 $см^3$ толуолу.

Визначення оптичних властивостей синтезованих квантових точок

Спектри поглинання отримують на скануючому двопроменевому спектрометрі. Спектри люмінесценції знімаються на спектрофлуориметрі. Виміри проводяться за температури 25 °С [120].

Фотолюмінесценція синтезованих КТ у вигляді рідкої суспензії досліджується в кюветах на спектрофлуориметрі і спектральному комплексі на базі монохроматора зі змінними дифракційними гратами. Як джерело збуджуючого випромінювання використовуються світлодіоди і галогенова лампа. Значення квантового виходу люмінесценції оцінюються кількісно за еталонними джерелами в однакових спектральних діапазонах.

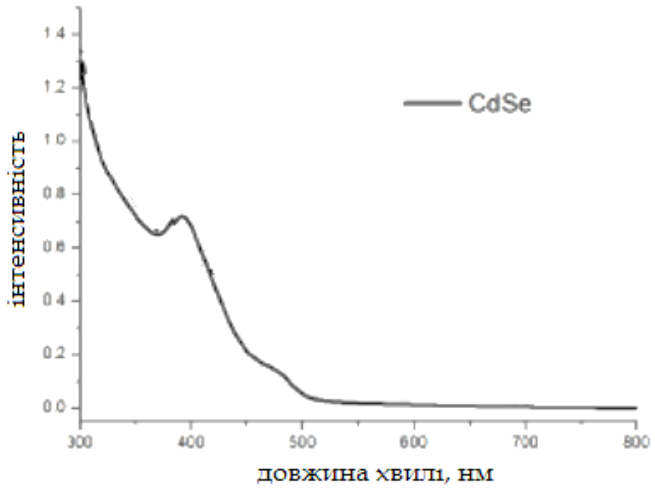


Рис. 3.12. Спектр поглинання CdSe

На рис. 3.13 наведені графіки спектрів фотолюмінесценції КТ CdSe/CdS (a_0~ 8–12 нм) в толуолі при збудженні фіолетовим, синім і зеленим світлодіодами в режимі однакової інтенсивності при потужності світлового збудження 120 мВт [121].

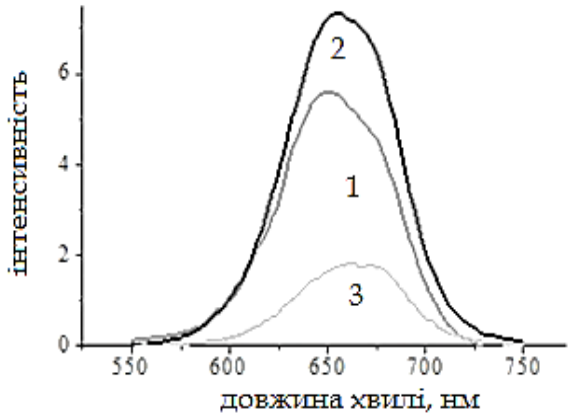


Рис. 3.13. Спектри фотолюмінесценції: КТ-CdSe / CdS - в толуолі при порушенні фіолетовим (1), синім (2) і зеленим (3) світлодіодами (4В, 30 мА)

Визначення концентрації та розміру частинок за коефіцієнтом екстинкції

Коефіцієнт екстинкції – показник швидкості затухання світлової хвилі в середовищі. Коефіцієнт екстинкції залежить від речовини, довжини хвилі світла та температури.

Коефіцієнт пропускання та екстинкція пов'язані співвідношенням:

$$E = \lg\frac{1}{\tau} = \lg\frac{I}{I_0}. \qquad (3.16)$$

Для визначення екстинкції або коефіцієнта пропускання використовують фотометри та спектрофотоометри.

Принцип роботи фотометра базується на порівнянні світлового потоку Φ_0, що проходить крізь чистий розчинник чи контрольний розчин, та світлового потоку Ф, що проходить крізь досліджуване середовище [122]. Світлові потоки фотоприймачем перетворюються в електричні сигнали U_0, U та U_T (U_T – сигнал при неосвітленому фотоприймачі) та

передаються на стрілку мікроамперметра, яка показує екстинкцію (E) або коефіцієнт пропускання (τ, %) досліджуваного розчину.

$$\tau = \frac{\Phi}{\Phi_0} \cdot 100\ \% = \frac{U-U_T}{U_0-U_T} \cdot 100\ \%. \quad (3.17)$$

Тоді екстинкція:

$$\varepsilon = \lg\frac{1}{\tau} = \lg\frac{U_0-U_T}{U-U_T}. \quad (3.18)$$

Оптична густина:

$$\lg\frac{1}{\tau} = \lg\frac{\mathrm{I}}{\mathrm{I}_0} = E. \quad (3.19)$$

Концентрацію можна визначити за формулою:

$$\varepsilon = \frac{E}{c \cdot d}. \quad (3.20)$$

На практиці d є сталою величиною.

Техніка безпеки

1. Дотримуватися правил поводження з розчинами кислот, лугів та інших реактивів.
2. Особливу увагу приділяти роботі з посудом та електричними приладами.
3. Не залишати прилади у робочому стані без нагляду.
4. Виконувати інструкції при роботі зі спектрофотометром.

Контрольні запитання

Допуск до роботи

1. Опишіть кілька методів синтезу квантових точок.
2. Наведіть класифікацію квантових точок.
3. Які є три основні стадії колоїдного синтезу квантових точок?

Захист роботи

1. Опишіть принцип роботи скануючого двопроменевого спектрометра.
2. Поясніть явище фотолюмінесценції на прикладі квантових точок.

3. Що таке «коефіцієнт екстинкції» та яким чином його можна визначити?

Лабораторна робота № 5. Нанобіокаталіз

Мета роботи: провести ферментативну каталітичну реакцію розкладання пероксиду водню каталазою та порівняти ефективність ферментативного каталізу з гомогенним та гетерогенним каталізом.

Стислі теоретичні відомості

Ферменти (лат. Fermentum – «закваска») – це молекули білків, які каталізують (прискорюють) процеси, що протікають в організмі. Вони синтезуються в клітинах живих організмів і забезпечують необхідні швидкість і координацію біохімічних реакцій. Практично будь-яка реакція в організмі здійснюється під дією каталізатора. Проста реакція гідратації вуглекислого газу в організмі перебігає під дією каталізатора (ферменту) – карбоангідрази [123]:

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow HCO_3^- + H^+. \quad (3.21)$$

Залежно від типу хімічної реакції, яку каталізують ферменти, розрізняють наступні їх види: оксидоредуктази (каталізують окисно-відновні реакції); трансферази (каталізують реакції перенесення окремих атомів та груп від одних субстратів до інших); гідролази (каталізують реакції гідролітичного розщеплення субстратів); ліази (каталізують процеси відщеплення певних груп негідролітичним шляхом з утворенням подвійного зв’язку або приєднання будь-яких груп за місцем подвійного зв’язку); ізомерази (прискорюють процеси ізомеризації органічних сполук); лігази (синтетази), каталізують реакції синтезу різних речовин, використовуючи енергію АТФ та інших макроергічних сполук [124].

Одна з особливостей ферментів — здатність до спрямованої і регульованої дії. За рахунок цього контролюється узгодженість всіх ланок обміну речовин. Ця здатність визначається просторовою структурою

молекули ферментів. Вона реалізується через зміну швидкості дії ферментів і залежить від концентрації відповідних субстратів, pH середовища, температури, а також від присутності специфічних активаторів та інгібіторів (наприклад, аденілових нуклеотидів, карбонільних, сульфогідрильних сполук тощо) [125].

Переваги ферментів перед мікроорганізмами: більш суворі умови експлуатації (концентрація забруднювачів, pH, температура та солоність), застосування до неподатливих сполук, відсутність потреби в поживних речовинах, відсутність вимог щодо адаптації біомаси, відсутність побічних продуктів обміну речовин, значно знижене обмеження масообміну забруднювачів порівняно з мікроорганізмами, простий в управлінні процес, ефективний у невеликому масштабі [126].

Недоліками застосування ферментів є дорожнеча та коротка тривалість існування. Рішенням може бути стабілізація фермента [125].

Ферменти відрізняються від інших каталізаторів трьома унікальними властивостями:

- високою ефективністю;
- специфічністю;
- здатністю до регулювання процесів.

Швидкість ферментативних реакцій зазвичай у 10^6 –10^{12} разів вища, ніж швидкість відповідних неферментативних реакцій. Приклад ефективності протікання реакції розкладання пероксиду водню за участю ферменту каталази наведено в таблиці 3.2.

Для ферметів характерна специфічність дії – здатність обирати певний субстрат і каталізувати специфічну реакцію, а саме:

- висока субстратна специфічність – навіть якщо якась реакція може перебігати з різними сполуками, даний фермент буде працювати тільки з одним субстратом;

- специфічність шляху перетворення (специфічність за типом реакції) – даний фермент каталізує тільки ту реакцію, для якої він призначений. Наприклад, фермент декарбоксилаза, який відщеплює карбоксильну групу амінокислоти, не буде відщеплювати аміногрупу тієї ж амінокислоти. Для цього є фермент трансаміназа.

Таблиця 3.2. **Ефективність перебігу реакції розкладання гідрогену пероксиду**

Каталізатор	**Енергія активації, кДж/моль**	**Відносна швидкість реакції $2H_2O \rightarrow 2H_2O + O_2$ при 300 К**
Без каталізатора	70	1
Pt (гетерогенний)	45	$2\ 10^3$
Іони феруму (гомогенний)	42	$8 \cdot 10^3$
Каталаза (фермент)	7	$9 \cdot 10^{10}$

Каталітична активність багатьох ферментів може змінюватися в залежності від концентрації речовин-регуляторів більше, ніж від концентрації їх субстратів. Можливість регулювання активності ферментів робить їх своєрідними «організаторами» обмінних процесів у клітині [127].

Ферментативний каталіз (процеси у біологічних системах за участі білкових сполук — ферментів) [128].

Ферментативний каталіз здійснюється за допомогою білкових сполук ферментів (ензимів). Їх відмінність від небілкових каталізаторів полягає у високій специфічності: кожен фермент каталізує лише певний тип реакцій або реакції певної сполуки — за цим параметром виділяють 6 груп ферментів. Константа дисоціації деяких субстратів із білком-ферментом може досягати менше, ніж 10−10 моль/дм^3. Це досягається частковою комплементарністю форми, розподілу зарядів і гідрофобних областей на молекулі субстрата і в ділянці зв’язування субстрата на ферменті.

Ферменти демонструють високий рівень стереоспецифічності (просторової специфічності), регіоселектівності (специфічності орієнтації) і хемоселективності (специфічності до хімічних груп) [129].

Ефективність ферментативного каталізу досягається в результаті того, що хімічна реакція розбивається на ряд енергетично більш вигідних проміжних реакцій, у яких бере участь фермент. Найважливіша для ферментативного каталізу реакція – утворення первинного фермент-субстратного комплексу дає виграш енергії, достатній для прискорення процесу в цілому. Уявлення про необхідність утворення такого комплексу виходили з вивчення залежності швидкості ферментативної реакції (*V*) від концентрації ферменту (*E*) і субстрату (*S*), що описується рівнянням Міхаеліса–Ментен:

$$V = \frac{k_3[E[S]]}{K_m+[S]}, \tag{3.22}$$

де k_3 і K_m — константи, характерні для кожної реакції.

Ця залежність, що встановлена експериментально для багатьох ферментативних реакцій, може бути теоретично виведена, якщо перетворення субстрату в продукт реакції відбувається за механізмом утворення і розпаду комплексу між ферментом і субстратом.

Якщо в реакції бере участь не один, а кілька (в більшості випадків два) субстратів, і *ES*-комплекс утворює продукти реакції не в одну, а в кілька стадій, то залежність виражається складнішими рівняннями, однак і вони можуть бути виведені лише на основі уявлення про первинне утворення *ES*-комплексів. Для багатьох ферментів отримані прямі докази утворення *ES*-комплексів. Так, спектральними методами доведено утворення комплексів за участю дегідрогеназ і пероксидаз; виділені в кристалічних станах комплекси оксидази *D*-амінокислот з *D*-аланіном, карбоксипептидази А з гліцил-*L*-тирозину. У ряді випадків встановлено просторову будову *ES*-комплексів методом рентгеноструктурного аналізу [130].

Для перебігу будь-якої реакції необхідно, щоб молекула мала достатній запас енергії для подолання енергетичного бар'єра реакції, зумовленого силами міжатомного зчеплення у реакціях розкладу і силами міжмолекулярного відштовхування у реакціях синтезу. Хімічна реакція можлива, якщо молекули будуть активовані, тобто якщо вони отримають певну додаткову кількість енергії, яка називається енергією активації (E_a).

При роботі фермента знижується енергетичний бар'єр реакції завдяки утворенню фермент-субстратного комплексу (*ES*), в якому фермент (*E*) діє на субстрат (*S*), роблячи його реакційноздатним (*S'*). Ферментативна реакція протікає в кілька проміжних стадій, і енергетичний бар'єр при цьому розбивається на кілька нижчих бар'єрів. Молекулам, які реагують, подолати ці бар'єри легше, ніж один великий. При цьому всі проміжні реакції разом вимагають набагато меншої енергії активації, ніж реакція, що перебігає без каталізатора. В реакції, що каталізується ферментом, можна виділити наступні проміжні стадії:

$$E + S \longleftrightarrow ES \longleftrightarrow ES' \begin{cases} \xrightarrow{} EP_1P_2 \xrightarrow{} P_2 + EP_1 \xrightarrow{V} P_1 + E \text{ – р. розпаду} \\ \xrightarrow{} ES'S^2 \xrightarrow{V} EP \xrightarrow{V} P + E \text{ – р. синтезу,} \end{cases}$$

де *E* – фермент, *S* – субстрат, S^2 – другий субстрат, *S'* – реакційно-здатний субстрат, *P* – продукт, *EP* – фермент-продуктний комплекс [131].

На першому етапі утворюється фермент-субстратний комплекс через активний центр. На другому етапі відбувається активація цього комплексу – зв'язування субстрату відбувається в декількох точках активного центру, що призводить до зміни структури субстрату за рахунок послаблення енергії зв'язків в молекулі. При цьому відбувається хімічна модифікація субстрату і перетворення його у фермент-продуктний комплекс. В результаті такого перетворення субстрат втрачає здатність утримуватися

на активному центрі фермента, і фермент-продуктний комплекс дисоціює на складові.

Найшвидше реакція відбувається на першому етапі. Низька енергія активації свідчить про те, що в первинному комплексі фермент і субстрат зв'язуються за рахунок слабких типів зв'язку. На другому етапі перетворення молекули субстрату відбувається з розривом і утворенням ковалентних зв'язків. На цьому етапі фермент змінює молекулу субстрату так, що міцність окремих хімічних зв'язків зменшується. У результаті цього знижується енергія активації, і реакція відбувається з великою швидкістю. Основна роль у механізмі ферментативного каталізу належить фермент-субстратним комплексам [132].

Інженерна ензимологія – це галузь біотехнології, що базується на використанні каталітичних функцій ферментів у ізольованому стані або у складі певних клітин для одержання відповідних цільових продуктів [133].

Основне завдання інженерної ензимології – розробка біотехнологічних процесів, у яких використовується каталітична дія ферментів, виділених зі складу біологічних систем або ферментів, які знаходяться в клітинах, штучно позбавлених здатності до росту [133].

З точки зору інженерної ензимології ферменти можуть функціонувати лише при незначних коливаннях pH середовища, температури, іонної сили розчину і відсутності інгібіторів; вони нестійкі при зберіганні і впливові різних факторів, особливо теплових; багаторазове використання ферментів утруднене через складність їх відокремлення від продуктів реакції, у результаті чого вони використовуються, як правило, один раз; працемісткість очищення ферментів і одержання їх у достатньо активному стані та, як наслідок, висока вартість нативних ферментів. Подолати ці труднощі вдалося шляхом іммобілізації ферментів, тобто переведення їх із розчинної в нерозчинну форму [133].

Ферментні препарати протеаз широко використовуються як протизапальні, протинабрякові та імуномодулюючі (виготовлення ряду

лікувальних сироваток і вакцин) засоби, а також для приготування поживних і діагностичних середовищ, як лікарські препарати для регулювання процесів згортання крові, для поповнення нестачі ферментів в організмі [133].

Біосенсори – спеціальні аналітичні пристрої, які використовують специфічні біохімічні реакції за участю ізольованих ферментів, імунних систем, тканин, органел, клітин для розпізнавання певних молекул, що видають інформацію про наявність та кількість сполуки у вигляді електричного, термічного або оптичного сигналу.

Більшість біосенсорів орієнтовані на визначення певних сполук у крові, що має важливе значення у діагностиці.

Саме ферментний каталіз забезпечує біоселективними можливостями основну частину біосенсорів.

Як біосенсори, так і біологічні прилади можна використовувати як інструменти контролю параметрів навколишнього середовища – для оцінки фізичного, хімічного та біологічного моніторингу забруднюючих речовин у довкіллі. Основні програми біосенсорів призначені для виявлення та контролю різних забруднюючих речовин, включно з солями важких металів, органічними та неорганічними забруднювачами, токсинами, антибіотиками та мікроорганізми [134].

Біоремедіація включає використання мікробів для руйнування забруднювачів довкілля. В основі біоремедіації лежать природні процеси біодеградації. Наприклад, забруднений хімічними сполуками ґрунт часто містить мікроорганізми, що здатні атакувати ці токсичні речовини [135].

Експериментальна частина

Прилади, посуд, реактиви

Магнітна мішалка з підігрівом. Термостійка конічна колба об’ємом 250 $см^3$. Піпетка об’ємом 5 $см^3$. Магніт у термостійкій оболонці. Холодильник. Триходовий кран. Бюретка. Вирівнююча склянка. Каучукові

трубки. Каталаза. Дистильована вода. Гідроген пероксид (розчин H_2O_2, C = 35 %). Каталізатори: Fe^{2+}, шпінель.

Методика каталітичного та некаталітичного розкладання гідрогену пероксиду — каталізатори: каталаза, Fe^{2+}, шпінель

Кінетика розкладання H_2O_2 вивчається за об'ємом кисню, що виділився з волюметричної установки (рис. 3.14).

Перед проведенням вимірів необхідно ретельно перевірити герметичність системи. Для цього за допомогою вирівнюючої склянки встановити рівень рідини в бюретці на нульову позначку, закрити кран, опустити склянку і переконатися, що рівень рідини не змінюється протягом хоча б 15 хв. Якщо рівень «повзе», необхідно знайти й усунути витік [136].

Всі виміри по шкалі газометричної бюретки виконуються при однаковому рівні рідини в бюретці та вирівнюючій склянці. Для цього при кожному вимірі необхідно піднести склянку до шкали і досягти вирівнювання рівнів [137].

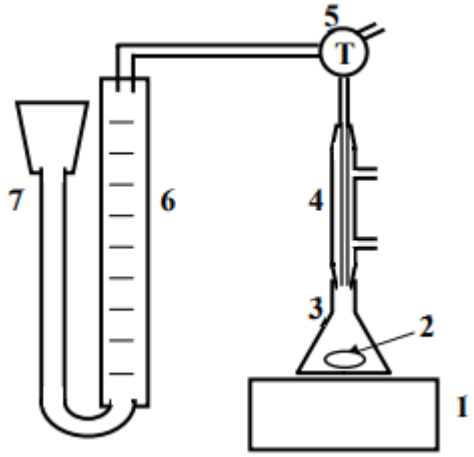


Рис. 3.14. Експериментальна установка: 1 – магнітна мішалка з підігрівом, 2 – магніт, 3 – термостійка конічна колба, 4 – холодильник, 5 – триходовий кран, 6 – бюретка, 7 – вирівнююча склянка

Таблиця 3.3. **Залежність об'єму каталази від відсоткового вмісту та об'єму розчину гідрогену пероксиду**

№	1	2	3	4	5	6	7	8
ω H_2O_2, %	0,5	1	2	3	4	15	30	4
V H_2O_2, см^3	120	60	30	20	15	15	15	15
V каталази, см^3	8	4	2	1,3	1	1	1	1

Розрахунок об'єму O_2 здійснюють таким чином:

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2. \quad (3.23)$$

Масова частка H_2O_2 в розчинні = 30 %.

Для розчину масою 1000 мг: $30\ \% = \frac{x}{1000}$ => x = 300 мг (0,3 г);

$n(H_2O_2)$ = 0,3 г / 34 г/моль = 0,0088 моль.

З реакції випливає, що: x = (0,0088·1)/2 = 0,0044 моль ($n(O_2)$).

Для нормальних умов: n = 0,0044 моль/22,4 моль/см^3 = 0,19 см^3.

Розкладання пероксиду водню з використанням каталази

Приготувати розчин каталази 6 мг/25 см^3. Каталазу беруть для приготування розчину з морозильної камери. Протягом зважування вона зберігається на льоді, але, відразу після взяття наважки, повертається у морозильну камеру. Приготований розчин потрібно зберігати на льоді чи в холодильнику. Необхідно налити в колбу перший розчин пероксиду водню. Швидко додати каталазу і виставити рівень рідини в бюретці на нульову відмітку. Ввімкнути секундомір. Виміряти об'єм кисню, який виділився, здійснюючи вимірювання щохвилини до вичерпання об'єму бюретки (100 см^3). Аналогічно провести дослід 7. Залишок розчину каталази помістити на 10 хв у киплячу водяну баню. Охолодити до кімнатної температури. Провести дослід 8. Розрахувати константу Міхаеліса і значення ν_{max} (лінеаризація Лайнуївера – Берка).

Рівняння Міхаеліса-Ментень:

$$V = \frac{k_{\text{катал}}[E]_0[S]_0}{k_M + [S]_0}, \quad (3.24)$$

де V — максимальна швидкість реакції, що спостерігається тоді, коли фермент повністю насичений субстратом, k_M — константа Міхаеліса — концентрація субстрату, за якої швидкість реакції дорівнює половині максимальної.

Константа Міхаеліса-Ментен має розмірність моль/дм^3 і часто використовується для кількісного вираження спорідненості ферменту до субстрату (чим менша k_M, тим більша спорідненість), проте таке її трактування не завжди коректне [138].

Експериментально точнішим є рівняння, яке отримується після перетворення рівняння Міхаеліса-Ментель у лінійну залежність – рівняння Лайнуївера-Берка:

$$\frac{1}{v} = \frac{K_M}{v_{\max}} \frac{1}{V_{O_2}} + \frac{1}{v_{\max}}. \qquad (3.25)$$

Графік є прямою в координатах ($\frac{1}{v}, \frac{1}{V_{O_2}}$). З графіку отримують $v_{\max}$, як зворону величина відрізку, що відсікається по ординаті [139].

Значення Константи Міхаеліса k_M , як зворотна величина відрізку, що відсікається абсцисою.

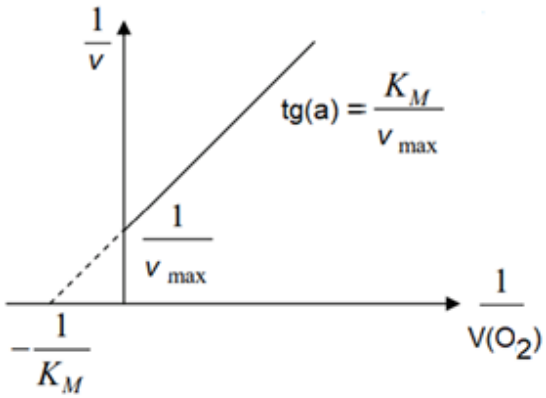


Рис. 3.15. Лінійна залежність – рівняння Лайнуївера-Берка

Розкладання пероксиду водню з використанням каталізатора Fe^{2+} *(кінетичний аналіз)*

Концентрацію пероксиду водню у процесі реакції визначають методом перманганатометричного титрування. Титрування виконують в плоскодонній

колбі об’ємом 250 см^3, куди послідовно вносять 100 см^3 розчину гідрогену пероксиду за наявності карбоксилвмісних полімерів, 0–5 см^3 дисперсії з сухим залишком 2–4 % того чи іншого мономерного складу і додають 4,0 см^3 5 % розчину феруму сульфату (II). Початок реакції — час внесення розчину феруму сульфату (II). Реакцію здійснюють за кімнатної температури, атмосферного тиску при перемішуванні на магнітній мішалці.

З реакційної суміші відбирають проби об’ємом 5 см^3, переносять до конічної колби, яка містить 50 см^3 води та 10 см^3 розчину сульфатної кислоти (1:4) і титрують 0,1 н розчином $KMnO_4$ до появи блідо-рожевого забарвлення.

За кінетичними кривими розкладання гідрогену пероксиду (залежність значень C від t – часу у хв), диференціюючи кінетичні криві, розраховують порядок реакції за пероксидом та константу швидкості реакції, використовуючи рівняння швидкості в логарифмічній формі:

$$\ln V = \ln K + n \ln C. \quad (3.26)$$

Результати досліджень кінетики розкладання гідрогену пероксиду дозволяють вважати, що дана реакція є реакцією першого порядку [127].

Розрахувати константу швидкості можна за формулою:

$$k = \frac{1}{t} ln \frac{V_\infty}{V_\infty - V_t}. \quad (3.27)$$

Середнє значення константи швидкості можна визначити також графічно як тангенс кута нахилу прямої у координатах $\ln \frac{V_{\max}}{V_{\max} - V} = f(t)$ [68].

Стабілізуючий ефект на двох відрізках кінетичних кривих розраховують за формулою:

$$S = \frac{V_0}{V_п}, \quad (3.28)$$

де V_0 – швидкість розкладання без дисперсії, $V_п$ – швидкість розкладання за умови дисперсії [20].

Розкладання гідрогену пероксиду з використанням шпінелі

Налити у колбу перший розчин гідрогену пероксиду. Швидко додати шпінель масами 0,25; 0,5; 0,75; 1 г і виставити рівень рідини в бюретці на нульову відмітку. Ввімкнути секундомір. Виміряти об'єм кисню, який виділився, це вимірювання здійснювати кожну хвилину до вичерпання об'єму бюретки (100 $см^3$).

Розрахувати константу Міхаеліса і ν_{max} (лінеаризація рівняння Лайнуївера – Берка).

Техніка безпеки

1. Дотримуватися правил поводження з розчинами кислот, лугів та інших реактивів.
2. Особливу увагу приділяти роботі з посудом та електричними приладами.
3. Не залишати установку у робочому стані без нагляду.

Контрольні запитання

Допуск до роботи

1. Що таке «ферменти»? Механізм їх дії.
2. Переваги та недоліки застосування ферментів.
3. Що таке «ферментативний каталіз»? Його основні відмінності від інших видів каталізу.

Захист роботи

1. Яким чином розрахувати залежність об'єму каталази від концентрації розчину пероксиду водню?
2. Які існують проміжні стадії ферментативного каталізу?
3. Дайте визначення науці «інженерна ензимологія». Що вона вивчає?
4. Назвіть галузі застосування біологічних сенсорів.

Лабораторна робота № 6. Принцип дії та застосування сонячних батарей

Мета роботи: виміряти вольт-амперні характеристики та визначити ККД сонячного елементу. Дослідити будову та властивості сонячних батарей та фотоелементу.

Стислі теоретичні відомості

Монокристалічні сонячні батареї створені на основі монокристала кремнію, вирощеного з розплаву полікристалічного кремнію, розпиленого і відполірованого. Середня продуктивність таких батарей становить до 19 % від встановленої потужності.

Полікристалічні сонячні батареї

Полікристалічні СБ виробляються на основі полікристалічного кремнію, отриманого методом спрямованої кристалізації і розпиленого на пластини. Середня продуктивність таких батарей становить до 16 % від встановленої потужності.

Тонкоплівкові фотовольтажні модулі.

ККД тонкоплівкових фотовольтажних модулей наближений до 25 % показника. Головна перевага цих панелей – це вироблення енергії при розсіяному сонячному світлі і в похмуру погоду. Обмеженням є площа, яку вони займають – для порівняння 10 кВт встановленої потужності займає 183 м^2.

Тонкоплівкові фотовольтажні модулі нагріваються приблизно в 4 рази менше. Також панелі мають велику довговічність, у зв'язку з тим, що в панелі нема металевих частин.

Тонкоплівкові та наноструктурні сонячні батареї

Промисловість виготовляє три основних типи сонячних панелей:

- монокристалічні;
- полікристалічні;
- тонкоплівкові.

Розглянемо останні. Тонкоплівкові сонячні панелі найдешевші та найлегші серед перерахованих. Їх робоча площа дещо більша, у порівнянні з монокристалічними аналогами. Однак їх гарантійний термін служби не перевищує 3 роки, а також вони дуже залежні від метеорологічних умов експлуатації.

Тонкоплівкові сонячні елементи наділені рядом цікавих особливостей, необхідність розробки яких диктується прагненням знизити собівартість сонячних елементів за рахунок зменшення кількості використовуваного напівпровідникового матеріалу та зменшення ваги сонячного елементу. Тонкоплівкові елементи виготовляються переважно з напівпровідників, що характеризуються прямими оптичними переходами та мають підвищену чутливість у короткохвильовій частині спектру, що дозволяє ефективно їх використовувати в якості малогабаритних датчиків ультрафіолетового випромінювання [140].

В той час як кристалічні сонячні елементи виробляються на основі пластин, при виготовленні тонкоплівкових сонячних елементів напівпровідник осаджується з газової фази чи розпилюється на носій зі скла, пластика чи металу, в результаті чого виходить шар товщиною у кілька мікрометрів, який досить ефективно поглинає сонячне світло. В якості напівпровідників використовуються аморфний кремній, телурид кадмію чи диселенід міді та індію [141]. Приклад будови тонкоплівкового елементу наведено на рис. 3.15.

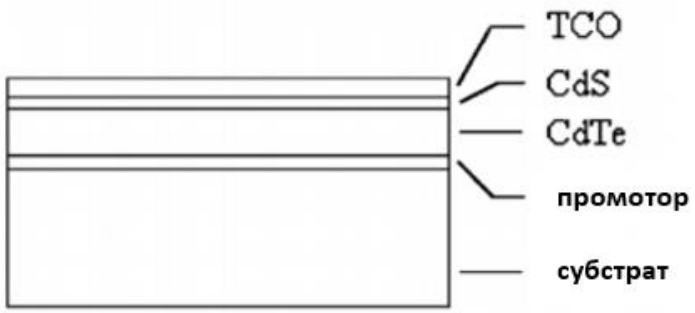


Рис. 3.15. Схема пристрою CdTe/CdS на підкладці

Використання наноструктур може може суттєво покращити характеристики сонячних панелей. Наприклад, покриття з чорного кремнію на фотоелектричному елементі дозволяє забезпечувати ефективність перетворення світлової енергії на електричну до більш ніж 25 %, а також збільшити ККД за рахунок мінімізації відбивання падаючих променів [142].

Монокристалічні сонячні батареї

Для того, щоб створити фотоелементи для монокристалічних сонячних батарей, кремній вирощується у формі монолітного стержня і потім ріжеться на пластини. Саме тому такі панелі називаються «монокристали» – щоб наголосити на тому, що тут монолітній суцільний кристал кремнію. Оскільки фотоелемент складається із монокристалу, електрони, які генерують потік енергії, мають більше місця для руху. Як наслідок, монокристалічні панелі ефективніші ніж полікристалічні аналоги.

Вони забезпечені вкрай чистим кремнієм, який досить добре освоєний у виробництві напівпровідників. Монокристал зростає на зародку, який одержується з кремнієвого розплаву. Отримані таким шляхом стрижні розрізають на частини товщиною 0,2–0,4 мм, утворюючи чарунки. Оптимальна кількість використовуваних осередків — 36 штук. Батареї, отримані з монокристалів кремнію, користуються найбільшою популярністю [143]. ККД монокристалічних батарей — 14–17 %.

Конструктивно, монокристалічна панель складається з десятків силіконових фотомодулів, зібраних в єдину панель. Дані фотоелектричні елементи, змонтовані в склопластиковий, надійний і довговічний корпус, який надає хороший захист цим фотомодулям, як від пилу, так і від атмосферної вологості. Переваги таких систем полягають у компактних розмірах, можливості гнутись в розумних межах та кращою ефективністю у похмурий день у порівнянні з полікристалами. За різними даними термін придатності монокристалічних панелей складає від 25 років у подальші роки енергоефективність панелі буде повільно спадати.

Принцип дії фотоелементу/сонячної батареї

Будь який фотоефект працює на основі явища фотоефекту. Під дією сонячного світла електрони поглинають енергію і переходять на наступні енергетичні рівні. Існують фоторезистори і фотодіоди. В сонячних батареях використовують діоди.

Діод — це електронний прилад із двома електродами, що пропускає струм тільки в одну сторону. Найпростіший фотодіод складається з напівпровідникового кристалу (наприклад кремнію із домішками інтерметалідів), в якому є *n* і *p* зони (рис. 3.16), *n*-зони (negative) — донори електронів, *p*-зони (positive) — донори «дірок».

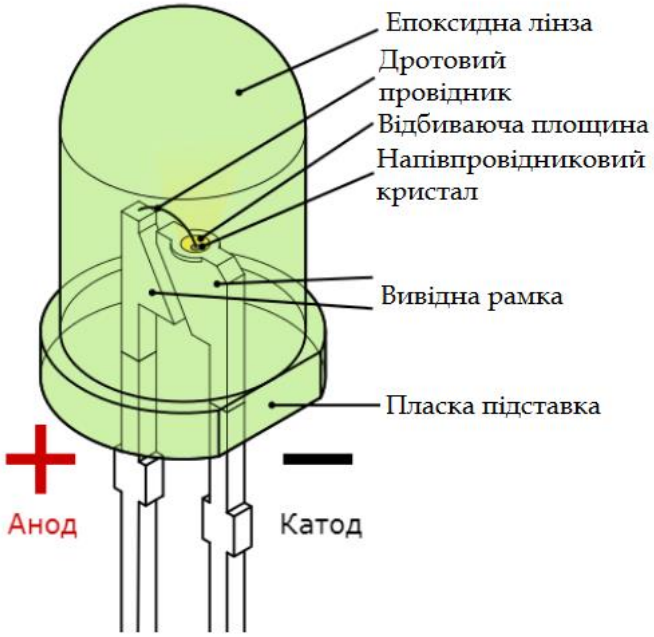


Рис. 3.16. Схема фотодіода

«Дірки» — це вільні місця в електронній оболонці атома, а отже, і потенціальна позиція для електрона. Вони несуть позитивний заряд [144].

При попаданні сонячного світла на кристал, електрони збуджуються і починають переходити на наступні енергетичні рівні. При міграції електронів за ними мігрують «дірки» (рис. 3.17).

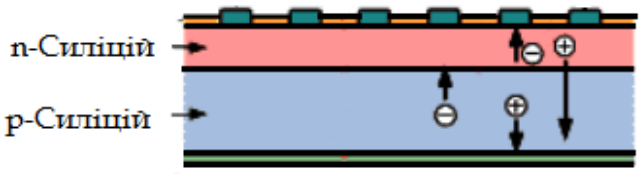


Рис. 3.17. Міграція електронів і дірок під дією світла

У випадку, якщо діод не увімкнений в електричну схему, то електрони і дірки просто рухатимуться до межі поділу *n-p* зони. А якщо коло замикається, електрони починають мігрувати до аноду, в результаті чого виникає електричний струм. Таким чином фотоелемент перетворює енергію світла у електричну.

Сонячна батарея складається з багатьох світлочутливих комірок — фотоелементів–діодів (рис. 3.18). Коли падає сонячний промінь, він запускає фотореакцію. Виникає електричний струм. Далі він просто «знімається» контактами і направляється на необхідні ділянки, наприклад, якщо потрібно підзарядити акумулятори [145].

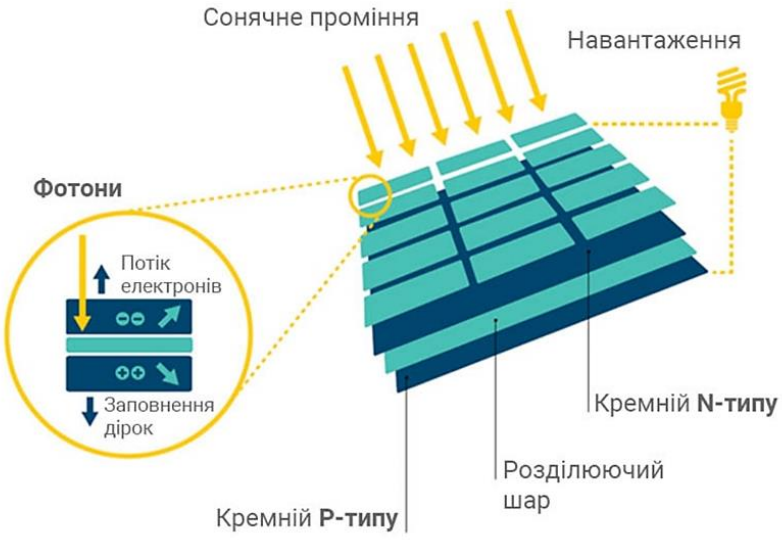


Рис. 3.18. Будова сонячної батареї

Нанотехнології в сонячній енергетиці

Нанотехнології використовують при розробці багатьох способів для більш дбайливого зберігання і поводження з уже виробленою електрикою: створення накопичувальних систем, поліпшення способів їх доставки від

електростанції споживачеві, а також впровадження енергозберігаючих технологій в промисловості та в побуті. Для цього створюють нові типи акумуляторів на твердих електролітах, суперконденсатори, здатні заряджатися в одну мить і зберігати велику кількість енергії, а також надпровідні індукційні накопичувачі енергії та більш економні джерела освітлення на основі світлодіодів.

В деяких випадках сонячні батареї конкурентоспроможні, однак їх подальше впровадження гальмує висока вартість і невисокий ККД. Поліпшення цих показників — головна умова розвитку сонячних батарей, нанотехнології можуть вирішити обидві проблеми. Зменшити вартість сонячних батарей можна, якщо використовувати більш дешеві матеріали і більш дешеві процеси виробництва. Нанотехнології поки слабо використовуються у виробництві сонячних батарей, але вони відіграватимуть більш вагому роль у майбутньому в: розробці тонких плівок, шарів і поверхонь; використанні наночастинок для збільшення робочої поверхні — використанні нанокристалічних матеріалів.

Тонкі плівки, шари і поверхні — найбільш інтенсивно використовуються у виробництві сонячних батарей матеріали, за якими слідують нанокристалічні матеріали і наночастинки. Ці матеріали і технології стануть лідируючими в наступні десять років поряд з сонячними батареями, сенсибілізованими барвниками [146].

Ці батареї конвертують сонячне світло з допомогою механізму, схожого з фотосинтезом рослин. Вони можуть бути виготовлені з дешевих матеріалів невисокою чистоти з допомогою порівняно дешевих виробничих технологій. ККД таких батарей порівняно низький — 10 %. Ще одна проблема — працемісткість виробництва, оскільки перенесення електрона вимагає наявності електроліту. Проте, вартість таких батарей приблизно на 60 % менша, ніж кремнієвих.

Підвищення ефективності використання ресурсів планети і їх збереження за допомогою нанотехнологій включають в себе: використання

відновлюваних джерел (сонячні батареї, термоелектричні прилади, паливні елементи); зберігання енергії; створення більш легких, міцних конструкційних матеріалів; використання альтернативних матеріалів.

Застосування нанотехнологій в соняній енергетиці

Сонячна термальна енергія: нанопористі аерогелі в якості покриття колекторів сонячної енергії. Сонячні батареї: сонячні батареї на основі органічних барвників; фотовольтаїчні елементи на основі квантових точок, з'єднаних між собою вуглецевими нанотрубками; гнучкі сонячні батареї на основі нанокомпозиційних матеріалів, що складаються з неорганічних наностержней. Паливні елементи: каталізатори. Термоелектрика: термоелектричні матеріали, які конвертують тепло.

Поки кремнієві фотоелементи домінують на ринку, тонкоплівкові технології просуваюся на ринку, експерти прогнозують прогрес в розробці дешевих фотоелементів. Такі розробки, як органічні фотоелементи на основі наноструктур (ОФЕН), тонкоплівковий кремній, CIGS (діселенід галію-індію-міді $CuInGaSe_2$), як вважають, стануть ключовими у створенні фотоелектричних систем майбутнього [147].

Хоча фотоелементи на основі CdTe, Si і комірок Грацеля найкраще вивчені і широко використовуються, технологія, їх виготовлення до сьогодні є ускладненим: цей процес включає багатокрокове вакуумне напилення, селенізацію металевих прекурсорів, катодне напилення, електроосадження і завершується стадією герметизації фотоелемента полімерною плівкою й нанесенням захисного скляного шару.

На сьогодні розміри тонкоплівкових CdSe фотоелементів не перевищують 30×30 $см^2$, а працюють ці пристрої з ефективністю перетворення близько 13 %. Недоліки альтернативної технології тонкоплівкових фотохімічних комірок Грацеля – це нестабільність рідкого електроліту, який випаровується з часом, обмеженість діапазону робочих температур.

Сьогодні використовуються монокристалічні сонячні батареї створені на основі монокристала кремнію, вирощеного з розплаву полікристалічного кремнію, розпиляного і відполірованого. Середня продуктивність таких батарей становить до 19 % від встановленої потужності. Сонячні полікристалічні батареї виготовляються на основі полікристалічного кремнію, отриманого методом спрямованої кристалізації і розпиляного на пластини. Середня продуктивність таких батарей становить до 16 % від встановленої потужності [148].

Нанотехнології для енергозбереження

Наноструктуровані матеріали, в тому числі каталізатори на основі наночасток, грають важливу роль в розвитку технології виробництва паливних елементів. У паливних елементах зазвичай використовуються каталізатори, що складаються з металевих наночастинок розміром 1−5 нм у карбоновій матриці. Найбільш перспективні елементи — наноманган, наноаланат мангану і нанотитан.

Істотний недолік твердооксидних паливних елементів (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs) — висока робоча температура. Для сучасних твердооксидних елементів вона становить близько 1000 °С. Сплави, які можна використовувати за таких умов, коштують досить дорого. Висока температура необхідна перш за все тому, що при більш низьких температурах провідність звичайних матеріалів і швидкість катодних реакцій невеликі. Виявилося, що наноструктуровані матеріали, призначені для використання в паливних елементах, мають хорошу провідність як іонів, так і електронів і при істотно більш низьких температурах.

У паливних елементах на основі полімерелектролітної мембрани (Polymer Electrolyte Membrane, PEM) використовується платина, яка є дорогою, а також чутливою до рівня карбону оксиду. Таким чином, існує можливість введення нанотехнологій, які вигідно відрізняються від певних матеріалів новими, більш ефективними за співвідношенням ціна-якість сполуками. Навіть в твердооксидних елементах в якості матеріалу анода

використовується нікель, який псується при контакті з сіркою в системі. Нанотехнології здатні замінити нікель на нечутливий до сірки матеріал.

Унікальні властивості наноматеріалів використовуються і для вирішення інших завдань щодо поліпшення роботи батарей і акумуляторів. Наприклад, вуглецеві нанотрубки дозволяють запасати більшу кількість енергії в порівнянні з традиційними графітними електродами. Так, електроди на основі моношарових вуглецевих нанотрубок збільшують продуктивність як акумуляторів, так і паливних елементів.

Одна з можливостей підвищення продуктивності акумуляторів за допомогою нанотехнологій — використання унікальних фізичних властивостей матеріалу, що з'являються за умови його наноструктурування. Наприклад, компанія Toshiba використовує наночастинки для зменшення редукції рідкого органічного електроліту при перезарядці літій-іонних батарей [149].

Перспективи розвитку сонячної енергетики у світі та в Україні зокрема

Наразі розвиток сонячної енергетики в Україні знаходиться на стадії, яку Європа пройшла 7–10 років тому. Проте в нашої країни є хороші перспективи: наявність ресурсів і земельних ділянок, пільговий тариф, державна підтримка і цільова енергетична стратегія, мета якої – досягти 25 % виробництва чистої енергії до 2035 року. Також варто зазначити, що клімат та географічне положення України сприятливі для розвитку сонячної енергетики і будівництва СЕС [150].

У майбутньому для розширення перспектив сонячної енергетики Україна може перейняти вдалий досвід наших іноземних колег.

- Транспортні можливості. В європейських країнах фотоелементи розміщуються на дахах потягів і забезпечують їх електроенергією під час роботи. У перспективі цю технологію можна застосовувати і на водних та повітряних суднах.

- Термальна енергетика — спосіб перетворення енергії сонця за допомогою нагрівання води в ємностях із матеріалів, які добре проводять тепло.

Незважаючи на перспективи сонячної енергетики, існує ряд невирішених проблем, які стримують її бурхливий розвиток і одночасно не дозволяють використати всі її потенціальні можливості. Так за даними, незважаючи на стрімкі темпи зростання встановленої потужності альтернативних джерел енергії, спостерігається тенденція і до певного спаду в подальшому їх нарощенні. Серед основних невирішених проблем сонячної енергетики можна віднести наступні:

- порівняно низький ККД (в межах 10–20 %);
- неможливість акумулювання сонячної енергії у великих об’ємах;
- залежність генерації електроенергії від періоду доби та погодних умов.

У зв’язку з цим, основним напрямком покращення роботи сучасних СЕС є підвищення ефективності роботи СБ та розробка сучасних систем акумулювання енергії. Серед основних напрямків підвищення ефективності роботи СБ, які активно сьогодні розвиваються, можна виділити наступні:

- розробка гібридних СБ, які одночасно виробляють електроенергію та теплу воду (ефективність роботи СБ зростає на 15 %);
- розробка двосторонніх або багатогранних (конічної форми) СБ (електроенергії виробляється на 20–30 % більше);
- розробка гетеро- та наноструктур (за допомогою яких у СБ з’явиться можливість працювати не тільки без сонячного світла, але і за збільшеного у декілька разів ККД);
- розробка тонкоплівкових прозорих СБ [151].

Також основним напрямком підвищення ефективності СЕС є розробка систем акумулювання енергії. До найбільш перспективних систем акумулювання енергії можна віднести наступні: електрохімічні акумулятори

(залізо-нікелеві, літій-іонні тощо), теплові та термодинамічні акумулятори, пневматичні акумулятори, водневі акумулятори, механічні акумулятори.

Області застосування сонячних батарей

Області застосування сонячних батарей в XXI столітті дуже широкі. Наприклад, сонячні батареї які використовують у космосі, чи кораблі, які використовують сонячну енергію замість палива. Також сонячні батареї використовують в побуті, все частіше можна бачити будинки які облаштовані сонячними батареями. Дуже ефективно та екологічно використовувати їх на великих виробництвах.

Сонячні батареї з кожним роком стають дешевшими й ефективнішими. Їм знаходять застосування у самих незвичайних областях. Прикладом може бути Кримська сонячна електростанція яка на 100 % забезпечує Сімферополь енергією. Парк «Перово» складається з п’яти черг панелей, сумарна потужність яких досягає 100 МВт. Цього достатньо, щоб забезпечити електроенергією весь Сімферополь в періоди максимальних його навантажень.

Парк з 440 тисяч наземних фотоелектричних модулів на площі у понад 200 га щорічно виробляє 132,5 млн кВт·год екологічно чистої електроенергії. Це дозволяє скоротити викиди вуглекислого газу на 105 тисяч тонн на рік. Будівництво електростанції було закінчено в 2011 році всього за 7 місяців.

Також неймовірним фактом є те що бренд модного одягу Tommy Hilfiger представив куртку Tommy Hilfiger Solar Jacket, яка стала частиною лімітованої святкової колекції. В куртку вшиті сонячні батареї, з’єднані, в свою чергу, з акумулятором, який розташований в одному з передніх накладних кишень. До акумулятора можна підключати два пристрої, наприклад, мобільний телефон і планшет. У разі необхідності сонячні панелі легко відстібаються.

Тим часом в Індії проходять випробування поїзда, обладнаного сонячними панелями. Використання сонячної енергії дозволить знизити

витрату дизельного палива до 90 000 літрів в рік і разом з цим викиди вуглекислого газу. За словами представників місцевої влади, в Індії є можливість отримувати сонячну енергію практично без перерви протягом року. У Німеччині вже є ліфт який працює на сонячній батареї, а компанія «Мегафон» запустила стільниковий зв'язок на сонячних батареях [152].

І також сонячні батареї вже є і в КПІ ім. Ігоря Сікорського (рис. 3.19).

Рис. 3.19. Сонячна батарея, вмонтована в лавку на території КПІ ім. Ігоря Сікорського

Електрична схема та її опис

Для вимірювання вольт-амперної характеристики (ВАХ) необхідно зібрати електричну схему з амперметром, вольтметром і резистором.

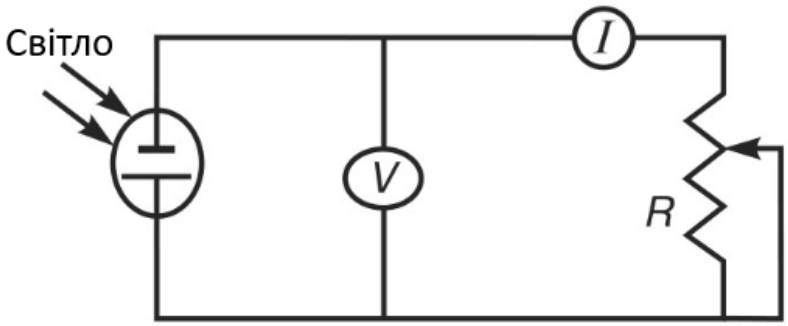


Рис. 3.20. Схема підключення сонячної батареї для вимірювання ВАХ: *V* – вольтметр; *I* – амперметр; *R* – потенціометр (резистор з механічно змінюваним опором)

Світло потрапляє на сонячну батарею, через що вона генерує електроенергію. Потенціометр слугує навантаженням (споживачем), завдяки чому можна регулювати споживання струму. Потенціометр має такі характеристики як максимальний опір (Ом), точність регулювання опору та номінальна розсіювана потужність (Вт) (скільки енергії він може споживати без виходу з ладу, адже вся енергія на ньому перетворюється в тепло). Споживання струму потенціометром вимірюється з допомогою амперметру. Напруга згенерованої електроенергії вимірюється з допомогою вольтметру. Амперметр та вольтметр мають такі характеристики як верхні межі вимірювань та точність вимірювання. Амперметр, вольтметр і потенціометр підбираються відповідно до характеристик сонячної батареї.

Експериментальна частина

Сонячна батарея – це з'єднані між собою фотоелектричні перетворювачі (фотоелементи), що перетворюють сонячну енергію в постійний струм. Сонячні батареї будують із модулів, виготовлених на основі кристалів кремнію. В залежності від області застосування, сонячні модулі можуть мати різні конструктивні рішення і різні вихідні потужності. Застосовуються сонячні батареї для забезпечення автономною електроенергією.

Тонкоплівкові сонячні батареї є найбільш дешевими у виробництві, не потребують прямих сонячних променів, працюють при розсіяному випромінюванні та можуть встановлюватися на стіни будівель. Це сонячні модулі, в яких напівпровідник осаджується тонким шаром (товщиною порядку одного мікрона) на тонку підкладку зі скла або сталі. В якості напівпровідника можуть виступати різні матеріали, що володіють здатністю поглинати світло. Найчастіше для цього використовується аморфний кремній (a-Si:H) або полікристалічні матеріали, такі як кадмію телурид (CdTe), мідно-індієвий (CIS) або мідно-галієвий диселенід (CIGS).

Тонка плівка може бути ефективнішою, ніж монокристали, у регіонах із туманним кліматом або в тих виробництвах, де присутня постійна запиленість повітря. У таких випадках цей спосіб виробництва енергії буде рентабельнішим. У 95 % випадків тонкоплівкові панелі застосовуються для систем, що генерують елекроенергію безпосередньо в мережу («on-grid» системи). Для тонкоплівкових панелей необхідно використовувати високовольтні інвертори, які не стикуються з малопотужними побутовими системами. Через невеликий ККД (біля 10 %) ці панелі ефективно використовувати в системах потужністю від 10 кВт.

Одним із суттєвих недоліків тонкоплівкових панелей можна вважати потребу великої площі для встановлення (приблизно у 2 рази більшої, ніж для монокристалічних батарей). Розміри панелей 1400×800×3 мм, маса близько 20 кг, робоча напруга 55,7–60 В, робоча сила струму 0,9 А, максимальна напруга системи 1000 В. Вартість тонкоплівкових сонячних батарей коливається в межах 2,5–3$ за 1 Вт потужності.

Тонкоплівкові кремнієві сонячні батареї виробляються вже доволі давно. Вони застосовуються в годинниках і калькуляторах. Аморфний кремній у них осаджується на тонку підкладку. Ефективність тонкоплівкових сонячних батарей на основі аморфного кремнію суттєво нижча, ніж сонячних батарей на основі кристалічного кремнію. Однак висока ефективність у даному випадку не є критично важливою для побутових приладів типу годинників або калькуляторів.

Монокристалічні сонячні батареї на сьогоднішній день є найпопулярнішими. Вони являють собою кремнієві пластини товщиною 250–300 мкм. ККД монокристалічних сонячних батарей становить до 25 %. Батареї вставляються в алюмінієву раму і закриваються захисним склом.

Контролер – це електронний пристрій, що забезпечує керування зарядом–розрядом сонячних батарей, захищає систему живлення від перевантажень і короткого замкнення при зміні режимів споживання енергії.

Акумулятори служать для накопичення енергії, а *інвертор* перетворює постійний струм акумулятора в змінний струм промислової частоти. Розміри монокристалічних сонячних батарей від 306×216×18 мм до 1950× 992×50 мм, маса від 0,8 до 24 кг, робоча напруга від 21,6 В до 59,5 В, робочий струм від 0,29 А до 7,98 А.

Вартість *полікристалічної сонячної батареї* менша, ніж монокристалічної, а ККД становить близько 20 %. Для полікристалічних сонячних батарей характерним є яскраво-синій колір.

Батереї цього типу переважно використовуються для живлення побутової техніки, освітлення, живлення ноутбуків, мобільних телефонів тощо. У цьому випадку схема підключення така ж, як і в монокристалічних сонячних панелей.

До недоліків сонячних батарей цього типу можна віднести: низький ККД; зниження ефективності при забрудненні повітря; зниження продуктивності фотоелементів при підвищенні температури; чутливі до опору навантаженняю Для усунення цього недоліку необхідно використовувати контролери керування; погіршення характеристик із плином часу; висока вартість.

Сонячна батарея працює наступним чином:

1. Фотони вдаряються об поверхню сонячної батареї і поглинаються її робочим матеріалом, наприклад, кремнієм.

2. Фотони, зіштовхуючись з атомами речовини, вибивають із неї «рідні» електрони. В результаті цього процесу виникає різниця потенціалів. Вільні електрони починають рухатися всередині речовини, щоб нівелювати різницю потенціалів. Виникає електричний струм. Так як сонячна батарея – це напівпровідник, то електрони рухаються тільки в одному напрямку.

3. Струм, який отримує сонячна батарея, перетворюється в постійний і віддається споживачу або акумулятору.

Проведення експерименту, обробка даних і побудова вольт-амперної характеристики

Зібрати схему згідно рис. 3.21 з урахуванням полярності приладів.

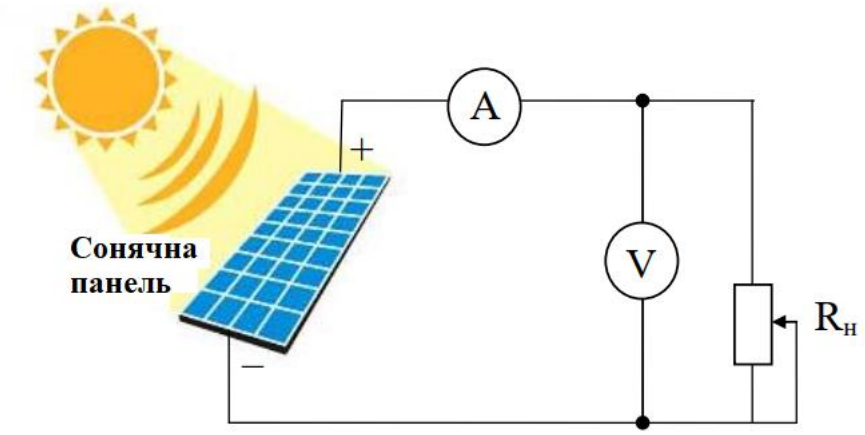


Рис. 3.21. Схема лабораторної установки

Після перевірки викладачем правильності з'єднання схеми, здійснити підключення. Ввімкнути випромінювач (лампу). Зняти 6 точок для побудови вольт-амперної характеристики з урахуванням паспортних даних сонячної батареї. Результати вимірювань занести до таблиці 3.4.

Таблиця 3.4. **Результати вимірювань при 0 % затінення сонячної батареї**

***I*, А**							
***U*, В**							
***P*, *В*т**							

Зняти вольт-амперну характеристику для 50 % затінення сонячної батареї. Результати занести до таблиці 3.5.

Таблиця 3.5. **Результати вимірювань при 50 % затінення сонячної батареї**

***I*, А**							
***U*, В**							
***P*, *В*т**							

Техніка безпеки

1. Дотримуватися правил поводження з електричними приладами
2. Не залишати установку у робочому стані без нагляду.
3. Суворо дотримуватися вказівок викладача.

Контрольні запитання

Допуск до роботи

1. Конструкція сонячної батареї.
2. Принцип дії сонячної батареї.
3. Які матеріали використовуються при виробництві сонячних батарей?

Захист роботи

1. Як впливає освітленість на вихідні характеристики сонячних батарей?
2. Які функції виконують контролер та інвертор?
3. Що таке «вольт-амперна характеристика» фотоелемента?
4. У чому відмінність вольт-амперної характеристики сонячної батареї при 50 % її затінення і при 0 % її затінення?

РОЗДІЛ 4. ОСОБЛИВОСТІ ВИКЛАДАННЯ ОСВІТНЬОГО КОМПОНЕНТУ НАНОХІМІЯ ТА НАНОМАТЕРІАЛИ

Особливість хімічної освіти по нанотехнології полягає у тому, що його основу складають бакалаврські та магістерські курси, які в тій чи іншій мірі базуються на застосуванні знань, отриманих при вивченні різних в основному фізичних та деякою мірою хімічних дисциплін. Іншими словами, якоїсь окремої «фундаментальної нанохімії» в чистому вигляді не існує (в широкому сенсі, фундамент «нанонауки» належить фізиці, в якій вводиться поняття про квантові розмірних ефекти).

Для розвитку спеціалістів з «Хімічних нанотехнологій» необхідно надавати знання та розуміння процесів отримання наноструктур, в основі яких лежать уявлення теорії адсорбції, класичної хімічної кінетики і макрокінетики, хімії твердого тіла. Стійкість «хімічних» наносистем описується в рамках уявлень термодинаміки і кінетики. Багато прийомів, що лежать в основі отримання як неорганічних, так і органічних наноструктур, в принципі, використовуються і в класичній препаративної хімії. Тут виникають дві основні проблеми: перша — ступінь реального володіння студентами відповідними розділами фізики, фізичної, неорганічної або органічної хімії; друга – узгодженість використовуваних уявлень, понять і термінології.

При формуванні знань в галузі «Хімічної нанотехнології» однією з основних складнощів є формування сучасних знань і виключення історично закріпилися «міфів», де необхідно акцентувати на тому, що необхідно розуміти під нанотехнологией. Далі необхідно визначитись із «функціональними наноматерілами». У загальній постановці поняття «функціональні наноматеріали» включає дві великі групи — неорганічні матеріали різних типів і органічні і гібридні матеріали (включаючи функціональні полімерні нанокомпозити). Якщо говорити про світові

тенденції, обидва напрямки розвиваються досить активно, і кожне з них має свої стійкі точки зростання (для перевірки цього досить перегорнути будь-які журнали останніх років, від Nature і Science до серйозних спеціальних журналів).

Якщо при вивченні наноматеріалів ми зосереджуємо на неорганічних напівпровідниках, то в якийсь момент усвідомлюємо, що потрібно включити можливості конструювання органічних структур, і йому абсолютно необхідно представляти хоча б в загальних рисах, як такі системи можуть бути отримані і організовані, і які їх особливості критичні для функціональних характеристик. Невирішеною проблемою в цьому сенсі є відсутність курсу з умовним назвою «Моделювання наносистем і наноматеріалів», в якому розглядалися б підходи до теоретичного опису будови і властивостей різних систем — від ізольованих молекул до періодичних структур і наноматеріалів (поки на цьому полі у нас є дисципліни, що пов’язані з квантовою хімією).

Отже, якщо говорити про особливості викладання нанотехнологій, зокрема освітнього компоненту «Нанохімія і наноматеріали») то необхідно розглядати три напрямки досліджень:

1. Збірка нових речовин, матеріалів і конструкцій з індивідуалізованих елементів нанометрових розмірів.

2. Синтез нових матеріалів, основу яких складають частинки із зазначеними розмірами (приблизно 1−100 нм).

3. Модифікація відомих речовин і конструкцій із застосуванням наноструктурних елементів.

При цьому, слід додати, що управління розмірами не тільки дозволяє «побачити у всій красі» квантові явища (дискретний енергетичний спектр, тунельні ефекти), а й змінювати основні властивості матеріалів і створювати таким чином нові структури, що застосовуються в різних областях. Всі сучасні електронні прилади в якійсь мірі вже використовують нанотехнології.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Методы получения и исследования наноматериалов и нано-структур. Лабораторный практикум по нанотехнологиям : учебное пособие / Е. Д. Мишина, Н. Э. Шерстюк, А. А. Евдокимов [и др.] ; под ред. А. С. Сигова. – 4-е изд. (эл.). М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. – 184 с. – ISBN 978-5-9963-2360-9.
2. Методы синтеза наночастиц с плазменным резонансом [Електронний ресурс] / В.А. Богатырев, Л.А. Дыкман, Н.Г. Хлебцов. – Саратов : Саратов. гос. ун-т, 2009. – 35 с. – Режим доступу : https://www.sgu.ru/archive/old.sgu.ru/files/nodes/23925/Bog_edu1.pdf.
3. Золотые наночастицы: синтез, свойства и биомедицинские применения [Електронний ресурс] / Л.А. Дыкман, В.А. Богатырев, С.Ю. Щеголев, Хлебцов Н.Г. – М. : Наука, 2008. – 318 с. – Режим доступу до ресурсу : https://bibloid.ru/b/23618040
4. Vibrational response of Au-Ag nanoboxes and nanocages to ultrafast laser-induced heating / H. Petrova et al. // Nano Letters. – 2007. – V. 7(4). – P. 1059–1063.
5. Electrochemical Biosensor of Nanocube-Augmented Carbon Nanotube Networks / J. C. Claussen et al. // ACS Nano. – 2009. – V. 3. – № 1. – P. 37–44.
6. Anisotropic Metal Nanoparticles: Synthesis, Assembly, and Optical Applications / C. J. Murphy et al. // J. Phys. Chem. B. – 2005. – V. 109. – № 59. – P. 13857–13870.
7. Khoury C. G. Gold nanostars for surface-enhanced Raman scattering: synthesis, characterization and optimization / C. G. Khoury, T. Vo-Dinh // J. Phys. Chem. C. – 2008. – № 112(48). – P. 18849–18859.
8. Synthesis of Gold Nanotadpoles by a Temperature-Reducing Seed Approach and the Dielectrophoretic Manipulation / H. Lan et al. // J. Phys. Chem. C. – 2007. – V. 111. – № 44. – P. 16154–16160.

9. Dai L. Nanotube. [Електронний ресурс] / L. Dai // MSU. – Режим доступу до ресурсу : http://nanotube.msu.edu/nt06/presentations/NT06-Dai.pdf.
10. Hu J. Gold Nanoparticles With Special Shapes: Controlled Synthesis, Surface-enhanced Raman Scattering, and The Application in Biodetection / J. Hu, Z. Wang, J. Li // Sensors. – 2007. – V. 7. – № 12. – P. 3299–3311.
11. Turkevich J. A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold. Discuss / J. Turkevich, P. S. Stevenson, J. Hiller // Faraday Soc. – 1951. – № 11. – P. 55–75.
12. Lee P. S. Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols / P.S. Lee, D. Meisel // J. Phys. Chem. – 1982. – V. 86. – № 17. – P. 3391–3395.
13. Schmid G. Large clusters and colloids. Metals in the embryonic state / G. Schmid // Chem. Rev. – 1992. – V. 92. – P. 1709–1727.
14. Tripatni G. N. R. Adsorption of 2-Mercaptopyrimidine on Silver Nanoparticles in Water / G. N. R. Tripatni, V. Clements // J. Phys. Chem. B. – 2003. – V. 107. – № 40. – P. 1125–1132.
15. Сравнительное исследование свойств гидрозолей серебра, полученных цитратным и цитрат-сульфатным методами / О. В. Дементьева, А. В. Мальковский, М. А.Филиппенко, В. М.Рудой // Коллоид. журн. – 2008. – Т. 70. – № 5. – С. 607–619.
16. Henglein A. Formation of Colloidal Silver Nanoparticles: Capping Action of Citrate / A. Henglein, M. Giersig // J. Phys. Chem. B. – 1999. – V. 103. – № 42. – P. 9533–9545.
17. Pillai Z. S. What Factors Control the Size and Shape of Silver Nanoparticles in the Citrate Ion Reduction Method? / Z. S. Pillai, P. V. Kamat // J. Phys. Chem. B. – 2004. – V. 108. – № 11. – P. 945–953.
18. Rivas L. Growth of Silver Colloidal Particles Obtained By Citrate Reduction To Increase the Raman Enhancement Factor /

L. Rivas, S. Sanches-Cortes // Langmuir. – 2001. – V. 17. – № 3. – P. 574–582.

19. Carei L. M. On Allotropic Forms of Silver / L. M. Carei // Amer. J. Sci. – 1889. – V. 37. – P. 476–489.
20. Frens G. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions / G. Frens // Nat. Phys. Sci. – 1973. – V. 241. – P. 20–22.
21. Physicochemical study of aggregation in silver colloids / J. P. Jolivet, M. Gzara, J. Mazieres, J. Lefebvre // J. Colloid Int. Sci. – 1985. – № 107. – P. 429–438.
22. Preparation of silver colloid and enhancement of dispersion stability in organic solvent / K. Y. Kim, Y. T. Choi, D. J. Seo, S. B.Park // Mater. Chem. Phys. – 2004. – V. 88. – № 2–3. – P. 377–382.
23. Creighton J. A. Plasma Resonance Enhancement of Raman Scattering by Pyridine Adsorbed on Silver or Gold Sol Particles of Size Comparable to the Excitation Wavelength / J. A. Creighton, C. G. Blanchford, M. G. Albreht // J. Cliem. Soc., Faraday Trans. – 1979. – V. 75. – № 6. – P. 790–809.
24. Evanoff D. D. Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays / D. D. Evanoff, J. G. Chumanov // ChemPhysChem. – 2005. – V. 6. – № 7. – P. 1221–1233.
25. La Mer V. Theory, Production, and. Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrolysis / V. La Mer, R. Dineger // J. Am. Cliem. Soc. – 1950. – V. 72. – № 11. – P. 4847–4854.
26. Van Hyning D. L. Formation mechanisms and aggregation behavior of borohydride reduced silver particles / D. L. Van Hyning, C. F. Zukoski // Langmuir. – 1998. – V. 14. – № 11. – P. 7034–7045.
27. Lee D. Weitzlab [Електронний ресурс] / D. Lee, D. A. Weitz // Harvard. – Режим доступу до ресурсу: http://www.seas.harvard.edu/weitzlab/lee. small.2009.pdf.

28. Hong Y. A simple approach to control the growth of non-spherical gold nanoparticles / Y. Hong, X. C. Ru, W. P. Dai // Chinese Chem. Lett. – 2003. – V. 14. – № 11. – P. 1163–1166.
29. Chemical Preparation of Special-Shaped Metal Nanomaterials Through Encapsulation or Inducement in Soft Solution / C. Chen, L. Wang, G. Jiang, H. Yu // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2006. – V. 11. – № 1. – P. 1–18.
30. Yu S. Y. Advanced Science [Електронний ресурс] / S. Y. Yu, Y. Z. Li, V. Wing-Wah // Advanced Science News. – Режим доступу до ресурсу: http://www.materialsviews.com/matview/display/en/252/TEXT.
31. Oriented assembly of Au nanorods using biorecognition system / J.-Y. Chang et al. // Chem. Commun. – 2005. – V. 8. – № 2. – P. 1092–1094.
32. Park K. Synthesis, Characterization, and Self-Assembly of Size Tunable Gold Nanorods : Ph. D. Dissertation [Електронний ресурс] / K. Park // Georgia, 2006. – 241 p. – Режим доступу до ресурсу: https://smartech.gatech.edu/bitstream/handle/1853/14035/Park_Kyoungweon_200612_phd.pdf.
33. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы / Ю. А. Крутяков, А. А. Кудринский, А. Ю. Оленин, Г. В. Лисичкин // Успехи химии. – 2008. – Т. 77. – № 3. – С. 242–269.
34. Liz-Marzan L. M. Nanometals: Formation and Color / L. M. Liz-Marzan // Materials Today. – 2004. – V. 7. – № 2. – P. 26–31.
35. Rayford C.E. Optical properties of gold nanospheres / C.E. Rayford, G. Schatz, K. Shuford // Nanoscape. – 2005. – V. 2. – № 1. – P. 27–33.
36. Губин С.П. Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе / С.П. Губин, Г.Ю. Юрков, Н.А. Катаева. – М. : ООО «Азбука-2000», 2006. – 154 с.
37. Методы получения наноматериалов / Н. М. Дроздова, А. А.Евдокимов, Н. И.Ершова, В. И.Свитов // Драгоценные камни. – 2008. – Т. 177. – № 9. – С. 170–174.

38. Щукин Е.Д. Коллоидная химия / Е.Д. Щукин, А.В. Перцев, Е.А. Амелина. – М. : Высш. шк., 2004. – 445 с. – ISBN 5-06-004100X.
39. Харин А. Н. Курс химии : учеб. для приборостроит. спец. вузов. 2-е изд. / А. Н. Харин, Н. А. Катаева, Л. Т. Харина. – М. : Высш. шк., 1983. – 511 с.
40. Коровин Н. В. Общая химия : учеб. для технич. направ. и специализаций вузов. / Н. В. Коровин. – М. : Высш. шк., 1998. – 559 с.
41. Миронов В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии : учеб. пособие для вузов / В. Л. Миронов. – Нижний Новгород : ИФМ РАН, 2004. – 114 с.
42. Суслов А. А. Сканирующие зондовые микроскопы (обзор) / А. А. Суслов, С.А. Чижик // Материалы, Технологии, Инструменты. – 1997. – Т. 2. – № 3. – С. 78–89.
43. Галлямов М. О. Сканирующая зондовая микроскопия нуклеиновых кислот / М. О. Галлямов, И. В. Яминский. – М. : Изд-во МГУ, 1998. – 17 с.
44. Брандон Д. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля / Д. Брандон, У. Каплан – М. : Техносфера, 2006. – 384 с.
45. Пресняков М. Ю. Лабораторная работа «Электронно-микроскопические и дифракционные исследования пленок нанокомпозитов» по курсу «Физика и технология неупорядоченных полупроводников» / М. Ю. Пресняков, Н. Д. Васильева, А. И. Попов. – М. : Изд-во МЭИ, 2011. – 16 с.
46. Феофанов А. В. Спектральная лазерная сканирующая конфокальная микроскопия в биологических исследованиях / А. В. Феофанов // Успехи биологической химии. – 2007. – Т. 47. – С. 371–410.
47. Лебедева В. В. Техника оптической спектроскопии / В. В. Лебедева. – М. : Изд-во МГУ, 1977. – 384 с.

48. Yablonovitch E. Photonic band structure: the face-centered-cubic case employing nonspherical atoms / E. Yablonovitch, T. J. Gmitter, K. M. Leung // Phys. Rev. Lett. – 1991. – V. 67. – № 17. – P. 2295–2297.
49. Левшин Л. В. Люминесценция и ее измерения / Л. В. Левшин, А. М. Салецкий. – М. : Изд-во МГУ, 1989. – 279 с.
50. Сейсян Р. П. Экситон в низкоразмерных системах / Р. П. Сейсян // Соросовский образоват. журн. – 2001. – Т. 7. – № 4. – С. 90–97.
51. Днепровский В. С. Экситоны перестают быть экзотическими квазичастицами / В. С.Днепровский // Соросовский образоват. журн. – 2000. – Т. 6. – № 8. – С. 88–92.
52. Атаев Б.М. Нитевидные кристаллы оксида цинка / Б. М. Атаев, И. К. Камилов, В. В. Мамедов // Письма в ЖТФ. – 1997. – Т. 23. – № 21. – С. 58–63.
53. Взаимодействие когерентных оптических связанных мод в близко расположенных трехмерных ZnO-микрорезонаторах цилиндрической формы / А. Н. Грузинцев, В. Т. Волков, М. А. Князев, Е. Е. Якимов // Физика и техника полупроводников. – 2006. – Т. 40. – № 11. – С. 1402–1405.
54. Звездин А. К. Квантовая механика плененных фотонов: оптические микрорезонаторы, волноводы, фотонные кристаллы / А. К. Звездин // Природа. – 2004. – №10. – С. 12–22.
55. Ахманов С.А. Физическая оптика / С. А. Ахманов, С. Ю. Никитин – М. : Изд-во МГУ, 2004. – 655 с.
56. Barnes W. L. Surface plasmon subwavelength optics / W. L. Barnes, T. W. Ebbesen // Nature. – 2003. – № 424. – P. 824–830.
57. Tlusty T. Optical forces of highly focused fields / T. Tlusty, A. Meller, R. Bar-Ziv // Phys. Rev. Lett. – 1998. – V. 81. – P. 1738–1741.
58. Ashkin A. Acceleration and Trapping of Particles by Radiation Pressure / A. Ashkin // Phys. Rev. Lett. – 1970. – V. 24. – № 4. – P. 156–159.

59. Novotny L. Theory of Nanometric Optical Tweezers / L. Novotny, R. X. Bian, X. S. Xie // Phys. Rev. Lett. – 1997. – V. 79. – № 4. – P. 645–648.

60. Evanoff D. D. Synthesis and Optical Properties of Silver Nanoparticles and Arrays / D. D. Evanoff, G. Chumanov // ChemPhysChem. – 2005. – T. 6. – No 7. – P. 1221–1231.

61. Trends in biotechnology: Use of silver and silver nanoparticles / K. Chaloupka et al. // Trends Biotechnol. – 2010. – 28(11). – P. 580–588.

62. Mishra M. Nanosilver and its Medical Implications / M. Mishra, P. Chauhan // J. Nanomed. Res. – 2015. – № 2(5). – P. 1-10.

63. Кричевский Г. Е. Экологичный «зеленый» биосинтез наночастиц металлов, реальность и потенциал их использования в различных областях медицины. Часть 1. [Електронний ресурс] / Г. Е. Кричевский. – 2017. – Режим доступу: http://www.rusnor.org/pubs/articles/15367.htm.

64. Efficacy of silver nanoparticles-impregnated external ventricular drain catheters in patients with acute occlusive hydrocephalus / P. Lackner et al. // Neurocrit Care. – 2008. – № 8(3) – P. 360-365.

65. Fu J. Construction of antibacterial multilayer films containing nanosilver via layer-by-layer assembly of heparin and chitosan-silver ions complex / J. Fu // J. Biomed. Mater. Res. A. – 2006. – № 79(3). – P. 665–674.

66. Коваленко Л. В. Биологически активные нанопорошки железа / Л. В. Коваленко, Г. Э. Фолманис. – М .: Наука, 2006. – 124 с.

67. Канцельсон Б. А. Экспериментальные данные к оценке пульмонотоксичности и резорбтивной токсичности частиц магнетита (Fe_3O_4) нано- и микрометрового диапазона / Б. А. Канцельсон, Л. И. Привалова, С. В. Кузьмин [и др.] // Токсикологический вестник. – 2010. – № 2. – С.17–24.

68. Gao L. Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles / L. Gao, Z. Jie, N. Leng // Nanotechnol. – 2007. – V. 2. – № 9. – P. 577–583.

69. Chen Z. Acute toxicological effects of copper nanoparticles *in vivo* / Z. Chen, H. Meng, G. Hing // Toxicology Letters. – 2006. – V. 163. – P. 109–120.

70. Буланов Е. Н. Получение и исследование наноструктурированных биосовместимых материалов на основе гидроксиапатита / Е. Н. Буланов. – Нижний Новгород : Нижегородский госуниверситет, 2012. – 103 с.

71. Потапчук А. М. Кальцій-фосфатні кераміки – різновид стоматологічних матеріалів / А. М. Потапчук // Вісник стоматології. –1998. – № 3. – С. 62-69

72. Eliaz N. Calcium phosphate bioceramics: A review of their history, structure, properties, coating technologies and biomedical applications / N. Eliaz, N. Metoki // Materials, 2017. – № 10(4). – 334 p.

73. Erdem Ş. Calcium Phosphate Bone Cements, Cement Based Materials // Ş. Erdem, E. M. S. Hosam and O. A. R. Rehab // Materials. – 2019 – № 21(9). – P. 246-258.

74. Xu H. Calcium phosphate cements for bone engineering and their biological properties / H. Xu, P. Wang, L. Wang // Bone Res. – 2017. – № 170(56) – P. 78–87.

75. Вересов А. Г. Химия неорганических биоматериалов на основе фосфатов кальция // А. Г. Вересов, В. И. Путляев, Ю. Д. Третьяков // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2004. – Т. XLVIII. – № 4. – с. 52–64.

76. Гидроксиапатитная биокерамика // В. П. Орловский, Г. Е. Суханова, Ж. А. Ежова, Г. В. Родичев // Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. – 1991. – Т. 36. – № 10. – С. 683–690.

77. Третьяков Ю. Д. Развитие неорганической химии как фундаментальной основы создания новых поколений функциональных материалов / Ю. Д. Третьяков, А. Г. Вересов, В. И. Путляев // Успехи химии. – 2004. – Т. 73. – С. 899-916.

78. Вересов А. Г. Достижения в области кальцийфосфатных биоматериалов / А. Г. Вересов, В. И. Путляев, Ю. Д. Третьяков // Рос. хим. журн. – 2000. – Т.44. – № 6. – С. 32–46.

79. Знак Д. А. Виробництво гідроксилапатиту для медичного застосування [Електронний ресурс] / Д. А. Знак. – 2015. – Режим доступу до ресурсу: http://srv.xtf.kpi.ua/z/tnr/caf/storinka-sekretarya-ekzamenatsiynoyi-komi siyi-1/bakalavrat-2017-bakalavrski-proekty/dyplomnyy-proekt-stupenya-bakalavra-znak-d/at_download/file.

80. Earl J. S. Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite / J. S. Earl, D. J. Wood, S. J. Milne // Journal of Physics: Conference Series. – 2006. – № 26. – P. 268–271.

81. You-fa W. Preparation of hydroxyapatite fibers by the homogeneous precipitation method / W. You-fa, Y. Yu-hua, D. Hong-lian // Journal of Wuhan. University of Technology-Mater. – 2002. – № 17(3). – P. 39–41.

82. Мураев А. А. Разработка и доклинические исследования ортотопических костных имплантатов на основе гибридной конструкции из поли-3-оксибутирата и альгината натрия / А. А. Мураев, А. П. Бонарцев, Ю. В. Гажва и др. // Современные технологии в медицине. – 2016. – № 4. – Т. 8. – С. 42–51.

83. Гажва Ю. В. Разработка и исследование in vivo и in vitro костно-пластического материала на основе композиции гидроксиапатита, поли-3-оксибутирата и альгината натрия // Ю. В. Гажва, А. П. Бонарцев, Р. Ф. Мухаметшин и др. // Современные технологии в медицине. – 2014. – № 1. – Т. 6. – С. 6–17.

84. Shi D. Introduction to biomaterials / Ed. : D. Shi. – World Scientific Publishing, 2006. – 253 p.

85. Ratner B. Biomaterials Scienc. AnIntroductiontoMaterials in Medicine, Second Edition / B. Ratner, A. Hoffman, F. Schoen. – Academic Press, 2004. – 851 p.

86. Meejoo S. Phase and thermal stability of nanocrystalline hydroxyapatite prepared via microwave heating / S. Meejoo, W. Maneeprakorn, P. Winotai // Thermochimica Acta. – 2006. – № 447. – P. 115–120.

87. Calcium phosphate eapatite with variable Ca/P atomic ratio I / S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assollante et al. // Biomaterials. – 2002. – № 23. – P. 1065–1072.

88. Synthesis, characterization and thermal behaviour of apatite tricalcium phosphate // A. Destainville, E. Champion, D. Bernache-Assollante et al. – Materials Chemistry and Physics. – 2003. – № 80. – P. 269–277.

89. Han J-K. Synthesis of height purity nano-sized hydroxyapatite powder by microwave-hydrothermal method / J-K. Han, H-Y. Song // Materials Chemistry and Physics. – 2006. – № 99. – P. 235–239.

90. Kwon S-H. Synthesis and dissolution behavior of β-TCP and HA/β-TCP composite powders / S-H. Kwon, Y-K. Jun, S-H. Hong // Journal of European Ceramic Society. – 2003. – № 23. – P. 1039–1045.

91. Mobasherpour I. Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by using precipitation method / I. Mobasherpour, M. Heshajin // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – № 430. – P. 330–333.

92. Никифоров В.Н. Медицинские применения магнитных наночастиц / В. Н. Никифоров // Журнал Известия АИН им. А.М. Прохорова. – 2013. – № 1. – С. 92-99.

93. Магнітні наночастинки: методи отримання, будова та властивості / С. П. Губін, Ю. А. Кокшаров, Г. Б. Хомутов, Г. Ю. Юрков // Успіхи хімії. – 2005. – Т. 74. – № 4. – С. 539–574.

94. Можливість використання магнітних наночасток як засобів транспорту і утримання лікарських препаратів в органомішені // Л. Г. Гречко,

П. П. Горбик, Л Б. Лерман, О. О.Чуйко // Доп. НАН України. – 2006. – № 2. – С. 181–185.

95. Егунова О. Р. Магнітні наночастинки магнетиту в розділенні та концентруванні [Електронний ресурс] / О. Р. Егунова, Т. А. Константинова, С. Н. Штиков // Саратовский государственный университет. – 2014. – Режим доступу до ресурсу: https://cyberleninka.ru/article/n/magnitnye-nanochastitsy-magnetita-v-razdelenii-i-kontsentrirovanii.
96. Абрамов Н. В. Властивості ансамблів наночастинок магнетитів і магнітних рідин для застосування в онкотерапії [Електронний ресурс] / Н. В. Абрамов, П. П. Горбик // Інститут хімії поверхні ім. А. А. Чуйко Національної академії наук України. – 2012. – Режим доступу до ресурсу: http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/149086.
97. Magnetite [Електронний ресурс] // Режим доступу до ресурсу: https://www.mindat.org/min-2538.html
98. Synthesis of functionalized magnetite nanoparticles using only oleic acid and iron (III) acetylacetonate / E. Scopel, P. P. Conti, D. G. Stroppa et al. // SN Appl. Sci. – 2019. – № 1. – P. 147.
99. Новопашин С. А. Методы синтеза магнитных жидкостей (обзор) / С. А. Новопашин, М. А. Серебрякова, С. Я. Хмель // Теплофизика и аэромеханика. – 2015. – Т. 22. – № 4. – С. 411–427.
100. Пул Ч. Нанотехнологии / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. – М. : Техносфера, 2004. – 327 с.
101. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С. П. Губин, Ю. А. Кокшаров, Г. Б. Хомутов и др. // Успехи химии. – 2005. – Т. 74. – № 4. – С. 539–574.
102. Берковский Б. М. Магнитные жидкости / Б. М. Берковский, В.Ф. Медведев, М.С. Краков – М. : Химия, 1989. – 239 с.

103. Новопашин С. А. Методы синтеза магнитных жидкостей / С. А. Новопашин, М .А. Серебрякова, С. Я. Хмель // Thermophysics and Aeromechanics. – 2015. – Т. 4. – № 22. – С. 397–412.

104. Берлін М. А. Розробка фізико-хімічних основ синтезу магнітних рідин з заданим властивостями / М. А. Берлін, Ю. П. Грабовський. – Київ : Наукова думка, 2011. – 283 с.

105. Берковский Б. М. Магнитные жидкости / Б. М. Берковский, В.Ф. Медведев, М.С. Краков – М. : Химия, 1989. – 239 с.

106. Дудченко Н. О. Магнітні наночастинки медико-біологічного призначення : методи синтези, дослідження властивостей, застосування / Н. О. Дудченко // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2009. – № 4. – С. 1027–1059.

107. Новопашин С. А. Методы синтеза магнитных жидкостей / С. А. Новопашин, М. А. Серебрякова, С. Я. Хмель // Теплофизика и аэромеханика. – 2015. – № 4. – С. 411–413.

108. Синтез и свойства магнитных жидкостей на основе наноразмерного Fe_3O_4 / П. П. Горбик, Н. В. Абрамов, А. Л. Петрановская, М. П. Турелик. – Киев. : Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко Национальной академии наук Украины, 2010 – 257 с.

109. Sun S. Monodispersed mFe_2O_4 (M = Fe, Co, Mn) nanoparticles / S. Sun, H. Zeng, D. B. Daniels // J. Amer. Chem. Soc. – 2004. – № 126. – P. 273.

110. Магнитореологические жидкости: технологии создания и применение: монография / Е.С. Беляев [и др.]; под ред. А.С. Плехова. – Нижегород. гос. техн. ун-т им. Р.Е. Алексеева, 2017. – 94 с.

111. Решетникова И.С. Применение наночастиц магнетита модифицированных полиэтиденимином, для концентрирования и определения некоторых флавоноидов : дис. … канд. хим. наук. на соискание научной степени [Електронний ресурс] / И.С. Решетникова // Саратов, 2019. – 179 с. – Режим доступу : https://is.gd/s5mvAu

112. Кузнецова Г. А. Качественный рентгенофазовый анализ : Методические указания [Електронний ресурс] / Г. А. Кузнецова. – Иркутск, 2005. – 28 с. – Режим доступу : https://is.gd/tplTZZ
113. Недбаєвська Л. С. Що таке квантові точки й чому вони одержали назву «штучні атоми» (до теми «Атомні спектри. Випромінювання та поглинання світла атомами») / Л. С. Недбаєвська // Фізика в школах україни. – 2014. – № 5–6. – С. 18–19.
114. Alonso J. A. Structure And Properties of Atomic Nanoclusters / J. A. Alonso. – Imperial College Press, 2005. – 427 p.
115. Optical gain and stimulated emission in nanocrystal quantum dots / V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, S. Xu et. al. // Science. – 2000. – № 290. – P. 314-317.
116. Васильев Р. Б. Квантовые точки: синтез, свойства, применение / Р. Б. Васильев, Д. Н. Дирин – М. : МГУ, 2007. – 50 с.
117. Поплавко Ю. М. Нанофізика, наноматеріали, наноелектроніка: навч. посіб. / Ю. М. Поплавко, О. В. Борисов – К. : НТУУ «КПІ», 2012. – 300 с.
118. Murray C. B. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E=S, Se, Te) semiconductor nanocrystallies / C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – V. 115. – P. 8706-8724.
119. Бездетко Ю. Оптические свойства квантовых точек CdS, синтезированных при разных концентрациях реагентов / Ю. Бездетко, В. Клюев, В. Фёклин // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2018. – №1. – С. 25–31.
120. Сагдеев Д. О. Коллоидный синтез и характеризация парамагнитных квантовых точек Mn:CdSe в водной среде [Електронний ресурс] / Д. О. Сагдеев, Р. Р. Шамилов, В. К. Воронкова. – Вестник Казанского технологического университета. – 2016. – №14. – Режим доступу до ресурсу : https://cyberleninka.ru/article/n/kolloidnyy-sintez-i-harakterizatsiya-paramagnitnyh-kvantovyh-tochek-mn-cdse-v-vodnoy-srede.

121. Жуков Н. Д. Синтез, структурные и фотолюминесцентные свойства коллоидных полупроводниковых квантовых точек в суспензии и на подложке [Електронний ресурс] / Н. Д. Жуков, Д. В. Крыльский, С. В. Дежуров // МНИЖ. – 2019. – №2 (80). – Режим доступу до ресурсу : https://cyberleninka.ru/article/n/sintez-strukturnye-i-fotolyuminestsentnye-svoystva-kolloidnyh-poluprovodnikovyh-kvantovyh-tochek-v-suspenzii-i-na-podlozhke.
122. Фізика за основами біофізики : методичні вказівки до лабораторно-практичних робіт для студентів аграрних вузів [Електронний ресурс] / В. Т. Розумнюк, І. Л. Якименко, І. А. Непочатенко та ін. – Біла Церква : Сектор оперативної поліграфії РВІКВ БДАУ. – Режим доступу до ресурсу : https://studfile.net/preview/4267214.
123. Клячко Н. Л. Ферменты как важный элемент живых систем и объект нанотехнологий / Н. Л. Клячко. // М. : Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова. – С. 68.
124. Ферменти [Електронний ресурс] / Фармацевтична енциклопедія. – Режим доступу до ресурсу : https://studfile.net/preview/5751793/page:3/.
125. Razi A. Enzyme Immobilization: An Overview on Nanoparticles as Immobilization Matrix / A. Razi, S. Meryam // Department of Biosciences, Jamia Millia Islamia, New Delhi, India, 2015. – С. 8.
126. Jay W. G. Nanobiotechnology in Using Enzymes for Environmental Remediation [Електронний ресурс] / G. W. Jay, K. Jungbae // U.S. Department of Energy Pacific NW National Laboratory. – Режим доступу до ресурсу: https://www.cmu.edu/nanotechnologyforum/Forum_4/US_talks/Jungbae_Kim.pdf.
127. Огурцов А. Н. Ферментативний катализ / А. Н. Огурцов. – Х. : НТУ «ХПИ», 2010. – 303 с.
128. Піх З. Г. Каталіз в хімії та технології : підруч. для студентів спец. 161 «Хімічні технології та інженерія» ВНЗ / З. Г. Піх, Ю. Р. Мельник,

С. Р. Мельник. – Львів : Нац. ун-т «Львів. Політехніка», 2016. – 285 с.

129. Колесников И. М. Катализ и производство катализаторов / И. М. Колесников – М. : Техника, 2004. – 399 с.
130. Дженке В. П. Катализ в химии и энзимологии / В. П. Дженке. – М., 1972. – 285 с.
131. Мирзоев А. М. Биохимия : учебное пособие для студентов направления 100800.62 «Товароведение» / А. М. Мирзоев, А. К. Алиева. – Спб. : Изд-во СПбГУСЭ, 2013. – 166 с.
132. Механізм дії ферментів та кінетика ферментативних реакцій. Регуляція активності: методичний посібник з дисципліни «Біологічна хімія» для викладачів / К. В. Александрова, О. С. Шкода, Д. А. Васильєв та ін. – Запоріжжя, 2015. – 50 с.
133. Кулаев И. С. Бактериолитические ферменты микробного происхождения в биологии и медицине / И. С. Кулаев // Соросовский образовательный журнал. Сер. Биология. – 1997. – № 3. – С. 23–31.
134. Давиденко Т. И. Иммобилизация ферментных препаратов / Т. И. Давиденко // Вісник ОНУ. – 2003. – № 4. – С. 135–147.
135. Boone L. R. Bergey’s Manual of Systematic Bacteriology. V.1. / L. R. Boone, R. W. Castenholz. // Berlin : Springer-Verlag. – 2001. – P. 485–487.
136. Волюметрическая установка [Електронний ресурс]. – Режим доступу до ресурсу : https://www.chem21.info/pics/402866/ .
137. Сопоставление различных видов катализа [Електронний ресурс]. – Режим доступу до ресурсу : http://chemo.univer.kharkov.ua/department /for%20students/ecotech/01.pdf.
138. Михеева Е. В. Лабораторний практикум. Каталитическое разложения пероксида водорода / Е. В. Михеева. – Томск : НИТПУ, 2015. – 10 с.
139. Сычев А. Я. Соединения железа и механизмы гомогенного катализа активации O_2, H_2O_2 и окисления органических субстратов /

А. Я Сычев., В. Г. Исак // Успехи химии. – 1995. – Т. 64. – № 12. – С. 1183–1209.

140. Мирющенко Н. И. Перспектива развития тонкопленочных солнечных элементов / Н. И. Мирющенко // Инновационные технологии нового тысячелетия : сб. статей. – Киров, 2016. – С. 11–13.
141. Данилюк С. А. Устройство некоторых солнечных батарей / С. А. Данилюк, А. В. Гринчук – Актуальные проблемы энергетики. СНТК-75: сб. статей. – Минск, 2019. – С. 104–106.
142. Nanostructured silicon for antireflection and light trapping in crystalline silicon solar cells / B. Modou, D. Djicknoum, D. Babacar et. al. – In Micro and Nano Technologies, Handbook of Nanomaterials for Manufacturing Applications. Elsevier, 2020. – p. 149–173.
143. Сонячні батареї, принцип роботи та типи сонячних панелей [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу : http://www.ecosvit.net/ua/sonyachni-batarei-fotomoduli.
144. Сонячні батареї: типи та принцип роботи [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: https://comfortsellers.com.ua/sonyachni-batareyi-typy-ta-pryntsyp-roboty/.
145. Polymer Electrolyte Membrane (PEM) fuel cells-also called Proton Exchange Membrane fuel cells-are the type typically used in automobiles. A PEM fuel cell uses hydrogen fuel and oxygen from the air to produce electricity [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу : https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/proton-exchange-membrane-fuel-cells.
146. Terrones M. Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes / M. Terrones // Annu. Rev. Mater. Res. – 2013. – № 33. – P. 419–501.
147. Girishkumar G. Single-wall carbon nanotube-based proton exchange membrane assembly for hydrogen fuel cells / G. Girishkumar, M. Rettker, R. Underhile // Langmuir. – 2005. – № 21. – P. 19960–19966.

148. Hussein A. K. Aplications of nanotechnology in renewable energies – a comprehensive overview and understanding [Електронний ресурс] / A. K. Hussein // Renew. Sustain. Energy Rev. – 2015. – Режим доступу до ресурсу : https://www.uobabylon.edu.iq/uobColeges/fileshare/articles/repository1_publication47712_9_2514.pdf.
149. Nanotechnologies in regenerative medicine [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу : https://www.researchgate.net/publication/272934733_Nanotechnology_meets_regenerative_medicine_A_new_frontier.
150. Енергозбереження та енергоефективність [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу : http://www.cleandex.ru/articles/2010/04/23/nanotechnology_in_energy_market.
151. Сонячна енергетика в Україні [Електронний ресурс] / Avenston Group. – 2019. – Режим доступу до ресурсу : https://avenston.com/articles/solar/.
152. Пирогов В. В. Перспективи розвитку сонячної енергетики в світі та в Україні / В. В. Пирогов, Д. О. Косатенко, Є. О. Шалова // Молодий вчений. – 2017. – № 52(12). – С. 534–543.