

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.
ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра физики полупроводников

**ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ И ИХ
ОКСИДОВ, В УСЛОВИЯХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦ С
РАСТВОРИТЕЛЕМ**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 2 курса 204 группы

направления 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»

факультета нано - и биомедицинских технологий

Суровцевой Елены Сергеевны

Научный руководитель,
ассистент, к.ф.-м.н.

должность, уч. ст., уч. зв.

личная подпись, дата

М.Д. Матасов

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой
профессор, д.ф.-м.н.

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

А.И. Михайлов

инициалы, фамилия

Саратов, 2016

Введение

Развитие нанотехнологий ведет к появлению множества материалов, содержащих наноразмерные частицы. В настоящее время объем промышленного производства разнообразных наночастиц составляет уже сотни тысяч тонн. В наноразмерном состоянии многие вещества приобретают новые свойства и становятся в биологическом отношении весьма активными. Это открывает новые возможности использования наноматериалов в области биомедицины, фармакологии, производстве продуктов питания, при решении экологических и сельскохозяйственных проблем.

Наиболее интересными свойствами, благодаря которым наночастицы оксида цинка, меди и железа получили свое распространение, являются их антибактериальные (на основе нанопорошков железа и меди были получены и апробированы препараты для ускоренного ранозаживления и лечения ожогов) и фотокаталитические свойства, а также подавление роста раковой опухоли. Главной особенностью химических свойств наночастиц металлов является высокая реакционная способность, обусловленная повышенной склонностью к ионному и атомному обмену, адсорбции на различных поверхностях, к образованию поверхностных связей с другими адсорбируемыми частицами и т. д. Это позволяет получать новые, действительно инновационные вещества и материалы с самым широким спектром возможного применения.

Поэтому **целью** данной работы стало исследование настоящей работы явилось изучение физических свойств нанодисперсных оксида цинка, меди и железа.

Для достижения поставленной цели были выдвинуты следующие **задачи**:

исследование морфологии поверхности и элементного состава образца, получение точных сведений о размере, исследование спектров пропускания, отражения и люминесценции.

Научная новизна:

1. Исходя из полученных данных оже – спектроскопии – по большому количеству кислорода, присутствующего на поверхности, можно сделать вывод о возможности образования мостиковых связей, на поверхности частицы. Эти связи могут способствовать сцеплению частиц между собой, а также образовывать соединения $Me - O - Me$.
2. При взаимодействии частиц с жидкой средой кислород может вступать в реакцию с составляющими компонентами жидкости. После удаления компонентов с поверхности частицы в результате реакций, кислород может оставаться на поверхности отрицательно заряженным ионом и образовывать заряженный слой, т.е. он потенциалопределяющий

Практическая значимость:

Наночастицы металлов являются перспективным претендентом на создание нового класса антибактериальных препаратов. Одной из главных причин изменения физических и химических свойств малых частиц по мере уменьшения их размеров является рост относительной доли «поверхностных» атомов. С энергетической точки зрения уменьшение размеров частицы приводит к возрастанию роли поверхностной энергии. Уменьшение частиц до нанометровых размеров приводит к проявлению в них квантово-размерных эффектов. В настоящее время уникальные физические свойства наночастиц, возникающие за счёт поверхностных или квантово-размерных эффектов, являются объектом интенсивных исследований.

Результаты исследований физических свойств наночастиц в условиях взаимодействия с растворителем могут послужить основой для создания

содержащих мелкодисперсные частицы препаратов, направленных на лечение ряда тяжёлых заболеваний.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. *ZnO* На спектрах люминесценции оксида цинка присутствует 2 ярко выраженных пика. Максимум пика, находящегося в коротковолновой – УФ – части спектра смещается от изменения длины накачки лазера. В результате можно сделать вывод, что пик соответствует рассеянию порядка дифракционного максимума анализирующей решётки. Второй максимум – находящийся в сине-зелёной области спектра ($\lambda \sim 488$ нм) является пиком люминесценции. Так же второй пик удовлетворяет правилу Стокса-Ломмеля - спектр люминесценции сдвинут относительно спектра поглощения в сторону длинных волн.

2. *Si* На меди наблюдались пики люминесценции, что не характерно для металла. Это может являться следствием оксидной «корки» на поверхности, либо возникновением квантово – размерных эффектов.

3. *Fe* На железе так же наблюдалась люминесценция, но значительно слабее, чем на предыдущих образцах. Появление люминесценции произошло по аналогичным причинам, что и на образце *Si*.

Личный вклад состоит в изучении литературных источников. Кроме того, заключается в проведении всех опытов и экспериментов, описанных в работе, построении математических моделей, описывающих основные результаты исследований, проведении числового расчета всех параметров, необходимых для формулирования защищаемых положений и написания выводов, выявлении закономерностей, связывающих результаты работы с уже известными фактами.

Структура и объем работы. Магистерская диссертация состоит из введения, двух глав, заключения, списка использованных источников. Общий объем работы составляет 66 страниц, включая 37 рисунков, 2 таблиц. В списке использованных источников содержится 20 наименований.

Основное содержание работы

Микроструктура и элементное распределение образцов исследовались методом сканирующей (растровой) электронной микроскопией (СЭМ) на микроскопе Mira Tescan - сканирующий электронный микроскоп с автоэмиссионным катодом Шоттки. Для такого типа источника электронов характерны следующие особенности: эмиссия электронов происходит из специальным образом подготовленного катода под действием электрического поля напряженностью порядка 10^8 В/м. Вся система в области катода находится в сверхвысоком вакууме, который обеспечивается ионными насосами. Эти условия на выходе позволяют получать пучок электронов диаметром в сотни раз меньшем (порядка 20 нм), чем при использовании вольфрамового катода. В результате увеличивается разрешающая способность микроскопа, получаются изображения более высокой контрастности с низким уровнем шумов, повышается стабильность тока пучка. Используется дополнительная промежуточная линза в электронно-оптической системе, для получения дополнительных режимов работы и отображения. Также используются турбомолекулярные и спиральные безмаслянные форвакуумные насосы. Реализован детектор вторичных электронов в объективной линзе (InBeam), позволяющий достигать разрешения в 1 нм.

Исследуемый образец сканировался сфокусированным электронным пучком в условиях сверхвысокого вакуума с давлением 10^{-9} Торр, что соответствует $\sim 10^{-7}$ Па. Ускоряющее напряжение составляло 30 кВ. По данным СЭМ получены сведения о микроструктуре поверхности образца - наночастицы агрегировали образуя конгломераты, по форме близкие к сферическим. Размер конгломератов составил ~ 150 нм, наночастиц на поверхности 20-80 нм.

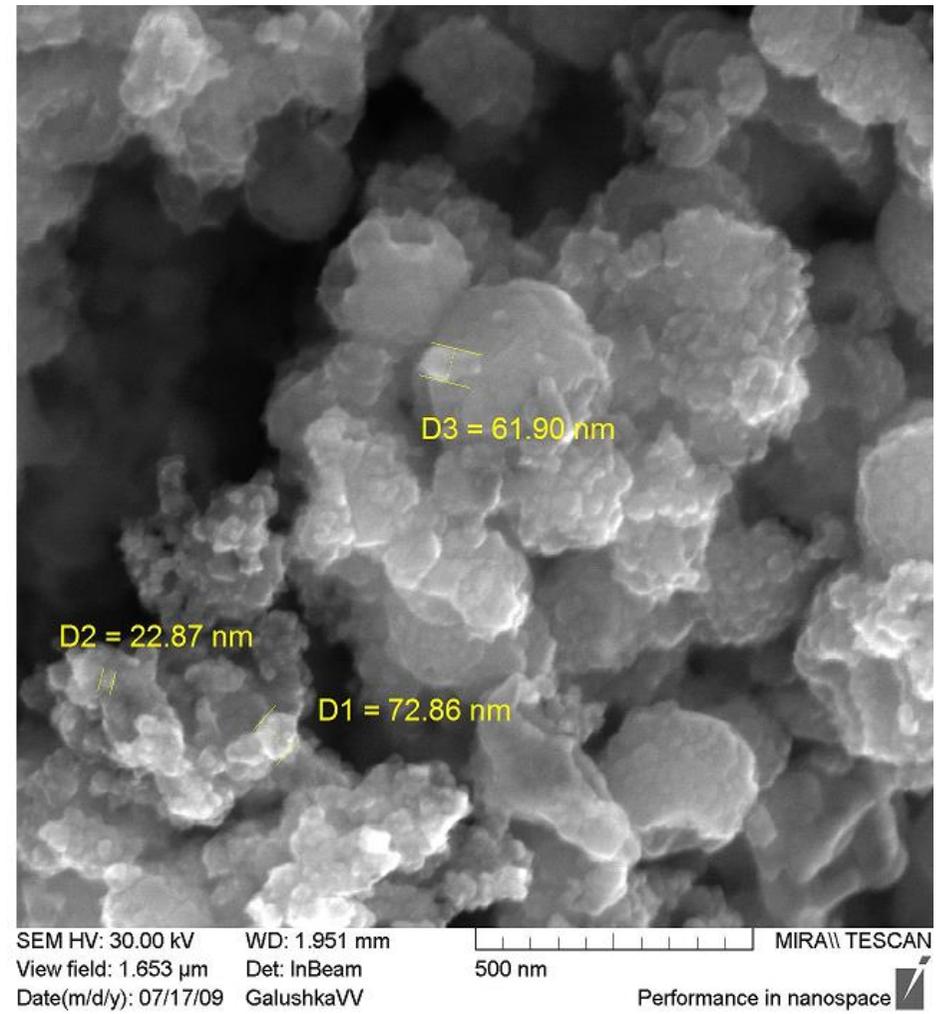
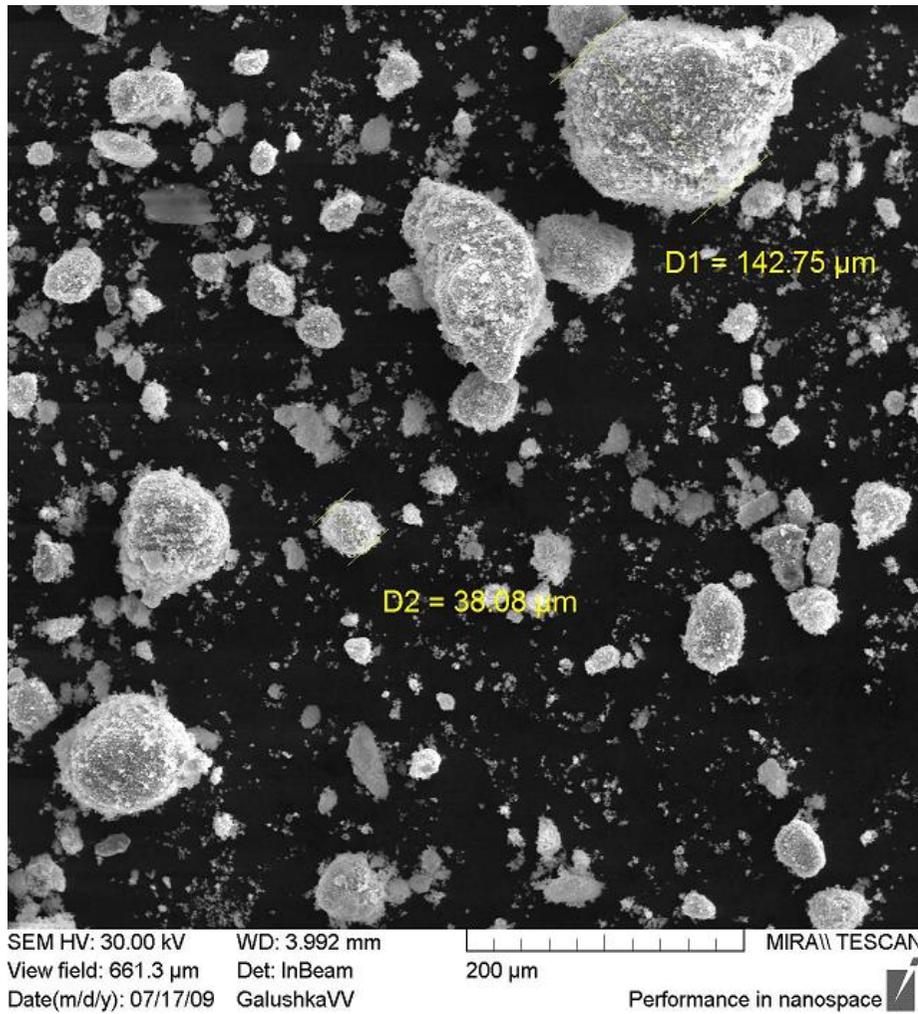


Рис. 1. Морфология поверхности образца ZnO с увеличением 200x и 200kx

Так же были получены сведения о составе порошка ZnO: Zn 92,5 %, O 6,3%, Fe 1,2%.

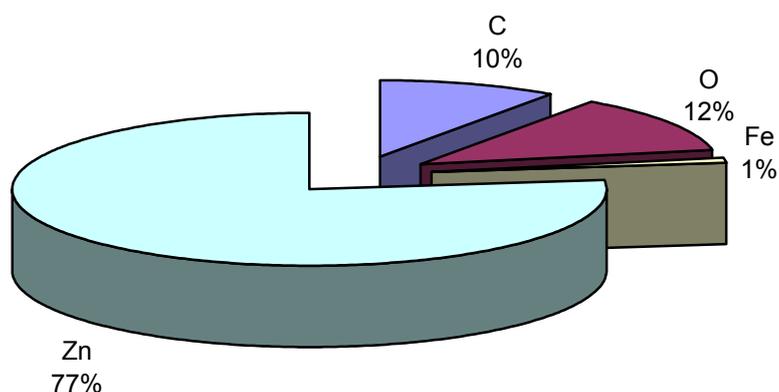
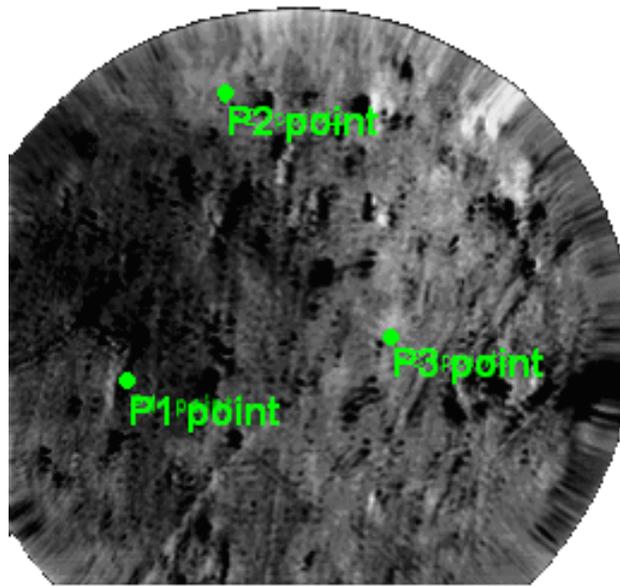


Рис. 2. Количественное содержание химических элементов в образце порошка ZnO

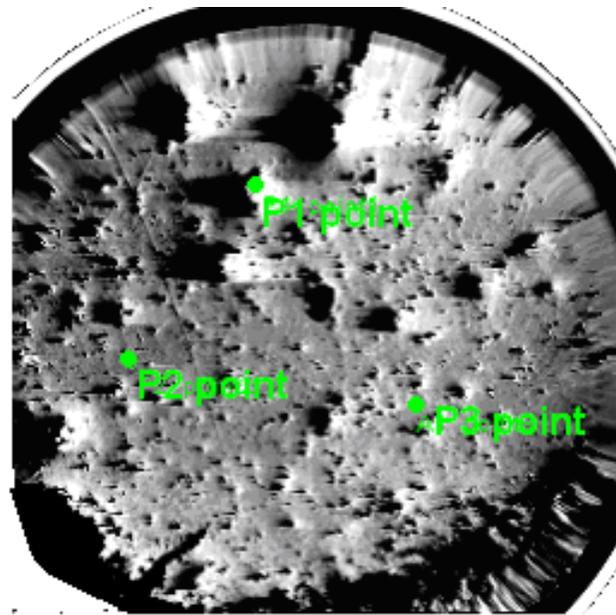
Электронная оже – спектроскопия (ЭОС) применялась для определения элементного состава наночастиц ZnO, Cu, Fe.

Предварительно из порошка наночастиц методом прессования изготавливались таблетки круглой формы. После чего они помещались в камеру для исследуемых образцов оже – спектрометра. В качестве ионизирующего излучения использовался электронный пучок с энергией 3 кэВ. Информацию снимали с трёх произвольно выбранных точек.

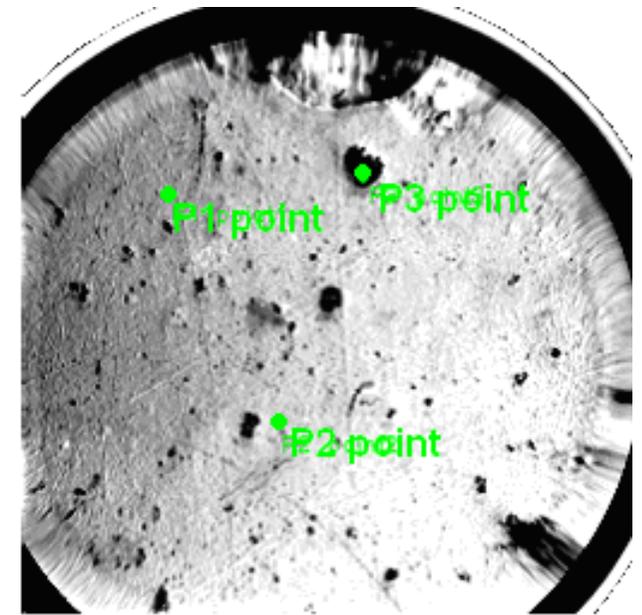
В ходе исследования были получены энергетические спектры в виде зависимостей, где по оси ординат отложена сила тока оже - электронов, равная числу оже - электронов, испускаемых исследуемым объектом в единицу времени, $N(E)$, а по оси абсцисс – кинетическая энергия оже - электронов E , эВ.



а



б



в

Рис.3. Исследуемые образцы

а – ZnO; б – Cu; в - Fe

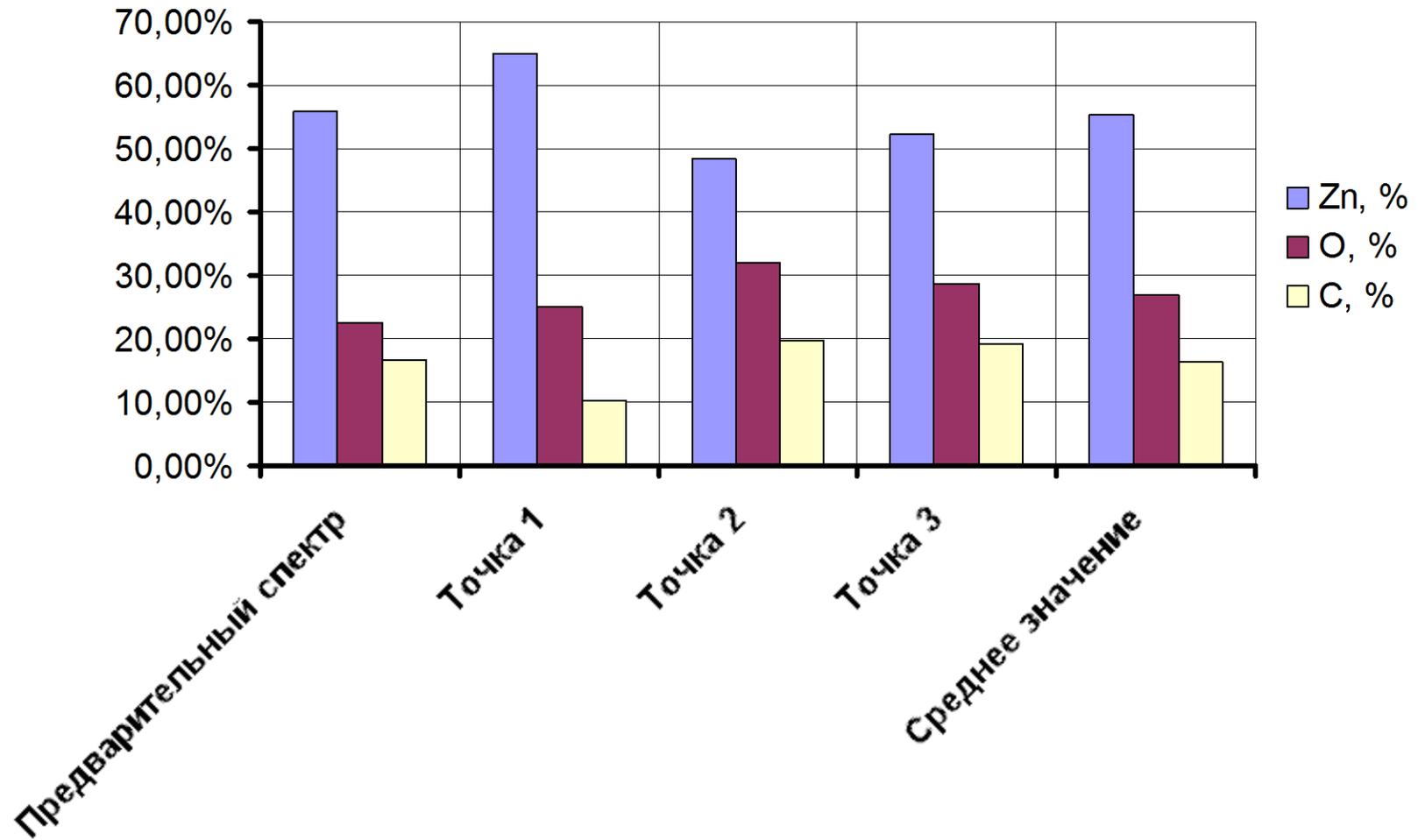


Рис. 4. Диаграмма элементного состава ZnO

Анализ распределения частиц по размерам в коллоидных растворах проводили методом фотонной корреляционной спектроскопии с помощью лазерного анализатора Malvern Zetasizer Nano ZS. Диспергированный образец – порошок ZnO – помещался в достаточное количество жидкости, после чего снималась зависимость размеров от времени воздействия ультразвука (УЗ). Для некоторых образцов так же измерялся дзета – потенциал (дзета-потенциал – электрокинетический потенциал – разность потенциалов, возникающая между диспергированной частицей и дисперсной средой в силу их взаимного перемещения.).

Поверхность оксида цинка поляризована, поэтому растворители выбирались полярными: вода (H_2O), диметилсульфоксид ($(CH_3)_2SO$), этанол (C_2H_5OH).

Один из способов поступают частиц в организм перорально, следовательно, они поступают в желудок, где присутствует соляная кислота (HCl), поэтому в одном из экспериментов наночастицы смешивались с кислотой.

Для имитации поведения наночастиц в крови использовался водный раствор глицерина ($C_3H_5(OH)_3$). Вязкость раствора составляла 4,55 mPa·s.

Для некоторых сред (соляная кислота, этанол) измерение размеров без воздействия ультразвука было невозможно, так как частицы очень быстро слипались, образуя один «ком» и оседали на дно измерительной кюветы.

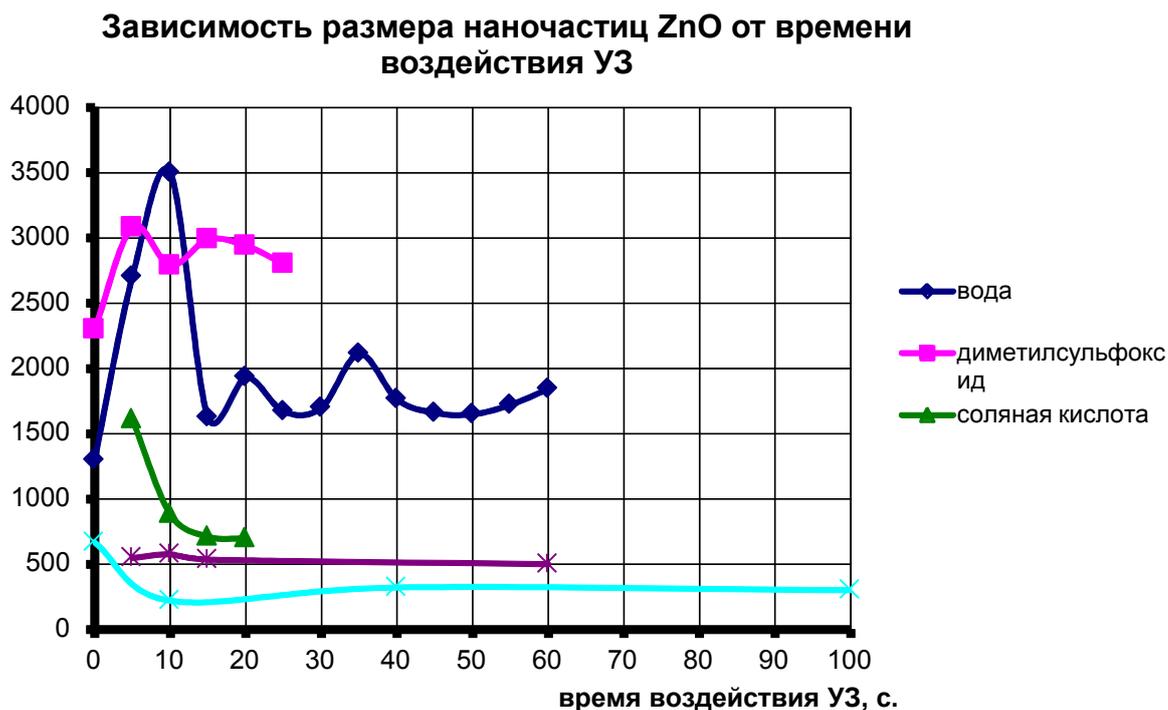


Рис. 5. Зависимость размера наночастиц ZnO от времени воздействия УЗ

Исходя из полученных экспериментальных данных, можно вычислить спектр поглощения — зависимость интенсивности поглощённого веществом излучения (как электромагнитного, так и акустического) от длины волны. Спектры отражения, пропускания и поглощения связаны формулой:

$$T(\lambda) + R(\lambda) + A(\lambda) = 1, \quad (1)$$

где $T(\lambda)$ — пропускание (в долях от единицы);

$R(\lambda)$ — отражение (в долях от единицы);

$A(\lambda)$ — поглощение (в долях от единицы).

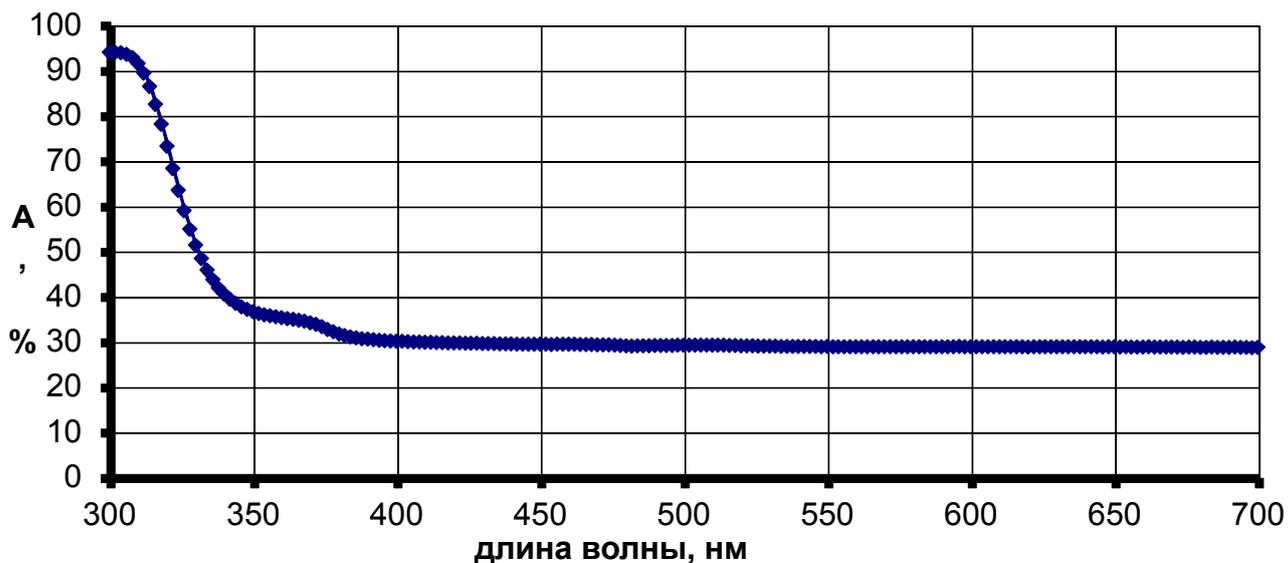


Рис. 6. Спектр поглощения нанопорошка ZnO

Заключение

При использовании наноразмерных материалов в промышленности не следует забывать о экотоксичности наночастиц. Простой подсчет показывает, что в 2 г наночастиц размером 100 нм, содержится столько наночастиц, что на каждого человека на земле придется примерно по 300 000 тысяч. Применение наночастиц в промышленности и, значит, содержание их в нашем окружении, с каждым годом продолжает увеличиваться. С одной стороны, преимущество использования наночастиц очевидно. С другой стороны, на настоящий момент проблема обнаружения наночастиц не изучена, и возможность влияния их на организм человека остается открытой. Данные, полученные в различных исследованиях о влиянии наночастиц на организмы достаточно противоречивы, но забывать об актуальности данной проблемы не стоит. Необходимо продолжать исследовать влияние наночастиц на живые организмы и создавать методы детекции наночастиц в окружающей среде.