

В настоящем номере представлены статьи по материалам научной конференции молодых ученых Института общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, посвященной юбилею академика С.В. Волкова.

УДК 544.526.1

О.М. Коломієць, Л.С. Волковинська, О.В. Голдун, В.М. Огенко, В.І. Григоров

НОВИЙ МЕТОД ОТРИМАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОСТРУКТУР З ВИКОРИСТАННЯМ ОПТИКИ БЛИЖНЬОГО ПОЛЯ

Розглянуто основні фізико-хімічні уявлення щодо процесів, які пов'язані з феноменом оптичного ближнього поля. Запропоновано новий метод отримання вуглецевих наноструктур шляхом нерезонансної фотодисоціації молекул CCl_4 з газової фази за допомогою оптичного ближнього поля. Показано, що даний метод є контрольованим, ефективним та дозволяє отримувати масиви вуглецевих наноструктур на поверхні оптоволоконного зонда.

Нанотехнології є одним з основних напрямків сучасних досліджень. Область їхнього застосування надзвичайно широка, це хімія, фізика, матеріалознавство та багато інших галузей [1]. Для покращення ефективності створення та застосування нанорозмірних структур та матеріалів на їх основі розробляються новітні методики.

На сьогоднішній день можливість вивчення і формування наноструктур за допомогою оптики ближнього поля викликає найбільший інтерес.

У технічному відношенні ближньопольова оптика містить елементи звичайної оптики і скануючої зондової мікроскопії [2]. Ближньопольова оптика використовує нові або модифіковані відомі ефекти лінійної або нелінійної, класичної чи квантової взаємодії лазерного світла з атомами, молекулами, кластерами і наноструктурами.

Основним елементом ближньопольових приладів є оптичний зонд, що зазвичай являє собою загострене оптичне волокно, поверхня якого покрита шаром металу за винятком вершини конуса. Апертура зонду має розміри близько десятків–сотень нанометрів для відповідної локалізації світла в нанометрових масштабах. Використовуються також і безапертурні нанозонди.

Нещодавно японськими вченими була експериментально встановлена можливість нерезонансної деструкції хімічних зв'язків молекул за допомогою малопотужного оптичного ближнього поля [3]. В якості джерела ближнього поля вони використали волоконний нанозонд, що знаходився в газовому середовищі метал-органічної сполуки і

підсвічувався лазером з квантом енергії, який менший за енергію дисоціації молекул. На відстані десятків нанометрів від зонду знаходилась сапфірова підкладка. Саме на цій підкладці були отримані металічні квантові точки внаслідок деструкції молекул метал-органічної сполуки.

На відміну від експерименту японських вчених, які осаджували наноструктури на підкладці, нами було поставлено завдання виявити осадження наноструктур на самому волоконному зонді. Оскільки поблизу поверхні зонду неоднорідність поля набагато більша, ніж на відстанях близько десятків нанометрів, то ми припустили, що ефективність безпосереднього осадження на джерело оптичного ближнього поля буде набагато вищою і дасть змогу отримувати масиви наноструктур за короткі проміжки часу. В цьому і полягає суттєва відмінність запропонованої нами методики від способу японських вчених, які за один раз отримують одну наноструктуру на підкладці.

Як було зазначено вище, одним з ключових елементів експериментальної схеми є оптоволоконний нанозонд, що є ефективним джерелом ближнього поля, оскільки дозволяє отримати ближнє поле з великим просторовим градієнтом і заданою протяжністю. Існує два основні методи виготовлення нанозондів з оптоволоконна — нагрівання з витягуванням та хімічне травлення.

Метод нагрівання з витягуванням базується на попередньому нагріві маленької ділянки волокна до розм'якшення і подальшого його розтягнення до повного розриву. Нагрівачем слугує CO_2 -лазер [4]. Отримання наноголки потрібної

© О.М. Коломієць, Л.С. Волковинська, О.В. Голдун, В.М. Огенко, В.І. Григоров, 2006

конфігурації відбувається за допомогою зміни на ступних параметрів — теплової потужності, часу, сили розтягнення. Але цей метод потребує дорогого устаткування і є не дуже зручним, тому в роботі використовували хімічне травлення [5]. В цьому методі волокно спочатку очищується від покриття на декілька міліметрів механічним або хімічним методом і занурюється в посудину з травником. Травник складається з водного розчину кислоти HF, на поверхні якого знаходиться прошарок органічного розчинника, що не реагує з кислотою. Розчинник використовується для технологічних цілей і як захисне середовище від дії парів кислоти. При цьому в області границі розділу двох рідин на поверхні волокна створюється меніск, висота якого змінюється при зміні діаметру волокна в процесі травлення, внаслідок чого і формується відповідний конус. Отримання наноголки потрібної конфігурації відбувається за допомогою зміни наступних параметрів — концентрації кислоти, типу розчинника, температури травлення. Регулюючи ці параметри, можна формувати голки різної форми — довгі з малим кутом звуження і короткі з великим конусним кутом.

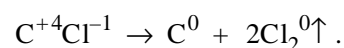
На рис. 1 зображена одна із створених наноголок за допомогою методу хімічного травлення. (Зображення отримане за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕМ-101).



Рис. 1. Оптоволоконна наноголка, діаметр вістря 150 нм.

Безапертурний нанозонд, виготовлений з стандартного оптичного волокна методом хімічного травлення, в експерименті виступав одночасно і емітентом ближнього оптичного поля і підкладкою для осадження вуглецевих наноструктур. В якості джерела світла використовувався He–Ne лазер з робочою довжиною хвилі $\lambda=633$ нм (енергія кванту 1.96 eV) і потужністю 1 мВт. Було проведено ряд експериментів для підтвердження можливості малопотужної нерезонан-

сної деструкції молекул CCl_4 (енергія дисоціації зв'язку C–Cl дорівнює 3.56 eV) і адсорбції вуглецю на джерело ближнього оптичного поля у вигляді наноструктур. Вибір речовини тетрахлориду вуглецю пояснюється тим, що ця речовина не має резонансних смуг поглинання в робочій області лазера, який ми використовували. До того ж вона зручна в користуванні і з неї отримується атомарно чистий вуглець, при цьому хлор створює летючі з'єднання. Реакція, яка відбувається при розриві зв'язків, має вигляд:



Оскільки CCl_4 не має смуг поглинання в робочій області He–Ne лазера, то фотодисоціація молекул резонансним шляхом неможлива, крім того, густина оптичної потужності менша за 10 кВт/см², що вказує на неможливість багатофотонного поглинання. Тому результати експерименту дозволили з'ясувати, можлива чи неможлива нерезонансна деструкція молекул CCl_4 і відповідне утворення вуглецевих наноструктур на поверхні зонду.

Оптоволоконний нанозонд, що знаходився в парах CCl_4 , підсвічувався лазером протягом різного часу — від 5 до 20 хв. Потім цей зонд виймався і для спостереження результатів експерименту поміщався у растровий електронний мікроскоп. Зображення, отримані на електронному мікроскопі, показали, що на зонді дійсно утворюються масиви наноструктур (рис. 2). Флуоресцентна рентгенівська спектроскопія підтвердила, що це саме вуглецеві наноструктури.

Отже, підтверджена можливість нерезонансної деструкції молекул і винайдено новий ефективний метод отримання наноструктур. Цей метод дозволяє за один раз отримувати масиви наноструктур і, що дуже важливо, є контрольованим. Так, розмір осаджуваних наноструктур мож-

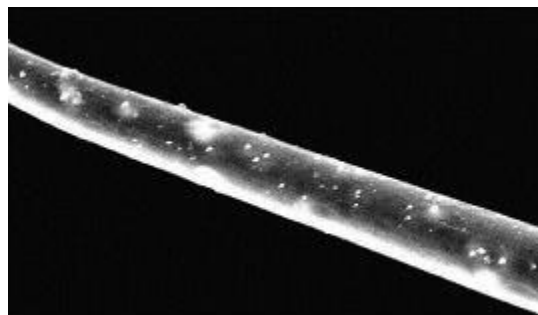


Рис. 2. Масив вуглецевих наноструктур на поверхні наноголки. Час опромінення 5 хв, розмір наноструктур порядку 100 нм.

на змінювати, варіюючи час опромінення і довжину хвилі лазера.

З огляду літературних джерел впливає, що завершеної теорії явища нерезонансної фотодисоціації молекул і досі немає. Нижче викладено наше уявлення стосовно можливого механізму протікання цього процесу.

Ми вважаємо, що внаслідок значної просторової неоднорідності і зміні в часі оптичне ближнє поле наводить в молекулі, яка знаходиться в зоні його дії, змінний в часі дипольний момент. Цей дипольний момент не встигає релаксувати за час зміни поля і таким чином постійно збільшується, доки молекула не руйнується. Тобто, можна сказати, що ближнє оптичне поле збуджує вібраційні коливання молекули, амплітуда яких зростає з часом, поки не досягне критичного значення, при якому відбувається дисоціація молекули.

У даній роботі запропонований новий метод створення масивів вуглецевих наноструктур шляхом фотодисоціації тетрахлориду вуглецю з газової фази за допомогою ближнього оптичного поля. Особливістю даного методу є контрольованість і висока ефективність у порівнянні з існуючими. Оскільки використовується ефект нерезонансної деструкції молекул, то з'являється можливість залучати дуже широкий клас речовин, застосування яких раніше було неможливим для традиційної резонансної методики.

Подальші дослідження будуть спрямовані на проведення експериментів з використанням

різних речовин і вдосконалення методики отримання наноструктур з контрольованими параметрами та вивчення їх фізико-хімічних властивостей.

РЕЗЮМЕ. Рассмотрены основные физико-химические представления о процессах, связанных с феноменом оптического ближнего поля. Предложен новый метод получения углеродных наноструктур путем нерезонансной фотодиссоциации молекул CCl_4 из газовой фазы с помощью оптического ближнего поля. Показано, что данный метод является контролируемым, эффективным и позволяет получать массивы углеродных наноструктур на поверхности оптоволоконного зонда.

SUMMARY. The base physicochemical ideas relative to the processes concerned with phenomenon of optical near-field were considered. The new method for the obtaining of carbonic nanostructures by nonresonant photodissociation of CCl_4 molecules from gas phase using optical near-field has been proposed. It was shown that this method controllable, effective and allows to obtain the arrays of carbonic nanostructures on the surface of fiber-optic probe.

1. Алферов Ж.И., Асеев А.Л. и др. // Микросистемная техника. -2003. -№ 8. -С. 3—13.
2. Robert C. Dunn // Chem. Rev. -1999. -99. -P. 2891—2927.
3. Kawazoe T., Yamamoto Y., Ohtsu M. // Appl. Phys. Lett. -2001. -79. -P. 1184—1186.
4. Valaskovic G., Holton M., Morrison G. // Appl. Optics. -1995. -34. -P. 1215—1227.
5. Pat. USA № 4, 469, 554. -Publ. 1983.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 18.08.2005

УДК 541.182.644:666.18

О.В. Голдун, Л.С. Волковинская, В.М. Огенко

ОБРАЗОВАНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ СТРУКТУР ИЗ РАСТВОРОВ ФУЛЛЕРЕНОВ В ОБЛАСТИ ТРЕХФАЗНОГО КОНТАКТА

Исследованы ансамбли кристаллов фуллеренов, образованных при испарении их бензольных растворов на линии трехфазного контакта пар—раствор—твердые подложки (тефлон, стекло, алюминий). Установлено, что морфология и размеры полученных ансамблей зависят от природы подложки и режима испарения растворителя.

Закономерности протекания процессов самоорганизации объектов органической, неорганической, координационной химии в структуры раз-

личной сложности привлекает все возрастающее внимание исследователей [1]. Формирование пространственных ансамблей может привести к

© О.В. Голдун, Л.С. Волковинская, В.М. Огенко, 2006