

Дәріс 6.

Нанобөлшектерді ерітіндіде алу процесі. Нанобөлшектер мен наноматериалдарды алудың золь-гель әдісі. Жұқа пленкаларды золь-гель әдісімен алу

Дәрістің жоспары:

- 1 Ерітіндіден тұндыру әдістері
- 2 Гельдік технология, золь-гель әдісі
- 3 Жұқа пленкаларды золь-гель әдісімен алу

Қазіргі таңда жартылай өткізгішті материалтанудың басты мақсаттарының бірі – қолданыста бар жартылайөткізгішті құрылғылардың қасиеттерінен әлдеқайда жоғары қасиеттерге ие аса жаңа қондырғыларды жасап шығару болып отыр. Монокристалды гетероқұрылымдарды жұқа жабынды күйінде алу олардың қолданыс аумағының кеңеюіне жол ашады. Жұқа жабындылардың қалыңдығы азайған сайын олардың қасиеттері массивті материалдың қасиеттерінен ерекшелене береді. Осы себепті жұқа қабыршақтардың технологиясы соңғы уақыттары алға қойылған тақырыптардың бірі болып отыр.

Технология деп – қажетті нәтижеге қол жеткізу барысында қолданылатын әдістер мен қондырғылардың сабақтастығын айтамыз. Ал жұқа жабындылардың технологиясы деп – сол қабыршақтарды алудың әдістерінің және сол үшін қолданылатын қондырғылардың сабақтастығын түсінсек болады. Сонымен қатар осы қабыршақтарды алу шарттары, қабыршақтардың қасиеттері мен параметрлерін зерттеу әдістерін де жұқа жабындылардың технологиясына жатқызсақ болады.

Жабынды – заттардың конденсирленген жұқа қабаты. Жұқа жабындыны төсеніш бетіне қондырылған тұнбалық қабаттармен және ұнтақтармен шатыстырмау өте маңызды. Себебі олар бір бірімен байланыспаған жеке – жеке бөлшектерден тұрады. Жұқа жабындылар – қалыңдығы бірнеше нм – ден 100 нм – ге дейінгі аумақта жататын қабыршақтар. Қалыңдығы одан асатын болса қабыршақ қалың деп аталады. Жұқа қабыршақтар көлемді заттардың қасиеттеріне ие. Бірақ құрылымындағы бөлшектердің өлшемдерінің аздығы бұл материалдардың қасиеттерінің жоғарылауына себеп болады. Әсіресе, қабыршақтың ең жоғарғы бөлігінде кванттық механикаға тән қасиеттерді байқауға болады. Сондықтан асқын қасиеттерге ие материалдар жұқа қабыршақты технология негізінде жасалады.

Гельдік технология. Оксидті қабыршақтарды золь – гель әдісімен алу

Наноқұрылымдарды синтездеудің золь – гель технологиясы. Наноөлшемді материалдарды синтездеуде қолданылатын әрі арзан, әрі қарапайым технологиялардың бірі – золь – гель технологиясы. Оның алғаш қолданылу кезеңі ХХ – ғасырдың 40 – жылдарына жатады. Бірақ ол уақыттары бұл әдіс кең тарай қоймаған. Тек ХХ – ғасырдың аяғында кең қолданысқа ене бастады. Золь – гель әдісі – зольды алып, артынша гидролиз және конденсация, кептіру, термоөңдеу процестерінің нәтижесінде гелге айналдыру арқылы, яғни сұйық дисперсті фазадан тұратын коллойдтық жүйе түзу арқылы наноматериалдарды алу әдісі. Бұл әдіс – ерітіндіден тұндыру әдістерінің қатарына жатады. Золь – гель технологиясының бірінші сатысы кезінде алынатын өнімнің химиялық құрамы қалыптасады. Ол жоғары дисперсті коллойдтық ерітінді – золь. Тұрақты зольдегі дисперсті фазаның бөлшектерінің өлшемі 10^{-9} – 10^{-6} м болады. Дисперсті фазаның концентрациясын арттырған кезде коагуляция процесі жүреді. Яғни бөлшектер арасында байланыстар орын алып, гель түзілу процесі жүреді. Ол золь – гель технологиясының екінші сатысы.

| | |
|------------------------------|--|
| Жабындылар немесе қабықшалар | Оксидті жабындыларды алудағы жоғары гомогенділік |
| Талшықтар | Тазалығы (оптикалы қталшықтар). Жоғары температуралық оксидтерден талшықтарды алу мүмкіндігі |
| Ұнтақтар | Сфералық моноөлшемді бөлшектер алу, күйдірілген керамикалық массаларды салыстырмалы түрде төменгі температураларда алу, майдалау процесінің қатыспауы, құрылымы қарапайым жоғары дисперсті ұнтақты алу мүмкіндігі. |
| Монолиттер | Пластины, стержни, трубки, более низкие температуры процесса, чистота. пластиналар, стержндер, түтікшелер, алу мүмкіндігі және алу кезіндегі қолданылатын температураның төмен болуы, тазалығы. |
| Іші бос сфералар | Дейтерий, тритий сияқты ядролық отындардың сыртын қаптайтын арнайы қаптамалар жасау. |
| Кеуекті материалдар | Катализаторларға арналған төсеніштер, кеуектердің таралуының жіңішкелігі, яғни кеуектерінің өлшемдері бірдей болатын материалдар алу мүмкіндігі. |
| Ормосилалар және ормокерлер | Органикалық және бейорганикалық модификаторлары бар аралас сеткалар жасау. |

Золь-гель әдісі



Сурет 6.1. Золь-гель әдісінің схемалық көрінісі

Әдетте материалды дайындау үшін золь-гель әдісі оксид көздері ретінде алкоксидті металл және ацетилацетонат сияқты металдардың қосындысынан тұратын ерітіндіден, гидролиз ретінде су, еріткіш ретінде спирт және катализатор ретінде қышқыл немесе негізді қолданамыз. Металдардың қосындысы бөлме температурасы кезінде золь жасай отырып, гидролизге және поликонденсацияға ұшырайды, оның ішінде полимерлер немесе ұсақ бөлшектер ұсақталынады. Одан әрі реакция әлі де су мен еріткіштерден тұратын зольді ылғалды гелге айналдырып, бөлшектерді қосады. Әдетте зольді гелге айналдыру барысында түрлі формалар пайда болады. Су мен еріткіштердің булануы кезінде соңғы өнімдердің бірі кептірілген гел пайда болады. Гельдерді бірнеше жүз градусқа дейін және жоғары температураға дейін қыздыру түпкілікті өнім ретінде тығыз оксидті материалдарды алуға әкеледі.

Көлемді денелер гел түзуші зольді қалыпқа құю арқылы жасалуы мүмкін. Егер тиісті құрамның золь пайдаланылса, талшықтар тұтқыр зольден созылуы мүмкін. Жабындылар пленкалар жабу немесе күлдің жұлын жабу жолымен жасалуы мүмкін. Қолдау көрсетілмейтін пленкалар алкоксид ерітіндісі мен су арасындағы бөлу шекарасында

пленканы синтездеу жолымен алынуы мүмкін. Мембраналар күлді алмұрты порттары бар кеуекті оксидке құю жолымен алынады. Мөлшері бойынша күрт бөлінетін бөлшектер күлде тұнып, өсе алады.

Золь-гель әдісінің артықшылықтарын қарастыратын болсақ:

1. Көп компонентті жүйелерде, сондай-ақ легіріленген жүйелерде жоғары химиялық біртектілік.
2. Беттік ауданы жоғары ұнтақ материалдарын өндіру.
3. Ұсақтау және престоу сатыларының болмауы салдарынан өнімдер үшін жоғары химиялық тазалығының сақталу мүмкіндігі.
4. Қарапайым жабдықтар мен төмен қыздыру температурасын қажет етеді.
5. Талшықтар, ұнтақтар және жабындылар сияқты бірқатар өнімдер салыстырмалы оңай дайындалу мүмкіндігі.
6. Жеке өнімдердің сипаттамаларын бақылай отырып дайындауға болады.

Золь-гель әдіс прекурсорлардың салыстырмалы жоғары құны, ұзақ өңдеу уақыты, өңдеу кезінде үлкен шөгү және қатты агломераттардың пайда болу мүмкіндігі сияқты бірқатар кемшіліктерге ие.

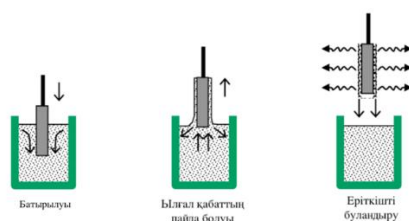
Золь-гель әдісімен төсеніштің бетіне ерітінді енгізу

Золь-гель әдісімен шыны, керамика, металл және пластмасса төсеніштерінің бетіне ерітінді енгізу үлкен немесе кіші ауданды төсеніштердің қасиеттерін түрлендіру немесе төсеніштерге оптикалық, электрондық, химиялық және биологиялық құрылғыларды әзірлеу үшін қажетті жаңа белсенді қасиеттер беру үшін өте пайдалы.

Золь-гель әдісімен төсеніштің бетіне ерітінді енгізу жолдарының түрлері: Dip coating (батырып енгізу әдісі), laminar flow coating (ламинарлық ағынмен енгізу), spray coating (бүркігіш көмегімен енгізу), spin coating (айналдырып енгізу), centrifuge coating (центрифугирлеу).

Dip coating (батырып енгізу әдісі), spin coating (айналдырып енгізу), centrifuge coating (центрифугирлеу) золь-гель әдісімен төсеніштің бетіне ерітіндіні енгізуде көп қолданылатын түрлері болып саналады, алайда қалыңдықтың, жарықтың пайда болуымен, байланысы туралы пайымдаулардың көп бөлігі ерітіндіні енгізу басқа да әдістері үшін де әділ болады.

Dip coating (батырып енгізу әдісі) - төсенішті ертіндіге салып, қоршаған ортаның күйін бақылай отырып шығарған кезінде жабынды түзілуі орын алатын процесс. Төсенішті батыру процесі жалпы бірнеше техникалық кезеңдерден тұрады (сурет 7). Төсем белгілі бір жылдамдықпен батырылады, сұйық төсеніш бетіне енгізілгеннен сұйықтықтан белгілі бір жылдамдықпен алынады, содан кейін еріткіш буландырылады. Нәтижесінде жабынды төсеніштің бетіне отырады. Жабындының соңғы материалын алу үшін, әдетте, одан әрі кейінгі өңдеу кезеңі қажет.



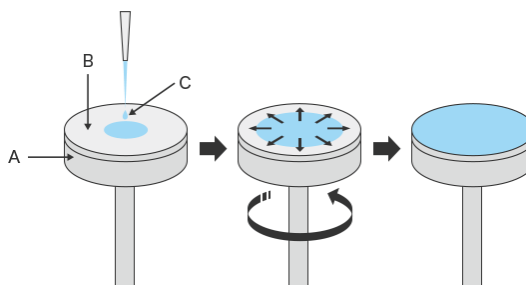
Сурет 6.2 - Dip coating (батырып енгізу әдісі) процесінің схемалық көрінісі [17]

Отырғызылған жабындының соңғы қалыңдығы h Ландау-Левич теңдеуімен сипатталады:

$$h = c \frac{(\eta U)^{2/3}}{\gamma^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (1)$$

бұл жерде, c - константа, η - тұтқырлығы, γ - сұйық-бу бетінің кернеуі, ρ - тығыздығы, g - меншікті салмағы.

Spin coating (айналдырып енгізу) - жұқа жабындыларды салыстырмалы тегіс төсемдерге жылдам енгізудің қарапайым процесі. Жабынды енгізілетін төсеніш кейбір айналмалы бекітумен ұсталады (жиі төсенішті орнында бекіту үшін вакуум қолданылады), және жабынды ерітіндісі бет бойынша таралады; айналдырып енгізу таңдалған материал төсемінің бетінде өте біркелкі таралуын қадағалайды.



А. Айналдыру В. Төсеніш С. Жабынды ерітіндісі
Сурет 6.3 - Айналдырып енгізу әдісінің кезеңдері

Төсеніштің айналу физикасы сұйықтық ағынының жағдайына әкеледі, онда айналмалы үдеулер ерітіндіде сезілетін тұтқыр кедергісімен дәл теңестіріледі. Бұл ағынның жағдайы алғаш рет Эмсли, Боннер және Пек (ЭБП) сипаттаған. Мейерхофер еріткіштің булануы ерітіндінің жоғарғы бетінде де болатынын байқады. Мейерхоферді өңдеу әсіресе үйреншікті, себебі ол айналдырып енгізуді екі сатыға бөлді: біреуі негізінен тұтқыр ағынымен, ал екіншісі буландырумен бақыланады. Осы тәсіл арқылы ол бірнеше шешуші параметрлер көмегімен соңғы жабындының қалыңдығын h_f болжай алды:

$$h_f = x \left(\frac{e}{2(1-x)K} \right)^{1/3} \quad (2)$$

мұндағы e және K , төменде анықталғандай, буландыру және ағын константалары, ал x ерітіндідегі қатты бөлшектердің үлестік құрамы. Буландыру және ағын константалары былайша анықталады:

$$e = C\sqrt{\omega} \quad (3)$$

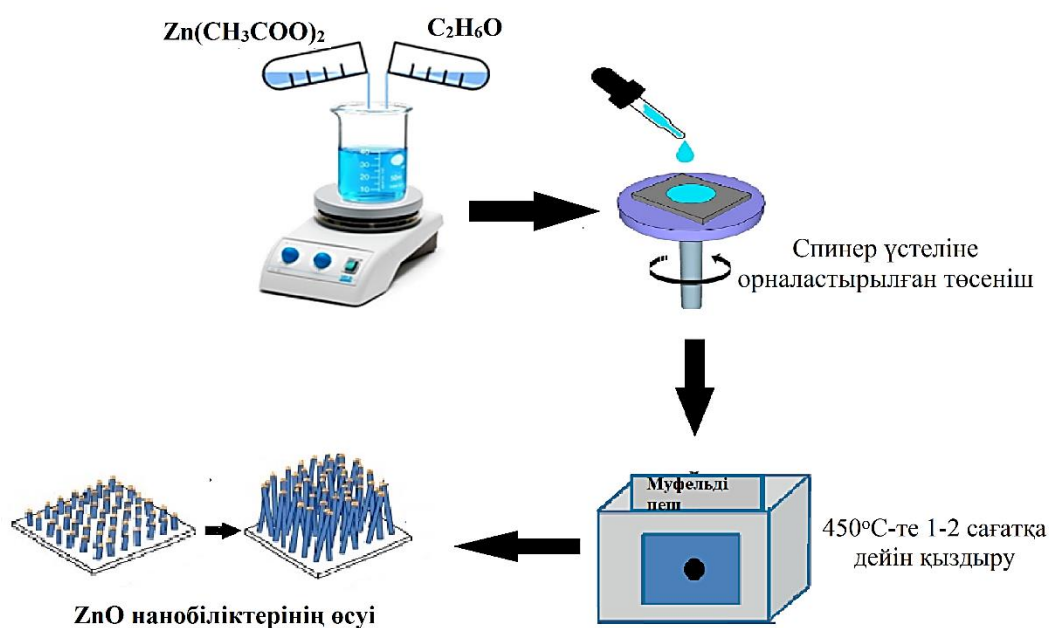
$$K = \frac{\rho\omega^2}{3\eta} \quad (4)$$

мұнда ω - айналу жылдамдығы, ρ - ерітіндінің тығыздығы, η - оның тұтқырлығы, ал C - беткі бетіндегі ауаның ламинарлы немесе турбулентті болып табылатындығына, сондай-ақ ауада еріткіш молекулаларының диффузиялық қабілетіне байланысты пропорционалды константа.

Centrifuge coating (центрифугирлеу) - бөлме температурасында ерітіндімен өңдеу жолымен нанокұрылымды өткізгіш қабаттарды алу үшін өткізіледі. Жабынды жағудың бұл рәсімі тез булануға мүмкіндік береді, осылайша наноматериалдарды центрифуганың әсерінен ерітіндіде олардың дисперсиялық жағдайында бекітеді [20].

Өндірістік тәжірибе кезінде мырыш оксиді наностержендері шыны, кремний және кварц төсеніштерінде золь-гель әдісімен центрифугирлеу жолымен алынды. Золь-гель әдісімен синтездеу басталмас бұрын көзделген төсеніштер хромпик қышқылында 40-60 минут шамасында 65-75°C температурада тазартылды. Содан кейін дистелденген сумен шайылып, 4:1:1 қатынасында 25 мл сутек пероксиді (H_2O_2 , 35%), 25 мл аммиак (NH_4) және

100 мл дистелденген судан тұратын ерітінділерімен майсыздандырылды. ZnO наностерженін алу барысында алдымен 10 мл этанолда 0,4 г мырыш ацетатын 2 сулы $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ бөлме температурасында магнитті араластырғышта 1 сағат шамасында араластырылды. Мырыш ацетатының осындай жоғары концентрациясында ерітінді ірі бөлшектердің қалыптасуы әсерінен мөлдір болмағандықтан, ерітіндіде агрегация процесін бөгейтін, катализатор ретінде сүт қышқылының бірнеше тамшысын қосу арқылы ерітіндінің мөлдір болуына әкелінді. 1-2 минут шамасында 2000 айн./мин жылдамдығымен айналатын центрифугаға бекітілген төсенішке золь ерітіндісінің бірнеше тамшысымен тамызу арқылы төсеніш бетіндегі золь ерітіндісінің біркелкі таралуына жеткізілді. Осыдан кейін жабындылар 120-130°C температурада кептіргіш шкафына 30 минутқа орналастырылды. Кейінгі қыздыруда 60 минутта 450°C температурасында муфельді пеште қыздырылды. Осы процесс біркелкі ZnO қабатының қалыптасуына алып келді.



Сурет 6.4 - Золь-гель процесі

Дәрісті бекіту сұрақтары:

- 1 Золь-гель технологиясын түсіндіріңіз
- 2 Батырып алу, центрифугирлеу, айналдару әдістерінің қайсысы тиімді?
- 3 Түзілетін жабындының қалыңдығын қалай болжауға болады, формуласын түсіндіріңіз.

Әдебиеттер:

1. Кобояси Н. Введение в нанотехнологию. М.: БИНОМ. 2005, -134 с.
2. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. (Синергетика: от прошлого к будущему). М.: КомКнига, 2006, -592 с.
3. Пул-мл. Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии, (Мир материалов и технологий). М.: Техносфера, 2006, -336 с.