



Лекция 4

Тема Лекции: Методы получения наноструктурированных материалов

*к.ф.-м.н., PhD, ассоциированный профессор
Тулегенова Аида Тулегенкызы*

Цель лекции:

Ознакомление с физическими и химическими принципами синтеза наноструктурированных материалов, рассмотреть основные методы их получения, особенности формирования наночастиц, наноплёнок и нанокомпозитов, а также влияние технологии синтеза на структуру и свойства материалов.

Основные вопросы:

1. Понятие наноструктурированных материалов и их классификация.
2. Физические и химические подходы к синтезу наноматериалов.
3. Методы получения наноструктур: -физические (испарение, осаждение, плазменные и лучевые методы); -химические (сол-гель, восстановление). осаждение из раствора, золь-гель,
4. Механические и комбинированные методы — механохимический синтез, высокоэнергетическое фрезерование.
5. Самоорганизация и самосборка наноструктур.
6. Методы осаждения тонких плёнок: PVD, CVD, MOCVD, MBE.
7. Контроль структуры и свойств наноматериалов.
8. Применение наноструктурированных материалов в оптике, электронике и биомедицине.

Методы получения наноструктурированных материалов

В настоящее время уже существуют различные методы промышленного получения некоторых видов наноматериалов. Однако большая часть методов получения этих уникальных веществ и композитов на их основе находится ещё на стадии технологических разработок.

Наиболее развитым и масштабным в современном производстве является **изготовление нанопорошков**. В настоящее время такие порошки используются в качестве катализаторов дожигания выхлопных газов автомобилей (11,5 тыс. тонн), абразивов (9,4 тыс. тонн), материалов для магнитной записи (3,1 тыс. тонн) и солнцезащитных материалов (1,5 тыс. тонн). Рынок нанопорошков в 2008 году составил 1 млрд долларов, а к 2010 году, согласно прогнозам, должен возрасти до 11 млрд. долларов.

Методы получения нанопорошков условно можно разделить на **химические и физические**.

Метод	Вариант метода	Материал
<i>Физические</i>		
Испарение и конденсация	В вакууме или в инертном газе	Zn, Cu, Ni, Al, Be, Sn, Pb, Mg, Ag, Cr, MgO, Al ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiC
	В реакционном газе	TiN, AlN, ZrN, NbN, ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂
Высокоэнергетическое разрушение	Измельчение	Fe-Cr, Be, Al ₂ O ₃ , TiC, Si ₃ N ₄ , NiAl, TiAl, AlN
	Детонационная обработка	BN, SiC, TiC, Fe, алмаз
	Электрический взрыв	Al, Cd, Al ₂ O ₃ , TiO ₂
<i>Химические</i>		
Синтез	Плазмохимический	TiC, TiN, Ti(C,N), VN, AlN, SiC, Si ₃ N ₄ , BN, W
	Лазерный	Si ₃ N ₄ , SiC, Si ₃ N ₄ - SiC
	Термический	Fe, Cu, Ni, Mo, W, BN, TiC, WC-Co
	Самораспространяющийся высокотемпературный	SiC, MoSi ₂ , AlN, TaC
	Механохимический	TiC, TiN, NiAl, TiB ₂ , Fe-Cu, W-Cu
	Электрохимический	WC, CeO ₂ ·ZrO ₂ , WB ₄
	Растворный	Mo ₂ C, BN, TiB ₂ , SiC
	Криохимический	Ag, Pb, Mg, Cd
Термическое	Конденсированные прекурсоры	Fe, Ni, Co, SiC, Si ₃ N ₄ , BN, AlN, ZrO ₂ , NbN

Разделение является условным, т.к. химические реакции играют большую роль, например, при испарении в среде реакционных газов. В то же время многие химические методы основаны на физических явлениях (низкотемпературная плазма, лазерное излучение и др.). Химические методы, как правило, более универсальны и более производительны, но управление размерами, составом и формой частиц легче осуществляется при использовании физических методов, особенно конденсационных. Рассмотрим некоторые из методов получения ультрадисперсных порошков.

Испарение и конденсация – это самый простой способ получения нанопорошков. Изолированные наночастицы получают испарением металла, сплава или полупроводника при контролируемой температуре в атмосфере инертного газа низкого давления с последующей конденсацией пара в камере или на холодной поверхности. В отличие от испарения в вакууме, атомы вещества, испарённого в инертной атмосфере, быстрее теряют кинетическую энергию из-за столкновений с атомами газа.

Изучение частиц, полученных испарением различных металлов, в различных газах показало, что размер частиц зависит от давления и атомного веса инертного газа и, в меньшей степени, от скорости испарения. Конденсация паров алюминия в H_2 , He и Ar при давлении газа от 0,1 – 0,9 до 2,7 – 3 мм рт. ст. приводит к образованию частиц диаметром от 20 до 100 нанометров.

Позднее методом совместной конденсации паров металлов в Ar и He стали получать высокодисперсные сплавы $Au-Cu$, $Fe-Cu$, образованные сферическими частицами диаметром 16 – 50 нм. При размере ≤ 20 нм частицы имеют сферическую форму, а более крупные частицы могут иметь огранку.

Испарение металла может происходить из тигля, подаваться в виде проволоки, впрыском металлического порошка или в струе жидкости, возможно распыление металла ионами инертного газа. Подвод энергии может осуществляться непосредственным нагревом, пропусканием электрического тока через проволоку, электродуговым разрядом в газе, лазерным или электронно-лучевым нагревом.

Испарение может проводиться в вакууме, неподвижных инертных газах и в их потоках, в том числе и плазменных. Конденсация парогазовой смеси с температурой 4500-9500°С происходит при её поступлении в камеру, имеющую большой объём и заполненную холодным инертным газом. Охлаждение происходит как за счет быстрого расширения, так и за счет контакта с холодной атмосферой. В результате турбулентного смешения температура паров металла уменьшается, а пересыщение увеличивается. Это способствует быстрой конденсации.

Сложной задачей является извлечение полученного нанопорошка из рабочей камеры. Его частицы настолько малы, что находятся в газе в постоянном броуновском движении и не осаждаются под действием силы тяжести. Для его сбора используют специальные фильтры и центробежное осаждение. Иногда для сбора наночастиц металлов используют жидкие плёнки.

На рисунке 1 приведена схема левитационно-струйной установки для получения нанопорошков.

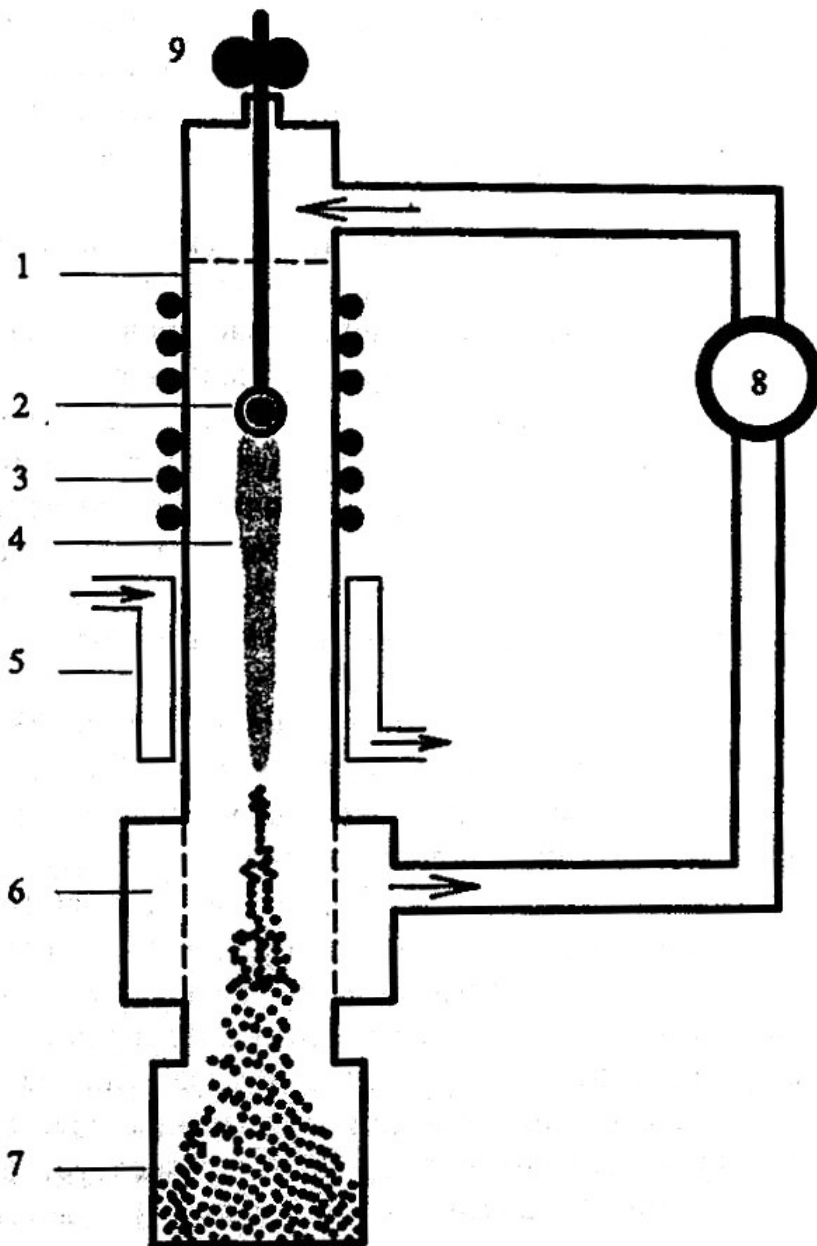


Рис.1. Схема получения высокодисперсных металлических порошков в левитационно-струйном генераторе:

- 1 – испаритель,
- 2 – капля,
- 3- индуктор,
- 4- аэрозоль,
- 5 – холодильник,
- 6 – фильтр,
- 7 – контейнер,
- 8 – насос,
- 9 – механизм подачи проволоки

В этой установке металл испаряется с поверхности жидкой капли, в ламинарном (спокойном, однородном) потоке инертного газа. Капля бесконтактно удерживается в зоне нагрева высокочастотным электромагнитным полем. Аэрозоль паров металла поступает через охлаждающее устройство к фильтру, улавливающему конденсирующиеся частицы и далее попадает в складывающийся контейнер.

Увеличение скорости газового потока уменьшает средний размер частиц и уменьшает разброс их диаметров. Расход металла компенсируется постоянной подачей проволоки в зону нагрева. С помощью такого левитационно-струйного генератора можно получать металлические порошки с размерами частиц от 2 до 200 нм.

Регулируя состав газовой фазы, которая помимо инертного газа может содержать несколько элементов, можно выращивать разные по форме монокристаллические частицы соединений. Соотношение исходных компонентов газовой фазы и температура являются основными факторами, влияющими на форму полученных наночастиц.

Основные закономерности образования нанопорошков

методом испарения и конденсации:

- 1) частицы образуются при охлаждении пара в зоне конденсации. Зона конденсации увеличивается при уменьшении давления газа. Её внутренняя граница находится вблизи испарителя, а внешняя, по мере уменьшения давления может выйти за пределы реакционного сосуда. При давлении $> 10^4$ мм рт. ст. внешняя граница зоны конденсации находится внутри реакционной камеры диаметром $\geq 0,1$ м;
- 2) увеличение давления до 10^3 - 10^4 мм рт. ст. приводит к резкому увеличению размера частиц. Дальнейшее повышение давления до $5 \cdot 10^4$ практически не оказывает влияния на диаметр образующихся частиц;
- 3) переход от менее плотного инертного газа (He) к более плотному (Xe) сопровождается увеличением размеров частиц в несколько раз.

Методы испарения и конденсации известны давно и в теоретическом плане изучены в наибольшей степени. Различают **гомогенное и гетерогенное зарождение частиц**. В первом случае зародыш возникает **флуктуационно**. В общем случае работа A , затрачиваемая на образование зародыша, представляет собой алгебраическую сумму работы, необходимой для образования поверхности A_s , и работы по образованию объема A_v . Соотношение этих двух величин A_s и A_v имеет весьма существенное значение для процесса зарождения. В простом случае образования сферического зародыша радиуса r из газовой фазы, при **гомогенном** зарождении изменение свободной энергии Гиббса составляет :

$$\Delta G = \sigma 4\pi r^2 - \Delta G_v \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (10.1)$$

где r – радиус зародыша, σ – свободная энергия поверхности раздела зародыш – пар (поверхностная энергия), ΔG_v – энергия, затрачиваемая системой на изотермическое сжатие.

$$\Delta G_v = \Delta \mu / (3\Omega) \quad (10.2)$$

где Ω – атомный (молекулярный) объем, $\Delta \mu$ – изменение химического потенциала при образовании зародыша конденсацией из пара:

$$\Delta \mu = k_B T \ln(p / p_0) \quad (10.3)$$

где k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, p , p_0 – давление пара в системе и равновесное давление, соответственно.

На рис. 2 показаны изменения поверхностной и объемной свободных энергий при зарождении. Для образования поверхности работа должна быть совершена над системой (пример - образование поверхности при растяжении мыльной пленки), а при образовании объема работу выполняет сама система.

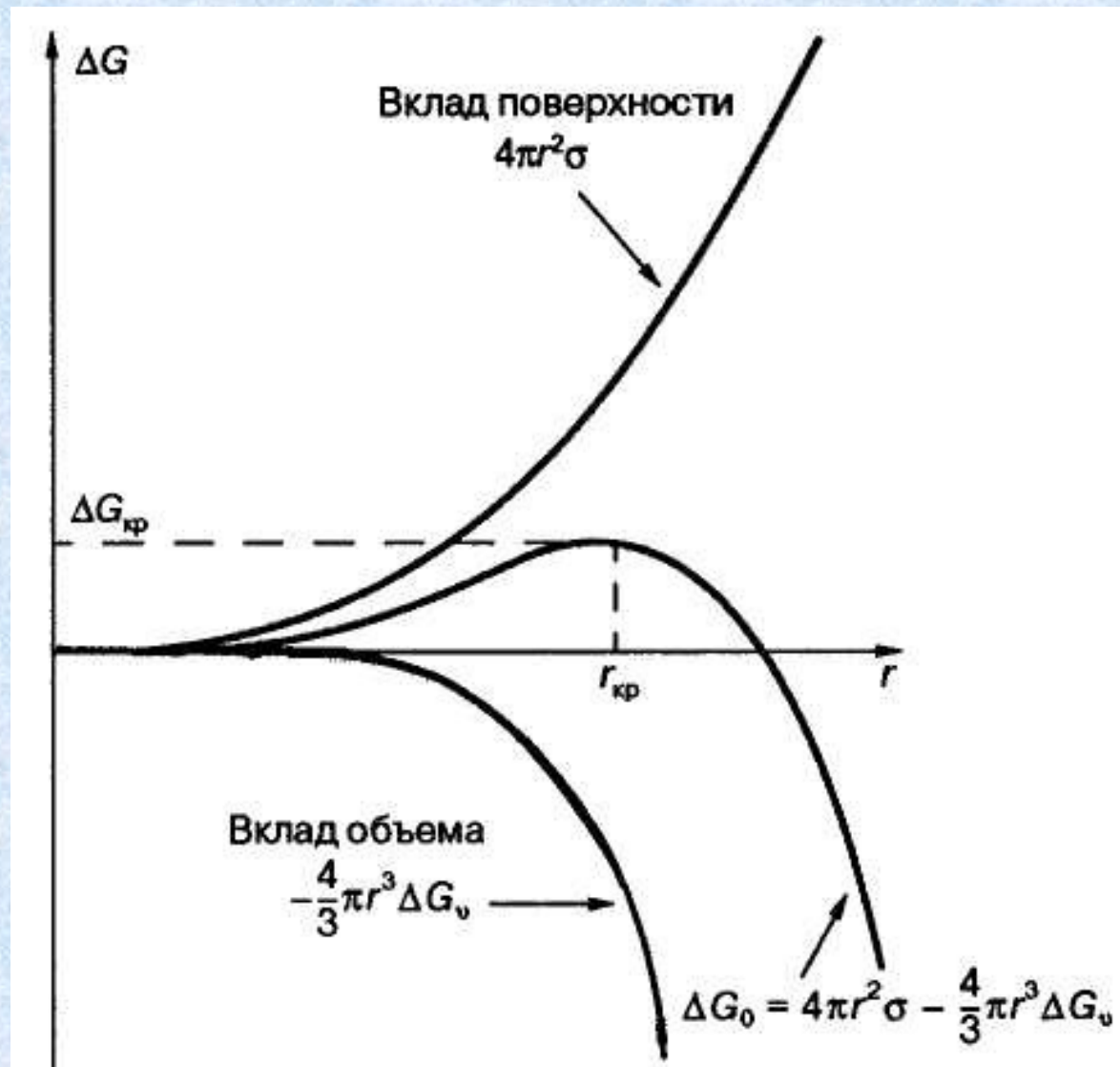


Рис. 2. Изменение энергии образования зародышей в зависимости от их радиуса

Для образования группировок атомов или молекул, меньших критического зародыша ($r < r_{кр}$, см. рис. 2), изменение свободной энергии положительно (работу необходимо затратить), и поэтому система неустойчива, то есть поверхностный член превосходит объемный.

Однако **образование достаточно крупной (закритического размера) частицы энергетически выгодно благодаря выигрышу в объемной свободной энергии** (увеличение поверхностной энергии пропорционально квадрату, а объемной - кубу размера частицы).

Образование зародыша закритического размера сопровождается уменьшением полной свободной энергии.

Таким образом, первое слагаемое в выражении (10.1) отражает увеличение энергии в результате образования межфазной поверхности, второе - энергетический выигрыш при образовании зародыша.

Минимизация выражения (10.1) с учетом (10.2) и (10.3) позволяет оценить радиус критического зародыша

$$r_{кр} = 2\Omega\sigma / \Delta\mu \quad (10.4)$$

При $r < r_{кр}$ образование зародышей термодинамически невыгодно. Подстановка $\Delta\mu$ в это выражение приводит к известной формуле Гиббса–Томпсона, отражающей влияние размера частиц на давление пара:

$$p = p_0 \exp[2\sigma\Omega / (k_B T r)] \quad (10.5)$$

Из выражений (10.1) и (10.2) видно, что, **изменяя пересыщение системы** (увеличивая или снижая давление пара, например, варьируя температуру процесса), **можно регулировать значение $r_{кр}$ и добиваться нужного размера частиц получаемых порошков.**

Зарождение, происходящее не в объеме паровой фазы, а на поверхности твердого тела, называют **гетерогенным**. Проводя испарение в нейтральных средах и вводя в пространство испарения посторонние поверхности, можно инициировать гетерогенное зародышеобразование, для которого высота потенциального барьера образования критического зародыша гораздо ниже по сравнению с объемной гомогенной конденсацией.

Таким образом, существуют, по крайней мере, два необходимых и достаточных условия получения ультрадисперсных порошков конденсационными методами – большое пересыщение и присутствие в конденсируемом паре молекул нейтрального газа.

В установке **Глейтера** также был использован конденсационный метод (рис. 3), в которой получение ультрадисперсного порошка в атмосфере разреженного инертного газа совмещается с вакуумным прессованием.

Конденсируемые на поверхности охлаждаемого вращающегося цилиндра наночастицы снимаются специальным скребком и собираются в пресс-форме 2 предварительного прессования (давление до 1 ГПа), а затем в специальной пресс-форме 1 проводится компактирование при более высоких (до 3 – 5 ГПа) давлениях.

Прессование, спекание, компактирование и т. п. – призваны обеспечить получение образца (изделия) заданных форм и размеров с соответствующей структурой и свойствами. Совокупность этих операций часто называют **консолидацией**.

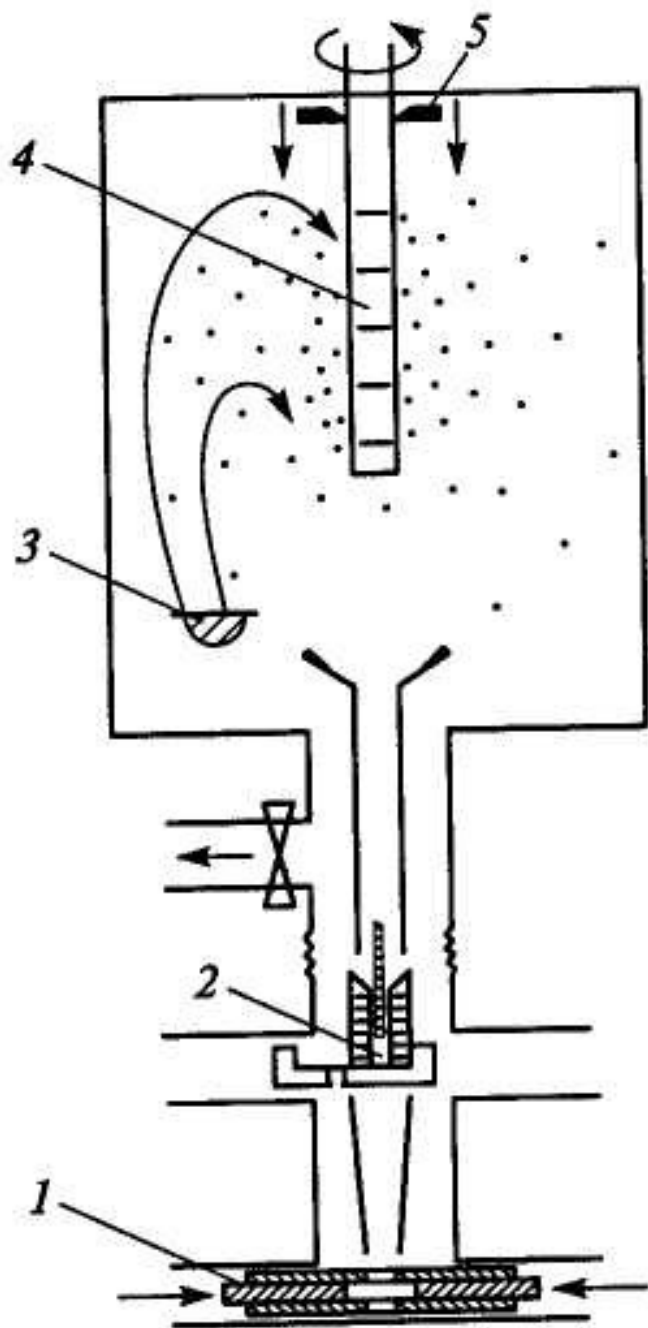


Рис. 3. Схема установки Глейтера:

1 – узел компактирования при высоком давлении;

2 – узел предварительного прессования;

3 – испаритель;

4 – вращающийся коллектор, охлаждаемый жидким азотом;

5 – скребок.

Далее на рис. 4 приведена схема установки для получения ультрадисперсных порошков оксидов и других соединений (нитридов, карбидов и т.д.) методом конденсации с использованием в качестве **прекурсоров** (исходных веществ) металлоорганических соединений.

Малопроизводительное испарение твердых объектов заменяется в данном случае разложением термически малопрочных металлоорганических соединений типа тетраизопропилтитана или тетра-*трет*-бутилциркonia.

В качестве испарителя здесь используется **обогреваемый трубчатый реактор, в который подается газовая смесь прекурсора и нейтрального газа (носителя), в котором происходит гетерогенное образование наночастиц.** Эта смесь из испарителя выносится в рабочую камеру и конденсируется на вращающемся охлаждаемом цилиндре, откуда счищается скребком в специальный коллектор.

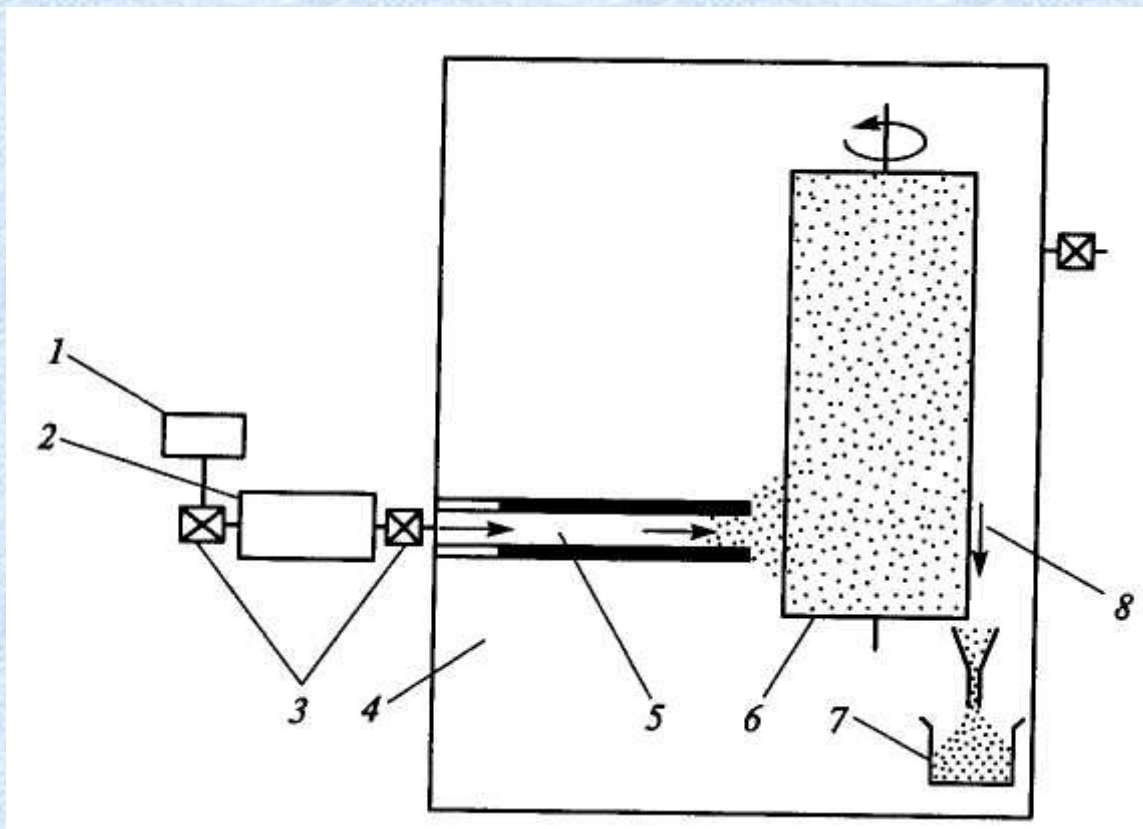


Рис. 4. Схема установки для получения ультрадисперсных порошков оксидов:

- 1** – подвод газа-носителя; **2** – источник прекурсора;
3 – регулирующие клапаны; **4** – рабочая камера (давление газа 1–50 Па); **5** – нагреваемый трубчатый реактор;
6 – охлаждаемый вращающийся цилиндр; **7** – коллектор;
8 – скребок

Установки такого типа используются в промышленном масштабе (например, американской фирмой **«Nanophase Technologies Corporation»** и др.) для получения ультрадисперсных порошков Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , Cr_2O_3 , ZnO , In_2O_3 , Y_2O_3 и ZrO_2 с производительностью примерно до 20 г/ч. Эта производительность определяется в основном требуемыми размерами ультрадисперсных порошков.

Конденсационные методы, в принципе, обеспечивают изготовление ультрадисперсных порошков с размером частиц до нескольких нанометров, но длительность процесса получения таких объектов (и соответственно стоимость) довольно велика.

Для предотвращения агломерации и коррозионного воздействия на поверхность порошка можно нанести тонкие полимерные пленки.

Вопросы для контроля изучаемого материала:

1. Что называют наноструктурированным материалом?
2. В чём физическая сущность квантово-размерных эффектов?
3. Назовите основные физические методы получения наноструктур.
4. В чём особенности химических методов синтеза (золь-гель, CVD, MOCVD)?
5. Что представляет собой механохимический метод синтеза нанопорошков?
6. Какова роль самосборки и самоорганизации в создании наноструктур?
7. Какие методы анализа применяются для исследования наноматериалов?
8. В каких областях применяются наноструктурированные материалы?

Список литературных источников:

9. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. — М.: Физматлит, 2007.
10. Малышев В. В. Наноматериалы и нанотехнологии. — М.: Физматлит, 2019.
11. Poole, C. P., Owens, F. J. Introduction to Nanotechnology. — Wiley, 2003.
12. Vollath, D. Nanomaterials: An Introduction to Synthesis, Properties and Applications. — Wiley-VCH, 2013.
13. Cao, G. Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications. — Imperial College Press, 2011.
14. Whitesides, G. M., Boncheva, M. Beyond molecules: Self-assembly of mesoscopic and macroscopic components. — PNAS, 2002