

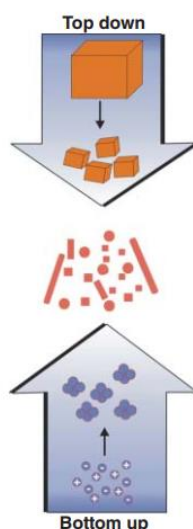
ЛЕКЦИЯНЫҢ ҚЫСҚА СИПАТТАМАСЫ

№3 дәріс: Наноматериалдарды синтездеу стратегиялары: жоғарыдан төменге және төменнен жоғарыға

Дәріс мақсаты: Наноматериалдарды синтездеуде қолданылатын негізгі стратегияларды, олардың айырмашылығын және механикалық фрезерлеу, механикохимиялық өңдеу, электрожарылыс, шашырату, ою, лазерлік абляция, литография, аэрозоль негізіндегі әдістер және электроспиннинг сияқты жоғарыдан төмен әдістердің егжей-тегжейлі сипаттамасын түсіндіру.

Наноматериалдардың синтезі

Нанотехнология соңғы онжылдықта қарқынды өсуді бастан өткерді, бұл негізінен осының арқасында наносинтез және наноабриқация техникасындағы жылдам жетістіктерге наноөлшемді материалды синтездеу және нанокұрылғыларды жасау. Қолданылатын әртүрлі тәсілдер наноматериалдар мен нанокұрылғылар синтезінде қатты, сұйық, және/немесе газ тәрізді прекурсорлар. Жалпы алғанда, бұл әдістердің көпшілігін төменнен жоғарыға және жоғарыдан төменге тәсілдер (1-сурет) және екеуінің элементтері бар стратегиялар ретінде жіктеуге болады.



Сурет 1. Наноматериалдарды синтездеу үшін «жоғарыдан төменге» және «төменнен жоғарыға» тәсілдер

Жоғарыдан төмен тәсілдер сусымалы материалдан басталады, содан кейін оны механикалық, химиялық немесе энергияның кез келген басқа түрін пайдаланып кішірек бөліктерге бөледі. Төменнен жоғарыға деген көзқарас, керісінше, наноматериалдарды синтездеу болып табылады

химиялық реакциялар немесе өздігінен құрастыру арқылы атомдық немесе молекулалық түрлер, бұл прекурсор бөлшектерінің көлемінің өсуіне мүмкіндік береді немесе қажетті құрылымға қол жеткізгенше атомдық немесе молекулалық прекурсорларды біртіндеп жинайды. Екі тәсілді де газ немесе сұйық фазаларда, суперкритикалық сұйықтықтарда қатты күйде немесе вакуумда орындауға болады. Кез келген әдістің ең маңызды аспектісі оның бөлшектердің мөлшерін,

бөлшектердің пішінін, өлшемдердің таралуын, бөлшектердің құрамын және бөлшектердің агрегация дәрежесін бақылау мүмкіндігінде жатыр. Наноматериалдарды өндірудің екі тәсілінде де екі негізгі реквизиттер өндіріс жағдайларын бақылау (мысалы, электронды сәуленің энергиясы) және қоршаған орта жағдайларын бақылау (мысалы, шаң, ластанулар) болып табылады. Нанотехнологиялар негізінен таза бөлме зертханаларында вакуумда жұмыс істейтін өте күрделі өндіріс құралдарын пайдаланады. Сұйық және газ фазалық процестер бір атомдардан немесе молекулалардан нанобөлшектерді жинауға негізделген. және, осылайша, бөлшектердің өлшемін, морфологиясын және кейде өлшемін жақсы бақылауға мүмкіндік береді тарату. Өсімдік шырындары/микробтар және биомиметикалық процестерді қамтитын жасыл жолдар

Наносинтез үшін өзін-өзі ұйымдастыру және өзін-өзі құрастыру да ұсынылды. Жасау/синтез процедурасының инновациялары мен модификациясы үздіксіз болып табылады сансыз рецепттер мен әдістерге әкелетін процесс. 2.1 кестені қамтиды наноматериал синтезі күн сайын енгізіліп жатқан жаңа постулаттар мен процедуралармен пісіп жатқанымен, маңызды синтетикалық процедуралардың кейбір атап өтілген вариациялары.

Жоғарыдан төмен көзқарас

Сусымалы материалдардан нанобөлшектерді алу әдістеріне жоғары энергиялы шарикті фрезерлеу, механикохимиялық өңдеу (MCP), электрожарылу, шашырату және лазерлік абляция жатады. Бұл процестер инертті атмосферада немесе вакуумда жүргізіледі. Өңдеуден кейін бірден нанобөлшектер өте реактивті және агрегаттарды оңай құра алады. Егер реактивті газ болса, кейбір қосымша реакциялар болуы мүмкін. Бұл нанобөлшектерді басқа бөлшектермен немесе қоршаған ортамен әрі қарай әрекеттесуіне жол бермейтін материалмен жабу үшін пайдаланылуы мүмкін. Нанолитография, жұқа қабықпен тұндыру және қажетті наноматериал алынғанға дейін материалды біртіндеп алып тастауды қамтитын оюлау әдістері де жоғарыдан төмен санатқа жатады.

Механикалық фрезерлеу: Механикалық фрезерлік ұнтақ металлургиясында және минералды өңдеу өнеркәсібінде үнемі қолданылатын процесс. Бұл процесте элементарлы немесе алдын ала легірілген ұнтақтардың қоспалары тозу немесе шайқау диірмендері сияқты жоғары қуатты қысу соққы күштеріне қабілетті жабдықта қорғаныс атмосферасында ұнтақтауға ұшырайды. Түрлі мақсаттарға арналған шарлы диірмендердің алуан түрі әзірленді, соның ішінде тоқыма диірмендері, шайқау диірмендері, діріл диірмендері және планетарлық диірмендер. Бөлшектердің әдеттегі диаметрі шамамен 50 мкм болатын ұнтақтар шынықтырылған болат немесе вольфрам карбиді (WC) жабыны бар шарлармен бірге шайқалған немесе қатты араластырылған тығыздалған контейнерге салынады. Шарлардың кинетикалық энергиясы олардың массасы мен жылдамдығына байланысты болғандықтан, керамикалық шарларға қарағанда тығыз материалдар қолайлы. Бір фазалы элементтік ұнтақ немесе металл аралық қосынды ұнтақ ұнтақтау кезінде ұнтақ бөлшектерінің түйіршік мөлшері минималды деңгейге жеткенше – 3–25 нм диапазонында азаяды. Кейбір интерметалдық қосылыстар үшін ұнтақ осы нүктеден кейін аморфты болады. Кремний ұнтағы немесе карбид және оксид ұнтақтары сияқты меншікті сынғыш ұнтақтар үшін түйір өлшемін азайту трансгранулярлық сыну мен суық дәнекерлеудің табиғи нәтижесі болып табылады, ал түйіршіктердің ең аз мөлшері ядролардың түзілуіне және түзілуіне жол бермейтін түйір өлшемімен анықталады. дәндер ішіндегі жарықшақтардың таралуы. Механикалық ұнтақтау процесінің артықшылығы - өңдеу температурасы төмен, сондықтан жаңадан пайда болған дәндер өседі

өте баяу. Механикалық тозу әдістері кәдімгі құю жолдары арқылы синтезделмейтін қорытпалар мен композиттерді дайындауға мүмкіндік береді, мысалы, беріктігі мен коррозияға төзімділігін арттыру мақсатында металдық матрицадағы керамикалық бөлшектердің біркелкі дисперсиясы және балқу температурасы мүлдем басқа металдардың қорытпалары. . Механикалық тозу тепе-

теңдік ерігіштік шегінен тыс қатты күйдегі легірлеуге және қорытпалардың, интерметаллдардың, керамиканың және композиттердің кең ауқымы үшін аморфты немесе наноқұрылымды материалдардың пайда болуына әкелетін тепе-теңдіксіз процесс ретінде көп көңіл бөлді. Жоғары энергиялы механикалық ұнтақтау металл-керамикалық композициялық ұнтақтарды синтездеу үшін өте тиімді процесс болып табылады, өйткені ол әрбір ұнтақ бөлшектеріне металды және керамикалық фазаларды қосуға мүмкіндік береді.

Механохимиялық өңдеу (MCP): MCP — наноұнтақтардың кең ауқымын өндірудің жаңа, үнемді әдісі, мұнда кәдімгі шарикті диірмен тек ұнтақтау құралы емес, төмен температуралы химиялық реактор ретінде пайдаланылады. Шарлы ұнтақтау дәлнің құрылымын нанометрлік масштабқа дейін тығыз араластыру және нақтылау нәтижесінде әрекеттесуші ұнтақ қоспасындағы реакция кинетикасын арттырады, бұл реакцияның нақты ұнтақтау кезінде пайда болуына мүмкіндік береді. Әдетте жоғары температураны қажет ететін химиялық реакциялар осылайша фрезерлеу кезінде белсендіріледі. Бұл MCP технологиясының негізгі элементі. Белгілі бір материалдың нанобөлшектерін алу үшін қолайлы прекурсор таңдалады. Көбінесе белгілі бір өнімді бірқатар прекурсорлардан шығаруға болады, бұл шығындарды азайту үшін салалық стандартты прекурсорларды пайдалану үшін процесті оңтайландыруға мүмкіндік береді. Оксидтер, карбонаттар, сульфаттар, хлоридтер, фторидтер гидроксидтері немесе басқа қосылыстар прекурсорлық материал ретінде пайдалануға үміткерлер болып табылады. Содан кейін таңдалған прекурсор тиісті реактивпен ұнтақталады. Алынған өнім жанама өнім матрицасында бір фазалы нанометр өлшемді дән болып табылады. Ұнтақтаудан кейін 1–1000 нм диаметрдегі дисперсті наноөлшемді бөлшектерден тұратын таза, агломерацияланбаған наноұнтақ қалдырып, жанама өнімді алып тастамас бұрын реакцияның аяқталуын қамтамасыз ету үшін жиі төмен температуралы термиялық өңдеу қолданылады. Қарапайым мысалдардың бірі - FeCl₃ ұнтағы мен Na бөліктерінің қоспасын жоғары энергиямен ұнтақтау FeCl₃ және Na арасында реакцияны тудырады, NaCl араласқан Fe нанобөлшектерін құрайды. NaCl суды пайдалану арқылы ұнтақтан оңай шайылып кетуі мүмкін және Fe наноұнтағы өндіріледі.

Электр-жарылыс: электр қуатының импульсі сымға аргон қысымы астында қолданылатын электрлік жарылыс процесі нанорежимдегі металл ұнтақтарына әкеледі. Электр-жарылыс ерекше температураға қол жеткізу үшін инертті немесе реактивті газда жұқа металл сымдар арқылы өте жоғары тоқты өте қысқа уақыт ішінде қамтамасыз етуді қамтиды. Сым плазмалық күйге айналады, бірақ плазма импульс кезінде өндірілген өте жоғары кернеумен қамтылған және шын мәнінде қысылған. Өте жоғары токтар сымды 20,000–30,000 °C дейін қыздырады, мұнда металдың кедергісі іс жүзінде шексіз болады, осылайша ток ағыны тоқтайды [3]. Бұл кезде электромагниттік өріс жоғалып, қатты қызған металл

плазма сымды қоршап тұрған иондалған газда соққы толқынын тудырып, дыбыстан жоғары жылдамдықпен жұмсалады. Өте жылдам салқындату жылдамдығы (106–108 градус/с) әртүрлі метатұрақты құрылымдарды тұрақтандыру үшін тамаша жағдайларды қамтамасыз етеді. Бірнеше типтік мысалдар мыналарды қамтиды: электрожарылған алюминий мен аморфты қоспасы

бор паллет электр сыммен тұтану арқылы алюминий диборидінің нанобөлшектерін түзу үшін әрекеттеседі; паллет электрожарылған мыс пен мырыш бар болғаны 2000 C температурада әрекеттесіп, жез нанобөлшектерін түзеді.

Шашырату: Шашырату – жұқа қабатпен тұндыру әдісі, ол жоғары балқу температурасы бар материал үшін пайдалы, сондай-ақ шашыранды тұндыру деп те аталады. Ол материалды «мақсатты» көзден «субстратқа», мысалы, кремний пластинасына эрозиялауды қамтиды. Газ

фазасына лақтырылған шашыраған атомдар термодинамикалық тепе-теңдік күйінде емес және вакуумдық камераның барлық беттерінде шөгуге бейім. Камераға салынған субстрат (мысалы, вафли) жұқа пленкамен жабылады. Шашырату үшін әдетте аргон плазмасы қолданылады. Энергиялық атомның немесе ионның бетке соғуы кіретін бөлшектен импульс беру нәтижесінде бетінен шашырауды тудырады. Көптеген басқа бұл фазалық әдістерден айырмашылығы, материалдардың балқуы болмайды. Шашырату салқын субстратта төмен қысымда орындалады. Процесс үш қадамды қамтиды: (1) энергетикалық бөлшектерді шығару үшін жарқырау разряды, (2) жанама энергетикалық снарядтан қатты немесе балқытылған нысанаға импульс беру және (3) шашыраған түрлердің конденсациясы. Физикалық шашыраудың шекті энергиясынан төмен байқалатын шашырау жиі химиялық шашырау деп аталады. Мұндай шашыраудың артындағы механизмдер әрқашан жақсы түсінілмейді және химиялық қышқылдан ажырату қиын болуы мүмкін. Жоғары температурада көміртектің химиялық шашырауын үлгідегі кіріс иондарының байланысының әлсіреуіне байланысты деп түсінуге болады, содан кейін олар термиялық белсендіру арқылы десорбцияланады. Төмен температурада байқалатын көміртегі негізіндегі материалдардың сутегімен индукцияланған шашырауы C–C байланыстары арасына H иондарының енуімен және осылайша оларды бұзуымен түсіндірілді. Химиялық оюлаудың өте жақсы зерттелген мысалы кремнийді фтормен өңдеу болып табылады.

Эттинг: Эттинг материалды алып тастауды білдіреді және микрофабрикацияда қолданылатын кең тараған тасымалдау әдістерінің бірі болып табылады; дегенмен ол нанобөлшектерді синтездеу үшін де қолданылған. Офортқа химиялық заттар, плазма немесе электр доғалық разряд әдісі арқылы қол жеткізуге болады. Химиялық өңдеуде химиялық субстрат материалымен әрекеттеседі

Этч профилін өндіру үшін Өңдеу газы субстрат материалдарын химиялық қыштау үшін таңдалады. Реактивті ионды өрнек деп те белгілі плазмалық ою - бұл плазма газды иондау үшін қолданылатын құрғақ өрнек. Рұқсат ету үшін субстратқа теріс қиғаш қойылады

оң зарядталған газ түрлерінен физикалық ою. Маскасыз электрохимиялық немесе фотоэлектрохимиялық оюды нанометрлік диапазондағы пішіндердің тұрақты массивтерін шығару үшін де қолдануға болады. Мысалы, кеуекті кремний қабаттары кристалды кремний пластинкаларын электрохимиялық өңдеу арқылы түзіледі.

гидрофтор қышқылы және электролит ретінде этанол. Литографиялық түрде анықтаудың ою-өрнекті оюмен үйлесімі микроэлектрониканың негізі болып табылады. Нанометрлік өлшемдегі құрылымдардың тұрақты массивтерін ою арқылы жоспарлаушы субстратта жасауға болады.

Лазерлік абляция: Лазерлік абляция - бұл қатты (немесе кейде сұйық) беттегі материалды лазер сәулесімен сәулелендіру арқылы жою процесі. Лазердің төмен ағынында материал сіңірілген лазер энергиясымен қызады және буланады немесе сублимацияланады. Жоғары лазер ағынында материал әдетте плазмаға айналады. Әдетте, лазерлік абляция материалды импульстік лазермен жоюды білдіреді, бірақ егер лазер қарқындылығы жеткілікті жоғары болса, үздіксіз толқынды лазер сәулесімен материалды жоюға болады. Лазер энергиясының жұтылатын тереңдігі және осылайша бір лазерлік импульс арқылы жойылатын материалдың мөлшері материалдың оптикалық қасиеттеріне, лазер толқын ұзындығына және импульс еніне байланысты. Лазерлік импульс үшін нысанадан алынған жалпы масса әдетте абляция жылдамдығы деп аталады. Лазерлік импульстар өте кең ұзақтық диапазонында (миллисекундтан фемтосекундқа дейін) және тұмау кезінде өзгеруі мүмкін және оларды дәл бақылауға болады. Бұл лазерлік абляцияны наноқұрылымдарды жасауда өте құнды процесс етеді. Лазерлік абляция арқылы нанобөлшектердің кең ауқымын алуға болады.

Фокусталған лазер сәулесі мақсатты (прекурсор) материалға сәулелендіреді және жоғары вакуум жағдайында нысананы буландырады. Атомдар мен кластерлер кейіннен нысанадан шығарылады және нысанаға қарама-қарсы орналасқан субстратқа қойылады.

Лазерлік абляция нанобөлшектерді және бөлшектерді қабықшаларды дайындау үшін кеңінен қолданылды. Лазерлік абляцияның басқа тұндыру әдістеріне қарағанда айрықша артықшылығы - жақсы басқарылатын стехиометриясы бар көпкомпонентті материалдарды алу мүмкіндігі. Лазерлік ұшқын шашыратқышты жоғары мезокеуекті қалың қабықшалар алу үшін пайдалануға болады және кеуектілікті тасымалдаушы газ ағынының жылдамдығымен өзгертуге болады. ZrO_2 және SnO_2 нанобөлшектерінің қалың қабықшасы да осы процесті қолданып, микроқұрылымы бірдей сәтті синтезделді. Литий, кремний және көміртек сияқты басқа материалдардың синтезі де осы әдіспен жүзеге асырылды. Лазерлік абляция техникасын ультрадыбыстық және ерітінді химиясы сияқты басқа әдістермен толықтыруға болады.