

ЛЕКЦИЯНЫҢ ҚЫСҚА СИПАТТАМАСЫ

№4 дәріс: Наноматериалдарды синтездеу стратегиялары: төменнен жоғарыға көзқарас

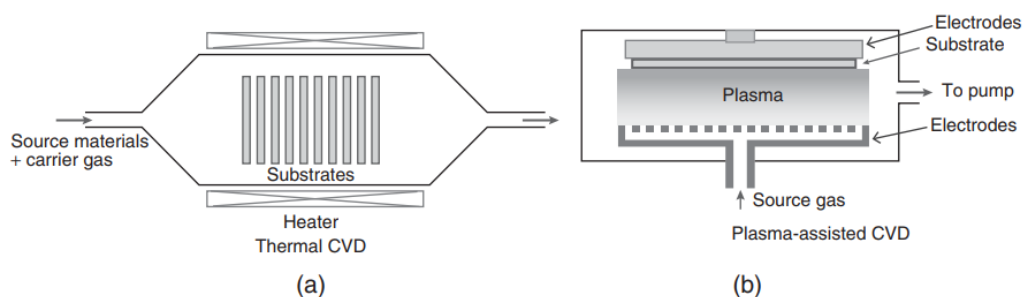
Дәріс мақсаты: Химиялық бу тұндыру, химиялық бу конденсациясы, плазмалық доғалы гидротермиялық/солвотермиялық, кері мицелла әдісі, золь-гель әдісі және сонохимиялық әдістер сияқты төменнен жоғары көзқараспен наноматериалдарды синтездеуде қолданылатын негізгі стратегияларды түсіндіру.

«Төменнен жоғарыға» әдіспен наноматериалдарды синтездеу

Төменнен жоғары тәсілдер, яғни атомдардан басталатын нанобөлшектерді өндіру, негізінен, газ, сұйық немесе аэрозоль түріндегі өзгерістерге негізделген химиялық процестер. Танымал әдістерге химиялық бу тұндыру (CVD), химиялық бу конденсациясы (CVC), плазмалық немесе жалынмен бүрку синтезі, лазерлік пиролиз, тұндыру, қалпына келтіру, золь-гель, солвотермиялық, матрицалық (шаблон көмегімен) өңдеу, өздігінен құрастыру кіреді. , және тағы басқа. Бұл химиялық процестер прекурсорлар ретінде «металл-органикалық» молекулалардың болуына сүйенеді. Золь-гельді өңдеу басқа химиялық процестерден салыстырмалы түрде төмен өңдеу температурасымен ерекшеленеді. Бұл золь-гель процесін үнемді және жан-жақты етеді. Бүрку процестерінде әрекеттесуші заттардың ағыны (аэрозоль немесе екеуінің қоспасы түріндегі газ немесе сұйықтық), мысалы, плазмалық бүрку қондырғысы немесе көмірқышқыл газы лазері арқылы өндірілген жоғары энергиялы жалынға енгізіледі. Реактивтер ыдырайды және бөлшектер біртекті нуклеация және өсу арқылы жалында түзіледі. Жылдам салқындату наноөлшемді бөлшектердің пайда болуына әкеледі.

1. Химиялық буларды тұндыру: Газ-фазалық синтез әдістеріне қызығушылық артып келеді, өйткені олар қажетті өлшемді, пішінді және химиялық құрамы бақыланатын наноқұрылымдарды шығару үшін процесс параметрлерін басқарудың талғампаз әдісіне мүмкіндік береді. Көп компонентті жүйелерді дайындау салыстырмалы түрде оңай. Синтез жолдарының көпшілігі нанобөлшектерді (конденсация) қалыптастыру үшін біріктіре алатын шағын кластерлерді өндіруге негізделген. Конденсация бу аса қаныққан кезде ғана жүреді және бұл процестерде газ фазасындағы біртекті нуклеация бөлшектерді қалыптастыру үшін пайдаланылады. Бұған физикалық және химиялық әдістер арқылы қол жеткізуге болады. Бұл процесс көбінесе жартылай өткізгіш өнеркәсібінде жұқа қабықшаларды өндіру үшін қолданылады. Әдеттегі CVD-де пластинка (субстрат) бір немесе бірнеше ұшпа прекурсорларға ұшырайды, олар қажетті шөгіндіні алу үшін субстрат бетінде әрекеттеседі және/немесе ыдырайды. Көбінесе ұшпа жанама өнімдер де шығарылады, олар реакция камерасы арқылы газ ағынымен жойылады. Микрофабрикациялық процестер монокристалды, поликристалды, аморфты және эпитаксиалды материалдарды әртүрлі формаларда орналастыру үшін CVD-ді кеңінен пайдаланады. Бұл материалдарға кремний, көміртекті талшықтар, көміртекті наноталшықтар жіпшелері көміртекті нанотүтіктер, SiO₂, кремний-германий, вольфрам, кремний карбиді, кремний нитридi, кремний оксинитридi, титан нитридi және әртүрлі жоғары к диэлектриктер жатады. CVD синтетикалық алмаздарды өндіру үшін де қолданылады. CVD әдетте конформды пленкаларды орналастыру үшін қолданылады. Мұндай фильмге арналған әртүрлі қолданбалар бар. Галий арсениді кейбір IC және фотоэлектрлік құрылғыларда қолданылады. Аморфты полисилиций фотоэлектрлік

құрылғыларда қолданылады. Кейбір карбидтер мен нитридтер тозуға төзімділік береді. CVD әдістері субстрат беті мен газ тәрізді прекурсор арасындағы химиялық реакцияны белсендіруді қамтиды. CVD әртүрлі форматтарда қолданылады. Бұл процестер әдетте химиялық реакцияларды бастайтын құралдармен ерекшеленеді. Мұнда біз екі маңызды нұсқаны талқылаймыз, термиялық CVD (1a-сурет) және плазмалық күшейтілген CVD (PECVD; 1b сурет), мұнда белсендіруге сәйкесінше температура немесе плазма арқылы қол жеткізуге болады. CVD негізгі артықшылығы - бұл технологияның бағытталмаған аспектілері. Плазма процесс температурасын термиялық CVD процесімен салыстырғанда айтарлықтай төмендетуге мүмкіндік береді..



1-сурет. Химиялық булардың тұндыруының көрінісі: (а) термиялық және (b) плазма көмегімен.

- Термиялық CVD: Нанобөлшектерді алудың ең қарапайым әдісі - қыздыру

қажетті материалды ыстыққа төзімді тигельде. Бұл әдіс тек 2000°C дейін температураны ұстай алатын материалдарға жарамды. Энергия әдетте прекурсорға доғалық қыздыру, электронды-сәулелік қыздыру немесе джоуль қыздыру арқылы енгізіледі. Атомдар инертті (мысалы, He) немесе реактивті (қосылыс түзетіндей) атмосфераға буланады. Реактивті синтезді жүзеге асыру үшін бу қысымы өте төмен материалдарды пешке конденсацияланатын материал алу үшін пеште ыдырайтын органометаллдар сияқты қолайлы прекурсорлар түрінде беру керек.

Буланған заттың ыстық атомдары суық газ атомдарымен соқтығысқанда энергияны жоғалтады және біртекті ядро түзу арқылы шағын кластерлерге конденсацияланады. Егер қосылыс синтезделетін болса, бұл прекурсорлар газ фазасында әрекеттеседі және реакция камерасына бөлек айдалатын материалмен қосылыс түзеді. Егер олар аса қаныққан аймақта қалатын болса, кластерлер өсе береді. Олардың мөлшерін бақылау үшін оларды тасымалдаушы газ арқылы аса қаныққан ортадан тез жою керек. Кластердің көлемі және оның таралуы тек үш параметрмен бақыланады, яғни булану жылдамдығы (энергияны енгізу), конденсация жылдамдығы (энергияны жою) және газ ағынының жылдамдығы (кластерді жою). Өлшемдері тар нанобөлшектердің пайда болуының кілті жалынның жалпақ фронтын алу үшін жалынды дәл бақылау болып табылады. Бұл жағдайларда әрбір түзілген бөлшектің жылулық тарихы, яғни уақыты мен температурасы бірдей және тар таралуларға әкеледі. Алайда жалындағы тотығу атмосферасының арқасында бұл синтез процесі реактор аймағында оксидтердің түзілуімен шектеледі. Өзіне тән қарапайымдылығының арқасында бұл процесті зертханалық деңгейден (мг/тәулігіне) өнеркәсіптік масштабқа (тонна/тәу) дейін кеңейтуге болады.

- Плазмамен жақсартылған CVD: плазма - жоғары қуатталған газ тәрізді күй

материяның маңызды бөлігі иондалған, демек ол электр тогын өткізгіш болып табылады. Плазмада бос зарядтар болғанымен, жалпы теріс және оң зарядтар бір-бірін өтейді. Сондықтан плазмалар электрлік бейтарап, бұл қасиет квазинейтралдылық деп аталады. Плазмалар әдетте газды қыздыру және иондау, атомдардан электрондарды алу арқылы түзіледі, осылайша оң және теріс зарядтардың еркін қозғалуына мүмкіндік береді. Шамның жалыны көбінесе ішінара плазма деп

аталады, өйткені газдың аз ғана бөлігі төмен температурада иондалады. Найзағай Жер бетіндегі плазманың мысалы болып табылады. Әдетте, найзағай 100 миллион вольтке дейін 30 000 амперді разрядтайды және жарық, радиотолқындар, рентген сәулелері және тіпті гамма сәулелерін шығарады. Найзағайдағы плазма температурасы 28 000 К-ге жақындауы мүмкін, ал электрондардың тығыздығы 10^{24} м⁻³-тен асуы мүмкін. Бұл әдіс металл-органикалық прекурсорлардың ыдырауы үшін жоғары температураның орнына плазманы пайдаланады. Плазма энергиясы температура 25 000 К дейін көтерілетін бөлшектердің түзілуі мен өсуіне жұмсалады; газдарды пайдаланудан басқа, ұшпалығы төмен сұйық және қатты реактивтер мүмкін. Реактивтер плазмалық аймақта бұланып, иондалады. Сөндіргіш газды енгізу немесе саптамалар арқылы кеңейту арқылы салқындату арқылы молекулалардың түзілуі және нуклеация басталады, содан кейін суық реактор аймақтарында бөлшектердің өсуі басталады. Плазма реакторындағы жоғары салқындату жылдамдығы жоғары концентрацияларда метастабилді фазалар мен наноөлшемді бөлшектерді өндіру үшін пайдаланылуы мүмкін. Ыстық аймақ шағын және анық шектелген ықтимал температуралар мен салқындату жылдамдығы басқа газ фазалық процестерге қарағанда әлдеқайда жоғары. Термиялық белсендіруден айырмашылығы плазма көмегімен пиролиздің басты артықшылығы - бастапқы бөлшектердің агрегация үрдісін төмендететін төмен температуралық реакция. Сонымен қатар, құбырлы реактордың екінші реакция аймағына басқа прекурсорды енгізу арқылы, мысалы, микротолқынды пешті бағыттаушы түтіктерді бөлу арқылы бастапқы бөлшектерді екінші фазамен жабуға болатыны көрсетілді. Мысалы, ZrO₂ нанобөлшектерін Al₂O₃ қаптауға болатыны көрсетілді. Бұл жағдайда ішкі ZrO₂ өзегі кристалды, ал Al₂O₃ жабыны аморфты болады. Аморфты Al₂O₃ өзегі кристалды ZrO₂-мен қапталған нәтижемен реакция ретін өзгертуге болады. Бастапқы бөлшектердің түзілуі біртекті нуклеация арқылы жүзеге асатынымен, газ реакциясының кинетикасының көмегімен бастапқы бөлшектердегі жабын гетерогенді өсетінін және екінші қосылыстан шыққан нанобөлшектердің біртекті нуклеациясының ықтималдығы өте төмен екенін оңай бағалауға болады. Төменде CVD дайындаған коммерциялық маңызды наноматериалдардың бірнеше мысалдары берілген.

2. Химиялық бу конденсациясы (CVC): Бұл әдіс негізінен металл нанобөлшектері үшін қолданылады. Сусымалы материал инертті немесе реактивті газ атмосферасы бар камераға бағытталған буланған және атомизацияланған заттардың ағынын алу үшін вакуумда қыздырылады. Металл атомдарының газ молекулаларымен соқтығысуы салдарынан олардың тез салқындауы конденсацияға және нанобөлшектердің пайда болуына әкеледі. Егер оттегі сияқты реактивті газ пайдаланылса, онда металл оксидінің нанобөлшектері пайда болады. Металл наноұнтақтарын өндіруге арналған газ фазалық конденсация теориясы жақсы белгілі, ол 1930 жылы алғаш рет жарияланған. Газ фазалық конденсация қыздырғыш элементтен тұратын вакуумдық камераны пайдаланады, металдан наноұнтақ, ұнтақ, коллекция жасалады. жабдық және вакуумдық аппаратура. Процесс әдетте инертті газды пайдаланады, қысымда бөлшектердің пайда болуына ықпал ету үшін жеткілікті жоғары, бірақ сфералық бөлшектерді өндіруге мүмкіндік беретін жеткілікті төмен. Металл қыздырылған элементке енгізіледі және тез балқиды. Металл балқу температурасынан әлдеқайда жоғары температураға тез жетеді. Металл балқу температурасынан әлдеқайда жоғары, бірақ қайнау температурасынан төмен температураға тез жеткізіледі, осылайша барабар бу қысымына қол жеткізіледі. Газ үздіксіз камераға енгізіледі және сорғылар арқылы шығарылады, сондықтан газ ағыны буланған металды ыстық элементтен алыстатады. Газ металл буын салқындатқанда нанометрлік бөлшектер пайда болады. Бұл бөлшектер сұйық, өйткені олар қатты болу үшін әлі тым ыстық. Сұйық бөлшектер бақыланатын ортада соқтығысады және біріктіріледі, осылайша бөлшектер сфералық және тегіс беттері бар спецификацияға дейін өседі. Газды конденсациялау әдістерінің бірнеше нұсқалары бар, мысалы, молекулярлық сәуле эпитахсисі (MBE) және шашыранды плазманы өңдеу.

3. Плазма доғасы: Бұл нанотүтіктерді жасаудың ең кең таралған әдісі. Бұл әдіс иондалған газ болып табылатын плазманы пайдаланады. Екі электрод арасында потенциалдар айырымы орналасады, ал газ электродтар арасында ионданады. Екі электродтан жасалған әдеттегі доға құрылғысы, бір электродтан екіншісіне өтетін доға. Бірінші электрод (анод) одан электрондар потенциалдар айырмасы арқылы алынғандықтан буланады. Мысалы, көміртегі электроды пайдаланылғанда, ол көміртегі катиондарын түзетін реакция кезінде тұтынылады. Бұл оң өзгерген иондар басқа электродқа өтіп, электрондарды қабылдайды және нанотүтіктерді қалыптастыру үшін тұндырылады. Плазмалық доғаны жаңа құрылымдар жасаудың орнына наноқабаттарды беттерге қою үшін де қолдануға болады. Шөгінді тереңдікте бірнеше атомдар болуы мүмкін. Бұл мағынада плазмалық доға CVD үшін қосымша болып табылады.

4. Ылғалды химиялық әдістер: Ылғалды химиялық әдістер әртүрлі наноматериалдарды синтездеу үшін төменнен жоғарыға қарай ең көп қолданылатын әдіс болып табылады. Осы санатқа кіретін бірнеше әдістер келесі тарауларда талқыланады.

- Алмасу реакциялары: металл иондары бар ерітіндідегі қатты заттардың тұнбаға түсуіне әкелетін алмасу реакциялары наноматериалдарды алудың ең кең тараған процестерінің бірі болып табылады. Аса қаныққан ерітінділерде бөлшектер біртекті немесе гетерогенді нуклеация арқылы түзіледі. Бөлшектердің өсуі әдетте диффузия немесе Оствальд пісуі арқылы жүреді. Реакция кинетикасын қолдану арқылы бөлшектердің мөлшері мен бөлшектердің мөлшерінің таралуы, кристалдылығы, сондай-ақ морфологиясы бақыланады. Маңызды параметрлер - концентрация, температура, ерітіндінің рН, әрекеттесуші заттарды қосу тәртібі және араластыру процестері. Соңғы екі параметр үздіксіз процестерді дамытуды және масштабтауды қиындатады. Кванттық нүктелерді алу үшін ядролардың түзілуі жылдам және бөлшектердің өсуі баяу болуы керек. Монодисперсті бөлшектерді өндіру үшін барлық ядролар шамамен бір уақытта пайда болуы керек. Металл оксидтерін, металл халькогенидтерін және металл нанобөлшектерін тұндыру әдістерін қолдану арқылы алуға болады. Металл нанобөлшектерді алу үшін металл тұздарының қышқылдық ерітіндісіне қалпына келтіргіштер қосылады; металл тұздарына сілтілер қосу арқылы металл оксидтері; металл халькогенидінің нанобөлшектері сәйкес реагенттерді араластыру арқылы түзілуі мүмкін, мысалы, металл сульфиді тазарту арқылы немесе H₂S еритін металл тұздарына (галогенидтер, сульфаттар, нитраттар және т.б.) дейін *in situ* генерациялау арқылы алынуы мүмкін. Тұндыру процесі кезінде агрегаттардың пайда болуын болдырмау және нанобөлшектердің тұрақты дисперсияларын алу үшін беттік белсенді заттарды (әсіресе бөлшектердің жоғары концентрациясы үшін) немесе электролиттерді (әсіресе сұйылтылған суспензиялар үшін) қосуға болады. Бірлескен тұндыру әртүрлі элементтерден тұратын нанобөлшектерді өндіруге мүмкіндік береді. Біртекті емес және фазалардың бөлінуін болдырмау үшін барлық түрлерді бір уақытта тұндыру керек. Қарапайым жарқын люминесцентті түстерді көрсететін жоғары кристалды және дерлік монодисперсті халькогенидті және легирленген ZnS нанобөлшектерін синтездеу үшін коллоидты тұнбаның бөлме температурасындағы процедурасы.

5. Гидротермиялық/Солвотермиялық: Бұл әртүрлі пішіні мен өлшемі бар наноматериалдардың кең ауқымын дайындауға арналған ерітіндіге негізделген басқа әдіс. Гидротермиялық және солвотермиялық әдістер өте ұқсас, өйткені екі жағдайда да реакция автоклав деп аталатын баспайтын қысымды ыдыста жүргізіледі. Жалғыз айырмашылығы солвотермиялық әдіс жағдайында прекурсорлық ерітінді әдетте сулы емес. Солвотермиялық жолды пайдалану золь-гель және гидротермальды жолдардың пайдасын алады. Осылайша, солвотермиялық синтез металл оксиді нанобөлшектерінің немесе наноқұрылымдарының өлшемін, пішінінің таралуын және кристалдылығын дәл бақылауға мүмкіндік береді. Бұл сипаттамаларды реакция температурасын,

реакция уақытын, еріткіш түрін, беттік белсенді зат түрін және прекурсор түрін қоса алғанда, белгілі бір эксперименттік параметрлерді өзгерту арқылы өзгертуге болады. Әдеттегі синтезде титан (IV) алкоксиді 10 г пробиркада спирттің 70 см³ бөлігінде ерітілді, содан кейін ол 200 см³ автоклавқа қойылды. Автоклавы азотпен мұқият тазартып, қажетті температураға (523–573 К) 2,5 Кмин-1 жылдамдықпен қыздырды және сол температурада 2 сағат ұстады. Автоклавы өңдеуден кейін алынған ұнтақтар ацетонмен бірнеше рет жуылып, ауада кептірілді.

6. Кері мицеллалар әдісі: Кері мицеллалар беттік белсенді затпен тұрақтандырылған майдағы су тамшылары. Көбінесе беттік белсенді зат - әдетте Na(AOT) деп аталатын бис(2-этилгексил)сульфосукцинаттың натрий тұзы. Бұл тамшылар кездейсоқ түрде көрсетіледі және броундық қозғалысқа ұшырайды. Олар су құрамын ауыстырып, екі түрлі мицелла түзеді. Сонымен қатар, майдағы су тамшыларының мөлшері сызықты түрде өседі, яғни мицеллярлық концентрация төмендейді, су мөлшерінің жоғарылауымен $w = [H_2O]/[AOT]$ ретінде анықтаңыз. Бұл әртүрлі реагенттерді қамтитын екі бөлек микроэмульсияны дайындауды қамтиды. Араластырған кезде мицелла шеттерінде нуклеация пайда болады, өйткені олардың ішіндегі су реакцияға түсетін заттармен аса қаныққан. Содан кейін өсу осы нуклеация нүктесінің айналасында жүреді, мицеллярлық алмасу арқылы қоректенетін көбірек реактивтер келеді. Кері мицелла өлшем мен пішінді жақсы басқара отырып, II-VI топтағы жартылай өткізгіштер мен металдар сияқты наноматериалдардың өте кең ауқымында синтездеуге мүмкіндік береді.

7. Золь-Гель әдісі: «Золь» - біртекті сұйық ортада дисперсті қатты фаза араласатын коллоид түрі. Табиғатта кездесетін зольдің мысалы - қан. Атауынан көрініп тұрғандай, золь-гель процесі коллоидты суспензия (зол) және үздіксіз сұйық фазада (гель) желіні қалыптастыру үшін зольдің геледенуі арқылы желілердің эволюциясын қамтиды. Золь-гель процестерінің бірінші кезеңі коллоидтың синтезі болып табылады. Прекурсорлар әдетте металдың иондары болып табылады. Металл алкоксиді мен алкоксисилан ең танымал, өйткені олар сумен оңай әрекеттеседі (гидролиз). Ең көп қолданылатын алкоксисиландар – силикагельдер түзетін тетраметоксисилан (TMOS) және тетраэтоксисилан (TEOS). Алюминаттар, титанаттар және бораттар сияқты алкоксидтер де қолданылады, көбінесе TMOS немесе TEOS араласады. Сонымен қатар, алкоксидтер мен су араласпайтындықтан, спирт сияқты өзара еріткіш қолданылады. Соль-гель техникасы сұйық фазадан коллоидты нанобөлшектерді генерациялау үшін бұрыннан қалыптасқан өнеркәсіптік процесс болып табылады, ол алдыңғы жылдарда одан әрі дамытылған.

озық наноматериалдар мен жабындарды өндіру. Золь-гель процестері оксидтік нанобөлшектерді және композиттік наноұнтақтарды синтездеуге жақсы бейімделген. Материалдарды дайындауға арналған золь-гель әдістерінің негізгі артықшылықтары өңдеудің төмен температурасы, әмбебаптығы және оңай пішіндеу мен ендіруге мүмкіндік беретін икемді реологиясы болып табылады. Олар органикалық-бейорганикалық материалдарға қол жеткізудің бірегей мүмкіндіктерін ұсынады. Золь-гель процесі коллоидты суспензия (зол) және үздіксіз сұйық фазада (гель) желіні қалыптастыру үшін зольдің геледенуі арқылы бейорганикалық желілердің эволюциясын қамтиды. Бұл коллоидтарды синтездеуге арналған прекурсорлар әдетте әртүрлі реактивті лигандтармен қоршалған металл немесе металлоидты элементтен тұрады. Бастапқы материал дисперсті оксидті қалыптастыру үшін өңделеді және сумен немесе сұйылтылған қышқылмен байланыста золь түзеді. Зольден сұйықтықты алу геледі береді, ал золь-гель ауысуы бөлшектердің өлшемі мен пішінін басқарады. Геледі күйдіргенде оксид түзіледі. Золь-геледі өңдеу Si(OEt)₄ (тетраэтил ортосиликат) сияқты алкоксид негізіндегі прекурсорлардың гидролизі мен конденсациясын білдіреді. Металл алкоксидтерінің гидролизі мен конденсациясына негізделген золь-гель химиясына қатысатын реакциялар. Әдеттегі золь-гель процесі төрт қадамды қамтиды.