

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.

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 дожига 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
Физические		
Испарение и конденсация	В вакууме или в инертном газе	Zn, Cu, Ni, Al, Be, Sn, Pb, Mg, Ag, Cr, MgO, Al_2O_3, Y_2O_3, ZrO_2, SiC
	В реакционном газе	TiN, AlN, ZrN, NbN, ZrO_2, Al_2O_3, TiO_2
Высокоэнер-гетическое разрушение	Измельчение	Fe-Cr, Be, Al_2O_3, TiC, Si_3N_4, NiAl, TiAl, AlN
	Детонационная обработка	BN, SiC, TiC, Fe, алмаз
	Электрический взрыв	Al, Cd, Al_2O_3, TiO_2
Химические		
Синтез	Плазмохимический	TiC, TiN, Ti(C,N), VN, AlN, SiC, Si_3N_4, BN, W
	Лазерный	Si_3N_4, SiC, Si_3N_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_2C, BN, TiB_2, SiC
	Криохимический	Ag, Pb, Mg, Cd
Термическое разложение	Конденсированные прекурсоры	Fe, Ni, Co, SiC, Si_3N_4, BN, AlN, ZrO_2, NbN
	Газообразные прекурсоры	TiB_2, ZrB_2, BN

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 4500-9500ºС 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.

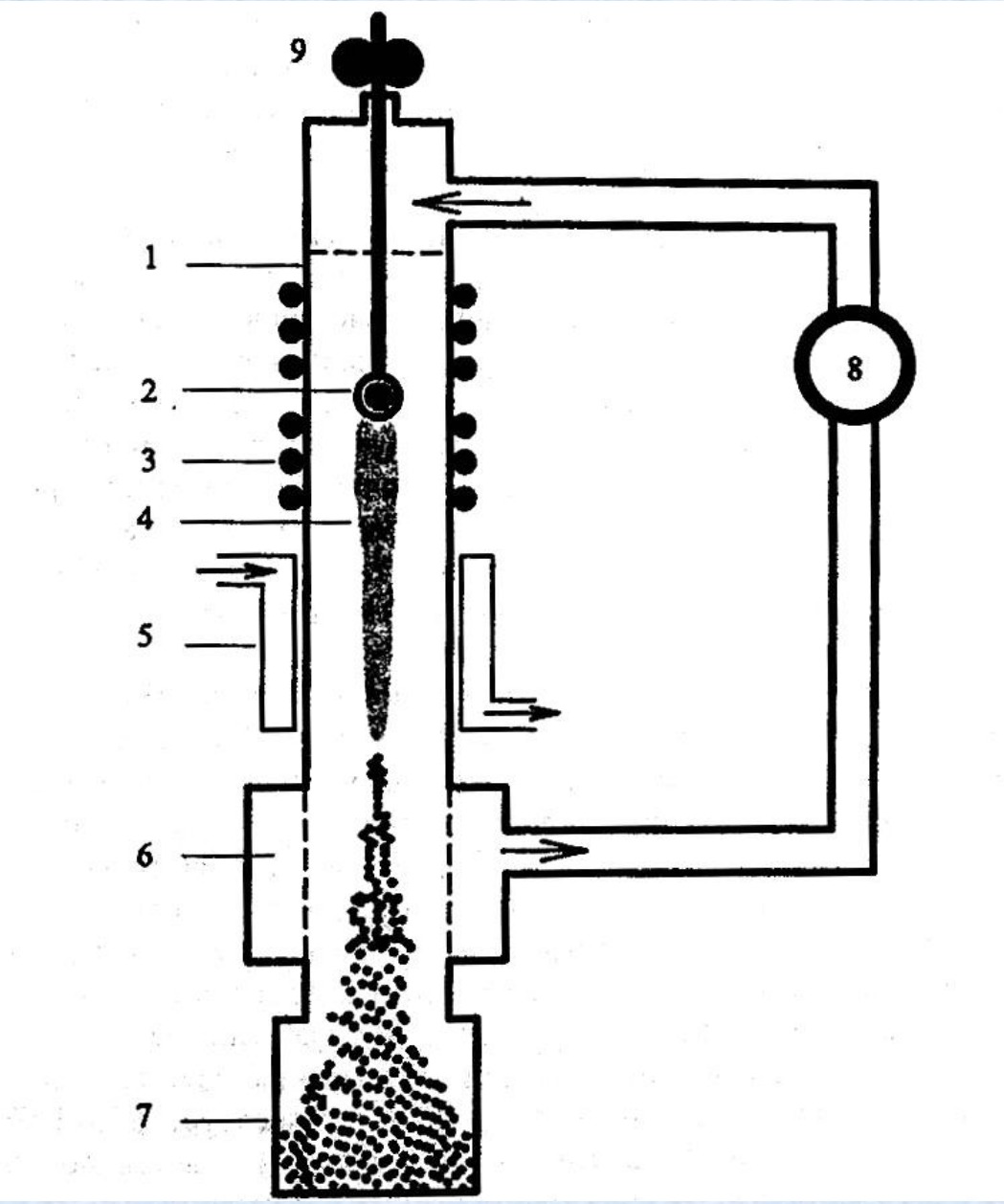

Рис.1. Схема получения высокодисперсных металлических порошков в левитационно-струйном генераторе:
1 – испаритель,
2 – капля,
3- индуктор,
4- аэрозоль,
5 – холодильник,
6 – фильтр,
7 – контейнер,
8 – насос,
9 – механизм подачи проволоки

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 складирующий 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 диметром ≥ 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 :

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

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

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

где Ω – атомный (молекулярный) объем, Δμ – изменение химического потенциала при образовании зародыша конденсацией из пара:

$$\Delta\mu = k_B T \ln\left(p / p_0\right) \qquad (10.3)$$

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.

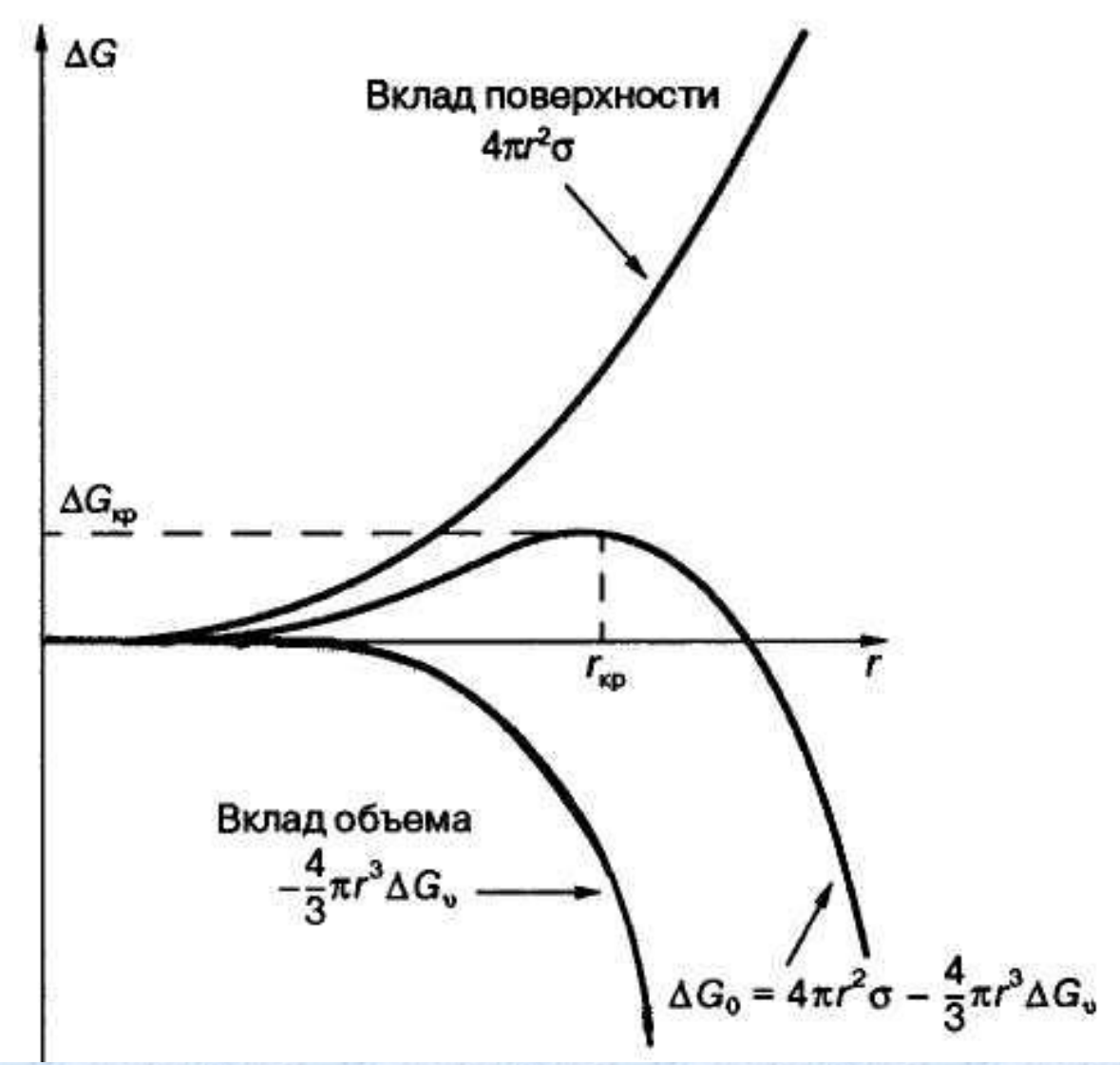

Рис. 2. Изменение энергии образования зародышей в зависимости от их радиуса

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

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

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:

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

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***.

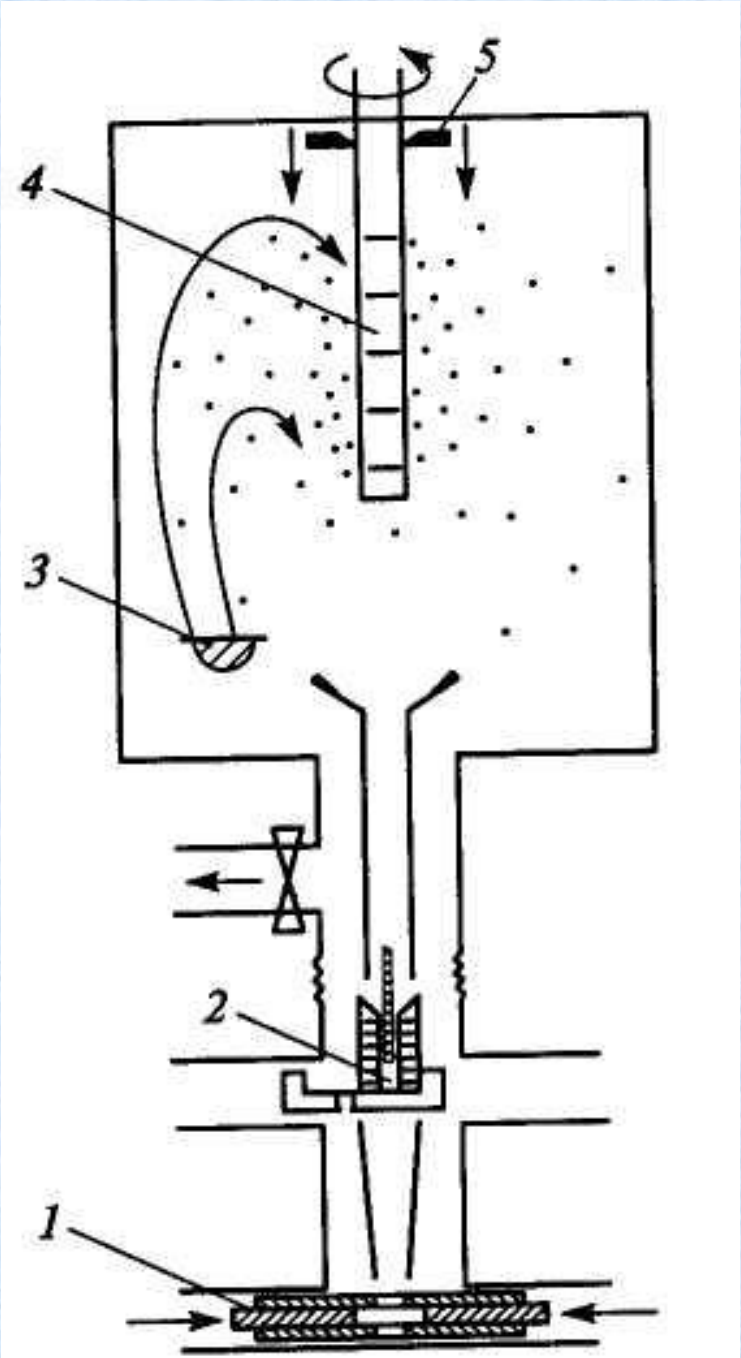

Рис. 3. Схема установки Глейтера:

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*-бутилциркония.

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.

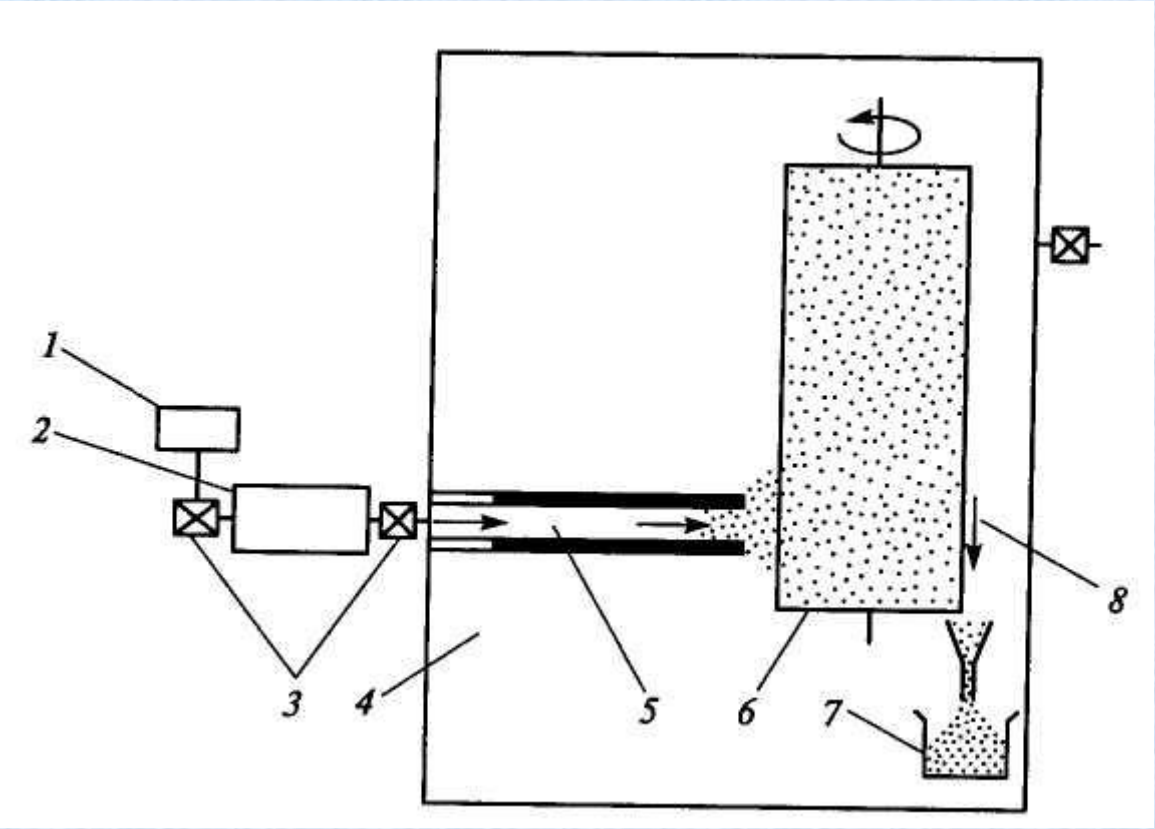

Рис. 4. Схема установки для получения ультрадисперсных порошков оксидов:

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.

Выводы лекции:

Принципы и подходы синтеза: Получение наноструктурированных материалов (наночастиц, наноплёнок, нанокомпозитов) базируется на двух стратегиях — «сверху вниз» (диспергирование, механохимический синтез) и «снизу вверх» (атомно-молекулярная сборка, самоорганизация).

Физические и химические методы: Физические (испарение, плазменные, PVD) и химические методы (золь-гель, восстановление, осаждение из растворов, CVD, MOCVD, MBE) позволяют точно контролировать размер, фазовый состав и толщину нанослоёв.

Влияние технологии на свойства: Выбор метода и режимов синтеза определяет морфологию, дефектность и размерные эффекты, задавая уникальные оптические, электрические и механические характеристики наноматериалов.

Контроль и применение: Комплексный контроль структуры обеспечивает воспроизводимость свойств материалов для их эффективного внедрения в наноэлектронику, фотонику, оптоэлектронику и биомедицину.

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:

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