

№14 Лекция

Нанодисперсті күйдегі заттардың ұйттылығы

Дәрістің мақсаты: Нанодисперсті күйдегі заттардың ұйттылығын зерттеу. Нанодисперсті сөзіне түсінік беру.

Наноқосылыстар мен нанокристалды ұнтақтарды синтездеу әдістері

Газ фазасының синтезі нанокристалды ұнтақтарды алудың ең оңай әдісі болып табылады. Оқшауланған нанобөлшектер, металдар, балқымалар және жартылай өткізгіштер белгілі бір температурада төмен қысымды инертті газ ортасында суық бетте булану және конденсация арқылы алынады. Вакуумдағы буланумен салыстырғанда, инертті ортада буланған атомдық бөлшектер газ атомдарымен соқтығысудан кинетикалық энергиясын тезірек жоғалтады.

Бұл бағыттағы алғашқы жұмыстар 20 ғасырдың басында орындалды. Әртүрлі газдардағы әртүрлі металдардың булануынан алынған бөлшектерді зерттеу бөлшектердің мөлшері инертті газдың қысымы мен атомдық массасына және аз дәрежеде булану жылдамдығына байланысты екенін көрсетті. H_2 , Ne және Ar ортасындағы алюминий буының конденсациясы 0,1-0,9-дан 2,7-3 мм сынап бағанасына дейін. бұл диаметрі 20-дан 100 нанометрге дейінгі бөлшектердің пайда болуына әкелетіні анықталды. Кейінірек диаметрі 16-50 нм сфералық бөлшектерден түзілген жоғары дисперсті Au-Cu, Fe-Cu балқымалары Ar және Ne ортасында металдардың булануы мен конденсациясы арқылы өндіріле бастады. ≤ 20 нм бөлшектердің пішіні сфералық болуы мүмкін, ал үлкенірек бөлшектер қырлы болуы мүмкін.

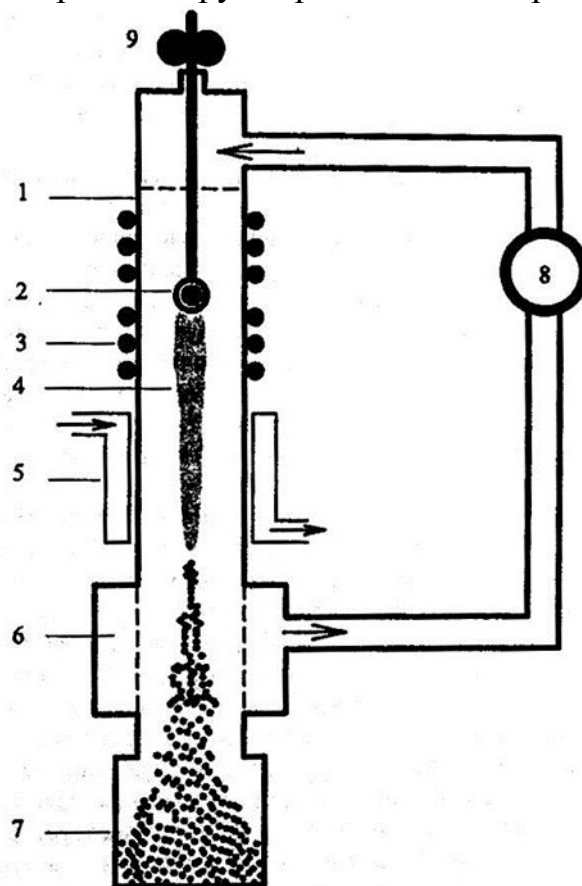
Буландырғыш-конденсациялық қондырғылар буландырғыш затты енгізу тәсілімен, булануға энергия беру тәсілімен, жұмыс ортасымен, конденсация процесін ұйымдастырумен және алынған ұнтақтарды іріктеу жүйесімен ерекшеленеді.

Металды буландыру тигельден, металл ұнтақтарын бүрку арқылы немесе инертті газ иондары бар сұйықтық ағынында сым түрінде жүзеге асырылуы мүмкін. Энергияның түсуі электр тогын сым арқылы өткізу, қыздыру, газдағы электр доғалық разряд, лазерлік немесе электронды сәулелік қыздыру арқылы жүзеге асырылады. Булану вакуумда, стационарлық инертті газдарда және олардың ағымында, соның ішінде плазмалық ортада жүзеге асырылуы мүмкін. Температурасы 4500-9500 оС болатын бу-газ қоспасының конденсациясы ол үлкен көлеммен және суық инертті газбен толтырылған камераға түскен кезде пайда болады. Салқындату тез кеңею және суық атмосферамен байланыс арқылы жүреді.

Камераның жұмыс көлемі мен ауданы бойынша бу-газ қоспасын беретін суық инертті газдың сақина ағынын пайдаланатын құрылғылар бар. Турбулентті араластыру нәтижесінде металл буының температурасы төмендейді, ал қанығу жоғарылайды. Бұл конденсацияның жылдам орындалуына ықпал етеді.

Нано ұнтағын жұмыс камерасынан алу қиын міндет. Оның бөлшектері соншалықты кішкентай, олар әрқашан газда тұрақты броундық қозғалыста

болады және ауырлық күшінің әсерінен орналаспайды. Оларды жинау үшін орталықта арнайы сүзгілер мен концентрация қолданылады. Кейбір жағдайларда металл нанобөлшектерін жинау үшін сұйық пленкалар қолданылады. Суретте. 4.1 нано ұнтақтарын өндіруге арналған қондырғының



схемалық схемасы көрсетілген:

1-буландырғыш, 2-тамшы, 3-индуктор, 4-аэрозоль, 5-Тоңазытқыш, 6-сүзгі, 7-сыйымдылық, 8-сорғы, 9-сымдарды енгізу механизмдері

Сурет 4.1. Левитациялық ағын генераторында жоғары дисперсті металл ұнтақтарын алудың схемалық схемасы

Бұл левитациялық қондырғыда (1961) металл инертті газдың ламинарлы (қалыпты, біркелкі) ағынындағы сұйықтық тамшысының бетінен буланып кетеді. Тамшы жоғары жиілікті электромагниттік өріспен байланыссыз жылу аймағында ұсталады. Металл буының аэрозольдері салқындатқыш құрылғы арқылы конденсацияланатын бөлшектерді ұстайтын сүзгіге қонады, содан кейін қорапта жиналады. Газ ағынының жоғарылауы бөлшектердің орташа мөлшерін және олардың диаметрін азайтады. Металл шығыны сымды жылыту аймағына тегіс енгізу арқылы жүзеге асырылады. Осындай левитациялық ағын генераторының көмегімен бөлшектердің мөлшері 2-ден 200 нм-ге дейінгі металл ұнтақтарын алуға болады.

Булану және конденсация әдісімен нанокристалды бөлшектердің түзілуінің негізгі принциптері:

1. Бөлшектер конденсация аймағында бу салқындаған кезде пайда болады. Газ қысымының төмендеуімен конденсация аймағы артады. Оның ішкі шекарасы буландырғышқа жақын орналасқан, ал сыртқы шекарасы

қысымның төмендеуіне байланысты реакция ыдысынан тыс шығуы мүмкін. N 104 мм. сын. қысым бақшасы конденсация аймағының сыртқы шекарасы диаметрі $\geq 0,1$ м реакция камерасының ішінде орналасқан;

2. Қысым 103 - 104 мм сын.бағ.үлкейту бөлшектердің мөлшерінің күрт өсуіне әкеледі. Қысымның одан әрі $5 \cdot 10^4$ дейін көтерілуі түзілетін бөлшектердің диаметріне іс жүзінде әсер етпейді;

3. Тығыздығы төмен газдан (емес) тығызырақ газға (Xe) ауысу бөлшектердің мөлшерінің бірнеше есе ұлғаюымен бірге жүреді.

Газдардың көлемді конденсациясы көбінесе сфералық бөлшектердің пайда болуына әкеледі. Бетіндегі конденсаттан пайда болған кристаллиттер әдетте кесіледі.

Газ фазасының құрамын реттеу арқылы инертті газдан басқа бірнеше элементтері бар әртүрлі пішінді қосылыстардың монокристалды бөлшектерін өсіруге болады.

Кадмий сульфиді 1 үшін CD: s концентрациясының өзгеруі (стехиометрия), пластиналар, таспалар, инелер, жіптер және құбырлы бөлшектер алынды. Әртүрлі пішіндегі кристаллиттердің өсуінің құрылымдық негізі аралық кластерлік бөлшектер $(CdS)_n$, $(Cd_2S)_n$, $(Cd_3S)_n$. газ фазасының бастапқы компоненттерінің қатынасы мен температура түзілетін нанобөлшектердің пішініне әсер ететін негізгі факторлар болып табылады.

Плазмохимиялық синтез. Бұл әдіс газ фазасынан наноөлшемді бөлшектердің конденсациясы жүретін плазма ағынының жылдам салқындауына негізделген. Салқындатудың жоғары жылдамдығы бөлшектердің соқтығысқан кезде ұлғаюына және бірігуіне жол бермейді. Реакциялар тепе-теңдік жағдайында жүреді, бұл туындылардың пайда болуының жоғары жылдамдығын және олардың өсуінің минималды жылдамдығын береді.

Азоттың, аммиактың, көмірсутектердің, аргонның және т.б. плазмохимиялық синтезі үшін (3500-7500 оС) доғалық, жоғары немесе ультра жоғары жиілікті разрядтарда алынған төмен температуралы плазма қолданылады.

Мұндай температуралар плазмада электрондар мен иондардан басқа - қозған күйде радикалдар мен бейтарап бөлшектердің болуын жоққа шығармайды. Бұл барлық бастапқы заттардың қатысуымен реакцияның жылдам жүруін (10⁻³-10⁻⁶ с ішінде) анықтайды.

Бұл әдіс көбінесе жоғары дисперсті нитридтерді, карбидтерді, боридтерді және оксидтерді алу үшін қолданылады. Бастапқы шикізат ретінде бірдей элементтер, олардың галогенидтері және басқа қосылыстар қолданылады. Шикізатқа, синтез технологиясына және реактордың түріне байланысты бөлшектердің мөлшері 10 нм-ден 1-5 мкм-ге дейін нано ұнтақтарды алуға болады. Плазмохимиялық синтез жоғары өнімділікті қамтамасыз ете алады, бірақ оның негізгі кемшілігі-бұл процестен алынған ұнтақ бөлшектерінің диаметрінің айырмашылығы үлкен, яғни процестің селективтілігі төмен.