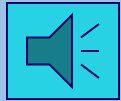


Audio test:



Syntéza Nps –

- Fázové metody přípravy nanočástic

Start

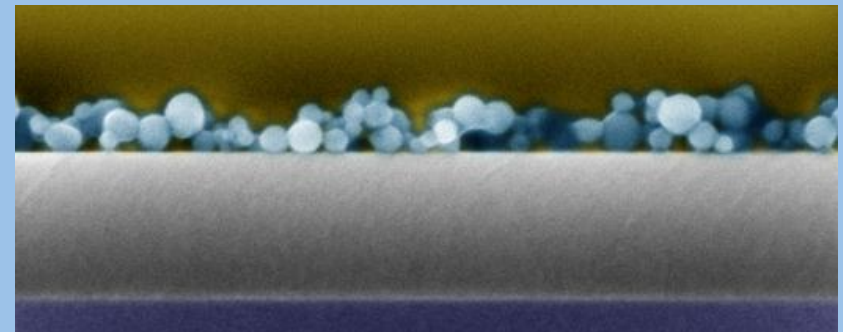


Brno, PS 2012

Přednášející: doc. Jiří Sopoušek E-mail:
sopousek@mail.muni.cz, tel.: 549497138

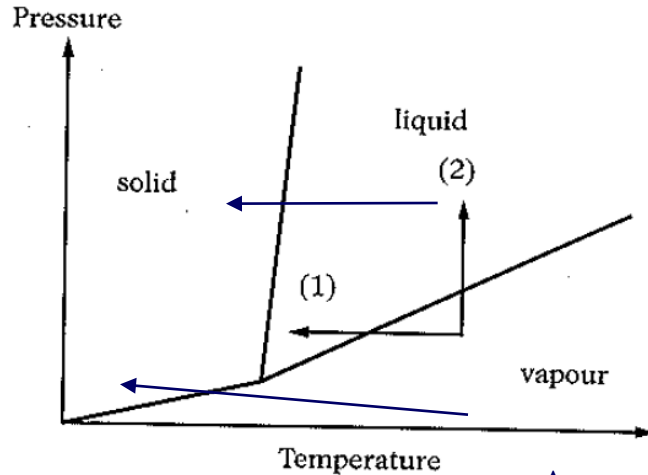
Office: UKB A12/M231

Ústav chemie: <http://ustavchemie.sci.muni.cz/>

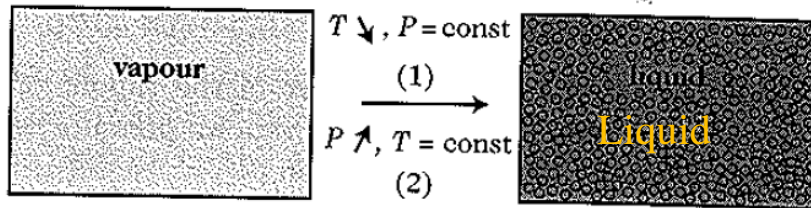


Au-nano

Využití fázových diagramů



Aerosol:



1. Isobarické ochlazení
2. Isotermická komprese

Nutno rozlišovat kondenzaci a přípravu nanočástic a vrstev

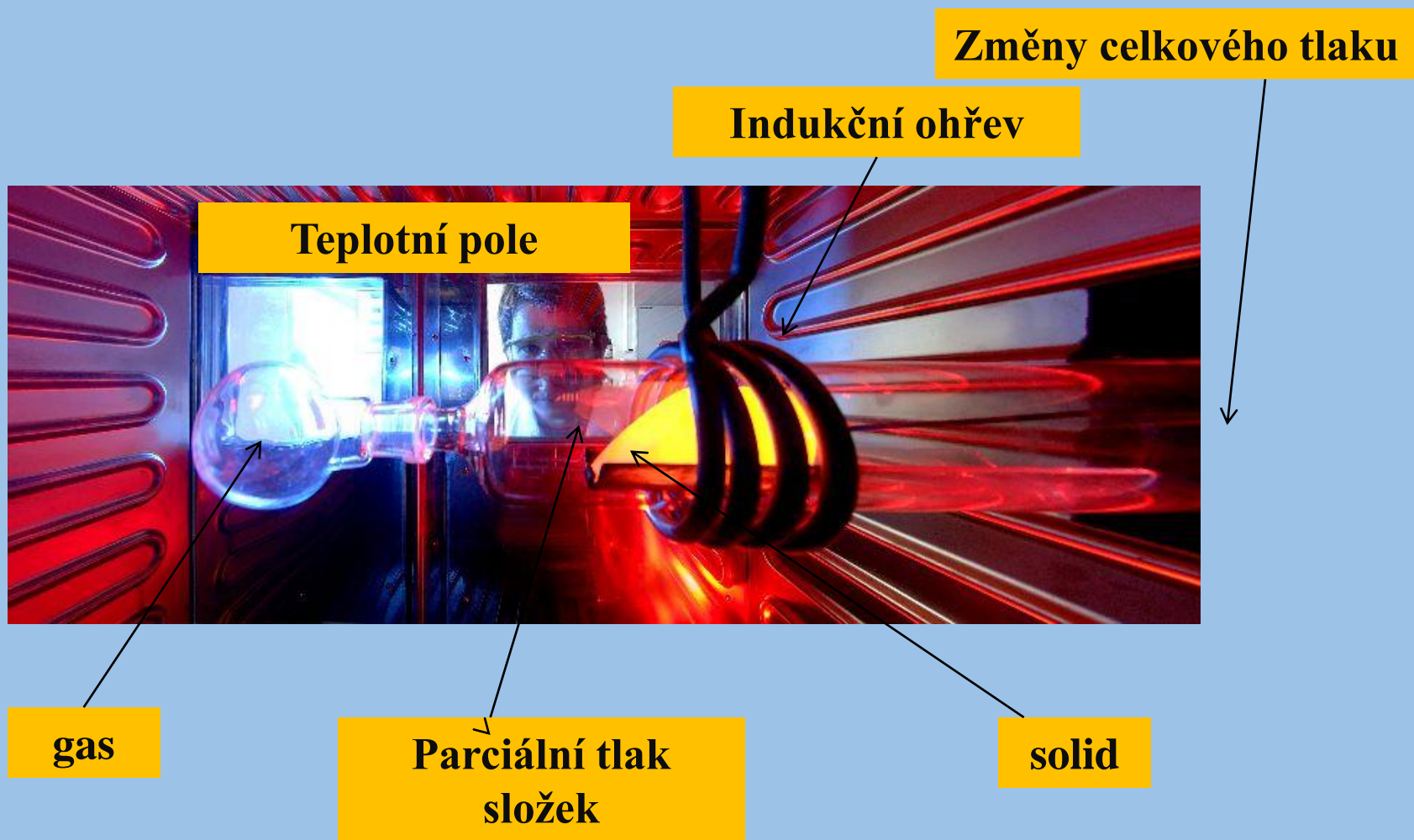
Hlavní stádia procesu:

- Produkce par
- Kondenzace (ev. Chem - reakce pro CVD)
- Kontrola velikosti
- Ochrana Nps
- Separace velikostních frakcí

Nanoprášky:

- Přechodové kovy: Cu, Ni, Co, Fe Al, ...
- Těžkotavitelné: Mo, W, ..
- Oxidy: Al₂O₃, ZrO₂ (chem reakce se stopami O),
- Karbidy: SiC, nitridy Si₃N₄

Rovnováha g-s



Vybrané závislosti a funkce

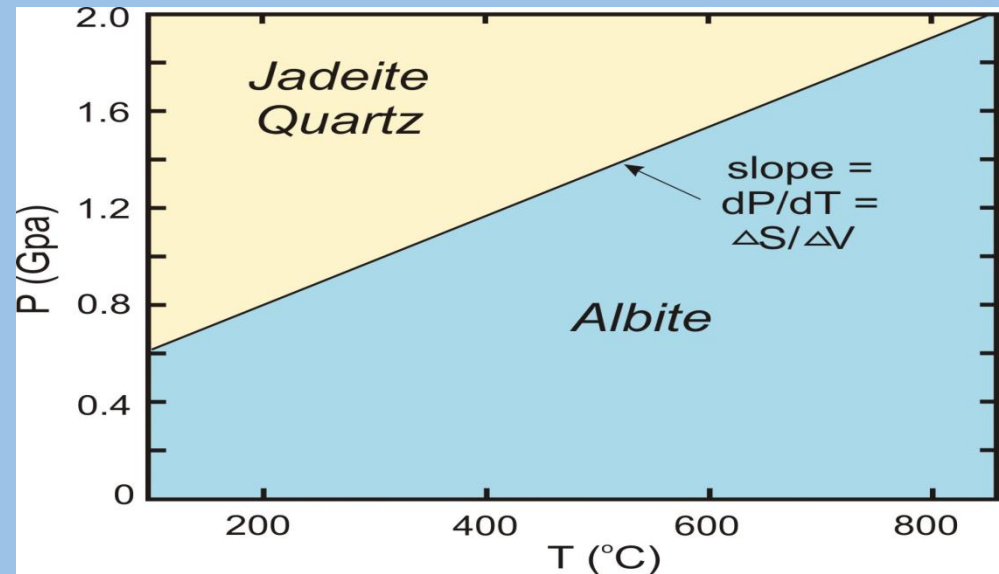
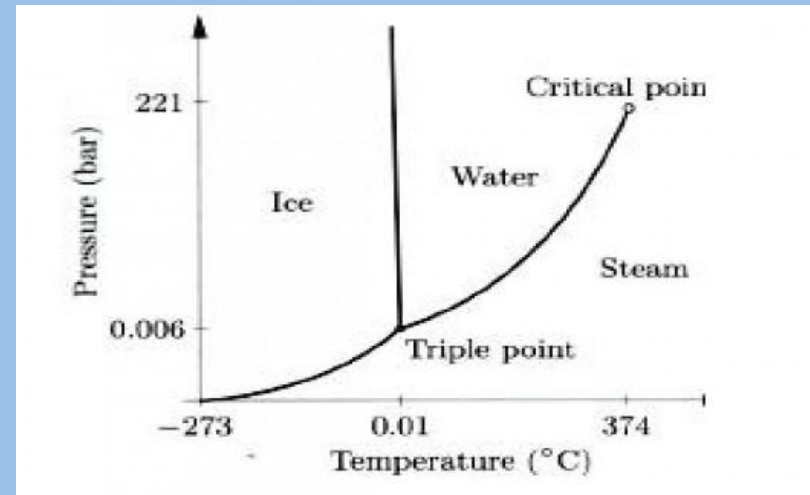
Pro hranici
g/l platí:

Clapeyron relation

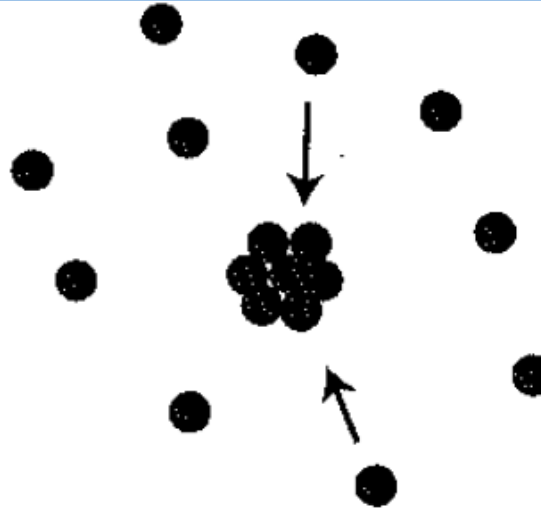
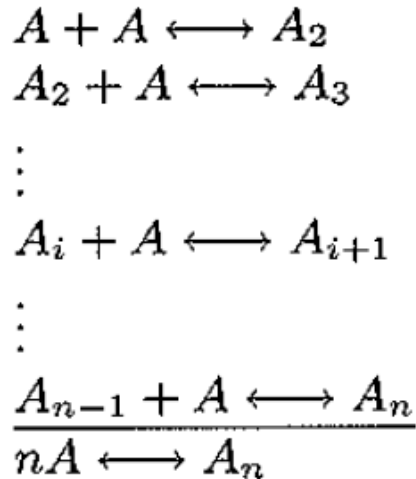
$$\ln P_0 = A - \frac{B}{T_0},$$

Stupeň
přesycení:

$$S = P/P_0$$



Představa dynamické rovnováhy v přesycené plynné fázi



Děj řídí statistické fluktuace (distribuce klastrů o různém počtu atomů)

16.8. Schematic view of the atomic aggregation process

Každý agregát atomů lze popsat rovnovážnou konstantou a tedy reakční Gibbsovou energií

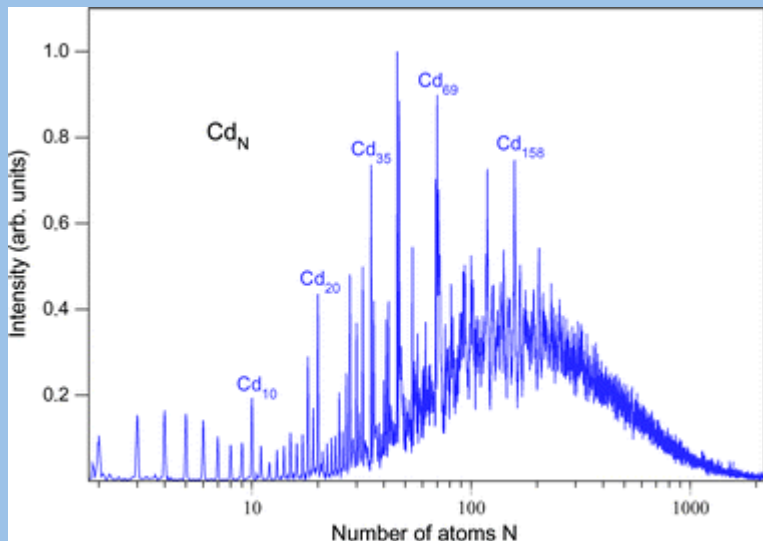
$$K = c_n / c^n$$

$$\Delta G_n = -k_B T \ln \frac{c_n}{c^n}$$

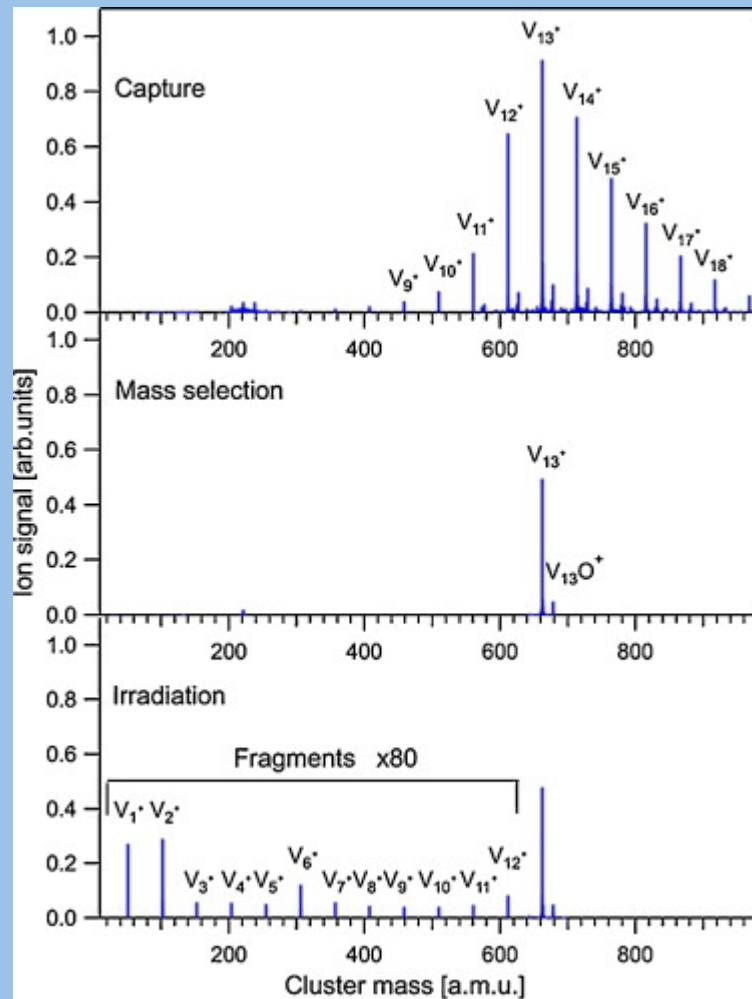
Koncentrace at. agregátů velikosti n je velmi malá ale řídí se vztahem:

$$c_n = c \exp\left(-\frac{\Delta G_n}{k_B T}\right)$$

Četnost atomárních klasteru získaná z měření MS



(distribuce atomárních agregátů a klastrů závisí mj. na stupni přesycení)



Podmínky pro vznik zárodku – homogenní nukleace

Gibbsova en. Spojená s kondenzací:

$$dG = \sum \mu_i dn_i = (\mu_0 + k_B T \ln P_0) dn_1 + (\mu_0 + k_B T \ln P) dn_2$$

Platí: Počet atomů dn_1 které ubyly v plynné fázi =
těm co přibyly v kapalně

$$dn_1 = -dn_2 = dn$$

Pak po integraci:

$$\frac{dG}{dn} = -k_B T \ln \frac{P}{P_0}$$

Nutno uvážit i energii
povrchu pak:

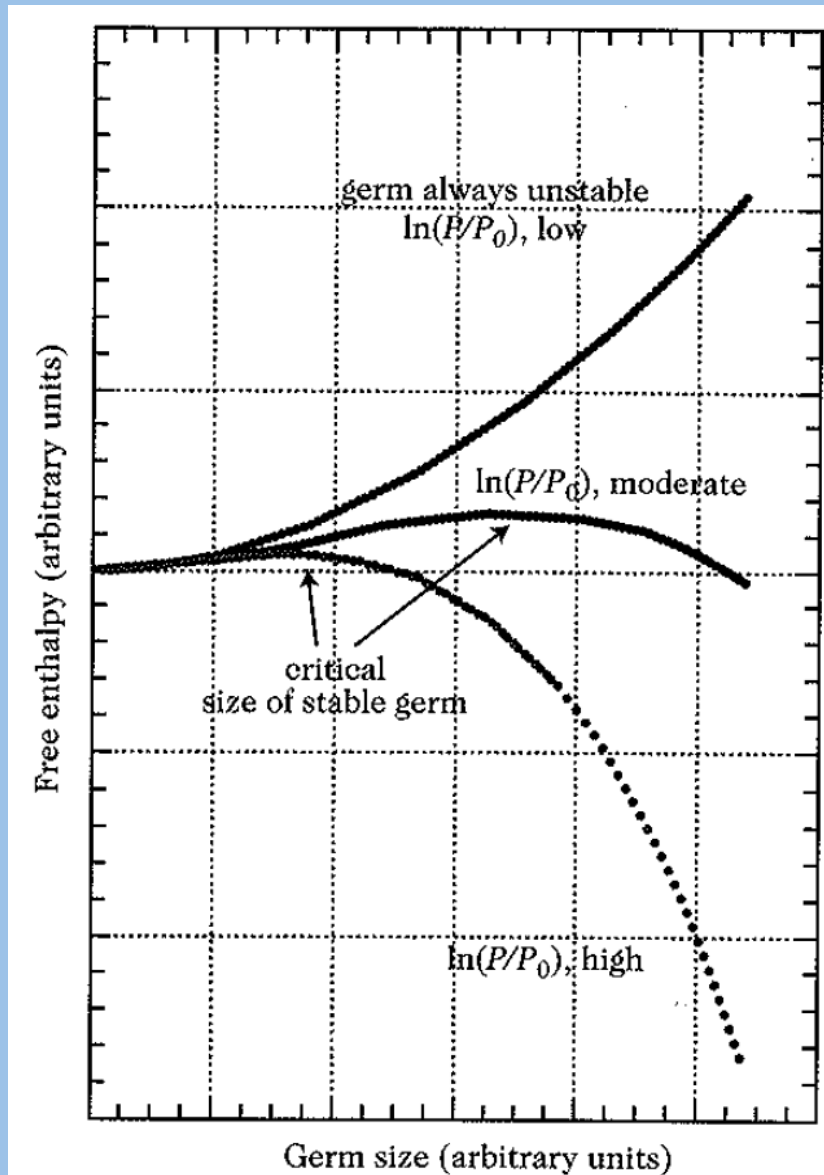
$$\Delta G_n = \gamma S_n - (n - 1) k_B T \ln \frac{P}{P_0}$$

Kde p/p_0 je přesycení Máli vznikat nová fáze
pak musí platit:

$$P < \bar{P}_0$$

A jeho hodnota musí být dostatečně velká, aby
kompenzovala člen povrchový.

Nadkritický zárodek



Pro sférický zárodek:

$$S_n = \pi x^2,$$

$$V_n = \pi \frac{x^3}{6} = \frac{m_n}{\rho} = \frac{nM}{\rho N}$$

$$\Delta G_n = \gamma \pi \left(\frac{6nM}{\pi \rho N} \right)^{2/3} - (n-1)k_B T \ln \frac{P}{P_0}$$

Hledáme extrém:

$$\frac{d\Delta G_n}{dn} = \frac{2}{3} \gamma \pi \left(\frac{6M}{\pi \rho N} \right)^{2/3} n^{-1/3} - k_B T \ln \frac{P}{P_0} = 0$$

Kritická velikost:

$$x^* = \frac{4\gamma M}{\rho N k_B T \ln(P/P_0)}$$

Kritická bariera:

$$\Delta G_n^* = \gamma \pi x^{*2} - \frac{x^{*3} \pi \rho N}{6M} \frac{4\gamma M}{\rho N x^*}$$

Koncentrace kritických zárodků:

$$c_n^* = c \exp \left(-\frac{\gamma \pi x^*}{3k_B T} \right)$$

Nukleační rychlost

Odvozeno z kinetické teorie plynů

$$J = \frac{P_0^2}{\sqrt{2\pi m}(k_B T)^3} \pi \left[\frac{4\gamma M}{\rho N k_B T \ln(P/P_0)} \right]^2 \exp\left(-\frac{\gamma \pi x^{*2}}{k_B T}\right) \times \left(\frac{P}{P_0}\right)^{n+1}$$

Pro velmi malé zárodky:

$$J \propto \frac{(P/P_0)^{n+1}}{[\ln(P/P_0)]^2}$$

V počátečních stádiích kondenzace za daného tlaku rychlost nukleace vzrůstá když je přesycení velké.

Za vysokého přesycení vzniká mnoho malých zárodků

Za nízkého přesycení vzniká málo zárodků ale jsou velké

Ke vzniku nanočástic je třeba velkých přesycení.

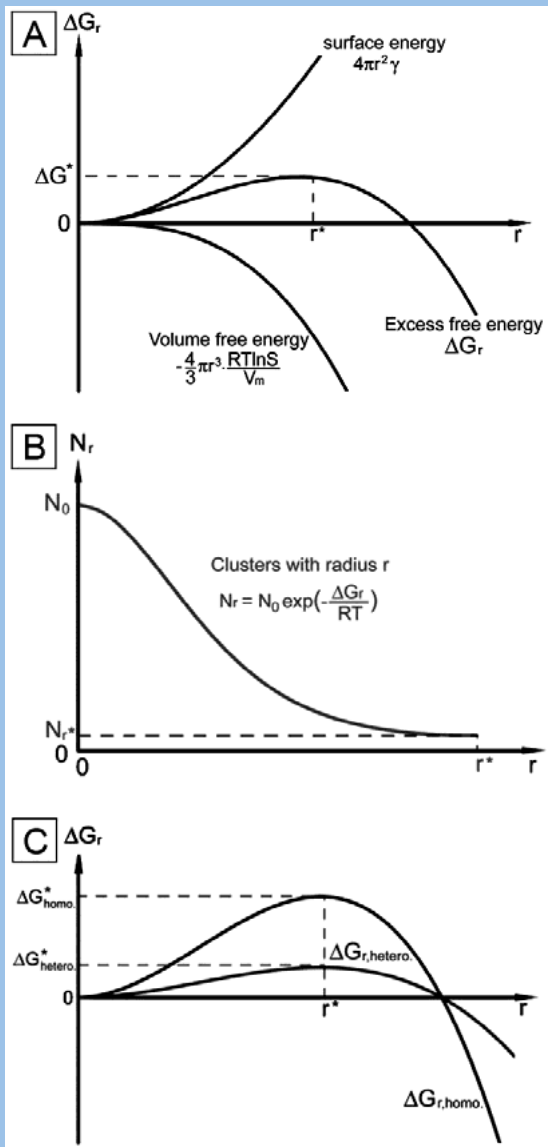
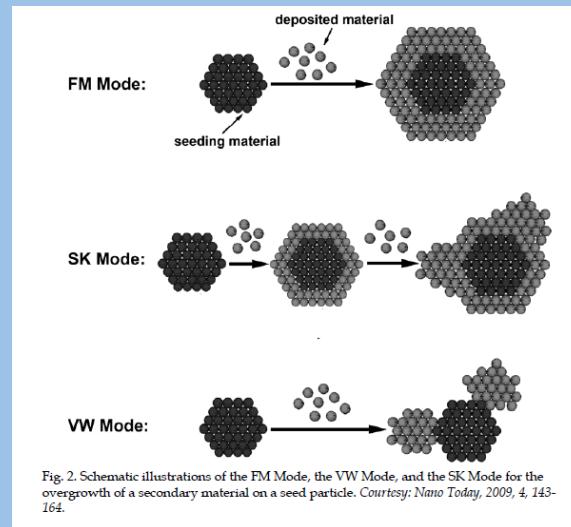


Fig. 1. Illustrations of (A) the generally overall excess free energy, (B) the average number of cluster, and (C) the specifically overall excess free energy for heterogeneous and homogeneous nucleation, as functions of cluster size, respectively.



<http://www.intechopen.com/books/nanocrystal/coll-oidal-hybrid-nanocrystals-synthesis-properties-and-perspectives>

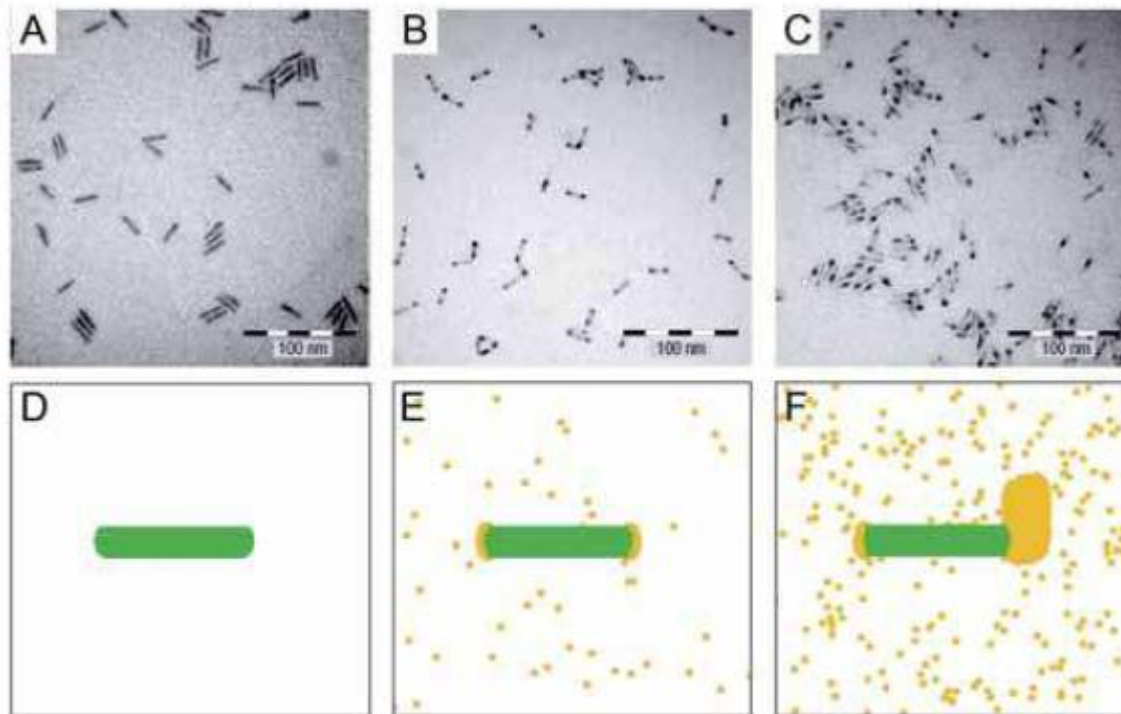
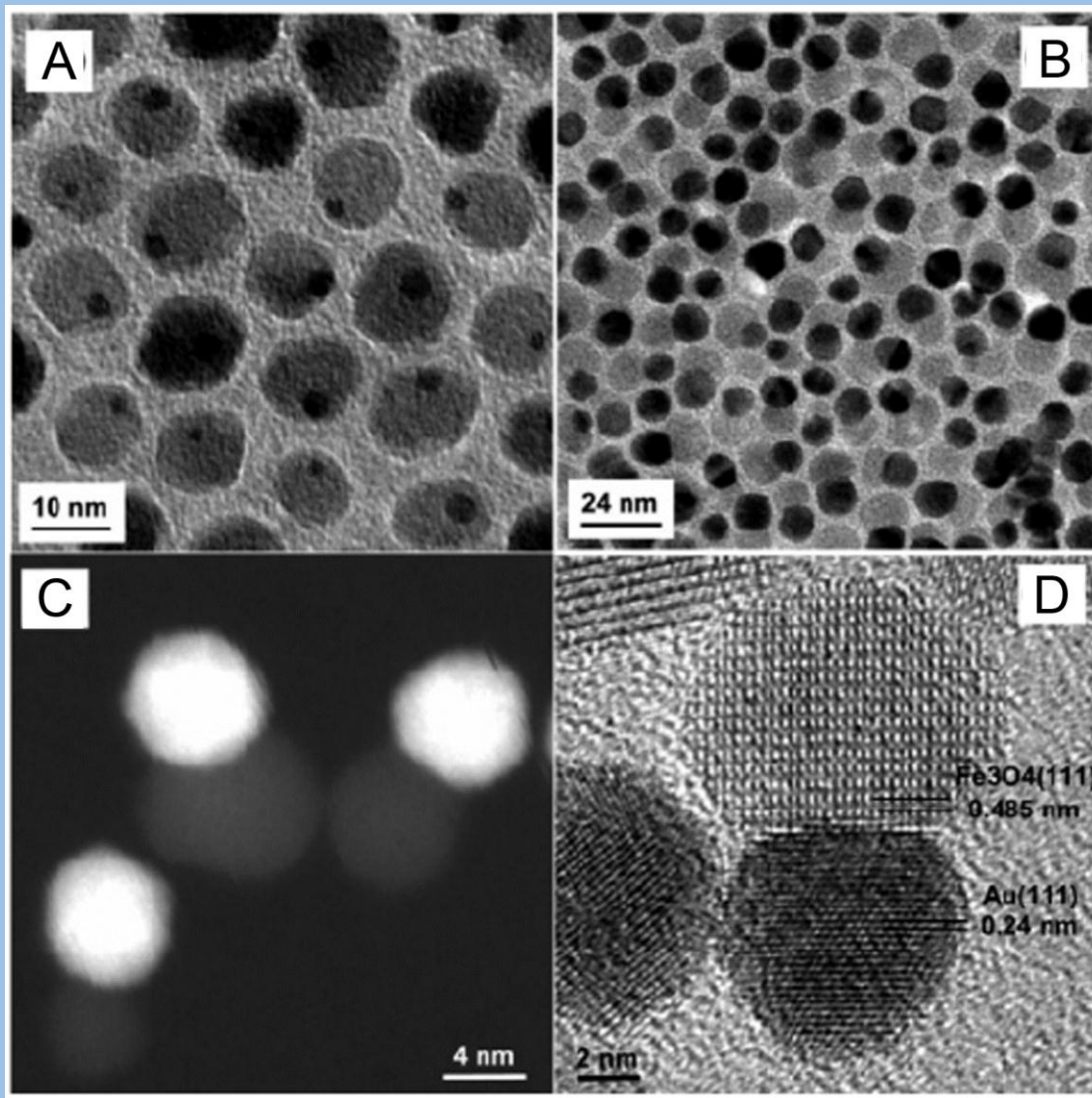


Fig. 3. Effect of increasing Au/rod molar ratio on the growth. Top panels show the experimental results. (A) Original rods of dimension 25×4 nm. (B) "Nano-dumbbells" (NDBs) after adding $1.3 \mu\text{mol}$ of gold precursors to (A). (C) "Nano-bell-tongues" (NBTs) after adding $1.3 \mu\text{mol}$ of gold precursors to (B). Lower panels show the theoretical results. (D) Presentation of the system on a two-dimensional lattice. (E) Snapshot of final morphology at low gold concentration (the two-dimensional gold density is 0.001) yielding two-sided growth. (F) Snapshot of final morphology at high gold density (0.01) showing one-sided growth. *Courtesy: Nat. Mater.*, 2005, 4, 855-863.



Hybrid nanoparticle (článek o nukleaci)

<http://www.intechopen.com/books/nanocrystal/colloidal-hybrid-nanocrystals-synthesis-properties-and-perspectives>

Post kondenzační efekty

Negativní jevy při přípravě vzniku nanočástic kondenzací:

- koalescence (spojování) v důsledku brownova pohybu
- růst, vede k lognormálnímu rozdělení (viz DLS grafy):

$$P(x) = \frac{B}{(2\pi)^{1/2}\sigma(x/\bar{x})} \exp \left\{ -\frac{[\ln(x/\bar{x}) + \sigma^2/2]^2}{2\sigma^2} \right\}$$

kde

$$\bar{x} = \frac{\sum_i (n_i x_i)}{\sum_i n_i}, \quad \sigma = \left[\ln(\text{Var}/\bar{x}^2) + 1 \right]^{1/2}$$

B... normalizační faktor

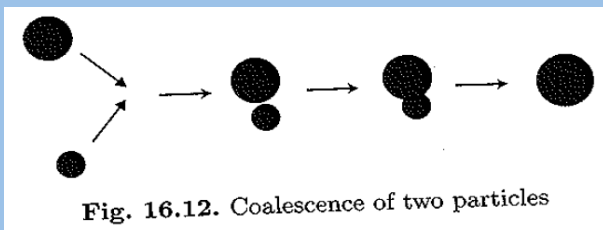
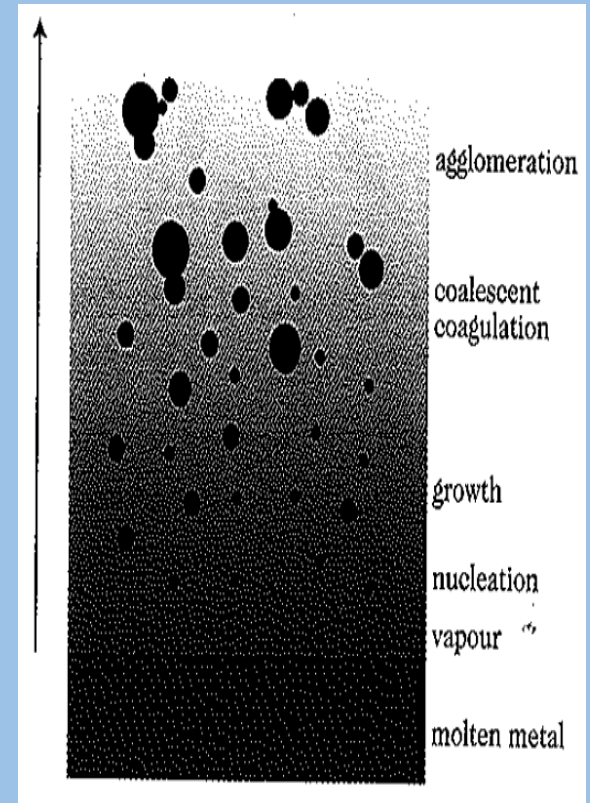
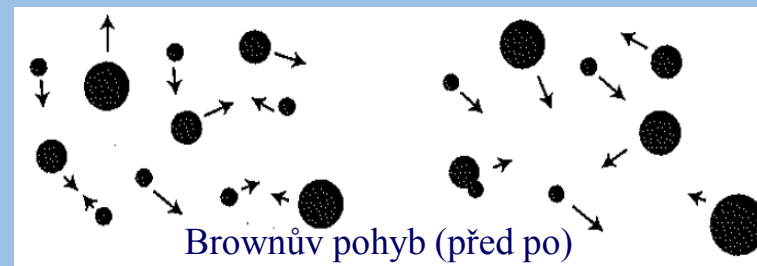


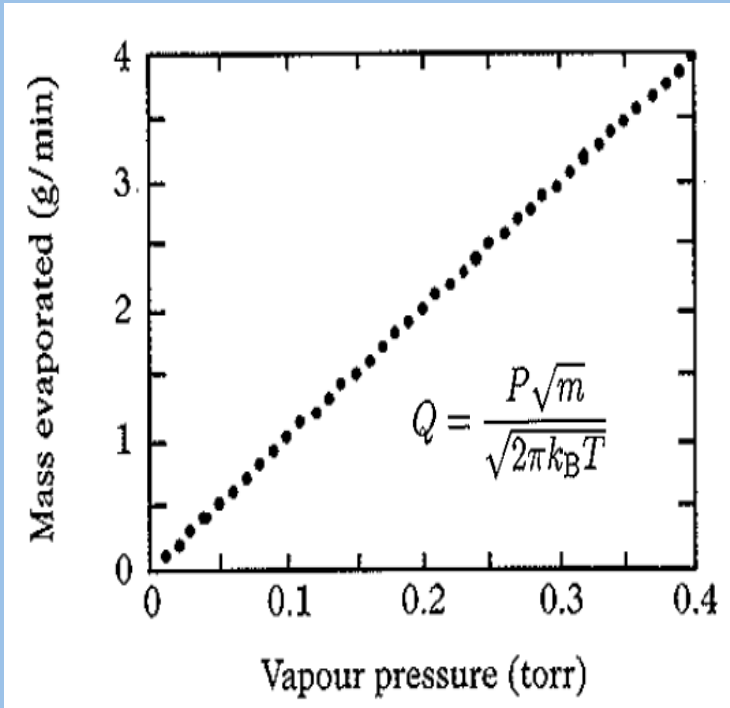
Fig. 16.12. Coalescence of two particles



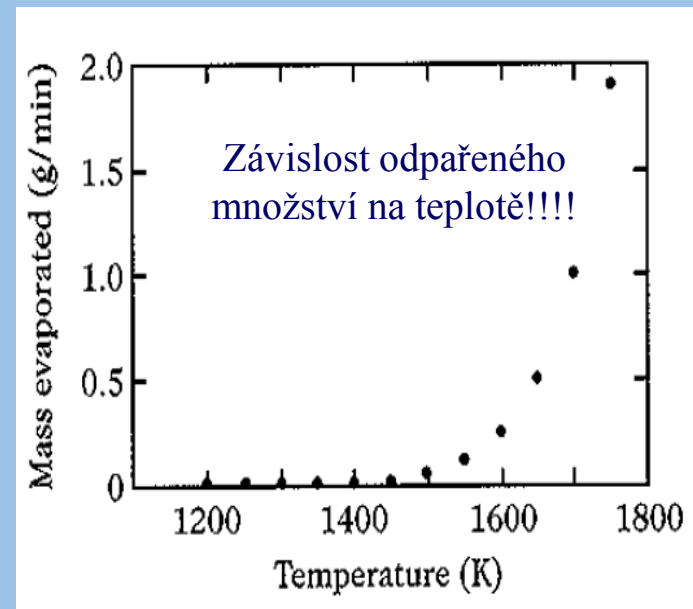
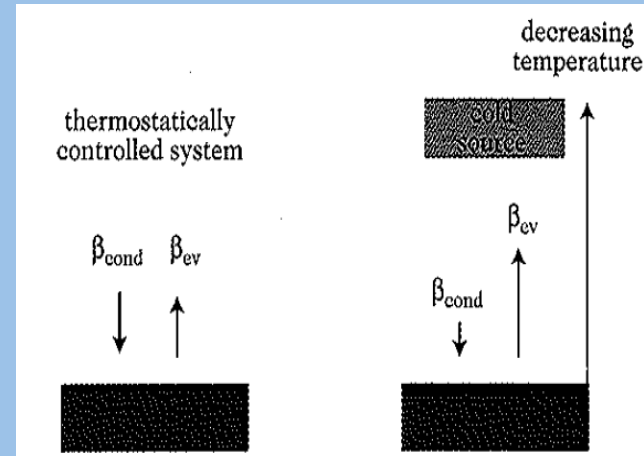
Brownův pohyb (před po)

Technologie PVD – příprava par

Dynamická bilance ohřevu:



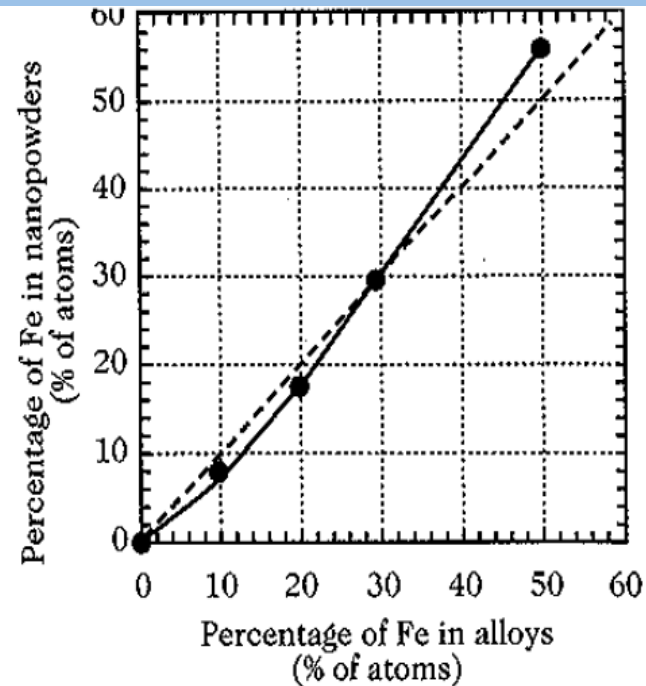
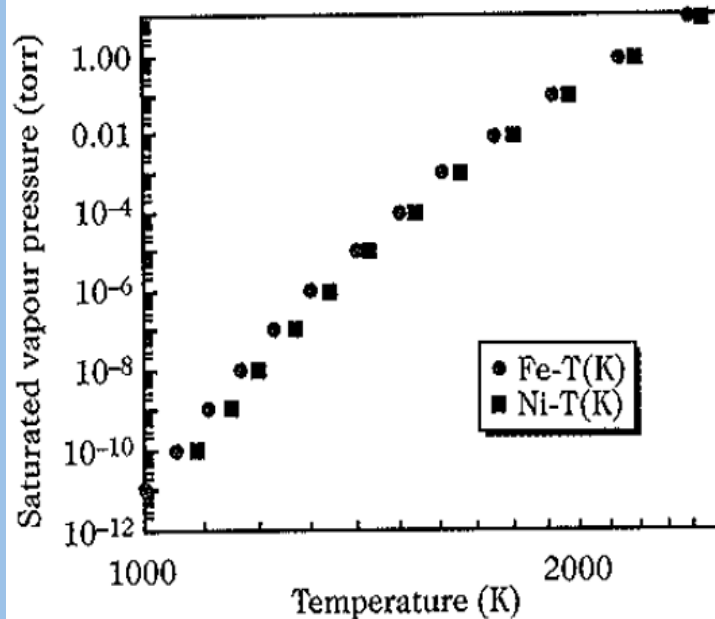
Závislost odpařeného množství na tlaku par.



Tlaky par vybraných látek

Table 16.1. Saturated vapour pressures of various metals

Element	Cu	Fe	Ni	Co	Al	Ti	W
Saturated vapour pressure at 1700 K (torr)	0.1	0.01	0.001	0.001	0.1	10^{-4}	$< 10^{-11}$
Measured yield in evaporation-cryocondensation (g/min)	1	1	1	1	0.1	0	—



Tlaky par prvků (vč. Bodu tání a varu)

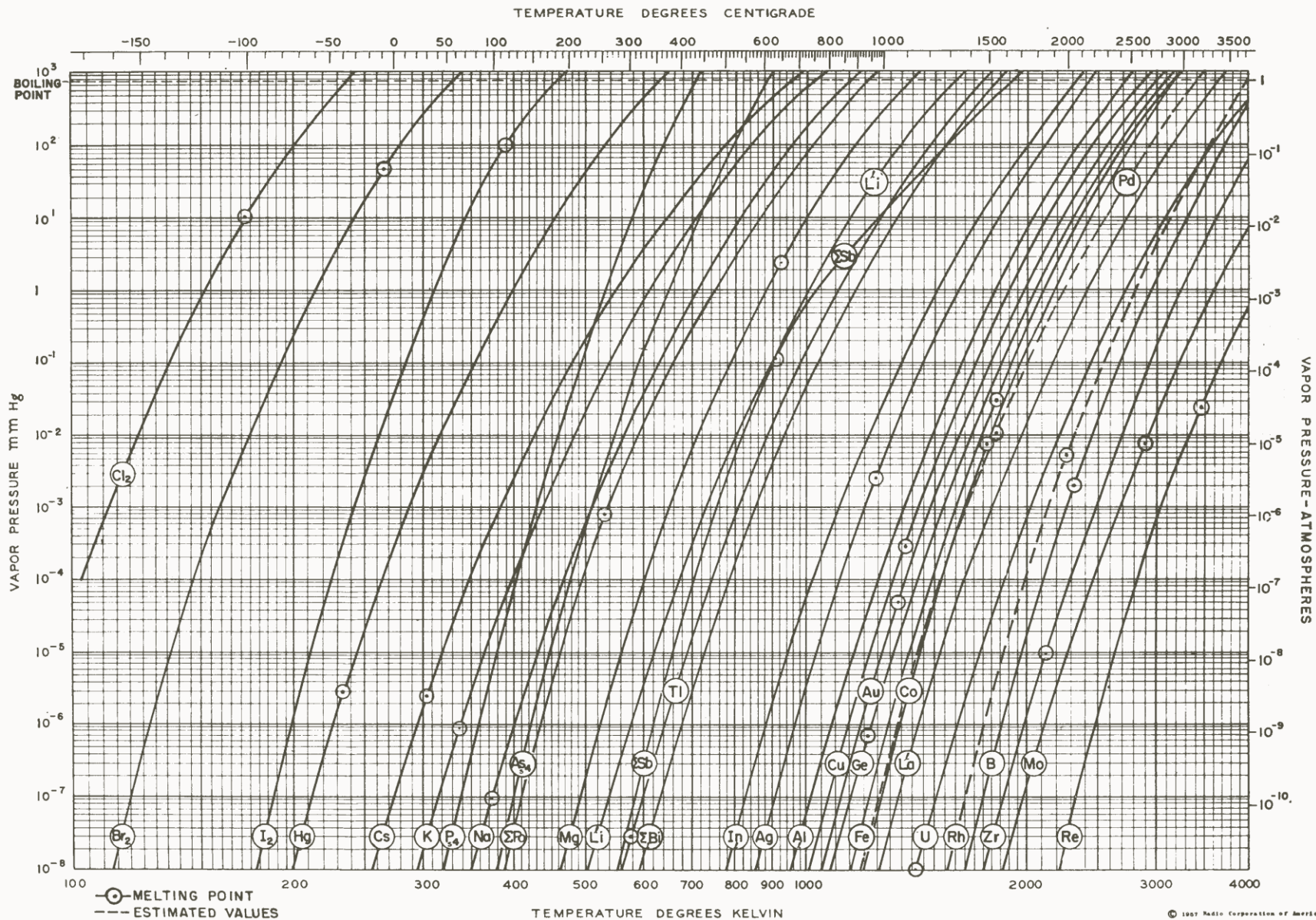


Figure A1(a). Vapor pressure curves for the more common elements. After Honig (Ref. 5:14). (Courtesy RCA Laboratories)

Tlaky par prvků (pokrač.)

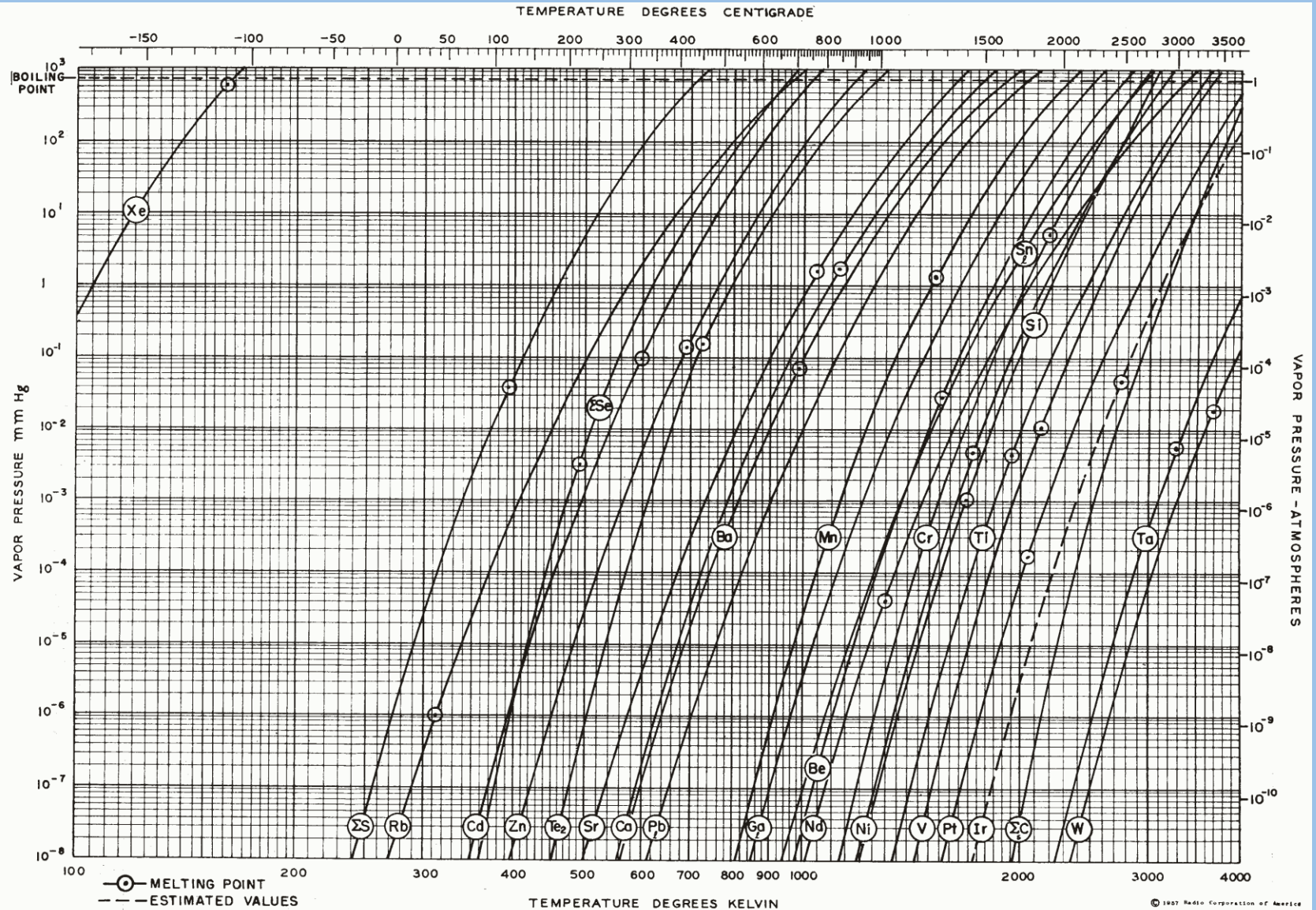
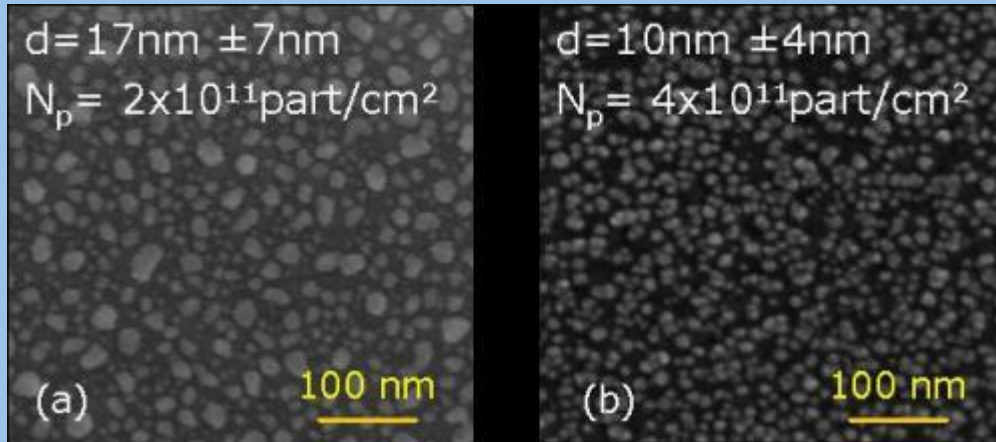
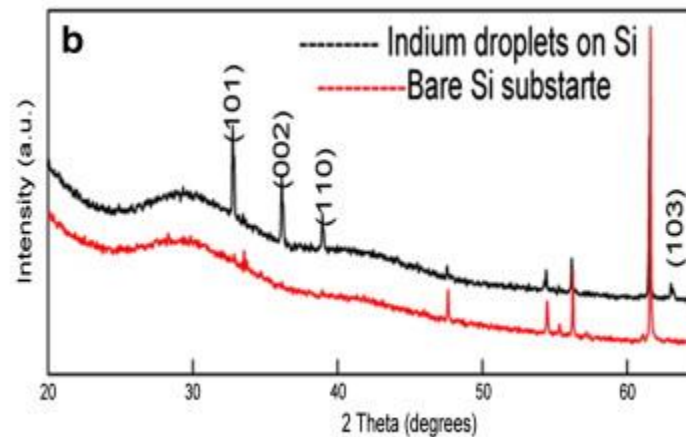
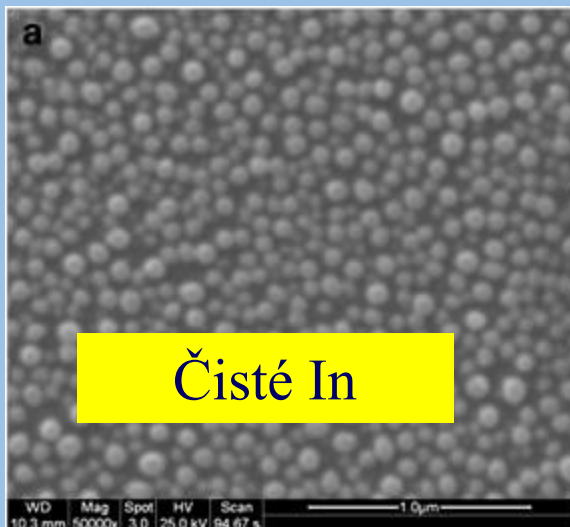


Figure A1(b). Vapor pressure curves for the more common elements (cont.). After Honig (Ref. 5:14).
 (Courtesy RCA Laboratories.)

NPs připravené PVD



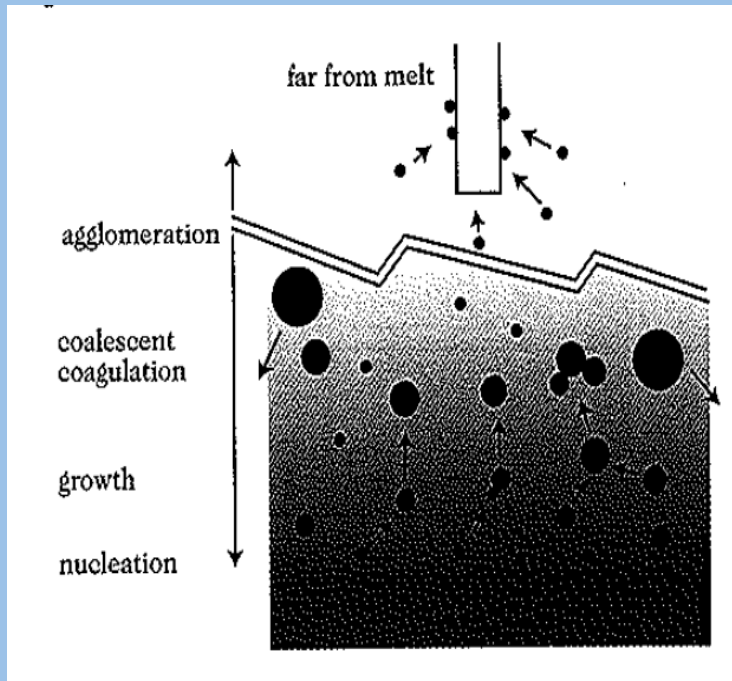
Čisté Fe a Ni



Možnosti kontroly velikosti při PVD

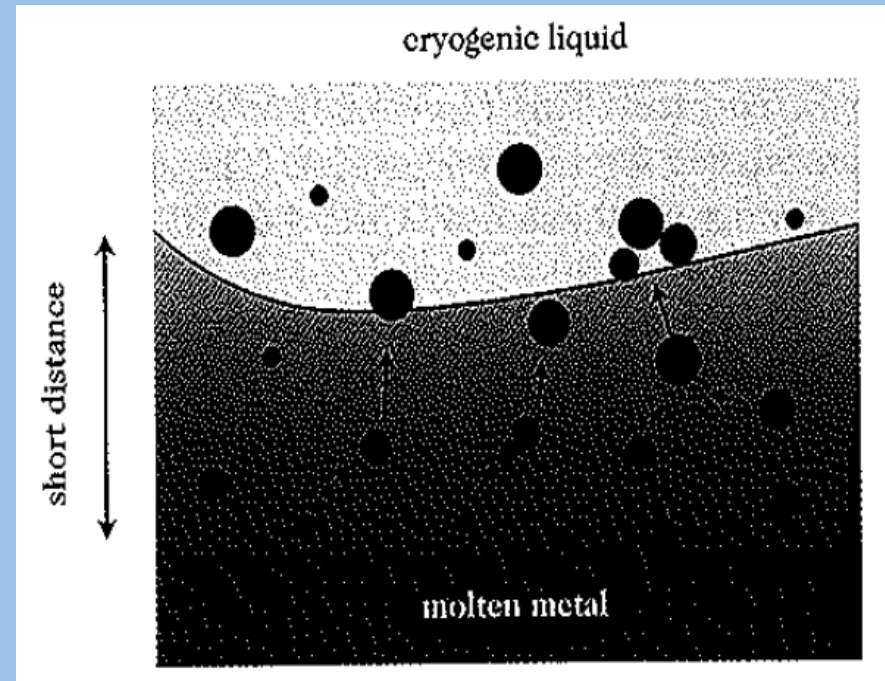
Běžné metody: změna p a T profilu, geometrie,...

Termoforéza:



Brownův pohyb \uparrow a sedimentace \downarrow

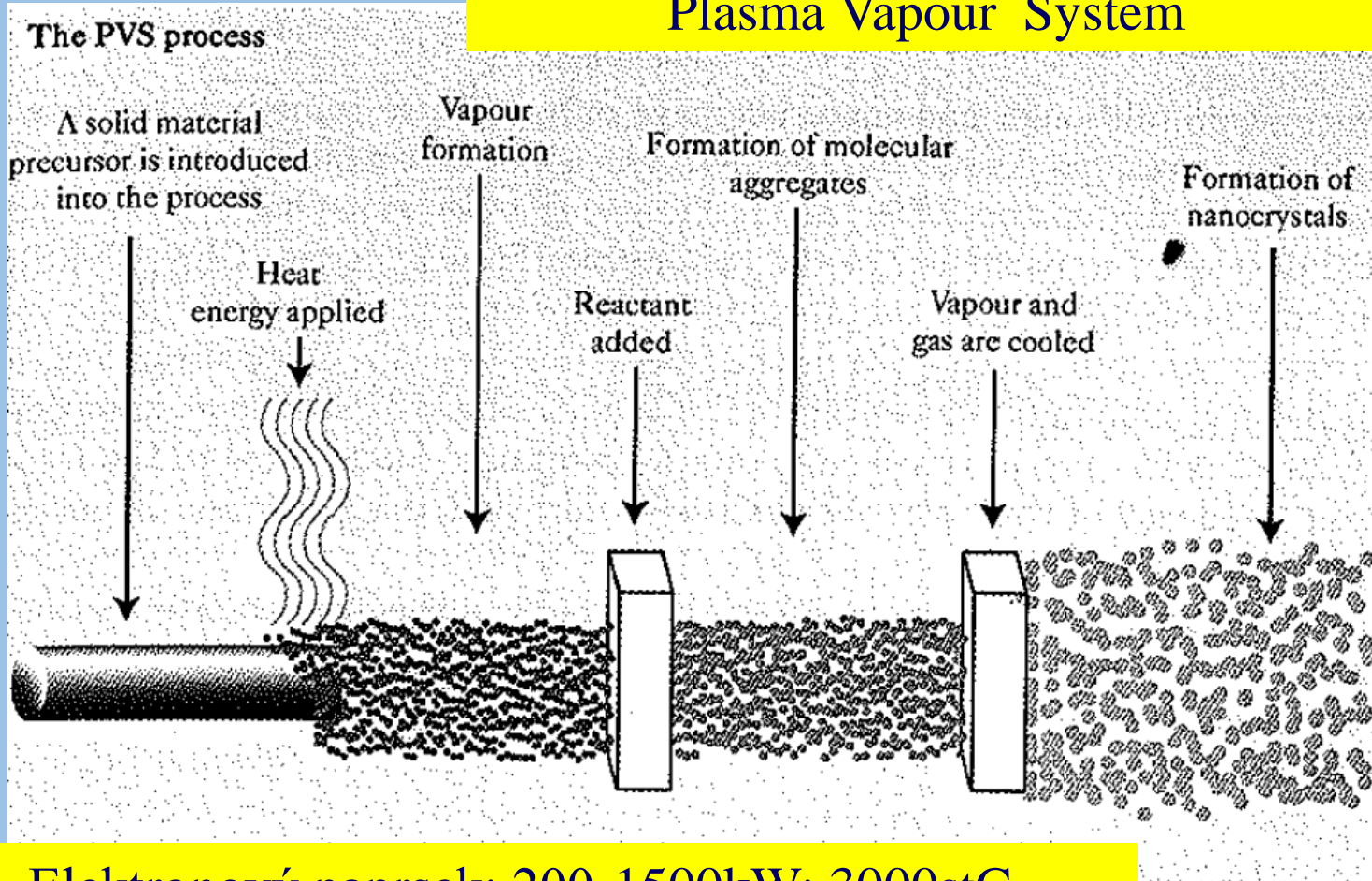
Kryogenní kondenzace



Omezení růstu a koalescence
vysokým teplotním gradientem

Alternativní metody ohřevu při PVD

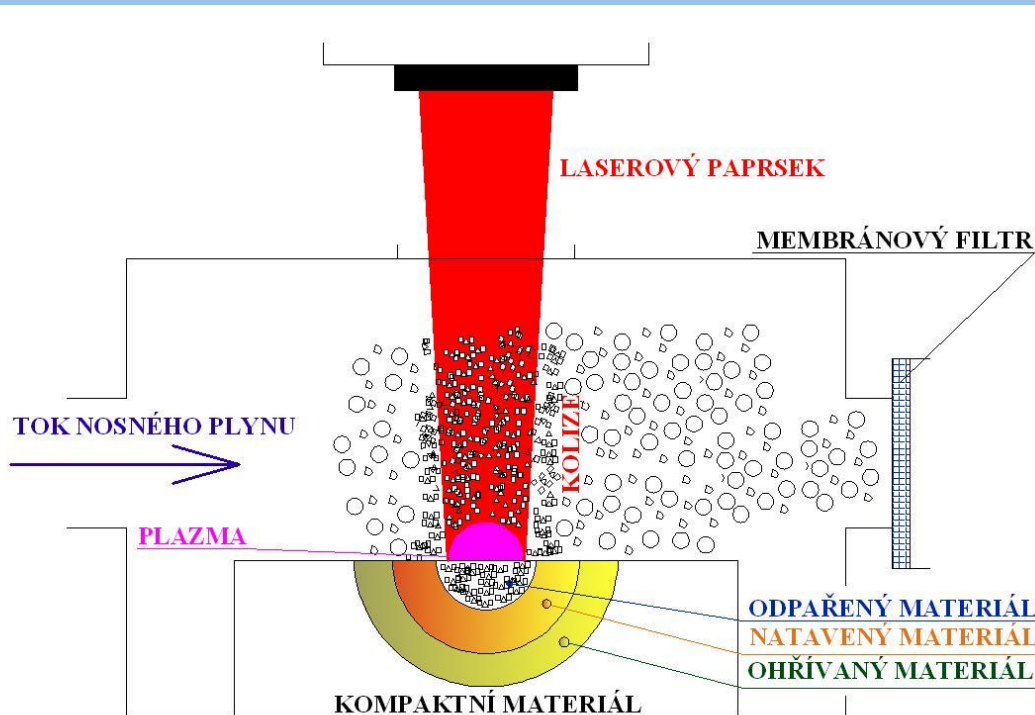
Plasma Vapour System



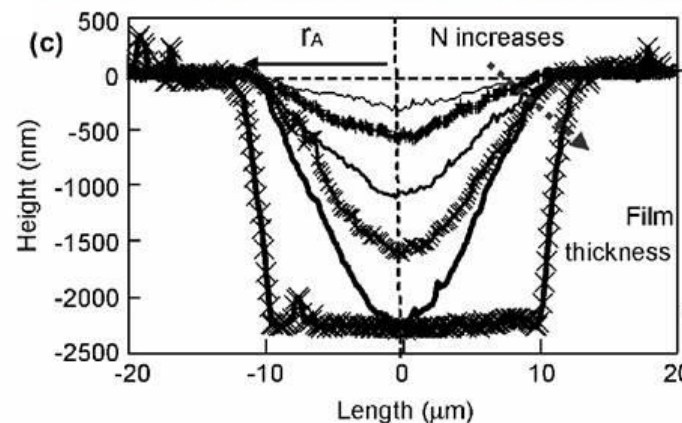
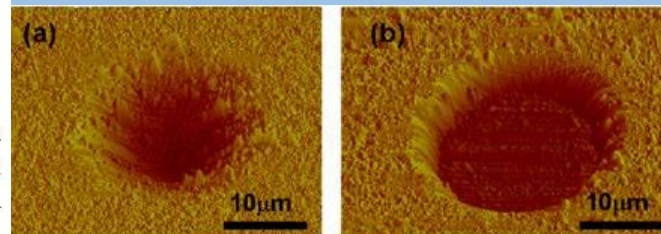
Elektronový paprsek: 200-1500kW: 3000stC

Argon plasma: 5-10kW: 3000-14000stC

Laserová ablace



Ablace je odstranění materiálu z povrchu objektu pomocí odpařování, sekání, nebo jiným erozivním procesem.

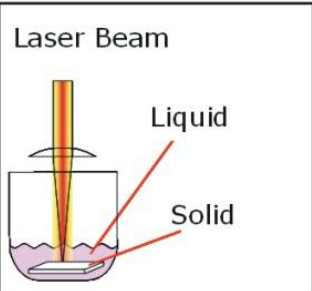


Ablace Au:

<http://ants0.kaist.ac.kr/xe/Laser>

Laserová ablace v roztoku

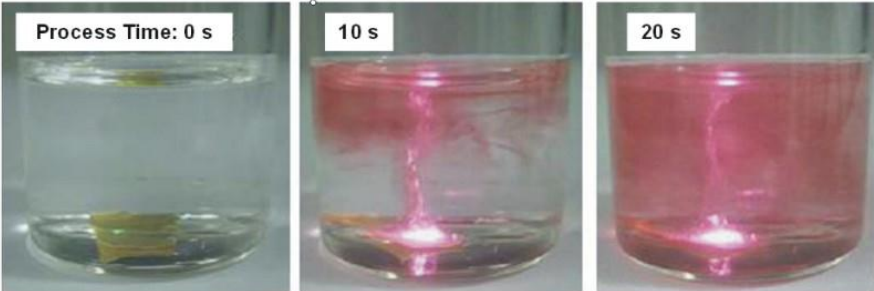
Podmínkou je fokusace laseru



Laser Beam

Liquid

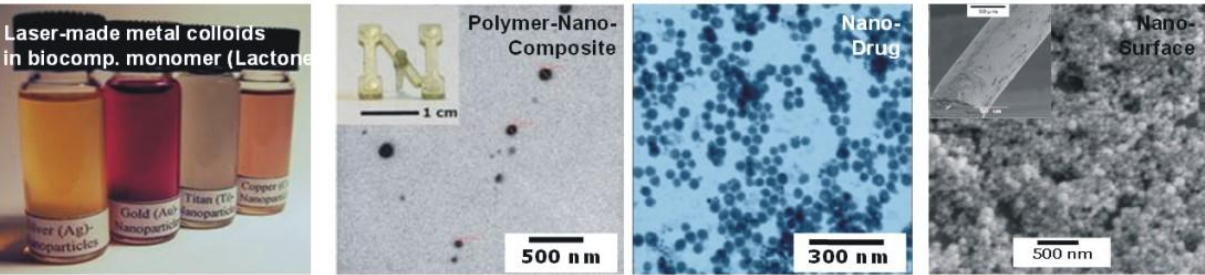
Solid



Process Time: 0 s

10 s

20 s



Laser-made metal colloids in biocomp. monomer (Lactone)

Polymer-Nano-Composite

Nano-Drug

Nano-Surface

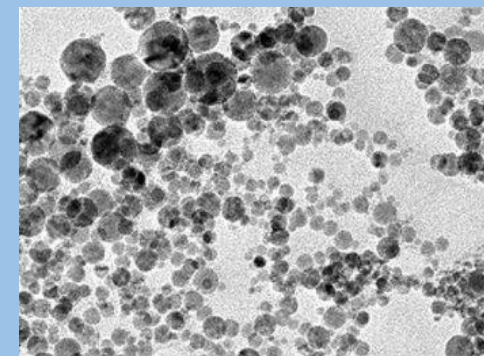
1 cm

500 nm

300 nm

500 nm

- No chem. Precursors → **100% pure**
- Particles are charged → **stable**
- Universal → **variety of material and solvent**
- Colloid, no powder → **high occupat. safety**



TiO₂ ablačně.

The team is using a continuous wave (cw) fibre laser to produce titanium-oxide nanoparticles with a mean diameter of 30-40 nm at a rate of around 2 grams/hour (g/h).
<http://nanotechweb.org/cws/article/tech/30709>

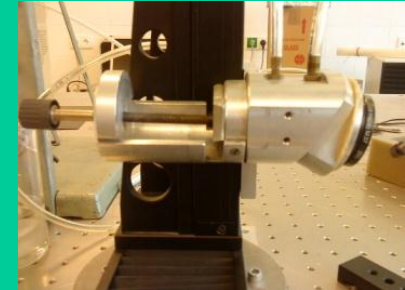
Nízké výtěžky

<http://www.lia.org/blog/2011/03/laser-generated-colloidal-nanoparticles-by-laser-ablation-in-liquids/>

Laserová ablace Úch A14 pod ochrannou atmosférou



a)

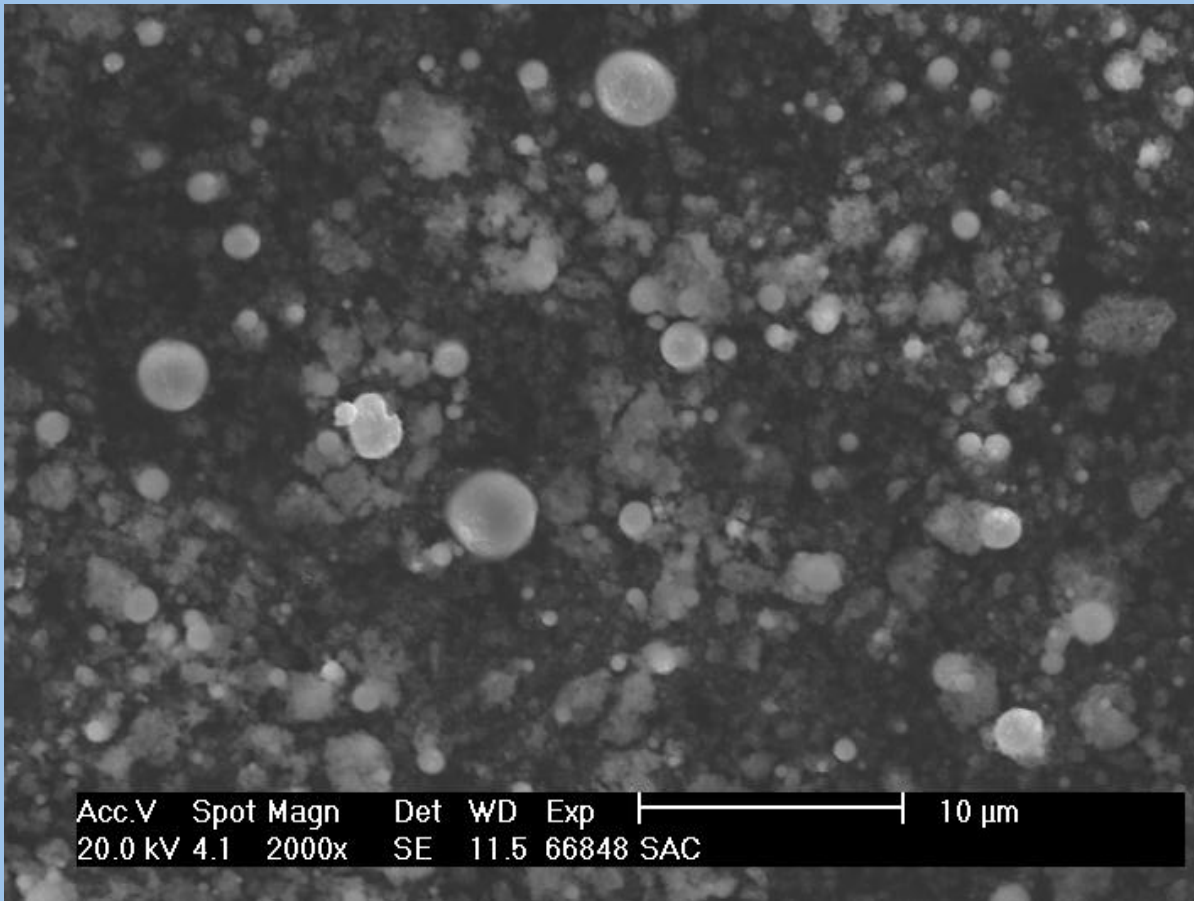


b)



Schéma aparátu určeného pro laserovou ablaci. (a) ablační komora (b) laser

Elektronová mikroskopie ablatačního produktu z ÚCh



Ablace se používá jako prakticky nedestruktivní příprava vzorku pro další analýzy

Problémy: agregace, široká distribuce částic, povrchové děje (oxidace, adsorpce).

Nízké výtěžky

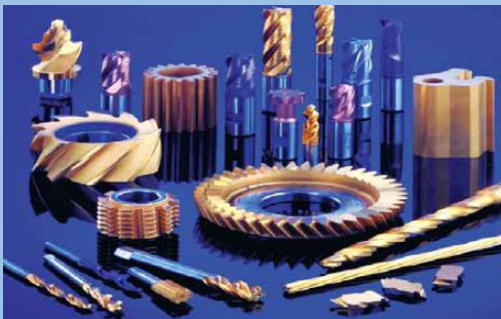
Ablační metody: pro problémy a nezdary na Ústavu chemie opuštěno.

Tvorba nano vrstev pomocí PVD (PVD coating)

Standard PVD Pure Metals

<http://materion.com/Products/ThinFilmDepositionMaterials/PVDMaterialList/PVDMaterialList-Microelectronics/PureMetals.aspx>

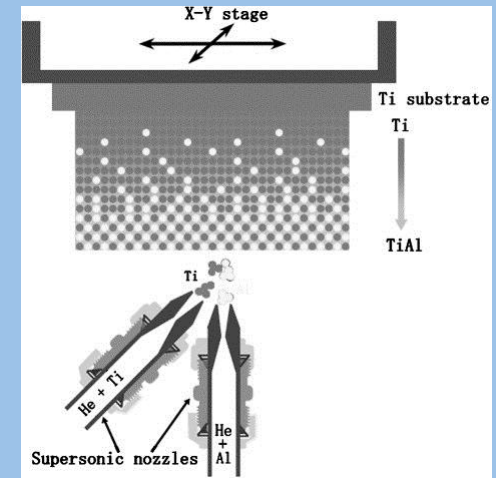
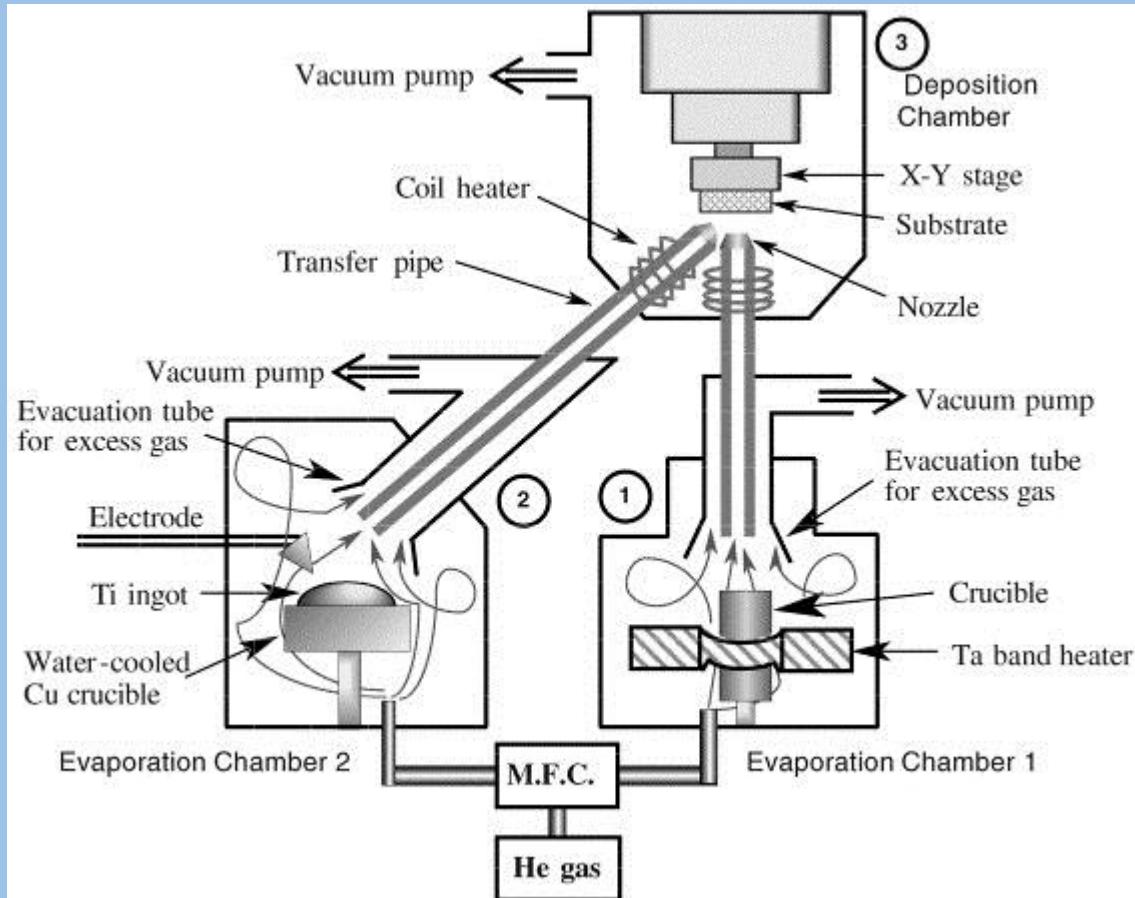
Aluminum	Antimony	Beryllium	Bismuth	Boron
Cadmium	Calcium	Carbon	Cerium	Chromium
Cobalt	Copper	Erbium	Gadolinium	Gallium
Germanium	Gold	Hafnium	Indium	Iridium
Iron	Lanthanum	Lead	Magnesium	Manganese
Molybdenum	Neodymium	Nickel	Niobium	Osmium
Palladium	Platinum	Praseodymium	Rhenium	Rhodium
Ruthenium	Samarium	Selenium	Silicon	Silver
Tantalum	Tellurium	Terbium	Tin	Titanium
Tungsten	Vanadium	Ytterbium	Yttrium	Zinc
Zirconium				



Velké uplatnění při tvorbě ochranných a mechanicky odolných vrstev. Uplatňují se i CVP procesy

<http://www.pvd-coatings.co.uk/>

Technologie povlakování substrátů



Povlaky Ti, Al:

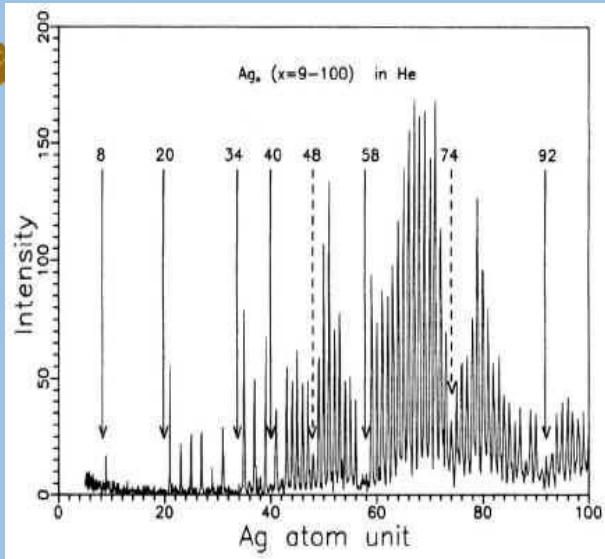
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S025789720300152X>

Technologie PVD



<http://westcoastpvd.com/pvd-technology.php>

Diskuse



Klastry Ag: <http://www.genetical.com/dc/ScientificResearch/Northwestern/CPL/>



Nano videa:
<http://www.azom.com/materials-videos.aspx?cat=17>

Sintrace nanočasticových
vrstev řízená laserem:
<http://ants0.kaist.ac.kr/xer/Laser>

