

Kryształ w wersji nano?

■ IWONA CIEŚLIK

Krytalografowie na całym świecie doskonale wiedzą o tym, że otrzymanie dobrej jakości monokryształu wiąże się z dużym nakładem pracy a co za tym idzie także i czasem (rys. 1). Nie zawsze wzmożony wysiłek idzie w parze z sukcesem i powtarzalnością wyników.

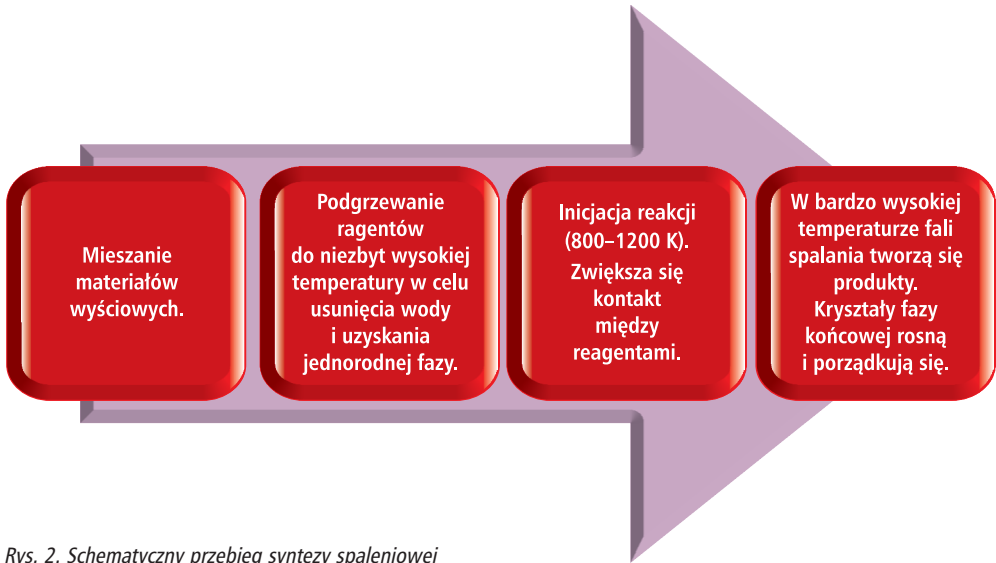
W ostatnim czasie nierzadko dokonuje się ich rozdrobnienia do rozmiarów nano w celu otrzymania wymaganych właściwości do określonych zastosowań. Są to zwykle sposoby konwencjonalne przez rozdrobnienie ultradźwiękami. Właściwości bowiem danego materiału w skali objętościowej ulegają niebywalej zmianie po rozdrobnieniu do rozmiarów nano. Już od lat pięćdziesiątych wiadomo jest, że zmniejszanie wybranego materiału do skali nanometrycznej może przynieść wiele nowych zastosowań. Nanokryształy wykazywać mogą znaczne zmiany we właściwościach zarówno fizycznych, jak i chemicznych, w porównaniu z monokryształem w skali makroskopowej. Okazuje się, że istnieje możliwość zsyntetyzowania nanokryształów drogą bezpośrednią, wykluczając tym samym żmudny proces wzrostu monokryształu. Metody te stanowią jednak alternatywę jedynie dla tych monokryształów, które poddają się mechanicznemu rozdrabnianiu do rozmiarów nanometrycznych.

Definicja monokryształu jest powszechnie znana, jednakże zdefiniowanie nanokryształów stwarza już pewne problemy. O ile w monokryształach mówi się o uporządkowaniu dalekiego zasięgu, tj. regularnym dalekim zasięgowym uporządkowaniu cząstek na odległościach nie mniejszych niż 100–200 nm, o tyle w nanokryształach nie może być o tym mowy. Ostatecznie termin „nanokryształ” nie został jeszcze zdefiniowany jednoznacznie, co prowadzi do nieporozumień co do za-

sadności jego stosowania. Przyjmuje się, że nanokryształem jest ciało stałe w rozmiarze od 1 do 100 nm oraz, że jego właściwości zmieniają się skokowo. Kształt nanokryształów jest zdeterminowany przez ściany krystalograficzne i zależy od energii powierzchniowej ścian. **Duży procent całkowitej ilości atomów jest ułożony na powierzchniach**, gdzie lokalne otoczenie tych atomów różni się od otoczenia atomów wewnętrznych. Stąd budowa atomowa powierzchni kryształów i ich wnętrza jest inna. Zmniejszaniu wielkości cząstek towarzyszy wzrost stosunku powierzchni do objętości.



Rys. 1. Monokryształ $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ otrzymany metodą Czochar-skiego przez dr inż. A. Majchrowskiego w Zakładzie Fizyki i Technologii Kryształów Wojskowej Akademii Technicznej



Rys. 2. Schematyczny przebieg syntezy spaleniwowej

Przy zmniejszeniu rozmiaru ziaren poniżej granicy 10–30 nm liczba atomów związanych z powierzchnią staje się porównywalna z tymi we wnętrzu kryształitów.

Obecnie istnieje już kilka sposobów otrzymywania nanokryształów. W zależności od tego jaki związek chcemy otrzymać, wybieramy optymalną metodę. Jedną z najstarszych i zarazem najbardziej znanych jest metoda spaleniwowa. Została odkryta przez A. G. Mierzhanova, I. P. Borovynskaya, V. M. Shkiro z The Research Center of USSR Academy of Sciences (Chernogolovka) w roku 1967. Jest to jedna z tych przemian chemicznych, którym towarzyszy wydzielanie znacznych ilości energii. Definiuje się ją jako samopodtrzymujący się proces, prowadzący do powstania nowej fazy z różnych składników wyjściowych. Do rozpoczęcia syntezy potrzebny jest jedynie krótki impuls cieplny, np. wiązka laserowa, ogrzewanie lub prąd elektryczny. Samopodtrzymującą syntezę spaleniwą przeprowadza się w proszkach, cienkich warstwach, cieczach i gazach. Przebiegać ona może w próżni, w atmosferze gazu lub w powietrzu. Najczęściej substratami są: mieszaniny proszków, układy proszek-gaz. Rzadziej są to: układy proszek-ciecz, ukła-

dy warstwowe, układ gaz-gaz. Rysunek 2 przedstawia schematyczny przebieg syntezy spaleniwowej.

Inną równie znaną od lat metodą jest reakcja zol-żel. Jest to proces polegający na przejściu układu ciekłego z zolu, najczęściej koloidalnego, w fazę stałego żelu.

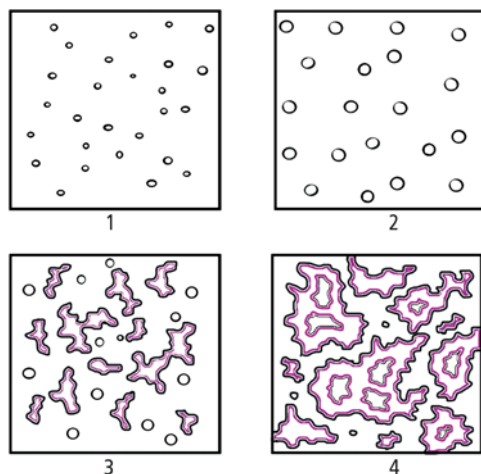
W procesie stosuje się związki nieorganiczne (sole metali) i organiczne (alkoholany metali), które zestalają się z ciekłymi reagentami tworząc zole. Zol ma postać cząstek koloidalnych rozproszonych, w tym wypadku, w cieczy. Zole zajmują pośrednie miejsce między jednorodnymi roztworami właściwymi a wyraźnie niejednorodnymi zawiesinami i emulsjami. Układ koloidalny pod wpływem ogrzewania ulega koagulacji. Na skutek rozpadu tych związków w procesie hydrolizy powstaje żel, tworząc strukturę, w której atomy metalu są związane z atomami tlenu w nieregularnie niekryształiczne sieci z lukami. Luki wypełnione są częściowo lub całkowicie cząsteczkami rozpuszczalnika. Najczęściej w układach zol-żel żelowanie zachodzi na skutek tworzenia się wiązań kowalencyjnych. Wysuszony żel poddaje się rozkładowi termicznemu w procesach wygrzewania w piecach. Wielokrotnie metoda ta nazywana jest też miękką syntezą

chemiczną amorficznych materiałów tlenkowych. Schematyczny przebieg etapów reakcji zol-żel przedstawia rysunek 3.

W zależności od sposobu postępowania, podczas procesu z produktem pośrednim (np. zmiany temperatury, czasu wygrzewania, odparowywanie czy ekstrakcje) można otrzymać różnego rodzaju produkty końcowe od gęstych ceramik, przez włókna do składających się w 95% z powietrza aerozeli (rys. 4).

Metoda ta jest przede wszystkim tania i łatwa do przeprowadzenia. Otrzymuje się nią materiał homogeniczny. I co najważniejsze warunki, w jakich jest przeprowadzana synteza pozwalają na domieszkowanie i modyfikację powierzchniową. To z całą pewnością poszerza możliwości jej zastosowań i stwarza możliwości otrzymywania różnego rodzaju materiałów. Oczywiście poza zaletami metoda ta ma również wady. Przede wszystkim występuje tu zjawisko aglomeracji proszków, a także niekorzystne przesunięcie równowagi reakcji w lewą stronę, tj. w kierunku niezdysonowanych jonów. Tym samym automatycznie spada wydajność procesu. To niekorzystne przesunięcie równowagi reakcji można wyeliminować, stosując modyfikację metody, tzw. reakcję Pechiniego.

Na czym polega metoda Pechiniego? Otóż, polega ona na formowaniu kompleksów metali alkalicznych, metali ziem rzadkich, metali przejściowych lub nawet niemetali z np. kwasem cytrynowym. Nie bez przyczyny niejednokrotnie opisuje się ją jako proces cytrynianowy. Metale przejściowe i ziem rzadkich z boranami są obecnie materiałami, które wzbudzają niemałe zainteresowanie naukowe z powodu interesujących struktur krystalicznych i szerokiego zakresu wykorzystania. Bor bowiem może istnieć w postaci planarnej lub tetraedycznej, a to daje mu zdolność tworzenia form poliboranowych pierścieni, dając tym samym szeroką gamę możliwych struktur, o których mowa powyżej. Na szczególną uwagę zasługują materiały tlenkowe domieszkowane metalami ziem rzadkich. Wykazują one wysoką przezroczystość w ultrafiolecie i są szeroko stosowane do otrzymywania materiałów lumine-



Rys. 3. Etapy przebiegu procesu zol-żel

1 – Substancja ciekła. Cząstki koloidalne rozproszone w cieczy, 2 – Początek procesu koagulacji. Łączenie się małych cząstek w większe agregaty, 3 – Cząstki koloidalne zaczynają łączyć się w wielu punktach (tworzy się struktura przestrzenna), 4 – Cząstki są bardzo zbliżone do siebie tak, że układ zachowuje stabilność kształtu



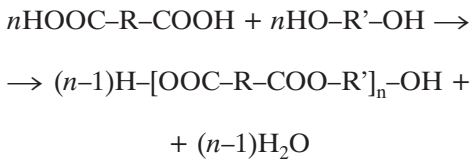
Rys. 4. Zdjęcie aerozelu

Źródło: Wikipedia

scencyjnych (fosforowych). Efekt luminescencji (emisja fal świetlnych) występuje w materiałach podtrzymujących energię. Mogą one absorbować światło, przetrzymując je a potem stopniowo uwalniać, co prowadzi do długotrwałego świecenia w ciemności. Absorbpcja światła zależy od rozmiarów nanocząstek. Po raz pierwszy efekt ten zaobserwowano w tlenkach glinowych metali ziem alkalicznych.

W omawianej reakcji Pechiniego, w wyniku połączenia polialkoholu (np. glikolu etylenowego) z kwasem cytrynowym, prze-

prowadza się reakcję poliestryfikacji polegającą na uzyskaniu połączeń pomiędzy związkami kompleksowymi, czyli tzw. zżelowaniu mieszaniny. Poniżej pokazano przykład tej reakcji.



Po wysuszeniu spolimeryzowany kompleks jest poddany wygrzewaniu, w którym następuje piroliza związków organicznych, w wyniku czego powstają submikronowe proszki tlenkowe.

I wreszcie ostatnia, coraz częściej stosowana, metoda hydrotermalna, zwana też nierzadko solwotermalną przy zastosowaniu rozpuszczalnika w warunkach superkrytycznych lub rozpuszczalnika niewodnego. Proces został ulepszony przez zastosowanie mikrofal, dzięki czemu stał się jednym z najszybszych metod wzrostu kryształu a tym samym przebiegających reakcji chemicznych. Byrappa i Yoshimura definiują proces hydrotermalny jako: **heterogeniczną reakcję chemiczną, przebiegającą w zamkniętym systemie powyżej temperatury pokojowej i pod ciśnieniem wody lub rozpuszczalnika niewodnego powyżej 1 atm** [K. Byrappa, M. Yoshimura, *Handbook of Hydrothermal Technology*, Noyes Publications, New Jersey, USA, 2001]. Poza tym za procesem przemawia również łatwość domieszkowania oraz możliwość otrzymywania drobnych, czystych i słabo zaglomerowanych proszków o wąskim rozkładzie wielkości ziarna. Nie jest to jednak dobry sposób na otrzymanie proszków tlenkowych, bowiem wiele hydroksytlenków wymaga temperatur przekraczających typowe temperatury procesów hydrotermalnych.

Dla zdefiniowania każdego materiału, jako minimum, konieczne jest podanie jego składu fazowego!

Do podstawowych metod obserwacji i badania nanoproszków zalicza się:

- transmisyjną mikroskopię elektronową,
- spektroskopię rentgenowską (*XRD*),
- spektroskopię optyczną,
- mikroskopie sił atomowych (*AFM*),
- termogravimetrię (*TGA*).

Duże zainteresowanie nanokryształami wpływa, rzecz jasna, z ich właściwości. Główne wiążą się one ze współczynnikiem między powierzchnią a pojemnością. Wszelkie zależności między cechami fizycznymi a parametrami opisującymi budowę atomową wymagają odniesienia, zarówno do rozmiarów, jak i do zmian objętości, struktury wnętrza i powierzchni lub/i granic ziaren. Najszerzej opisuje się obecnie właściwości optyczne na które składają się:

- wysoki nieliniowy współczynnik optyczny, np. związki boranu typu BaB_2O_4 , LiB_3O_5 , $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$, $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (efekty nieliniowe pojawiają się przy gęstościach mocy wiązki światła ok. 1 kW/cm^2 (10^7 kW/cm^2), praca przyrządów w optyce nieliniowej wymaga mocy o rząd większej);
- przejrzystość w przedziale od UV do IR;
- bezpośrednie uzyskanie II harmonicznej (*SFD-self frequency doubling*), np. $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$, LiNbO_3 ;
- generacja promieniowania z zakresu bezpiecznego dla wzroku powyżej $1,4 \mu\text{m}$. (np. YAG domieszkowane Cr^{+4}).

Wymagania stawiane materiałom w optyce nieliniowej to przede wszystkim:

- stabilność parametrów optycznych,
- odporność na uszkodzenia optyczne,
- stabilność właściwości fizycznych i chemicznych,
- przejrzystość w przedziale roboczych długości fali,
- dostępność technologii struktur,
- duża nieliniowa podatność dielektryczna,
- odporność na wysokie natężenie światła.

Omówione powyżej metody otrzymywania nanokryształów wydają się być znacznie prostszymi, krótszymi i tańszymi od znanych pośrednich metod.

W zależności od rodzaju związku znajdują one zastosowanie w wielu dziedzinach nauki. Od elektroniki przez fotonikę, medycynę, optykę, techniki kosmiczne, telekomu-

nikację na inżynierii materiałowej kończąc. Gdzie ostatnia z nich stanowi przecież interdyscyplinarną dziedzinę badań naukowo-technicznych zajmującą się analizą wpływu struktury chemicznej i fizycznej materiałów na ich właściwości elektryczne, mechaniczne, optyczne, powierzchniowe, chemiczne i magnetyczne a także wielorakie kombinacje tych właściwości.

Nanokryształy są obecnie szeroko stosowane przede wszystkim w optyce do produkcji: szkła fotochromowych (szkła domieszkowane), laserów (YAG; Co^{2+} , borany z Bi^{3+} i Li^+ , Ba^{2+}), materiałów fotoluminescencyjnych (np. lampy), systemy detektorów rentgenowskich (szkła domieszkowane, borany domieszkowane Eu^{3+} – emisja promieniowania UV, Gd^{+3} , Y^{+3} – emisja podczerwieni), elementów optycznych do kształtowania charakterystyk czasowych i spektralnych promieniowania, rezonatorów, przełączników bistabilnych, akustooptycznych światłowodów czy

generatorów harmoniczných. Można by śmiało rzec, że nanokryształy mogą być wykorzystywane na bardzo szerokim polu.

Reasumując, umiejętne dobranie techniki otrzymywania oraz warunków reakcji umożliwia uzyskanie nanokryształów dobrej jakości. W zależności od zastosowania, omawiane materiały mogą być domieszkowane odpowiednimi jonami z grupy lantanowców, takich jak: dysproz, europ, neodym, gadolin czy terb lub jonami metali przejściowych. Można więc projektować nanocząstki o różnorodnych właściwościach zmieniając skład i sposób przeprowadzenia reakcji. Wiadomo bowiem nie od dziś, że możliwość modyfikacji otwiera wiele nowych możliwości co jest pożądane przecież w każdej dziedzinie nauki.

IWONA CIEŚLIK

Wojskowa Akademia Techniczna