

ANNA MARZEC, JOLANTA PULIT, JUSTYNA KWAŚNY, MARCIN BANACH*

NANOMETALE – WYBRANE TECHNOLOGIE WYTWARZANIA

NANOMETALS – SELECTED PRODUCTION TECHNOLOGIES

Streszczenie

W artykule przedstawiono wybrane zagadnienia dotyczące nanotechnologii i nanomateriałów. Główną uwagę skupiono na omówieniu najczęściej stosowanych technologii wytwarzania nanometali metodami *bottom-up* (z pojedynczych atomów lub cząstek). Szczegółowo przedstawiono otrzymywanie nanometali w wyniku osadzania z fazy gazowej (zarówno fizyczne osadzanie z fazy gazowej *PVD*, jak i chemiczne osadzanie z fazy gazowej *CVD*) i ciekłej (osadzanie elektrolityczne, metody zol-żel).

Słowa kluczowe: nanometale, metoda bottom-up, fizyczne osadzanie z fazy gazowej PVD, chemiczne osadzanie z fazy gazowej CVD, metoda MOCVD, metoda PACVD, metody osadzania z fazy ciekłej, osadzanie elektrolityczne, metody zol-żel

Abstract

This paper presents selected topics on nanotechnology and nanomaterials. The main attention is focused on the discussion of the most common methods of nanometals manufacturing technology using methods called *bottom-up* (from single atoms or molecules). Fabrication of nanometals by vapor deposition was presented in detail (both physical vapor deposition *PVD* and chemical vapor deposition *CVD*) and liquid (electrolytic deposition, sol-gel methods).

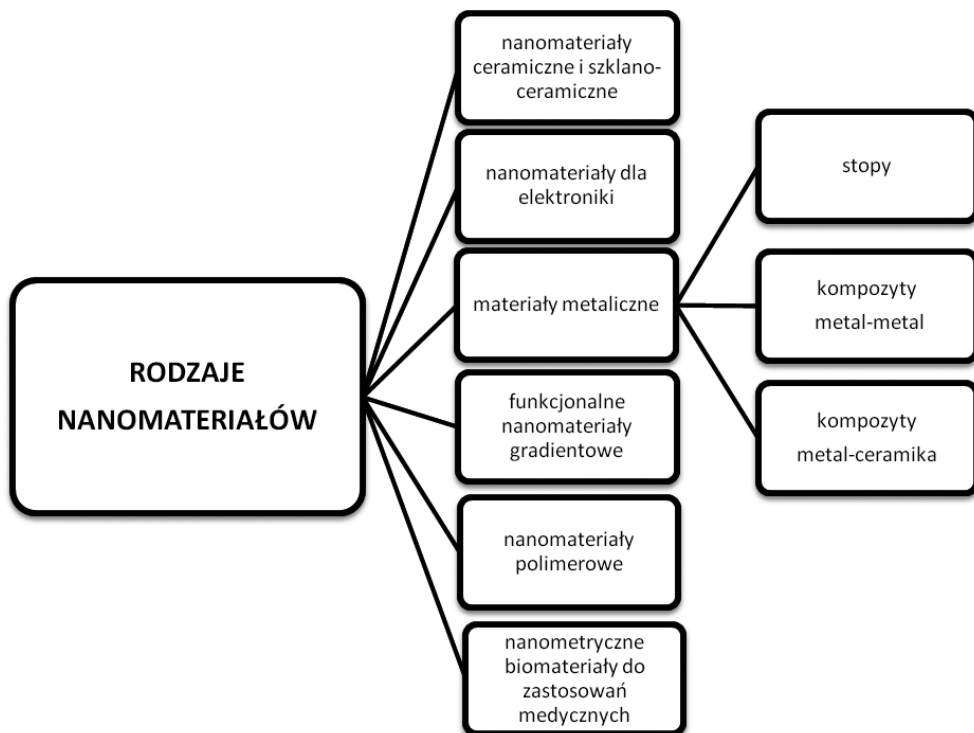
Keywords: nanometals, bottom-up method, physical vapor deposition PVD, chemical vapor deposition CVD, MOCVD method, PACVD method, the methods of liquid phase deposition, electrolytic deposition, sol-gel methods

* Inż. Anna Marzec (studentka), mgr inż. Jolanta Pulit, mgr inż. Justyna Kwaśny, dr inż. Marcin Banach, Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, Politechnika Krakowska.

1. Wstęp

Nanomateriały definiujemy jako polikrystaliczne substancje złożone z ziaren, których wymiary nie przekraczają 100 nanometrów. Warunek rozmiarów nanomateriałów nie musi odnosić się do wszystkich trzech wymiarów, wystarczy, aby co najmniej jeden z nich był mniejszy od 100 nm. Materiały, które spełniają to kryterium charakteryzują się określonymi właściwościami fizycznymi, chemicznymi i biologicznymi, a więc bardziej właściwym podejściem może okazać się definiowanie nanomateriałów nie przez ich wymiar, ale przez zmianę właściwości fizycznych. Głównym czynnikiem decydującym o podziale materiałów są właściwości termodynamiczne inne dla obiektów w skali nano i mikro. Graniczną wielkością, która definiuje nanomateriał w tym ujęciu jest zatem wielkość ziaren, przy której następuje zmiana lub pojawienie się nowych właściwości [1, 2].

Zmniejszenie rozmiarów ziaren powoduje zwiększenie powierzchni właściwej ich granic w jednostce objętości, dzięki czemu wykazują one unikatowe właściwości, których nie mają ich odpowiedniki w skali mikrometrycznej, np. w niskiej temperaturze nanometale charakteryzują się bardzo dużą wytrzymałością, co związane jest z efektem umacniania między granicami ziaren [4, 5].



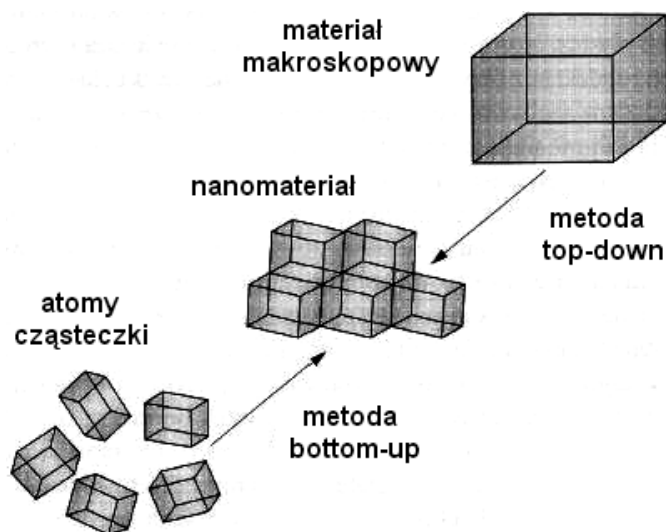
Rys. 1. Podział nanomateriałów [3]

Fig. 1. Division of nanomaterials [3]

Nanomateriały mogą występować w różnej postaci: jako proszki, cienkie warstwy lub izolowane nanometryczne cząstki budujące tworzywa konstrukcyjne i funkcjonalne. Aby wytwarzanie nanomateriałów było uzasadnione, muszą one nie tylko wykazywać nowe właściwości w stosunku do materiałów konwencjonalnych o tym samym składzie chemicznym, ale także mieć zastosowanie praktyczne [1, 2]. Podział nanomateriałów przedstawia rys. 1.

Pomimo tego iż termin nanometale ma krótką historię, to już na początku XX wieku odkryto efekt umocnienia wydzieleniowego, za który odpowiedzialne były cząstki o rozmiarach rzędu kilku/kilkudziesięciu nanometrów. Obecnie szeroko wykorzystywanymi materiałami, w których występują umocnienia wydzieleniowe są stopy aluminium Al-Cu czy Al-Zn, a także stopy umacniane dyspersyjnie tlenkami tzw. stopy ODS (*Oxide Dispersion Strengthened*).

Wykorzystanie nanomateriałów metalicznych nieustannie wzrasta, co doprowadziło w ostatnich latach do znaczącego postępu w zakresie ich wytwarzania. Metody wytwarzania nanometali można podzielić na dwie grupy (rys. 2): metody polegające na budowaniu struktury nanometrycznej z pojedynczych atomów lub cząstek, „oddolne” (*bottom-up*) i te polegające na rozdrabnianiu mikrometrycznej struktury do skali nanometrycznej, „odgórne” (*top-down*) [5].



Rys. 2. Schematyczne przedstawienie metod *bottom-up* i *top-down* [5]

Fig. 2. *Bottom-up* and *top-down* methods illustrated schematically [5]

W przypadku nanometali dominującą rolę wśród metod *top-down* odgrywają metody dużego odkształcenia plastycznego SPD (*severe plastic deformation*). Natomiast nanometale z pojedynczych atomów lub cząstek (metodami *bottom-up*) można otrzymać poprzez osadzanie z fazy gazowej lub ciekłej, nanokrystalizację z fazy amorficznej oraz konsolidację nanoproszków [5].

2. Metody osadzania z fazy gazowej

Metody osadzania z fazy gazowej wykorzystuje się do otrzymywania nanocząstek lub nanowarstw, które następnie konsoliduje się w celu utworzenia litych nanometali. Metody osadzania z fazy gazowej możemy podzielić na fizyczne – PVD (*Physical Vapour Deposition*) i chemiczne – CVD (*Chemical Vapour Deposition*) [5].

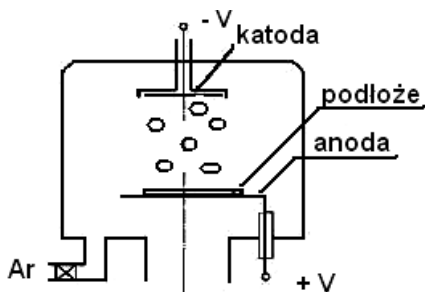
2.1. Fizyczne osadzanie z fazy gazowej – PVD

W metodach fizycznych (PVD) stały materiał zostaje przekształcony w gaz w wyniku zachodzenia procesów fizycznych. Otrzymany gaz chłodzi się i osadza na podłożu. Aby proces przebiegał prawidłowo, a otrzymane warstwy miały odpowiednią jakość, muszą być spełnione następujące wymagania: temperatura podłoża musi być niższa od temperatury źródła par, a suma ciśnień i par w komorze musi być odpowiednio dobrana [2].

Istnieje wiele metod fizycznego osadzania z fazy gazowej. Każda z nich składa się z trzech etapów: otrzymywania par nanoszonego materiału, transportu otrzymanych par na podłożu i wzrostu warstw na podłożu. Różnią się one jednak sposobem i lokalizacją strefy zarówno otrzymywania, jak i jonizowania par nanoszonego materiału oraz sposobem krystalizacji tych par [2].

Głównymi sposobami otrzymywania i nanoszenia par materiału są: rozpylanie jonowe, zwane również katodowym (*sputtering*) oraz magnetronowe rozpylanie jonowe (*magnetron sputtering*) [2].

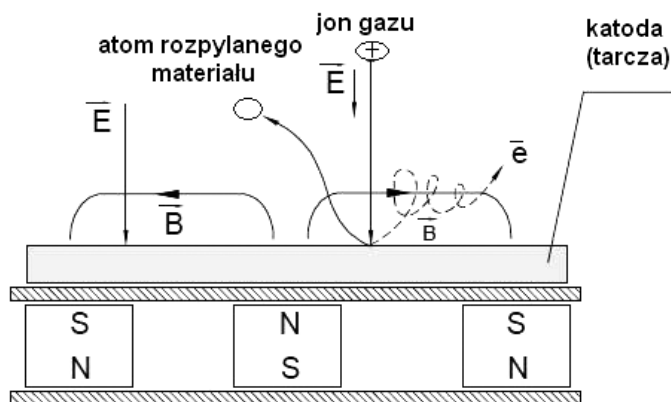
Rozpylanie katodowe polega na wybijaniu cząstek z katody wykonanej z rozpylanego materiału tzw. tarczy (*target*) w wyniku bombardowania jej jonami o energii 100–1000 eV. Jony rozpylające otrzymuje się podczas wyładowania jarzeniowego prądu stałego lub prądu wysokiej częstotliwości. Wyładowanie jarzeniowe jest wzbudzone między anodą, którą stanowi uziemione podłoże, a katodą. Gęstość prądu jonowego warunkuje szybkość procesu rozpylania, a jego wartość zależy od napięcia elektrodowego i ciśnienia [6–8]. Schemat komory rozpylania katodowego techniką PVD przedstawia rys. 3.



Rys. 3. Schemat komory do rozpylania jonowego [8]

Fig. 3. Scheme of the sputtering chamber [8]

Innym sposobem otrzymywania par metalu jest rozpylanie w polu magnetycznym zwane rozpylaniem magnetronowym, w którym na skutek wytworzenia odpowiednio ukształtowanego pola magnetycznego następuje wydłużenie drogi elektronów. Dzięki temu gęstość prądu



Rys. 4. Schemat rozpylania magnetronowego [9]

Fig. 4. Scheme of the magnetron sputtering [9]

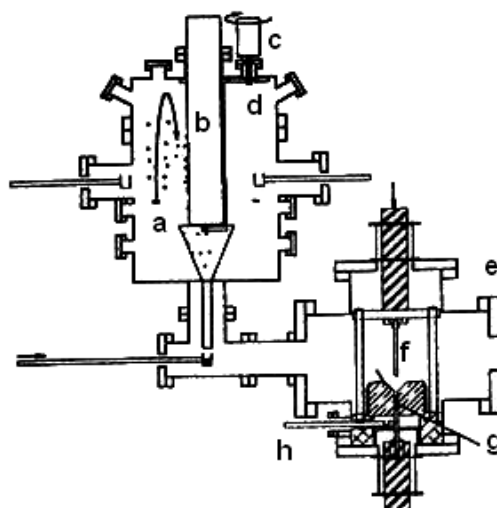
du jonowego, a zarazem szybkość procesu rozpylania jest 10–1000 razy większa niż w metodzie rozpylania katodowego [2]. Schemat rozpylania magnetronowego pokazano na rys. 4.

Wśród metod krystalizacji nanometali z fazy gazowej warto wymienić rozprężanie, które polega na przepuszczeniu przez dyszę gazu znajdującego się pod wysokim ciśnieniem do obojętnego środowiska o niskim ciśnieniu. W wyniku rozprężania gaz ulega przesyleniu, co prowadzi do otrzymywania bardzo małych klastrow, które mogą składać się nawet z kilku atomów [6].

Najczęściej stosowanym procesem otrzymywania nanometali jest bezpośrednia kondensacja z fazy gazowej, która polega na odparowaniu metalu w atmosferze gazu obojętnego (najczęściej helu) pod niskim ciśnieniem. Cząstki metalu zderzają się z cząstkami gazu obojętnego i ochładzają się, w wyniku czego dochodzi do przesylenia i jednorodnego zarodkowania materiału. Wymiar nanocząstek może być kontrolowany przez ciśnienie gazu

Rys. 5. Schemat komory do osadzania z fazy gazowej w warunkach ultra wysokiej próżni (UHV): a) oporowo grzane źródło parowania, b) „zimny palec”, c) napęd skrobaka, d) skrobak, e) komora do prasowania proszków, f) stempel, g) matryca do prasowania, h) służa do wyjmowania wypraski [1]

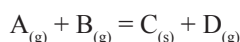
Fig. 5. Scheme of the chamber to the vapor deposition under ultra high vacuum (UHV): a) resistance heated evaporation source, b) “cold finger”, c) scraper drive, d) scraper, e) powder-pressing chamber, f) stamp g) ironing matrix h) molder-removing sluice [1]



obojętnego. Otrzymany nanoproszek jest następnie zeszkrobywany z elementu chłodzonego ciekłym azotem, a następnie prasowany na zimno i spiekany w celu uzyskania litych materiałów [1, 6, 10, 11]. Na rysunku 5 przedstawiono schemat układu stosowanego do kondensacji w obecności obojętnego gazu.

2.2. Chemiczne osadzanie z fazy gazowej – CVD

W metodach chemicznych (CVD) na podłożu osadzają się produkty reakcji chemicznych, które zachodzą na powierzchni podłoża lub w jego sąsiedztwie. Z gazowych substratów wyjściowych są tworzone stałe produkty użytkowe oraz uboczne produkty lotne. Schematycznie mechanizm tego procesu można przedstawić jako [12]:



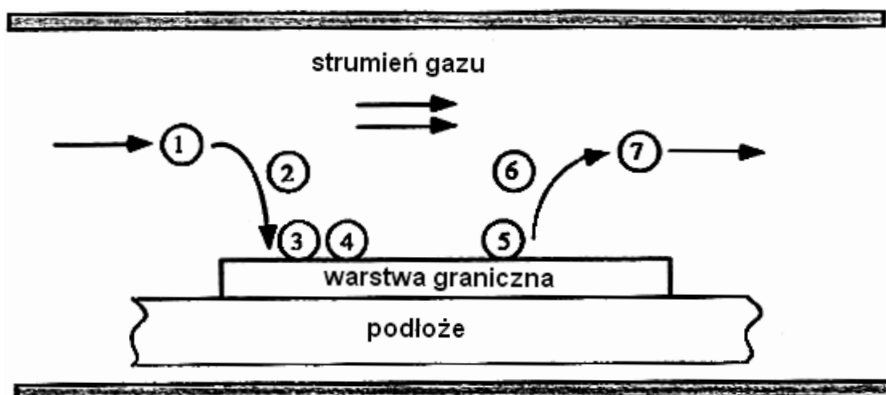
Mechanizm całego procesu jest bardziej skomplikowany. Składa się na niego szereg reakcji, zachodzących w fazie gazowej jak i na granicy faz ciało stałe–gaz, które są determinowane termodynamicznie i kinetycznie. Na tworzenie się warstw i ich właściwości mają wpływ takie parametry procesu jak: temperatura, ciśnienie, skład gazu wprowadzanego do układu, czystość reagentów, przygotowanie powierzchni materiału [5].

Źródłem pierwiastków, z których ma zostać utworzona nonometryczna warstwa, są zarówno substancje gazowe, jak i ciekłe zwane prekursorami. Mogą być nimi wodorki, halogenki (głównie chlorki), karbonylki, a także lotne związki metaloorganiczne i krzemooorganiczne. Prekursory w postaci gazu lub pary są doprowadzane do komory reaktora najczęściej za pomocą obojętnych gazów nośnych (argon, hel), jak i/lub gazów nośnych, które mogą brać udział w reakcjach chemicznych prowadzących do powstania warstw (azot, metan, wodór, amoniak, tlen) lub mieszaniny tych gazów. Przykładem takiej metody jest piroliza aerozoli zawierających różne sole metali w reaktorze przepływowym. Otrzymane produkty są jednorodne na poziomie atomowym, gdyż reakcja zachodzi w fazie gazowej. Proces przebiega w zakresie temperatur 500–1000°C, co umożliwia otrzymanie cząstek o wymiarach od 5 do 500 nm [2, 5].

Chemiczne osadzanie z fazy gazowej schematycznie przedstawiono na rys. 6. Proces składa się z następujących etapów [13, 20]:

- 1) transportu substratów (wymuszonej konwekcji) do komory,
- 2) transportu substratów (dyfuzji) ze strumienia gazu do podłoża,
- 3) adsorpcji substratów na podłożu,
- 4) procesów powierzchniowych (dekompozycji substratów lub reakcji, migracji, wiązania z podłożem),
- 5) desorpcji produktów ubocznych reakcji,
- 6) transportu produktów (dyfuzji) do strumienia gazu z podłoża,
- 7) transportu produktów (wymuszonej konwekcji) z komory.

Proces zachodzi w reaktorze, w jego przestrzeni możemy wyróżnić dwie strefy: strefę przepływu strumienia gazów i strefę graniczną, która znajduje się na granicy podłoża z fazą gazową. W pierwszej z nich zachodzi wymuszony przepływ reagentów w kierunku równoległym do podłoża. W drugiej następuje dyfuzja, transport gazowych reagentów ze strumienia głównego do podłoża, reakcje chemiczne i wiązanie z podłożem. Wymuszony transport re-



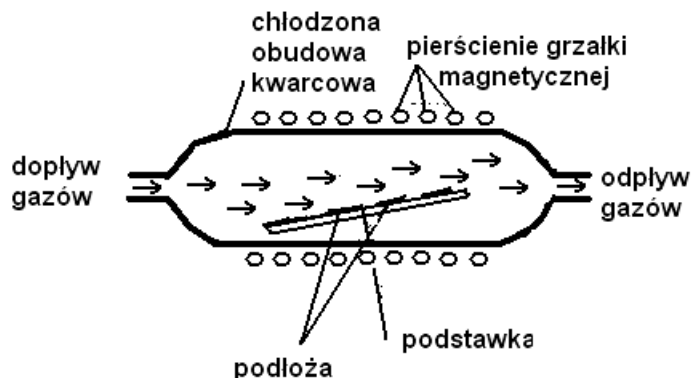
Rys. 6. Schematyczne przedstawienie procesu chemicznego osadzania z fazy gazowej [13]

Fig. 6. Chemical vapour deposition process illustrated schematically [13]

agentów w kierunku podłoża zachodzi na skutek powstałych gradientów stężeń i temperatur. Strefę graniczną cechuje inna koncentracja reagentów w stosunku do przepływu głównego, inna temperatura i prędkość przepływu [14, 20].

2.2.1. Metoda MOCVD (*Metal Organic Chemical Vapor Deposition*)

Istnieje wiele metod otrzymywania powłok poprzez chemiczne osadzanie z fazy gazowej. Jedną z nich jest technika MOCVD, którą stosuje się w elektronice do osadzania warstw półprzewodnikowych używanych do produkcji diod laserowych i elektroluminescencyjnych (LED) oraz baterii słonecznych. Polega ona na umieszczeniu odpowiednio przygotowanych materiałów, np. wypolerowanych płytek krzemowych w reaktorze, w którym możliwe jest dokładne kontrolowanie zarówno temperatury jak i ciśnienia procesu [15]. Rysunek 7 przedstawia reaktor stosowany w metodzie MOCVD.



Rys. 7. Reaktor MOCVD [16]

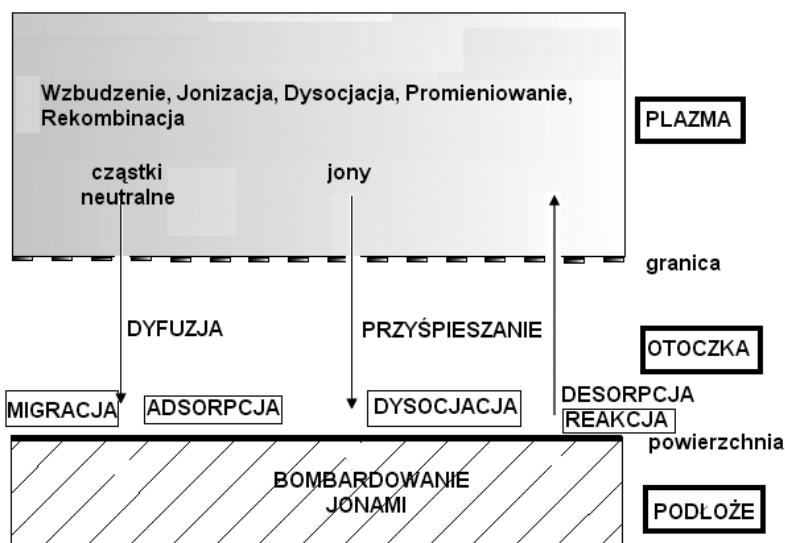
Fig. 7. Reactor MOCVD [16]

Do reaktora wprowadzane są związki metaloorganiczne w formie gazowej, które rozkładają się w temperaturach względnie niskich (niższych niż 800°C). Są to zazwyczaj proste kompleksy alkilowe metali i metaloidów III, IV i V grupy głównej układu okresowego (glin, gal, ind, german, cyna, arsen, antymon, tellur, selen, cynk i kadm), a także inne gazy które mogą z nimi reagować powodując ich częściową redukcję, albo wypieranie ligandów nieorganicznych, np. amoniak, wodór czy fosforowodor. Proces osadzania jest efektem zarówno reakcji między gazowymi substratami, jak i procesów fizycznych, takich jak piroliza. Nie wymaga on wysokiej próżni, lecz ciśnień od atmosferycznego do umiarkowanego podciśnienia, co stanowi podstawową zaletę tej metody [15].

2.2.2. Metoda PACVD (*Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition*)

Proces osadzania z fazy gazowej może być prowadzony w niższej temperaturze w wyniku wprowadzenia plazmy (czyli zjonizowanego gazu) do środowiska reakcyjnego. Metoda ta nosi nazwę chemicznego osadzania z fazy gazowej ze wspomaganiami plazmowym. Jej celem jest wytworzenie twardych warstw powierzchniowych lub warstw, które wykazują specjalne właściwości, np. ochronne, antykorozyjne, trybologiczne. Umożliwia ona osadzenie nierównowagowych faz, a także lepszą kontrolę nad czystością powłok i ich składem chemicznym w stosunku do techniki MOCVD. Cienkie warstwy mogą być nanoszone zarówno na materiałach przewodzących prąd, jak i tych które nie przewodzą prądu [5, 6].

Plazma generowana jest w polu elektrycznym, pomiędzy katodą a uziemioną płytką stanowiącą podłoże do osadzania powstałego nanometalu. Cząstki mieszaniny gazowej są wzbudzone przy pomocy plazmy, która wytwarzana jest stałoprądowym lub zmiennym (o częstotliwości radiowej) wyładowaniem jarzeniowym. Podczas stałoprądowego wyładowania jarzeniowego dochodzi do jonizacji cząstek gazu przez elektrony emitowane z rozgrzanego pręta. Następnie powstałe jony są przyspieszane, tak aby utworzyć wiązkę, której atomy



Rys. 8. Procesy zachodzące w technologiach PACVD [17]

Fig. 8. Processes occurring in PACVD technologies [17]

można osadzać bezpośrednio na powierzchni podłoża. Tworzenie się warstwy wierzchniej można regulować przez zmianę takich parametrów jak: temperatura substratów, skład chemiczny i ciśnienie gazu, szybkość przepływu gazu, parametry prądowo-napięciowe, a także odpowiednie przygotowanie powierzchni obrabianej [6, 16, 17, 21]. Procesy zachodzące w technologii PACVD schematycznie przedstawiono na rys. 8.

Naomateriałami otrzymywanymi tą metodą są np. ferryty, tlenki glinu (np. Al_2O_3), TiN (stosowany do pokrycia ostrz), tlenki ceru (np. CeO_2) w postaci proszku o ziarnach mniejszych niż 1 nm, tlenki itru i cynku [1].

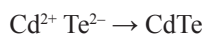
Procesy osadzania z fazy gazowej charakteryzują się bardzo wąskim rozkładem wielkości pierwotnych krystalitów, zazwyczaj rzędu kilku nanometrów. Na wielkość krystalitów mają wpływ takie czynniki jak: rodzaj użytego gazu, jego ciśnienie, temperatura odparowania, odległości pomiędzy odparowanym substratem a powierzchnią nanoszenia. Aby uzyskać mniejsze cząstki krystalitów, należy stosować mniejsze ciśnienie gazu, mniejszą szybkość odparowania, a w komorze gaz o mniejszej masie cząsteczkowej [5].

3. Metody osadzania z fazy ciekłej

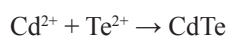
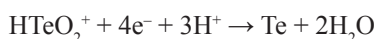
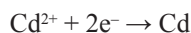
3.1. Osadzanie elektrolityczne

Nanometale w postaci nanocząstek lub litych materiałów o strukturze nanometrycznej wytwarza się z fazy ciekłej stosując metodę elektroosadzania. Tą metodą można otrzymać materiały nanostrukturalne zbudowane z czystych metali, tlenków metali lub soli tlenowców (siarczki, selenki, telurki). Elektroosadzanie zachodzi w wyniku wywołania reakcji chemicznych między elektrodami na skutek przyłożonego zewnętrznego napięcia [6].

W wyniku zachodzących procesów elektrochemicznych jedna z elektrod się utlenia, a druga redukuje. W zależności od tego na której elektrodzie odbywa się osadzanie, procesy tego typu dzielą się na anodowe i katodowe. W procesach anodowych zachodzi utlenianie elektrochemiczne anody zbudowanej z pierwiastka metalicznego. Powstałe w wyniku tego procesu jony reagują z jonami znajdującymi się w elektrolicie. Otrzymany w ten sposób związek jest osadzany na anodzie. Przykładowymi procesami anodowymi są [6]:



Proces katodowy polega na osadzeniu związków znajdujących się w roztworze. Przykładowymi procesami katodowymi są [6]:



W procesie katodowym możliwe jest także osadzanie tlenków metali w postaci cienkich powłok, jeśli jony utlenianego metalu ulegają hydrolizie lub pH w pobliżu elektrody jest podwyższone na skutek rozkładu wody na wodór i jony OH^- [6].

W celu otrzymania materiału o strukturze nanometrycznej metodą osadzania elektrolitycznego należy utworzyć na powierzchni elektrody dużą liczbę zarodków i silnie ograniczyć ich wzrost. Jest to możliwe przez dobór odpowiednich parametrów osadzania. Znaczącą rolę odgrywają tutaj: gęstość prądu i dodatek substancji organicznych jako inhibitorów wzrostu ziaren, które adsorbując się na powierzchni osadzanego materiału powodują zmniejszenie szybkości wzrostu krystalitów poprzez blokowanie aktywnych miejsc przyłączenia atomów. Sprzyjają one także powstawaniu nowych zarodków przez zmniejszanie szybkości dyfuzji powierzchniowej zaadsorbowanych atomów. Rozmiar krystalitów zależy więc od stężenia inhibitora w roztworze. Innym ważnym czynnikiem wpływającym na kształtowanie mikrostruktury materiałów jest temperatura kąpeli. Wraz ze wzrostem temperatury obserwuje się zwiększenie dyfuzji zaadsorbowanych atomów, co powoduje szybszy rozrost ziaren, a także zmniejszenie efektywności inhibitorów wzrostu ze względu na zwiększoną szybkość dyspersji, a tym samym zwiększenie liczby aktywnych miejsc przyłączenia. Zmiany temperatury mogą zatem wpływać na szerokość rozkładu wielkości ziaren oraz średnią wielkość ziaren. Ważnym czynnikiem, szczególnie w przypadku otrzymywania stopów metodą elektroosadzania zawierających składniki znacznie różniące się potencjałem redukcyjno-utleniającym, jest pH kąpeli. Zmiana potencjału standardowego układu jest możliwa m.in. poprzez tworzenie kompleksów odpowiednich jonów. Jeśli tworzenie tych kompleksów zależy od pH kąpeli, potencjał redoks czyli zarazem skład stopu można regulować przez zmianę pH roztworu [6, 18].

Modyfikacją wyżej opisanej metody jest elektroosadzanie impulsowe. Różni się ono od elektroosadzania stałoprądowego tym, że stosuje się impulsy prądowe o bardzo dużej gęstości prądu ($1\text{--}2\text{ A cm}^{-2}$), ale przez krótszy czas. Czynnikiemmi wpływającymi na szybkość osadzania w tej metodzie są: czas trwania impulsu, czas pomiędzy impulsami oraz prąd impulsu. Rozmiar tworzących się zarodków zależy od czasu trwania impulsu, jak i od gęstości prądu. Podczas impulsu elektrolit w pobliżu elektrody zostaje zubożony w kationy, w przerwie między impulsami dochodzi do wyrównania stężenia kationów w pobliżu elektrody dzięki procesom dyfuzyjnym. Czas pomiędzy impulsami powinien być tak dobrany, aby możliwe było wyrównanie stężenia kationów w pobliżu elektrody, ale rozrost ziarna był możliwie najmniejszy [6, 18].

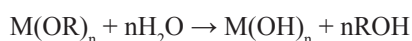
Możliwe jest także powlekanie bezprądowe nanometalami materiałów nieprzewodzących, np. biologicznych. Wymiana elektronów zachodzi tutaj w wyniku przebiegu reakcji chemicznej, a nie przez ruch wymuszony zewnętrznym napięciem. Osadzany metal może być jednocześnie katalizatorem reakcji redukcji [5, 6].

Metoda elektroosadzania może być wykorzystywana do syntezy czystych metali, stopów i kompozytów. Wadą tej metody są ograniczenia, które dotyczą rozmiarów i kształtów otrzymanych nanomateriałów. Zaletą jest m.in. to, że nie wymaga ona stosowania dużych nakładów inwestycyjnych. Różne lite nanometale mogą być produkowane z wykorzystaniem istniejącej aparatury poprzez zmianę składu chemicznego kąpeli. Ponadto szybkość produkcji nanomateriałów jest względnie duża i odbywa się w procesie jednostopniowym, co z przemysłowego punktu widzenia jest bardzo ważne. Kolejną zaletą tej metody jest to, że umożliwia otrzymywanie zarówno materiałów nanokrystalicznych w postaci platerów, powłok i proszków, materiałów o bardziej skomplikowanej geometrii, jakimi są materiały

nanoporowate. Tą metodą można otrzymać np. nanodrut srebrowy na drodze stałoprądowego osadzania Ag w porowatą matrycę Al_2O_3 . Metoda ta jest obecnie najczęściej stosowaną techniką platerowania materiałów w przemyśle [5, 6].

3.2. Metody zol – żel

Wśród metod wytwarzania nanocząstek tlenków metali przez osadzanie z fazy ciekłej znaczącą rolę odgrywa metoda zol-żel (*sol-gel*). Polega ona na przekształceniu zolu wodorotlenku danego metalu w żel przez jego odwodnienie. Metoda ta bazuje na reakcji hydrolizy alkoholatów, której produktami są wodorotlenek i alkohol. Reakcja ta przebiega zgodnie z równaniem [2, 19]:



gdzie:

- M – atom metalu o wartościowości n,
- R – grupa alkilowa.

Do powstałego w ten sposób wodorotlenku metalu dodaje się kwas w celu przeprowadzenia go w roztwór koloidalny (zol). Następnie zol podgrzewa się, w wyniku czego przechodzi on w żel. Szybkość tego etapu procesu uzależniona jest od temperatury. Następnym etapem jest prażenie żelu, które przeprowadza się w temperaturach 430–830°C, rezultatem tego jest wysuszenie żelu i powstanie proszków. Żele mogą być formowane, a następnie suszone w celu otrzymania mikroporowatych materiałów takich jak kserożele czy areożele stanowiące materiał do budowy membran. Mogą być także rozpraszane na powierzchni podłoża lub nakładane na powierzchnię przez zanurzenie, tworząc na nim warstwy o grubości od 50 do 500 nm. Etap prażenia decyduje o kształcie i wielkości ziaren oraz o zdolności proszku do spiekania. Materiały uzyskane metodą zol-żel cechuje duża jednorodność i czystość [6, 19].

4. Wnioski

Wykorzystanie nanomateriałów metalicznych nieustannie wzrasta, co doprowadziło w ostatnich latach do znaczącego postępu w zakresie ich wytwarzania. W artykule przedstawiono jedynie wybrane, najczęściej stosowane technologie wytwarzania nanometali metodami *bottom-up*. Należy podkreślić, że obecnie największym problemem w zakresie wytwarzania nanometali jest zwiększenie skali produkcji przy jednoczesnym zmniejszeniu kosztów. Przewiduje się, że jeśli uda się ten problem skutecznie rozwiązać, to w perspektywie kilku do kilkudziesięciu lat nanometale mogą zdominować rynek materiałów o dużej wytrzymałości.

Literatura

- [1] Jurczyk M., *Nanomateriały. Wybrane zagadnienia*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2001.
- [2] Jurczyk M., Jakubowicz J., *Nanomateriały ceramiczne*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2004, 60-99.
- [3] Dobrzański L.A., *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo. Materiały inżynierskie z podstawami projektowania materiałowego*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2002, 37-138.
- [4] Tengen T.B., Wejrzanowski T., Iwankiewicz R., Kurzydłowski K.J., *Stochastic modelling in design of mechanical properties of nanometals*, Materials Science and Engineering A, 527, 2012, 3764-3768.
- [5] Kurzydłowski K., Lewandowska M., *Nanomateriały inżynierskie konstrukcyjne i funkcjonalne*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010, 130-185.
- [6] Kelsall R.W., Hamley I.W., Geoghegan M., *Nanotechnologie*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2009, 37-259.
- [7] Wolfe D.E., Singh J., Narasimhan K., *Synthesis and characterization of multilayered TiCyTiB₂ coatings deposited by ion beam assisted, electron beam-physical vapor deposition (EB-PVD)*, Surface and Coatings Technology, 165, 2003.
- [8] Szczepański Z., Okoniewski S., *Technologia i metaloznawstwo dla elektroników*, WSiP, 2007, 8-25.
- [9] Tekst dostępny w Internecie (<http://brasil.cel.agh.edu.pl/~11sashot/strona.php?t=tw&h=rj&v> – dostęp: 28.01.2013).
- [10] Smarkdz K., *Własności magnetyczne warstw wielokrotnych Co/Ti i Co/Zr w pobliżu przejścia od nano- do polikrystalicznej struktury, praca doktorska*, Instytut Fizyki Molekularnej PAN, 1999, 192-200.
- [11] Mattox D.M., *Physical vapour deposition. Processes*, Society of Vacuum Coaters.
- [12] Palka J., *Budowa, właściwości, wytwarzanie i zastosowanie nanomateriałów*, Rudy Metale, 52, 1, 2007, 22-32.
- [13] Tekst dostępny w Internecie (<http://brasil.cel.agh.edu.pl/~11sashot/strona.php?t=tw&h=cvd&v> – dostęp: 28.01.2013).
- [14] Rudnik S., *Metaloznawstwo*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1998.
- [15] MOCVD (<http://www.if.pw.edu.pl/~adamow/mocvd/>).
- [16] Konuma M., *Film Deposition by Plasma Techniques*, Springer-Verlag, 1992.
- [17] Tekst dostępny w Internecie (<http://plazma.certigo.com.pl/cvd.htm> – dostęp: 28.01.2013).
- [18] Bicelli L.P., Bozzini B., Mele C., D'Urzo L., *A Review of Nanostructural Aspects of Metal Electrodeposition*, International Journal of Electrochemical Science, 3, 2008, 356-408.
- [19] Jurczyk M., Jakubowicz M., Gebel B., Handstein A., Gutfleisdh O., Müller K. H., *Nd₂(Fe, Co, M)₁₄B type powders produced by the HDDR process*, Journal of Alloys and Compounds, 292, 1999, 296-300.

- [20] Nakasoa K., Hanb B., Ahnc K.H., Choib M., Okuyamaa K., *Synthesis of non-agglomerated nanoparticles by an electrospray assisted chemical vapor deposition (ES-CVD) method*, Journal of Alloys and Compounds, 34, 2003, 869-881.
- [21] Anderbouhra S., Ghattab V., Blanquistb E., Chabrola C., Schustera F., Bernardb C., Madarc R., *LPCVD and PACVD (Ti, Al)N films: morphology and mechanical properties*, Surface and Coatings Technology, 115, 1999, 103-110.