

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра физики полупроводников

Получение наночастиц кремния с использованием ультразвука

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 412 группы
направления 11.03.04 «Электроника и наноэлектроника»
факультета нано- и биомедицинских технологий

Горбатова Ивана Александровича

Научный руководитель

к.ф.-м.н., доцент

должность, ученая степень, ученое звание

подпись, дата

Е.Г. Глуховской

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой

д.ф.-м.н., профессор

должность, ученая степень, ученое звание

подпись, дата

А.И. Михайлов

инициалы, фамилия

Саратов 2018

ВВЕДЕНИЕ. Значительный интерес к нано и ультрадисперсным материалам обусловлен тем, что их конструкционные и функциональные свойства значительно отличаются от свойств крупнозернистых аналогов. Особенности структуры наноматериалов (размер зерен, значительная доля границ раздела и их состояние, пористость и другие дефекты структуры) определяются методами их получения и оказывают существенное влияние на их различные свойства. Таким образом, контроль размера, а во многих случаях и формы частиц на наноуровне может привести к изменению свойств хорошо знакомых материалов и открыть для них применение в новых областях.

В настоящее время наноструктурные материалы все более интенсивно получают с помощью методов, основанных на ультразвуковых эффектах, возникающих в жидких средах. Первое направление – это использование ультразвука при синтезе и осаждении наночастиц, а второе – диспергирование наночастиц в жидкости для разрушения их агломератов.

Ярким примером влияния размера на свойства материала может служить нанокристаллический кремний, который в форме наноразмерного объекта – пленок нанометровой толщины – становится прозрачным для видимого света, однако способен поглощать ультрафиолетовый свет, тогда как макроскопические образцы кремния не прозрачны для видимого света.

Целью данной дипломной работы является получение наночастиц кремния с помощью ультразвука в растворах хлороформа и смеси хлороформа и арахиновой кислоты.

Для выполнения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- сбор, анализ и обобщение научной информации о методах получения наночастиц;
- разработка методики получения наночастиц;
- проведение исследования методом лазерной дифракции на Zetasizer Nano ZS.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **введении** описана актуальность темы исследования, раскрыта новизна работы, а также сформированы цель и задачи исследования.

В **разделе 1** произведён анализ литературы, посвященный освоению метода получения наночастиц, описаны свойства и применения ультразвуковой кавитации. Также были рассмотрены основы получения наночастиц различными методами.

В **разделе 2** описана экспериментальная часть работы, в которой были проведены экспериментальные исследования и произведена обработка полученных результатов.

Композиционные наноструктурные материалы на основе металлов и углеродных наночастиц обладают многими уникальными свойствами, в том числе: низким коэффициентом трения, высокой твёрдостью и прочностью, электропроводностью, высокой коррозионной стойкостью и износостойкостью. Структура и свойства наноструктурных материалов существенно зависят от типа и концентрации наночастиц в тонкодисперсных системах. Такие материалы применяют для изготовления сверхпроводников, защитных экранов, электрических контактов и др.

Наноструктурные материалы получают вакуумным напылением, электродуговым осаждением, плазменной наплавкой в струе инертного газа, лазерным испарением, магнетронным распылением. Эти процессы отличаются значительным энергопотреблением, а размеры таких наночастиц сильно зависят от параметров процессов и находятся в широком диапазоне – от 5 до 200 нм.

Воздействие УЗ излучения связано в первую очередь с развитием такого эффекта, как акустическая кавитация, возникающего в среде при распространении ультразвука и представляющего собой эффективное средство превращения энергии звуковой волны низкой плотности в энергию высокой плотности, связанную с пульсациями и захлопыванием кавитационных пузырьков.

Основные этапы получения наночастиц кремния:

1. Подготовка пластинки кремния.
2. Проводим гранулометрический анализ измельченного кремния используя Zetasizer Nano ZS.
3. Подвергаем воздействию ультразвука.
4. После каждого измельчения ультразвуком проводим гранулометрический анализ используя Zetasizer Nano ZS.

Материалы оснастки:

- Пластинка кремния
- Хлороформ
- Арахидоновая кислота
- Ультразвуковая установка
- Zetasizer Nano ZS
- Ступка
- Пестик
- Пипетка
- Эппендорф
- Стеклокюветка

1.1 Инструменты

1.1.1 Bandelin Sonopuls HD 2070

Для проведения эксперимента ультразвуковой обработки использовался ультразвуковой гомогенизатор Bandelin Sonopuls HD 2070 (рисунок 1).

Ультразвуковой гомогенизатор использует плотность ультразвука высокой мощности на поверхности зондов, чтобы воздействовать на жидкости ультразвуком.



Рисунок 1 – Ультразвуковой гомогенизатор Bandelin Sonopuls HD 2070
Bandelin SONOPULS HD 2070 состоит из ВЧ генератора GM 2070,
преобразователя ультразвука UW 2070, стандартного рога SH 70 G и
микророзда MS 73 диаметром 3 мм.

1.1.2 Zetasizer Nano ZS

Zetasizer Nano ZS (рисунок 2) – высокоэффективный двухугловой анализатор размеров частиц и молекул для еще более точного обнаружения агрегатов и измерения небольших по объему или разбавленных образцов, а также образцов с очень высокой концентрацией методом динамического рассеяния света с оптикой неинвазивного обратного рассеяния NIBS. ZS также является анализатором, использующим электрофоретическое рассеяние света для определения дзета-потенциала частиц, молекул и поверхностей, а также молекулярной массы с использованием статического рассеяния света.



Рисунок 2 – Zetasizer Nano ZS

1.2 Методика получения наночастиц с помощью ультразвуковой обработки

Для получения наночастиц кремния были использованы кремниевые пластины, покрытые оксидной пленкой. Пластины были измельчены в порошок методом механического истирания с помощью фарфоровой ступки и пестика. В данном случае использовалась фарфоровая ступка диаметром 7 см с соответствующим пестиком. После предварительного измельчения в ступке был произведен замер диаметра частиц. Полученный порошок был разделен на две равные части, для проведения сравнительного исследования влияния ультразвука на размер получаемых частиц в хлороформе и смеси хлороформ-арахиновая кислота.

1.2.1 Ультразвуковое измельчение в хлороформе

Для проведения первой серии экспериментов с измельчением кремния в хлороформе без добавления арахидоновой кислоты было взято 2 гр кремниевого порошка и 1 мл хлороформа, данные вещества были помещены в эппендорф объемом 2 мл и перемешаны механическим способом для получения суспензии.

Для измерения размеров частиц в Zetasizer Nano ZS была использована стеклянная кюветка PCS1115 вместимостью 2 мл, заполненная 1 мл хлороформа. Из полученной ранее взвеси была взята проба в объеме 0,1 мл на расстоянии не более 1 мм от поверхности, и закапана в кюветку с хлороформом. После заполнения кюветы, она была помещена в кюветный отсек Zetasizer Nano ZS и с помощью программного обеспечения Malvern Zetasizer были заданы начальные параметры: дисперсионная среда – хлороформ, дисперсная фаза – кремний, температура 20 °С, а также модель использованной кюветки – PCS1115 и проведены необходимые измерения и гранулометрический анализ.

Взвесь в эппендорфе была подвергнута ультразвуковой обработке в течение одной минуты, за это время температура в эппендорфе поднялась с 25 °С до 45 °С. Аналогичным образом был взят образец объемом 0,1 мл и также проведены измерения размеров частиц. Время от момента окончания дробления

до помещения взятого образца в кюветку и измерения в Zetasizer Nano ZS не превышало 2 двух минут. Данное ограничение по времени было необходимо для предотвращения искажения результатов измерений в результате коагуляции частиц кремния.

Данная процедура проводилась еще 9 раз, таким образом, общее время воздействия ультразвуком составило 10 минут, хлороформ добавлялся по мере испарения, результаты всех измерений и полное распределение по размерам поминутно представлены, а пики, то есть преобладающие размеры занесены в таблицу 1 (t , мин обозначено время воздействия ультразвуком, d , нм – диаметр частиц полученный из выходных данных Zetasizer Nano ZS).

Из рисунка 3 видно, что с увеличением времени дробления уменьшается не только размер получаемых частиц, но и уменьшается полуширина распределения, которая характеризует разброс частиц по размерам.

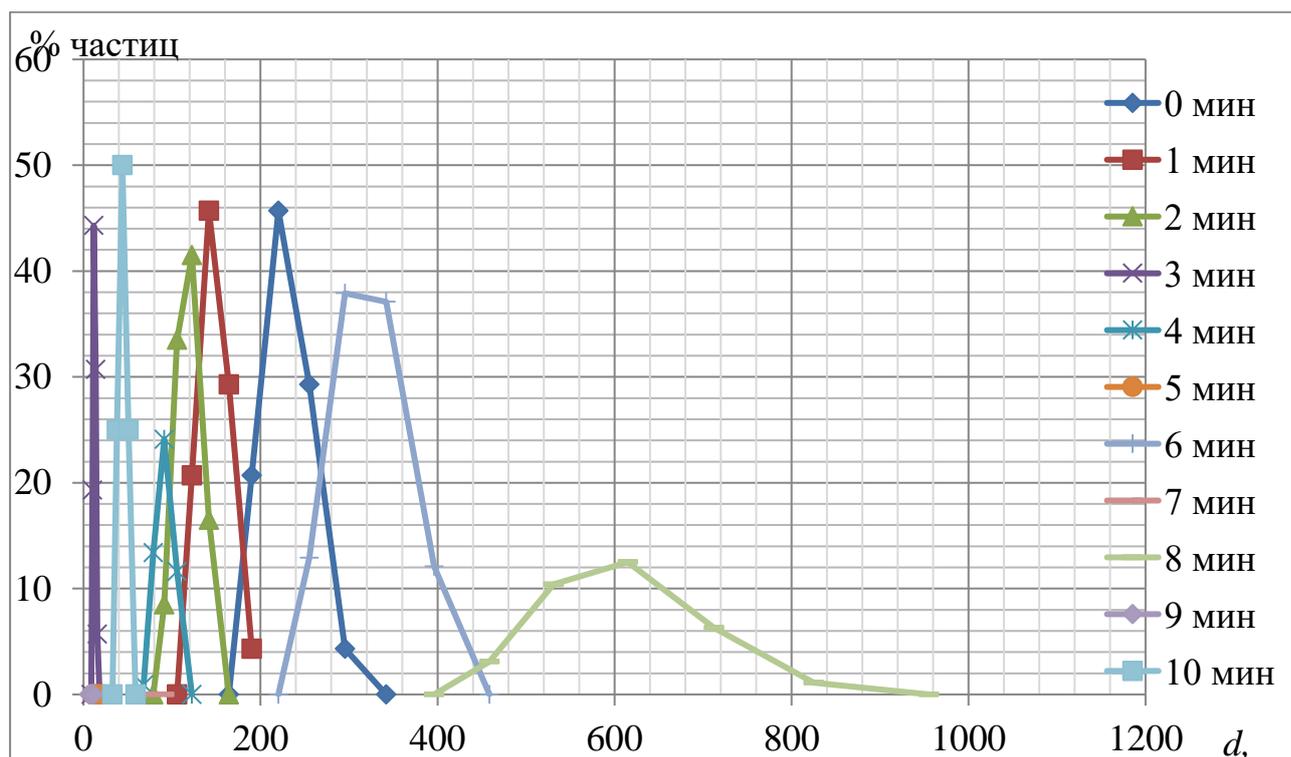


Рисунок 3 – Распределение частиц по размерам.

Таблица 1 – Результаты измерений размеров частиц в хлороформе

t , мин	d , нм	t , мин	d , нм
0	227	6	320

Продолжение таблицы 1

1	180	7	68,1
2	117	8	600
3	12,2	9	58,8
4	90,9	10	43,8
5	73,8	–	–

Если исключить явно выпадающие значения (эти выбросы связаны с ошибкой при отборе пробы.), то основная часть точек укладывается на кривую, которая отражает общую тенденцию – уменьшение размеров наночастиц в растворе в результате ультразвуковой обработки (рисунок 4).

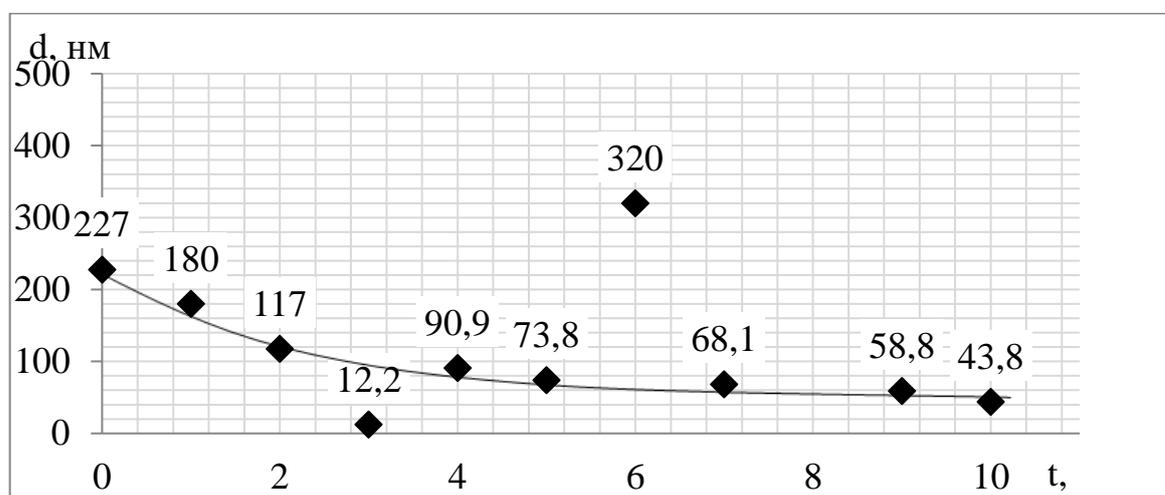


Рисунок 4 – Зависимость диаметров частиц от времени ультразвуковой обработки.

1.2.2 Ультразвуковое измельчение в смеси хлороформ-арахиновая кислота

Для проведения второй серии экспериментов было взято 2 гр кремниевого порошка и 1 мл раствора арахидиновой кислоты в хлороформе. Концентрация арахидиновой кислоты в растворе составляла 10^{-4} М. Данные компоненты смешивались в эппендорфе емкостью 2 мл и перемешивались многократным встряхиванием для получения однородной суспензии.

Для измерения размеров частиц в Zetasizer Nano ZS была использована стеклянная кюветка PCS1115 вместимостью 2 мл, заполненная 1 мл хлороформа.

Процедура поминутной ультразвуковой обработки и взятия проб производилась аналогично технологии ультразвукового измельчения в хлороформе, но общее время измельчения теперь составило 8 минут, так как на восьмой минуте уже были достигнуты желаемые результаты (таблица 2). Полное распределение и пики зафиксированы в таблице 2. Температура в эппендорфе так же поднялась с 25 °С до 45 °С.

Таблица 2 – Результаты измерений размеров частиц в смеси хлороформ-арахиновая кислота

t, мин	d, нм	t, мин	d, нм
0	227	5	102
1	342	6	10,2
2	190	7	61,5
3	135	8	21,2
4	796	–	–

Из рисунка 5 видно, что с увеличением времени дробления уменьшается не только размер получаемых частиц, но и уменьшается полуширина распределения, которая характеризует разброс частиц по размерам.

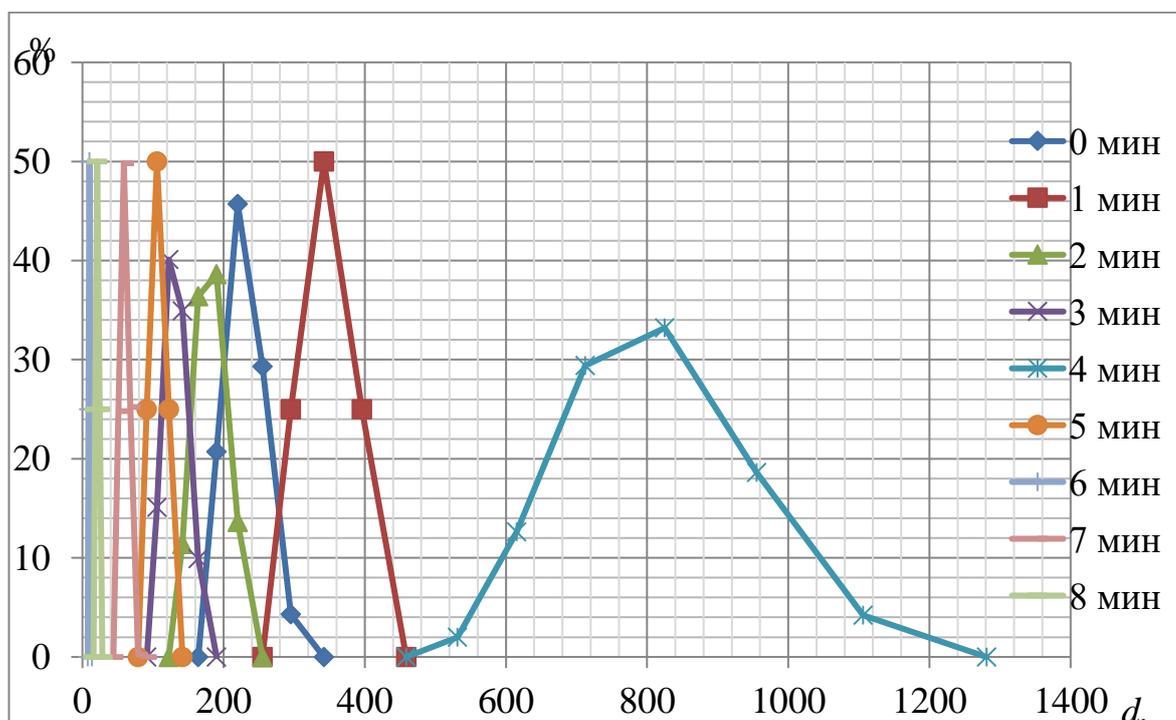


Рисунок 5 – Распределение частиц по размерам.

Если исключить явно выпадающие значения (эти выбросы связаны с ошибкой при отборе пробы.), то основная часть точек укладывается на кривую, которая отражает общую тенденцию – уменьшение размеров наночастиц в растворе в результате ультразвуковой обработки (рисунок 6).

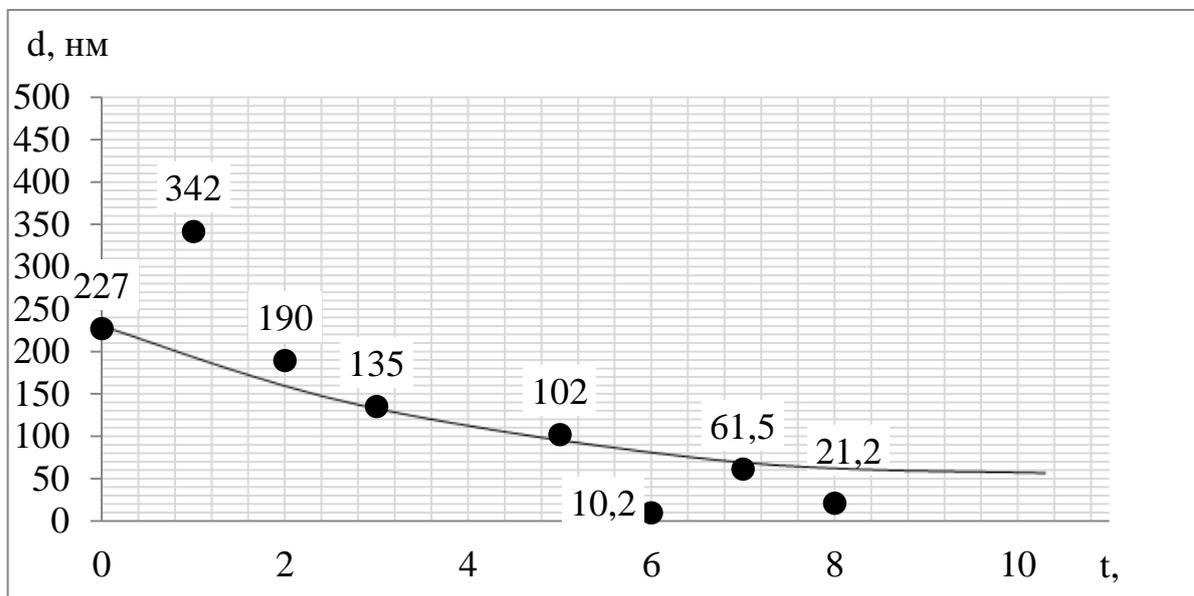


Рисунок 6 – Зависимость диаметров частиц от времени ультразвуковой обработки.

Было произведено сравнение зависимостей размеров частиц от времени ультразвуковой обработки, без учета данных выбросов, в случаях с измельчением кремния в хлороформе и смеси хлороформа и арахидиновой кислоты (рисунок 6). При анализе двух зависимостей, было обнаружено, что при добавлении арахидиновой кислоты частицы получаются меньше и время обработки может быть сокращено до 8 минут. Ожидалось, что время ультразвуковой обработки будет значительно меньше в случае использования стабилизатора – раствора арахидиновой кислоты. Но достигнутая эффективность дробления оказалась не такой как предполагалось. Для повышения эффективности – достижения заданного размера при меньшем времени обработки, – вероятно, необходимо увеличить концентрации используемого раствора арахидиновой кислоты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. При выполнении дипломной работы были собраны и проанализированы различные литературные данные: интернет-источники, оригинальные научные статьи, монографии по различным направлениям. Исследован современный уровень науки в области методов получения наночастиц и изучения зависимости их свойств от размера.

Анализ источников различного характера демонстрирует наличие «пробелов» касательно зависимости эффективности ультразвукового дробления при варьировании внешних условий, таких как температура, дисперсионная среда, наличие поверхностно-активного вещества и время ультразвуковой обработки, что приводит к выводу о необходимости экспериментального исследования зависимости свойств и параметров кремния и зависимости скорости дробления от времени ультразвукового воздействия и наличия поверхностно-активного вещества.

Также рассмотрены различные способы получения наночастиц, такие как механическое дробление, ультразвуковое диспергирование, механохимический синтез, пиролиз, осаждение, гидротермальный метод и метод комплексонатной гомогенизации.

Была предложена и апробирована методика получения частиц кремния нанометрового размера с применением ультразвуковой обработки в двух случаях. Первый случай, когда жидкой дисперсионной средой являлся хлороформ и второй, когда жидкой дисперсионной средой являлась смесь арахидиновой кислоты и хлороформа.

В результате сравнительного анализа полученных результатов можно сделать вывод, что при использовании поверхностно-активного вещества (арахиновой кислоты) ультразвуковое измельчение более эффективно, так как размер полученных частиц меньше, чем размер частиц, дробление которых происходило в хлороформе. А также при использовании арахидиновой кислоты, время дробления сократилось с десяти до восьми минут, в связи с тем, что желаемые результаты были достигнуты уже на восьмой минуте. Тем не менее данные результаты не оправдали ожиданий, так как время ультразвукового

воздействия сократилось не значительно. Из этого можно сделать предположение, что увеличив концентрацию поверхностно-активного вещества, которое в данном случае работает как стабилизатор, можно получить лучшие результаты.