## МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

# «САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

#### Институт химии

Кафедра общей и неорганической химии паименование кафедры

# Влияние стабилизатора и длительности воздействия на размер частиц InSb, полученных в результате ультразвуковой обработки

# АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студента (ки) 4 курса 411 группы

направления 04.03.01 «Химия»

код и паименование направления

Института химии

наименование факультета

Дегтяревой Елена Владимировны

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель доцент кафедры, к.х.н. должность, уч. степень, уч. звание

должность, уч. степень, уч. звание

Зав. кафедрой:

Л.Х.Н., ДОЦЕНТ

1990 19.06.19 дата, подпись

M.B. Пожаров инициалы, фамилия

Migh 19.06.19. ала, полнись

<u>Д.Г. Черкасов</u> инициалы, фамилия

Саратов 2019 г.

#### Введение

Наноматериалы обладают уникальными свойствами и преимуществами, сочетая в себе высокую прочность и пластичность. Поэтому наноматериалы нашли применение в электронике, медицине, химии, физике, при производстве продуктов питания, решении экологических и сельскохозяйственных вопросов и т.д. [1, 2].

В литературе среди работ, посвященных рассмотрению микро-И наночастиц, имеются сведения о их физических, химических и электронных свойствах, которые сильно зависят от количества и типа атомов, размера и формы. В некоторых случаях исследуемые НЧ демонстрируют новые свойства, отсутствующие у того же материала в объеме. В силу своих масштабов и свойств НЧ требуют внимательного изучения, уникальных a также необходимого образования проведения исследований процессов И распространения НЧ в окружающей среде.

В последнее время существенно повысился интерес к полупроводниковым материалам – веществам, заметно изменяющим свои электрические свойства под влиянием различных внешних воздействий – температуры, освещения, электрического и магнитного полей, внешнего давления [3].

Существует ряд особенностей, которые отличают полупроводники от остальных радиоматериалов. Полупроводниковые соединения занимают по величине удельного электросопротивления промежуточное положение между проводниками и диэлектриками. В отличие от металлов полупроводники, как правило, характеризуются отрицательным температурным коэффициентом удельного электросопротивления. Электрофизические параметры полупроводников очень сильно зависят от содержания примесей, даже в малых количествах присутствующих в кристалле. Поэтому концентрация примесей в исходных промышленных полупроводниковых материалах, применяемых для изготовления полупроводниковых приборов, как правило, не превышает 10<sup>-3</sup>%.

Для большинства практических применений полупроводниковые материалы должны обладать высоким структурным совершенством. В связи с этим их получают и используют в виде монокристаллов.

Наиболее эффективными полупроводниками являются антимониды третьей группы периодической системы Д.И. Менделеева (AlSb, GaSb, InSb), в частности, антимонид индия [4]. Обычно InSb получают путём отверждения расплава, в ходе различных методов эпитаксии, методом Чохральского, сплавлением индия и сурьмы. Недостатками этих методов являются высокая материалоемкость, энергоемкость и трудоемкость процесса. Также известно, что полупроводниковые наночастицы можно получить ультразвуковым дроблением более крупных образцов. Это позволяет контролировать размеры получаемых частиц и требует существенно меньших энергетических и материальных затрат.

В связи с этим целью данной работы являлось получение частиц InSb с помощью ультразвукового воздействия и изучение влияния времени обработки и концентрации стабилизатора на размер получаемых частиц.

### Объем и структура работы:

Выпускная квалификационная работа состоит из введения, списка обозначений и сокращений, литературного обзора, практической части, заключения, правил техники безопасности и списка используемых источников. Работа изложена на 40 страницах, содержит 1 таблицу и 22 иллюстрации.

#### Основное содержание работы:

Первая глава ВКР посвящена литературному обзору, В котором рассматривается классификация [5] и строение микро- и наноразмерных частиц, описываются методы определения их размеров [6], таких как электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, метод динамического рассеяния света, Также рассматривается седиментация И др. возможное применение полупроводниковых частиц (AlSb, GaSb, InSb и др.), используемые как изготовления фотоэлементов высокой чувствительности, материалы для полупроводниковых лазеров [7], оптических фильтров, транзисторов [8], инфракрасных детекторов, маломощных- и скоростных устройств, квантовых транспортных систем, холодильников, датчиков Холла, детекторов.

Проанализированы методы синтеза наночастиц, в том числе, обладающих полупроводниковыми свойствами. К химическим методам («снизу вверх») газофазный относятся синтез С последующей конденсацией паров, плазмохимический синтез, осаждение из коллоидных растворов, химическое и физическое осаждение пленок и покрытий из газовой фазы, плазмы или жидких растворов на подложку, электроосаждение пленок и покрытий, пиролиз, детонационный синтез [9] и т.д. Физические методы («сверху вниз») [1011] являются деструктивными и основаны на измельчении более крупных молекул, порошков или зерен твердого тела с целью получения частиц заданного размера [11], поскольку он влияет на оптические и электрические свойства частиц. В то же время, известно, что полупроводниковые частицы размером до десятков нанометров можно получить чисто физическими методами, в частности УЗ

дроблением более крупных образцов [13, 1415]. Такие методы также позволяют контролировать размеры получаемых частиц (за счет изменения мощности УЗ излучения, продолжительности обработки, температуры и введения стабилизатора) и при этом требуют существенно меньших энергетических и материальных затрат.

Во второй главе описан ультразвуковой синтез частиц InSb, рассмотрено влияние продолжительности УЗ – обработки, температуры, молекул стабилизаторов на их размер, а также изучена седиментационная устойчивость полученных частиц.

Объектами исследования выступили кристаллы антимонида индия.

Синтез частиц InSb проводился по следующей методике: навеску измельченного на агатовой ступке InSb поместили в стеклянный контейнер и добавили 5 мл хлороформа. Герметично закрытый контейнер с полученным образцом помещали в воду и подвергали УЗ-обработке (мощностью 70 Вт) в течение семи минут. Размер частиц измеряли методом динамического рассеяния света на приборе Zetasizer Nano.

На основании полученных результатов была построена зависимость размера частиц от продолжительности УЗ-обработки. С целью повышения эффективности расхода исследуемых материалов и анализа влияния концентрации частиц в растворе хлороформа на их размеры, навеска исходного InSb массой 0,1 г была обработана по методике, аналогичной навеске массой 0,7 г. Размеры частиц, получаемые в ходе эксперимента, практически совпадают, это свидетельствует о том, что масса исходной навески не играет ключевой роли на размер частиц.

В ходе работы было изучено влияние температуры на размер частиц. Исследуемые образцы выдерживали при различных температурах и спустя 7 дней измеряли размер частиц. Выяснили, что при повышенной и пониженной температуре наблюдается большее расслоение частиц, поэтому дальнейший эксперимент проводили при комнатной температуре.

Для подавления агрегации частиц после УЗИ в раствор, содержащий частицы InSb добавляли вещество-стабилизатор. В качестве стабилизаторов были выбраны арахиновая кислота и октадециламин, поскольку предельные высшие жирные кислоты [Ошибка! Источник ссылки не найден.16] и алифатические амины с большим углеродным фрагментом [Ошибка! Источник ссылки не найден.] могут успешно применяться для стабилизации полупроводниковых наночастиц.

Для изучения возможной стабилизации частиц InSb в матрице арахиновой кислоты и октадециламина была приготовила серия растворов с массовыми соотношениями InSb и стабилизатора 10:0,5, 10:1; 10:2 и 10:3.

Увеличение концентрации арахиновой кислоты в 2 раза позволяет уменьшить агрегацию частиц InSb даже до УЗ излучения. В то же время, в ходе обработки размер частиц меняется нелинейно – наибольший эффект для системы с соотношением 10:1 наблюдается после 7 минут обработки (791±301 нм), а для системы с соотношением 10:2 – после 2 минут обработки (475±175 нм). Последующее увеличение концентрации арахиновой кислоты не приводит к уменьшению размера частиц после обработки. Наибольший эффект достигается после пяти минут УЗИ, в результате которого размер частиц в растворе с соотношением 10:0,5 составил 437±147 нм. При дальнейшем воздействии УЗИ частицы вновь агрегируют.

При исследовании образца, в котором использовался октадециламин, не наблюдалось уменьшения частиц до УЗ излучения при увеличении концентрации стабилизатора в 2 раза, но после 1 минуты обработки размер частиц уменьшился почти в 2 раза, т.е. до 557±178 нм (для соотношения 10:2). Агрегация исследуемых частиц при дальнейшем увеличении концентрации октадециламина заметно уменьшается. Для системы с соотношением 10:3 лучший результат наблюдается после 6 минут воздействия УЗ на образец, в результате которого средний размер частиц составил 494±179 нм. В то же время, уменьшение концентрации октадециламина, в отличие от арахиновой кислоты, в целом не приводит к уменьшению размера частиц. Минимальный

размер (636±235 нм) при соотношении 10:0,5 достигается после одной минуты обработки УЗ исследуемого образца.

При сравнении между собой двух стабилизаторов при соотношении 10:0,5 в среднем при небольшой продолжительности обработки (0-1 минуты) больший эффект наблюдается при использовании в качестве стабилизатора октадециламина, поскольку это позволяет получить более стабильные по размеру частицы. Однако, при большей продолжительности УЗИ (2-5 минут) в растворах, содержащих арахиновую кислоту, образуются частицы InSb существенно меньшего размера (до 437±147 нм). При соотношении 10:1 размеры стаблизированных частиц практически равны, при этом частицы, стабилизированные октадециламином, имеют несколько меньший средний размер. В то же время, при соотношении 10:2 в оптимальных условиях обработки (время – 2 минуты, мощность источника УЗИ – 70 Вт) для соотношения 10:2 лучший результат показывает арахиновая кислота, но после обработки УЗ в течение 7 минут результаты двух стабилизаторов сопоставимы между собой. Для соотношения InSb : стабилизатор = 10:3 практически при всех условиях лучший результат показывает октадециламин, который за счет меньшего размера молекулы занимает больше места в координационной сфере In, тем самым предотвращая агрегацию частиц InSb в растворе хлороформа.

ΗЧ Важным эксплуатационным считается показателем ИХ седиментационная устойчивость, т.е. их способность удерживаться на плаву и противодействовать силе тяжести. Поэтому синтезированные частицы InSb, стабилизированные арахиновой кислотой (с массовым соотношением 10:2 и 10:0,5, время УЗИ соответственно 2 и 5 минут), оставили в стеклянном контейнере и регистрировали спектры динамического рассеяния света в течение недели. Наиболее крупные частицы InSb оседали, после чего в растворе оставались частицы средним размером 292±101 нм, которые обладали хорошей седиментационной устойчивостью, поскольку в дальнейшем размер частиц способствовать изменялся незначительно, ЭТО может ИХ дальнейшей

эксплуатации (большая однородность частиц приводит к более предсказуемым свойствам).

Также были изучены спектры динамического рассеяния света полученных частиц InSb, стабилизированных октадециламином (соотношение 10:3, время УЗИ – 6 минут) на протяжении 7 дней. Частицы антимонида индия в матрице октадециламина проявляли большую стабильность по сравнению с образцами, для которых в качестве стабилизатора использовали арахиновую кислоту. Размер частиц изменялся менее значительно – с 494±179 нм до 406±91 нм – при этом, начиная с третьего дня, размеры практически не менялись.

#### Заключение

В рамках проведенного исследования показано, что микроволновый синтез не позволяет получить частицы размером меньше 437±147 нм, поэтому они не пригодны для использования в устройствах высокоэффективной радиоэлектронной связи. В то же время, частицы InSb микроволнового диапазона могут найти применение при изготовлении фотоэлементов высокой чувствительности, оптических фильтров и термоэлектрических генераторов, холодильников, датчиков Холла, детекторов, туннельных диодов. Все синтезированные частицы обладают хорошей седиментационной устойчивостью – не оседают на дно в течение 1 недели.

Наименьший размер частиц получается при следующих условиях УЗ обработки:

1. Соотношение частиц InSb : арахиновая кислота = 10 : 2, время обработки – 2 минуты, мощность источника УЗИ – 70 Вт. Размер частиц: 475±175 нм.

2. Соотношение частиц InSb : арахиновая кислота = 10 : 0,5, время обработки – 5 минут, мощность источника УЗИ – 70 Вт. Размер частиц: 437±147 нм.

3. Соотношение частиц InSb : октадециламин = 10 : 3, время обработки – 6 минут, мощность источника УЗИ – 70 Вт. Размер частиц: 494±179 нм.

Таким образом, чисто микроволновый синтез НЧ полупроводников состава  $A^{III}B^{V}$  не может быть применим при заданных условиях, возможно, требуется увеличение мощности источника УЗ излучения, либо использование другого механизма образования НЧ.

## Список используемых источников

Anto Godwin, M. Nanoparticles and their Applications / M. Anto Godwin, K. Mahitha Shri, M. Balaji // International Journal of Research in Engineering and Bioscience. – 2015. Vol. 3. Iss. 5. P. 11 – 29.

2. Li, N. Synthesis and Characterization of CdS Nanoparticles in the Presence of Oleic Acid as Solvent and Stabilizer / N. Li, X. Zhang, S. Chen, X. Hou // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2011. Vol. 72. Iss. 11. P. 1195 – 1198.

Полупроводниковые коллоидные наночастицы в биологии и медицине / С.Ф. Мусихин, О.А. Александрова, В.В. Лучинин и др. // Биотехносфера. – 2012. № 5 – 6 (23 – 24). – С. 40 – 48.

 Орлов, В.Г. Численное моделирование кинетических свойств антимонида индия / В.Г. Орлов, Г.С. Сергеев // Физика твердого тела. – 2013. Т. 55. Вып. 11
Кузнецов, Н.Т. Высокодисперсные тугоплавкие соединения для создания высокотемпературных керамоматричных композитов /Н.Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов, Е. П. Симоненко // Российский химический журнал. – 2009. – № 2. – Т. 53. – С. 116 – 122.

Крушенко, Г.Г. Проблемы определения размеров наночастиц / Г.Г.
Крушенко, Решетникова С.Н. // Технологические процессы и материалы.
Вестник СибГАУ им. академика М.Ф. Решетнева. – 2011. – № 2. – С. 167 – 170.

 Transparent and electrically conductive GaSb/Si direct wafer bondingat low temperatures by argon-beam surface activation / F. Predan, D. Reinwald, V. Klinger, F. Dimroth // Applied Surface Science. – 2015. – P. 1203–1207.

8. Direct wafer bonding of highly conductive GaSb/GaInAs and GaSb/GaInP heterojunctions prepared by argon-beam surface activation / F. Predan, D. Reinwand, R. Cariou [et al] // Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces and Films. -2016. -P. 031103 - 1 - 031103 - 6.

Михайлов, М.Д. Химические методы получения наночастиц и наноматериалов / М.Д. Михайлов. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. – 259 с.

10. A biomembrane Stencil for Crystal Growth and soft Lithography of a thermochromic molecular Sensor / A.D. Naik, Y. Garcia, L. Stappers [et al] // SMALL. -2010. - Vol. 6, No 24. -P. 2842 - 2846.

 Павлова, А.Ю. Наноструктурирование ферромагнитных пленок зондовыми методами для перспективных устройств магнитоакустики и спинтроники : дис. канд. техн. наук : 05.27.01 / Анастасия Юрьевна Павлова ; науч. рук. Ю.А. Филимонов ; СГТУ им. Гагарина Ю.А. – Саратов, 2015. – 136 с.

12. Попова, Л.М. Введение в нанотехнологию / Л.М. Попова // Учебное пособие – СПб. : СПбГТУРП, 2013. – 96 с.

Phase transformation of nanostructured titanium dioxide from anatase-to-rutile via combined ultrasound assisted sol-gel technique / K. Prasad, D.V. Pinjari, A.B. Pandit, S.T. Mhaske // Ultrasonics Sonochemistry. – 2010. Vol. 17. – Iss. 2 – P. 409 – 415.

14. Charge – transfer peculiarities in mesoporous BiVO<sub>4</sub> surfaces with anchored indoline dyes / K. Ordon, V.I. Merupo, S. Coste [et al] // Applied Nanoscience. – 2018. Vol. 8. – Iss. 8 – P. 1895 – 1905.

15. Babu, S.G. Ultrasound – Assisted Synthesis of Nanoparticles for Energy and Environmental Applications / S.G. Babu, B. Neppolian, M. Ashokkumar // Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry, 2016. – P. 423 – 456.

16. The PbS Semiconductor Nanocrystallites Epitaxial Growth under Arachidic Acid Monolayer / S.W. Yao, P.Z. Zhao, C.M. Ban, H.Q. Liu // Acta Physico-Chimica Sinica. – 2003. Vol. 19, Iss. 8. P. 701 – 704.

17. Synthesis of InSb nanocrystals in an air atmosphere and their photocatalytic activity from near-infrared to ultra-violet / K. Yaemsunthorn, T. Thongtem, S. Thongtem, C. Randorn // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2017. Vol. 68. P. 53 – 57.