

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»
(СГУ)

Кафедра физики полупроводников

Получение наночастиц методом ультразвукового диспергирования

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента 2 курса 204 группы
направления 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»
профиль «Функциональные и интеллектуальные материалы и структуры для
электроники и биомедицины»

Ковалева Руслана Михайловича

Научный руководитель

к.ф.-м.н., доцент

должность, уч. степень, уч.
звание

подпись, дата

Глуховской Е.Г.

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой

д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. степень, уч.
звание

подпись, дата

Михайлов А.И.

инициалы, фамилия

Саратов 2019

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы.

Актуальность темы. Многочисленные экспериментальные и теоретические исследования показывают, что переход размеров частиц — структурных элементов вещества — в нанометровый диапазон, когда в частице содержится всего лишь несколько десятков или сотен атомов, приводит к качественному изменению свойств объекта. При этом структурные элементы и вещество в целом (наноматериал), построенное на их основе, может приобретать физические, физико–химические и химические свойства, существенно отличающиеся от материала, являющегося, например, объемным кристаллом, имеющим тождественный качественный состав, или веществом, построенным из частиц субмикронных или микронных размеров. С другой стороны, свойства частиц с размерами порядка нескольких нанометров (несколько десятков ангстрем) могут также сильно отличаться от свойств отдельных атомов или молекул, их образующих. Это относится к наноразмерным кристаллам и кластерам [1].

Одной из существенных, неотъемлемых характеристик нанообъекта является функция распределения частиц по размерам. Основные параметры функции распределения размеров частиц — положение максимума, полуширина, асимметрия и эксцесс существенно проявляются, например, в оптических свойствах наноматериала и композитов на его основе. Направленное изменение указанных характеристик функции распределения по размерам наночастиц кремния приводит к коррелированному изменению их спектральных свойств. Направленное изменение функции распределения частиц достигается, прежде всего, при соответствующей модификации технологического режима их получения, фракционировании материала, химических воздействиях при травлении и отжиге в различных средах, контроле состава и количества примесей в ядре и оболочке нанокристаллического кремния, модифицировании поверхности наночастиц. Ярким примером влияния размера на свойства материалов может служить

нанокристаллический кремний[12], который в форме наноразмерного объекта — пленок нанометровой толщины — становится прозрачными для видимого света, однако способен поглощать ультрафиолетовый свет, тогда как макроскопические образцы кремния непрозрачны для видимого света. С изменением размера может меняться тип проводимости частиц. Например, изменение диаметра и хиральности углеродных нанотрубок меняет характер их проводимости от металлической до полупроводниковой. Известно, что золото является диамагнетиком. Однако прямые измерения поляризации спина с помощью метода магнитного циркулярного дихроизма на синхротронном излучении показывают, что кластеры золота размером ~ 1.9 нм, в которых содержится около 210 атомов, проявляют несвойственные золоту ферромагнитные свойства. Существует большое число и других примеров подобного рода, демонстрирующих изменение физических и химических свойств систем при уменьшении их размеров до нанометрового масштаба. [2]

Цель и задачи магистерской работы.

Целью бакалаврской работы является исследование процесса ультразвукового измельчения кристаллического материала на примере кремния монокристаллического.

Для выполнения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

– Сбор, анализ и обобщение научной информации о методах измельчения частиц, о влиянии поверхностно-активного вещества на размеры получаемых наночастиц.

– Освоение методов определения размеров наночастиц.

– Получение методом ультразвуковой обработки наночастиц кремния.

Структура магистерской работы. Кроме ВВЕДЕНИЯ, ЗАКЛЮЧЕНИЯ, СПИСКА ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ работа включает 2 основных раздела:

1) Получение наночастиц методом ультразвуковой обработки (литературный обзор)

2) Проведение экспериментальных исследований и обработка полученных результатов

Основное содержание работы

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

В первом разделе произведён анализ литературы, посвященный освоению методов получения наночастиц, а также методам ультразвуковой обработки частиц кремния.

Во второй разделе описана экспериментальная часть работы, в которой были проведены экспериментальные исследования и произведена обработка полученных результатов.

В последнее время значительное внимание уделяется нанокристаллическим материалам, что вызвано, как минимум, двумя причинами. Во-первых, уменьшение размера кристаллитов – традиционный способ улучшения таких свойств материала, как каталитическая активность, активность в твердофазных реакциях, процессах спекания. Вторая причина – проявление веществом в нанокристаллическом состоянии особых свойств (магнитных, оптических и др.), не характерных для объемных материалов и обусловленных проявлением квантовых эффектов. Поэтому получение и исследование нанокристаллических материалов является важным этапом в создании техники нового поколения [3].

Описание рабочих растворов и компонентов

Для осуществления процедуры измельчения в качестве основного рабочего материала был взят кремний, в качестве раствора был взят хлороформ, а в качестве поверхностно-активного вещества была использована олеиновая кислота.

Чтобы предотвратить этот нежелательный эффект, в систему вводится некоторый стабилизатор, который обычно представляет собой молекулярный раствор белков, полимеров или поверхностно активных веществ (ПАВ). На определенной стадии агрегации стабилизатор вступает в действие:

его молекулы облепляют растущую наночастицу со всех сторон, что препятствует ее дальнейшему росту. Регулируя состав и концентрацию стабилизатора, можно получать наночастицы любого диаметра.

Приборы, используемые для анализа нанокристаллов кремния

Измельчение частиц производилось на данной установке (рисунок 3).

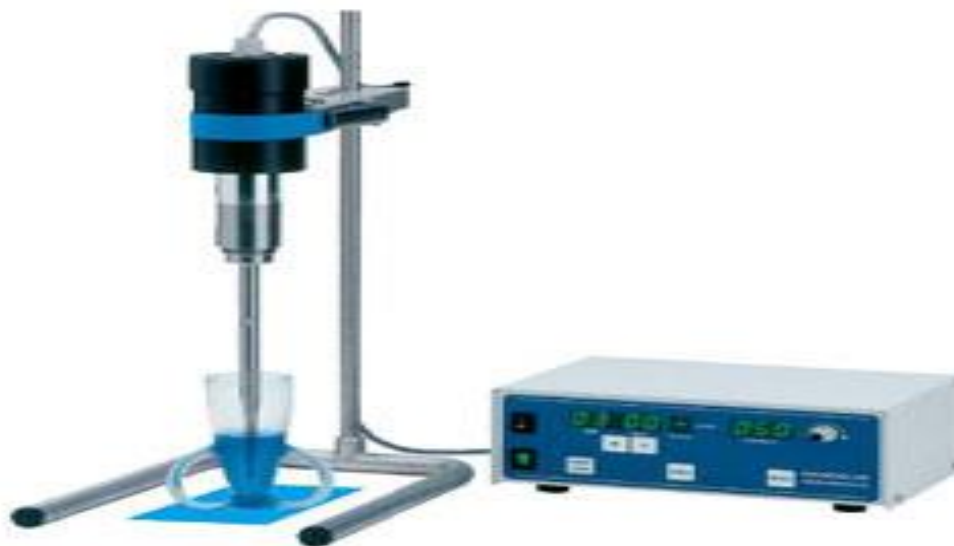


Рисунок 1 – Ультразвуковой гомогенизатор Bandelin SONOPULS HD 2070 [5].

Ультразвуковые гомогенизаторы применяются для проведения экспериментов и анализов в научных и исследовательских лабораториях, больницах и на промышленных объектах. Кроме того, есть также много специальных применений в области химии, биологии, а также в различных технических областях. Потенциальные технические применения практически безграничны и простираются от производства пигментов и красок с использованием ультразвука, гомогенизации сточных вод, выделения необходимых центров из образцов почвы в целях исследования до определения размера гранул при анализе минералов.

Полученные образцы измерялись на данном анализаторе размеров частиц:

Zetasizer Nano ZS (рисунок 4) – 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). ZSP также является анализатором дзета–потенциала, использующим электрофоретическое рассеяние света для частиц, молекул и поверхностей, и анализатором молекулярной массы с использованием статического рассеяния света [6].



Рисунок 2 – Zetasizer Nano ZS [6].

Malvern Mastersizer 2000

Назначение: анализаторы размеров

частиц лазерные Zetasizer предназначены для измерения дисперсных параметров (размеров частиц и функций распределения частиц по размерам суспензий, эмульсий и порошкообразных материалов.

Основные технические характеристики:

1. Диапазон измерений размеров частиц

	Модификация		
	micro	2000	2000 E
Диапазон измерения размеров частиц, мкм	1-70	0,3-1000	0,3-1000
Диапазон показаний размеров частиц, мкм	0,3-300	0,02-2000	0,1-1000

2. Пределы допускаемой погрешности, %

D_{10} – размер, определяющий границу, ниже которой находятся 10% частиц ± 20 ;

D_{50} – размер, определяющий границу, ниже которой находятся 50% частиц ± 15 ;

D_{90} – размер, определяющий границу, ниже которой находятся 90% частиц ± 15 ;

Экспериментальные методы получения наночастиц

Процесс протекает следующим образом:

- берется образец частиц и измельчается до состояния порошка
- в емкость заливается хлороформ
- микрозонд полностью погружается в жидкость;
- проводится процесс ультразвукового воздействия;
- время измельчения 10 минут.

После каждой минуты обработки ультразвуком образец брался для анализа размеров частиц.

	Diam. (nm)	% Intensity	Width (nm)
Z-Average (d.nm): 1838	Peak 1: 1237	100,0	142,6
Pdl: 0,467	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,886	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality: Refer to quality report

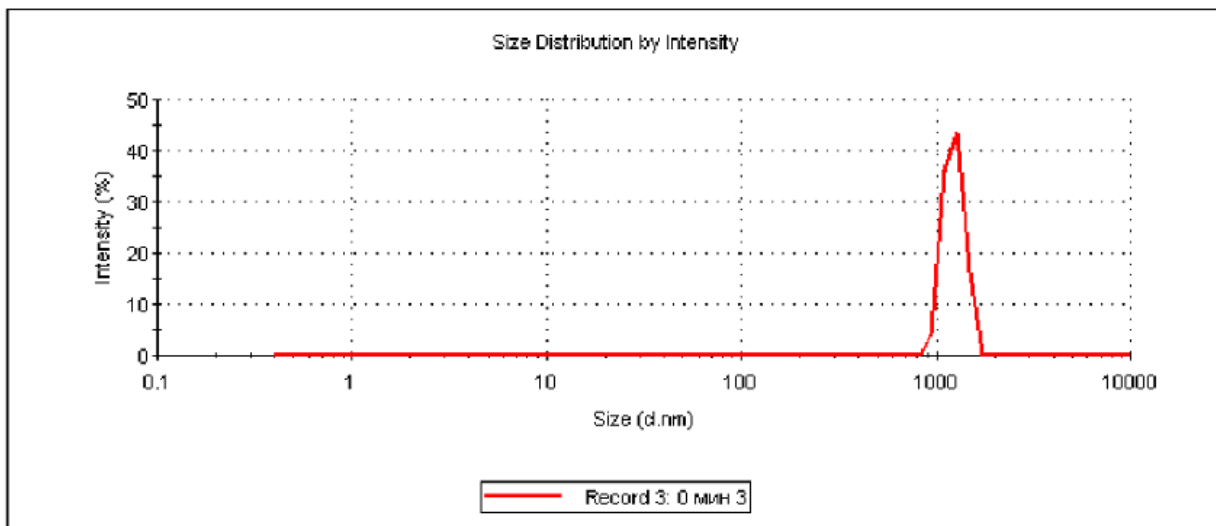


Рисунок 3 – Образец Si без обработки ультразвуком.

Results

	Diam. (nm)	% Intensity	Width (nm)
Z-Average (d.nm): 800,0	Peak 1: 484,7	100,0	87,05
Pdl: 0,393	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,767	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality: Refer to quality report

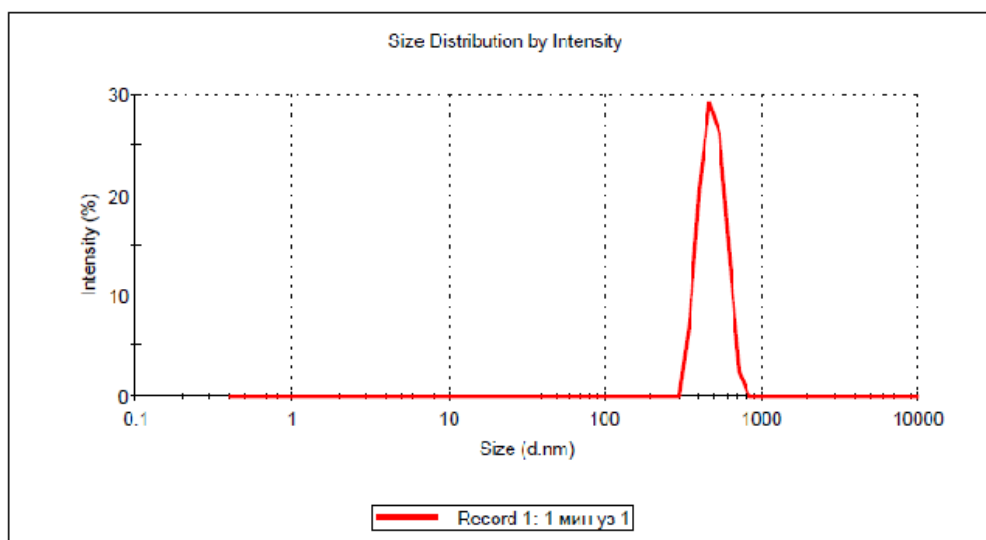


Рисунок 4 – Образец Si после 1 минуты обработки ультразвуком.

Results

	Diam. (nm)	% Number	Width (nm)
Z-Average (d.nm): 2953	Peak 1: 221,4	100,0	22,96
Pdl: 1,000	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 1,51	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality Refer to quality report

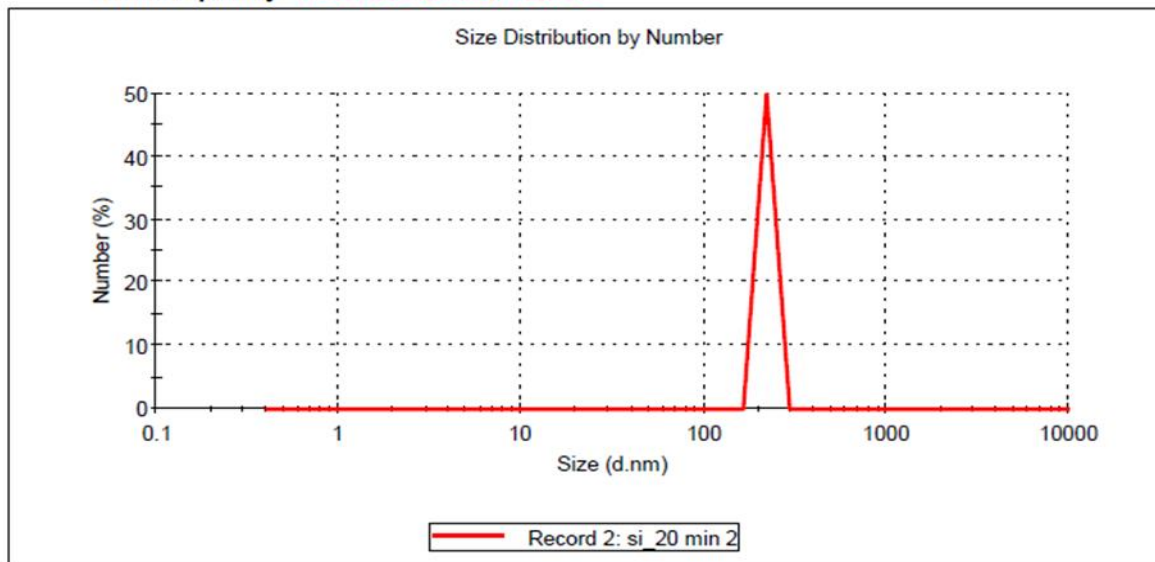


Рисунок 5 – Образец кремния после 5 минут воздействия ультразвука.

Results

	Diam. (nm)	% Number	Width (nm)
Z-Average (d.nm): 660,3	Peak 1: 2,715	100,0	0,6053
Pdl: 0,404	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,252	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality Refer to quality report

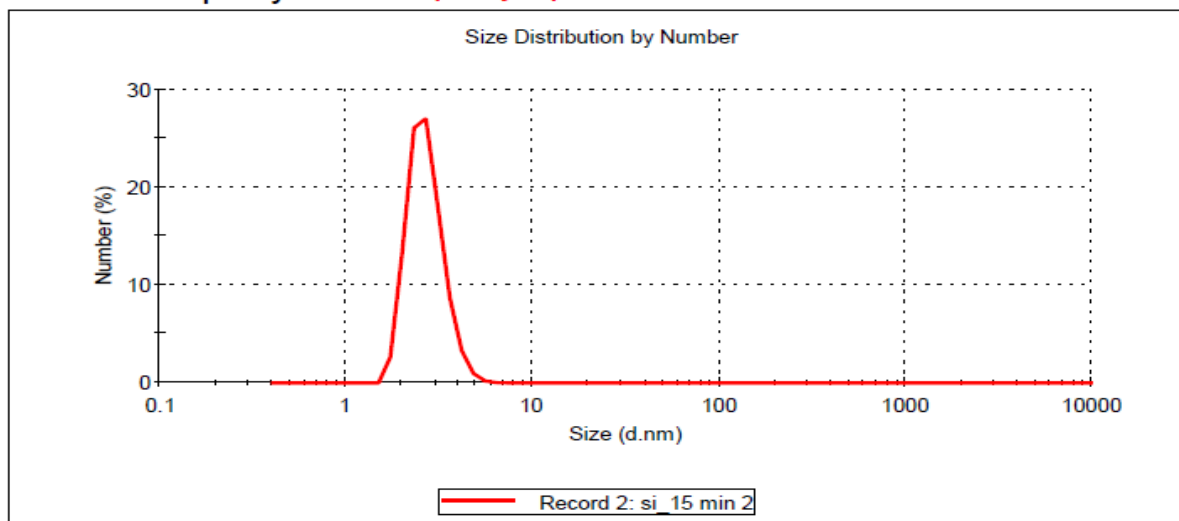


Рисунок 6 – Образец кремния после 15 минут воздействия ультразвука.

Results

	Diam. (nm)	% Number	Width (nm)
Z-Average (d.nm): 2953	Peak 1: 221,4	100,0	22,96
Pdl: 1,000	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 1,51	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality **Refer to quality report**

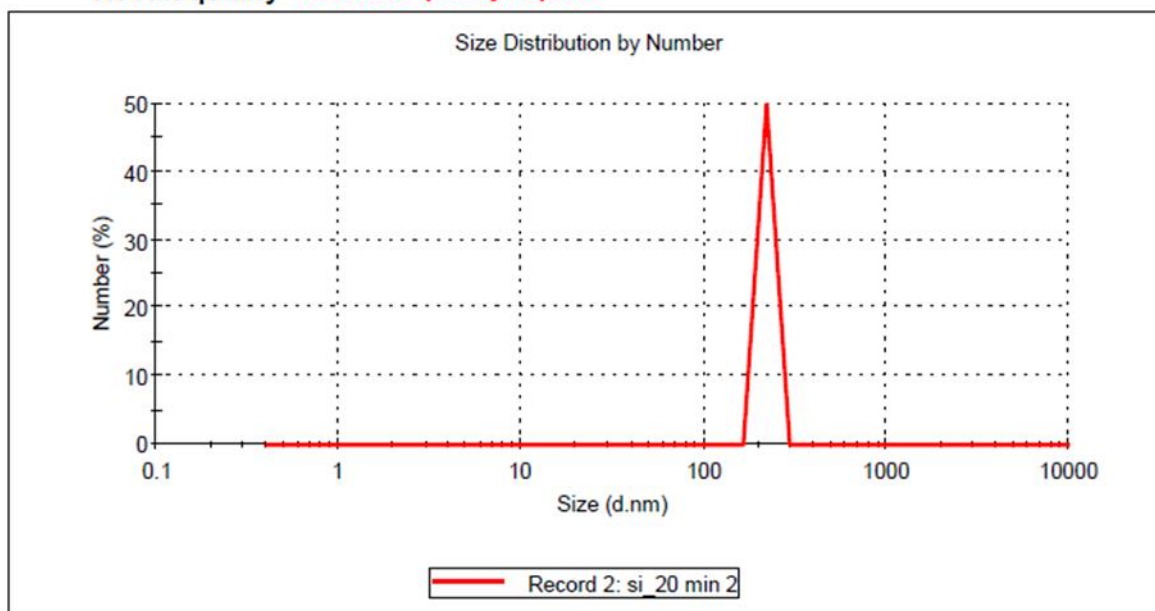


Рисунок 7 – Образец кремния после 20 минут воздействия ультразвука.

Чтобы предотвратить этот нежелательный эффект, в систему вводится некоторый стабилизатор, который обычно представляет собой молекулярный раствор белков, полимеров или поверхностно активных веществ (ПАВ). На определенной стадии агрегации стабилизатор вступает в действие: его молекулы облепляют растущую наночастицу со всех сторон, что препятствует ее дальнейшему росту. Регулируя состав и концентрацию стабилизатора, можно получать наночастицы любого диаметра.

Results

	Diam. (nm)	% Number	Width (nm)
Z-Average (d.nm): 1297	Peak 1: 477,4	100,0	79,32
Pdl: 0,604	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,914	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality Refer to quality report

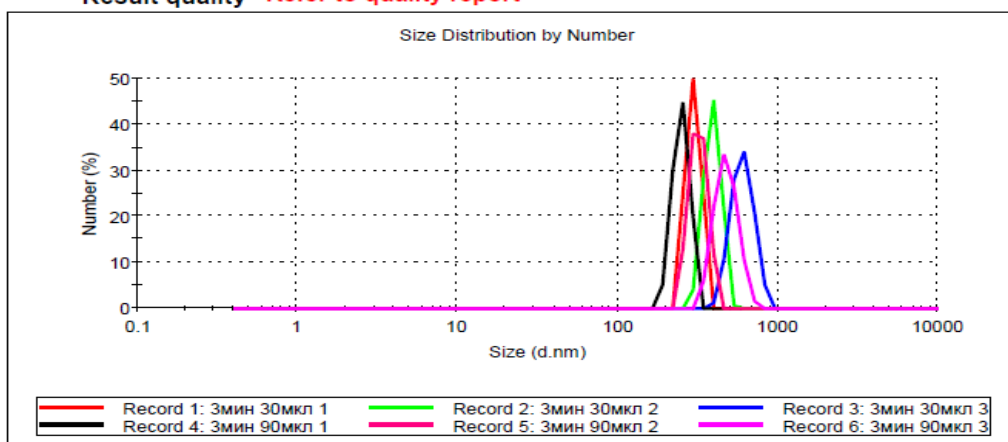


Рисунок 8 – Образец с 30 мкл олеиновой кислоты под 3 минутами воздействия ультразвука.

Results

	Diam. (nm)	% Volume	Width (nm)
Z-Average (d.nm): 1010	Peak 1: 537,6	100,0	103,2
Pdl: 0,556	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,828	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality Refer to quality report

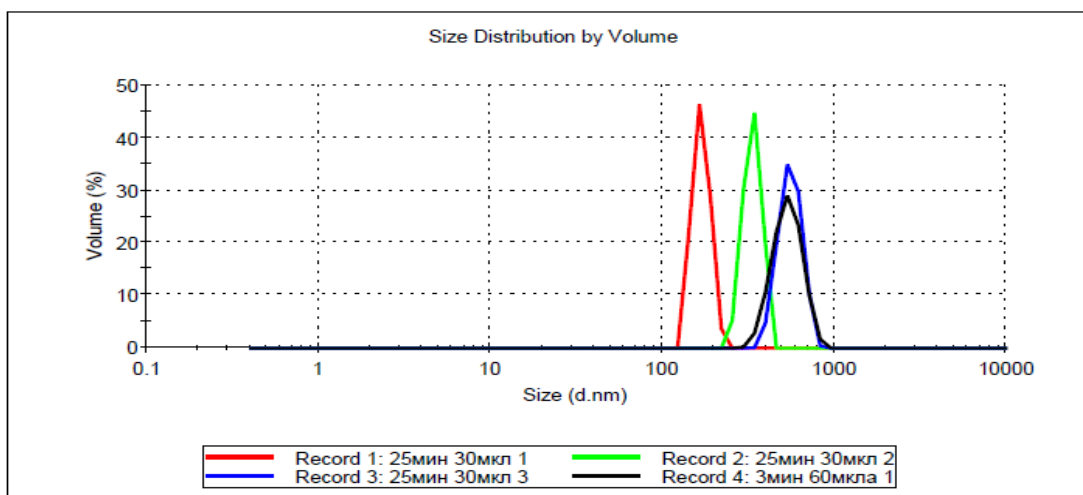


Рисунок 9 – Образец с 30 мкл олеиновой кислоты под 25 минутами воздействия ультразвук.

Results

	Diam. (nm)	% Volume	Width (nm)
Z-Average (d.nm): 2125	Peak 1: 436,3	100,0	54,82
Pdl: 0,821	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 1,02	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality Refer to quality report			

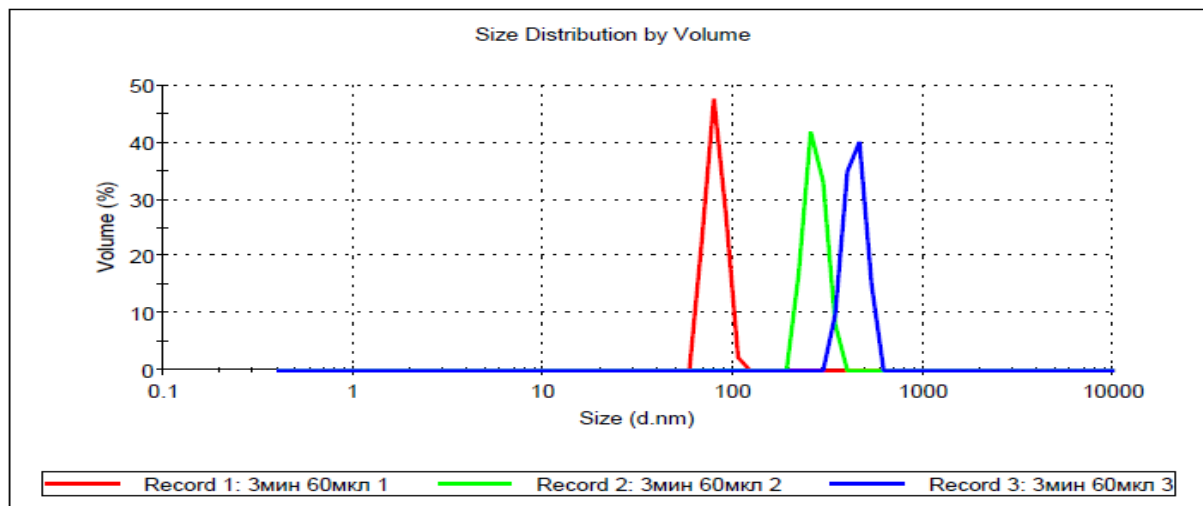


Рисунок 10 – Образец с 60 мкл олеиновой кислоты под 3 минутами воздействия ультразвука.

Results

	Diam. (nm)	% Number	Width (nm)
Z-Average (d.nm): 1406	Peak 1: 517,6	100,0	84,42
Pdl: 0,557	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,917	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality Refer to quality report			

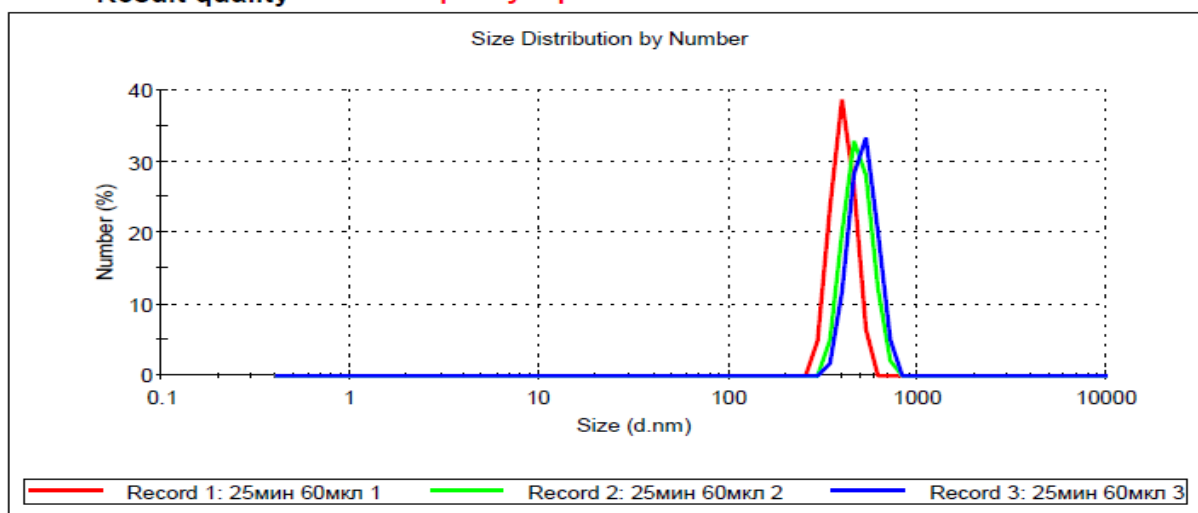


Рисунок 11 – Рисунок - Образец с 60 мкл олеиновой кислоты под 3 минутами воздействия ультразвука.

Results

	Diam. (nm)	% Number	Width (nm)
Z-Average (d.nm): 1280	Peak 1: 383,2	100,0	55,05
Pdl: 0,955	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,979	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality **Refer to quality report**

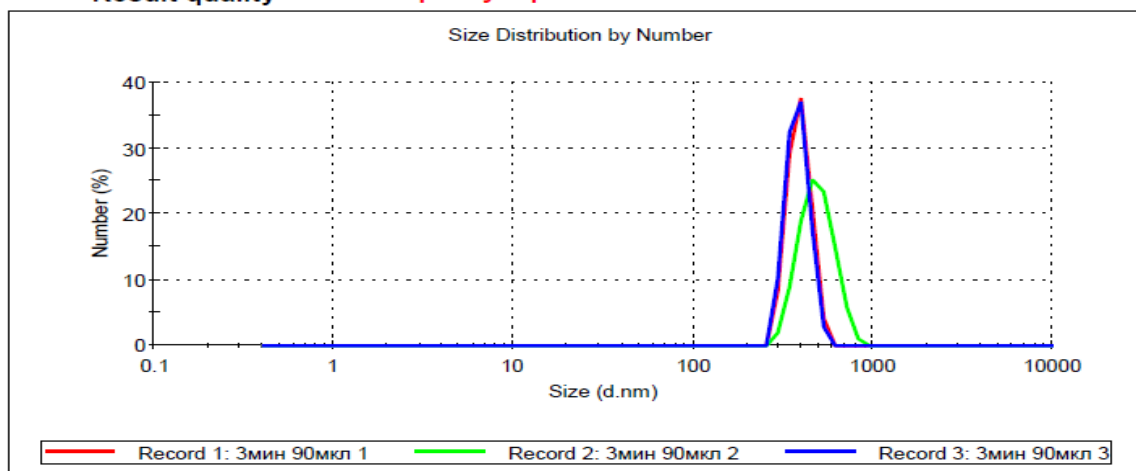


Рисунок 12 – Рисунок - Образец с 90 мкл олеиновой кислоты под 3 минутами воздействия ультразвука.

Results

	Diam. (nm)	% Number	Width (nm)
Z-Average (d.nm): 1331	Peak 1: 571,3	100,0	109,4
Pdl: 0,657	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,933	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality **Refer to quality report**

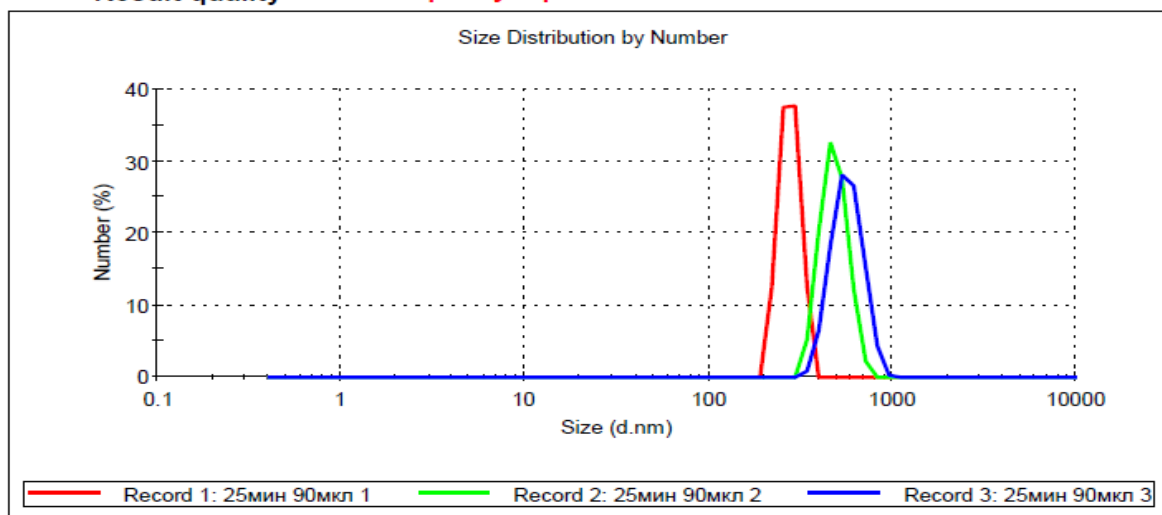


Рисунок 13 – Образец с 90 мкл олеиновой кислоты под 25 минутами воздействия ультразвука.

Results

	Diam. (nm)	% Number	Width (nm)
Z-Average (d.nm): 1837	Peak 1: 297,8	100,0	39,07
Pdl: 0,833	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,962	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality Refer to quality report

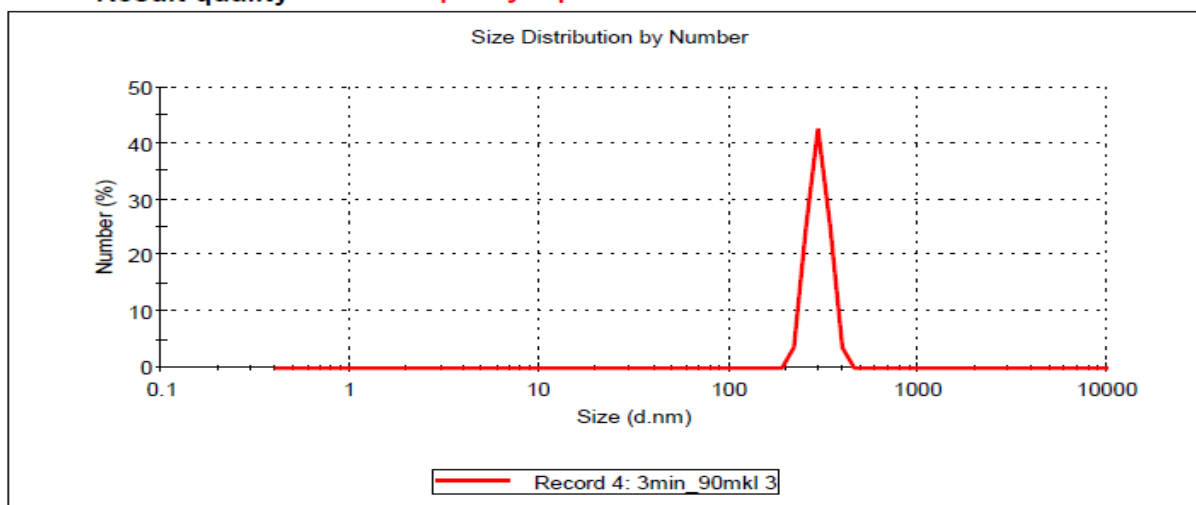


Рисунок 14 – Образец с 120 мкл олеиновой кислоты под 3 минутами воздействия ультразвука.

Results

	Diam. (nm)	% Number	Width (nm)
Z-Average (d.nm): 1587	Peak 1: 383,5	100,0	52,46
Pdl: 0,710	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,927	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality Refer to quality report

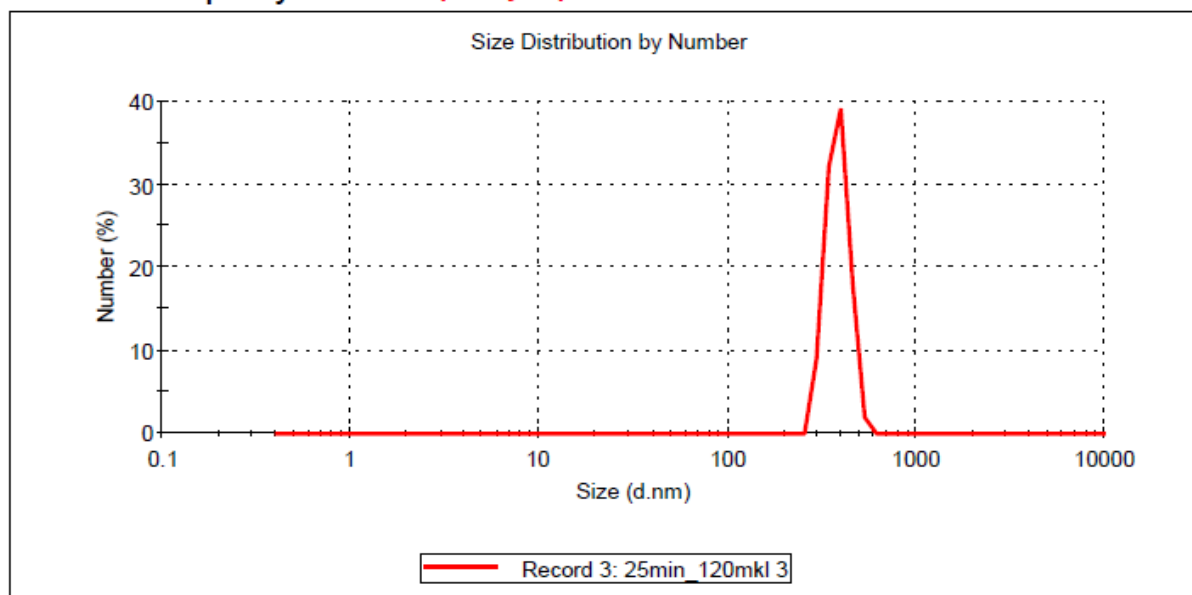


Рисунок 15 – Образец с 120 мкл олеиновой кислоты под 3 минутами воздействия ультразвука.

Results

	Diam. (nm)	% Number	Width (nm)
Z-Average (d.nm): 1036	Peak 1: 430,8	100,0	71,68
Pdl: 0,490	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,847	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality Refer to quality report

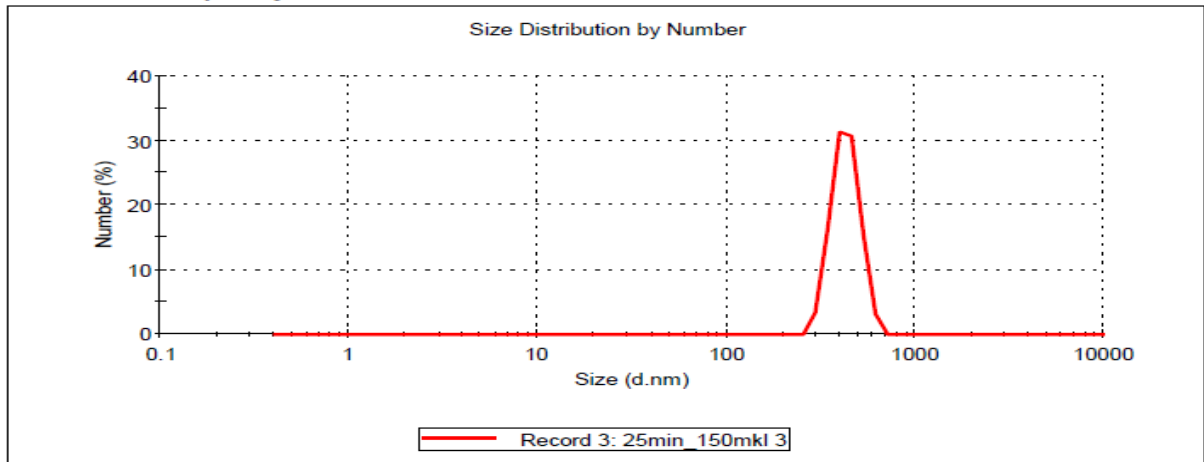


Рисунок 16 – Образец с 150 мкл олеиновой кислоты под 3 минутами воздействия ультразвука.

Results

	Diam. (nm)	% Number	Width (nm)
Z-Average (d.nm): 2953	Peak 1: 221,4	100,0	22,96
Pdl: 1,000	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 1,51	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality Refer to quality report

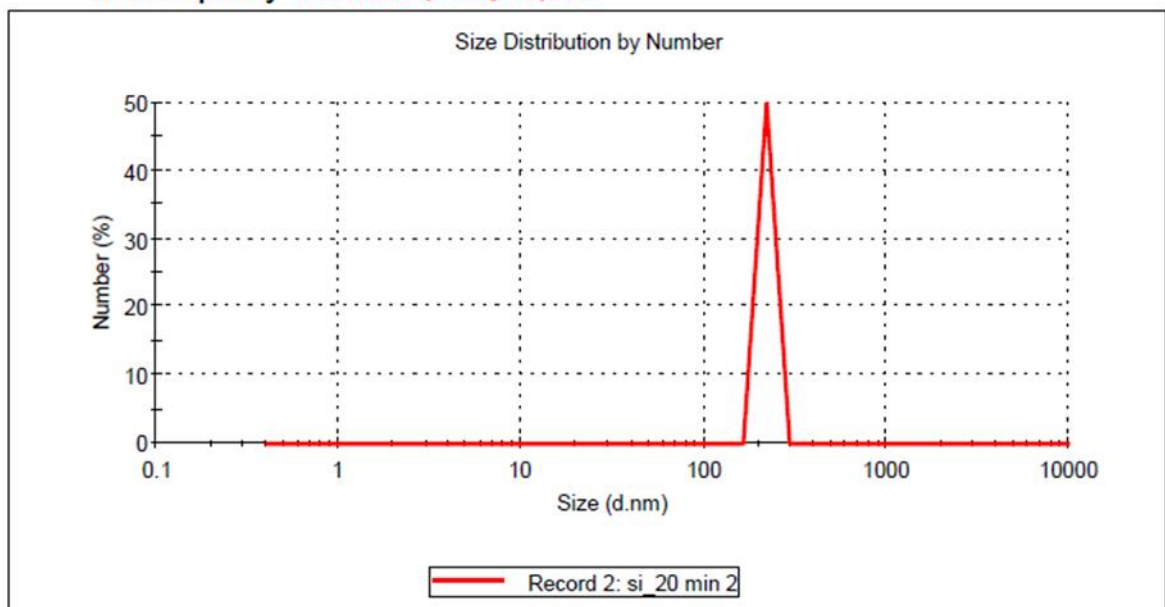


Рисунок 17 – Образец с 150 мкл олеиновой кислоты под 3 минутами воздействия ультразвука.

Results

	Diam. (nm)	% Number	Width (nm)
Z-Average (d.nm): 1424	Peak 1: 365,1	100,0	48,61
Pdl: 0,699	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,940	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality Refer to quality report

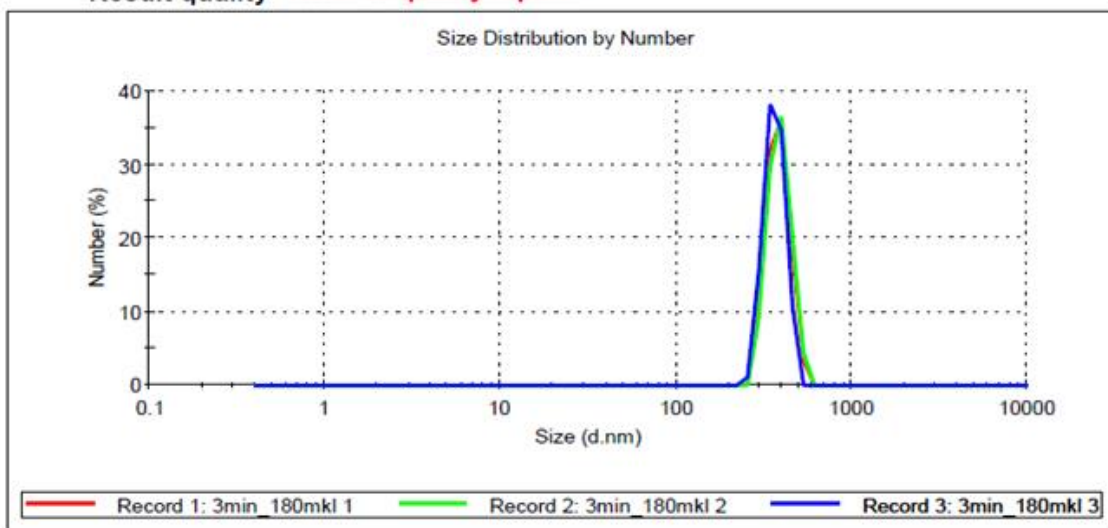


Рисунок 18 – Образец с 180 мкл олеиновой кислоты под 3 минутами воздействия ультразвука.

Results

	Diam. (nm)	% Number	Width (nm)
Z-Average (d.nm): 1017	Peak 1: 446,8	100,0	74,65
Pdl: 0,497	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,865	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality Refer to quality report

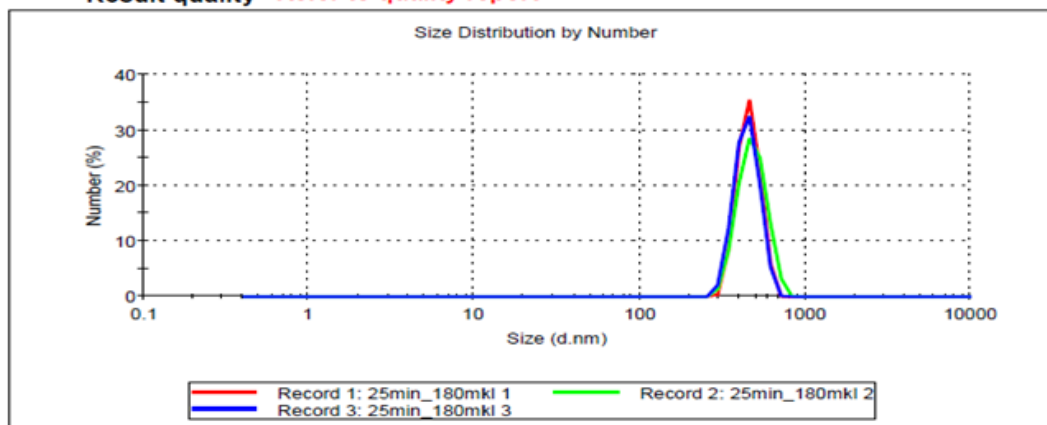


Рисунок 19 – Образец с 180 мкл олеиновой кислоты под 25 минутами воздействия ультразвука.

Как видно из представленных рисунков, размеры наночастиц кремния синтезированных после добавления ПАВ различны, а именно размер частиц

уменьшается, что дает более положительный результат и большую устойчивость наночастиц. Регулируя состав и концентрацию стабилизатора, можно получать наночастицы любого диаметра.

Как видно из представленных рисунков, характер спектров поглощения наночастиц кремния, полученных путем ультразвукового диспергирования в течение 3 мин более выражен по сравнению со спектрами поглощения 25 минут наночастиц. На определенной стадии агрегации стабилизатор вступает в действие: его молекулы облепляют растущую наночастицу со всех сторон, что препятствует ее дальнейшему росту.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

При выполнении дипломной работы были собраны и проанализированы интернет-источники, оригинальные научные статьи, монографии по различным направлениям современного состояния в области исследования наночастиц.

Анализ источников различного характера демонстрирует различные методы получения наночастиц и приводит к выводу о необходимости экспериментального исследования свойств и параметров получения наночастиц методом ультразвукового диспергирования

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что использование мощного ультразвука при производстве наноматериалов – быстро развивающееся и многообещающее направление научных изысканий, что подтверждается ростом количества публикаций по данной тематике. Как было показано, применение ультразвукового излучения во многих случаях дает значительные преимущества, а иногда, является единственным эффективным решением проблем, связанных с синтезом и последующим применением наночастиц.

Также ходе работы ознакомился с методами получения, анализа и определения размеров наночастиц. Была произведена разработка методики получения наночастиц кремния. Также был ознакомлен с работой ультразвукового гомогенизатора Bandelin SONOPULS HD 2070 и анализатором размеров частиц Zetasizer Nano ZS

Применение ультразвука при производстве наноматериалов имеет многие преимущества перед другими методами. В частности, связанными с химическим синтезом, вакуумными методами получения наноматериалов и др. В химическом синтезе и осаждении наночастиц УЗ воздействие также может быть использовано, но в данной работе был рассмотрен так называемый подход «сверху–вниз» получения наноматериалов, т.е. действие УЗ с использования нереакционной среды.

Был проведен поиск источников, в которых излагаются основы метода УЗ измельчения, а также методы исследования и характеристики наноматериалов. Были освоены установки по УЗ-измельчению материалов, методики и приборы для измерения размеров наночастиц.

В процессе магистерской работы были проведены исследования, получено и обработано необходимое количество фактического материала, что позволило ему сделать выводы о зависимости получаемых наночастиц от времени УЗ обработки.

Список использованных источников.

- 1 Троян В.И., Пушкин М.А., Борман В.Д., Тронин. В.Н. Физические основы методов исследования наноструктур и поверхности твердого тела / Под ред. В.Д. Бормана: Учебное пособие. – М.: МИФИ, 2008. – 260 с.
- 2 Гусев А.И., Наноматериалы, наноструктуры нанотехнологии/М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 161с.
- 3 Черепин В.Т., Васильев М.А. Методы и приборы для анализа поверхности материалов / Киев: Наукова думка, 1982. – 243 с
- 4 Дзидзигури Э.Л., Левина В.В., Сидорова Е.Н. и др. // Материаловедение.–2001.– №9.– С. 4–52
- 5 Адам Н.К. - Физика и химия поверхностей / Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1947.– С.552
- 6 Zetasizer Nano Series User Manual. – Malvern Instruments Ltd., 2003, 2004. – 187 с

- 7 Флинн Г. Физика акустической кавитации в жидкостях // Физическая акустика / Под ред. У. Мезона. - М.: Мир, 1967. - Т. 1, Ч. Б, с. 7 – 138.
- 8 Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства.- Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН,1998. – 199 с.
- 9 Морохов И.Д., Протасов В.Д. Физические явления в ультразвуковых средах.- М.: Энергоатомиздат,1984; Мастер. 5 Всерос. Конф. Физикохимия ультрадисперсных систем.- М.:МИФИ, 1998. – 145 с.
- 10 Кузнецов В.М., Баранов А.Н. Метод высокотемпературной УЗ-обработки порошков // докл. РАН. Серия химическая. - 1997.- Т.352.-№3.-С.353.
- 11 Парфенов В. В. Квантово-размерные структуры в электронике: оптоэлектроника / В. В. Парфенов. Казань :Изд-во КГУ, 2007. 16 с.
- 12 Emin, S. Colloidal quantum dot solar cells / S. Emin, S.P. Singh, L. Han, N. Satoh, A. Islam // Solar Energy. – 2011. – V.85. – №6. – P. 1264-1282.
- 13 Мурзагулова К. Б., Арипжанова З. Ж., Мусабаева Б. Х. Диспергирование и синтез «зеленой химии» наночастиц металлов // Молодой ученый. – 2014. – №7. – С. 17-20.