

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

Кафедра физики полупроводников

**Синтез и исследование свойств металлических и полупроводниковых
наночастиц**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 2 курса 2294 группы

направления 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»

института физики

Мавриной Виктории Денисовны

Научный руководитель

к.ф.-м.н., доцент

должность, ученая степень, ученое звание

Зав. кафедрой физики

полупроводников:

д.ф.-м.н., профессор

должность, ученая степень, ученое звание

подпись, дата

Кабанов В.Ф.

фамилия, инициалы

подпись, дата

Михайлов А.И.

фамилия, инициалы

Саратов 2021

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика темы.

Изучение наноструктур интенсивно началось примерно двадцать лет назад, и уже занимает определенное место в сфере применения. Хотя слово нанотехнология является относительно новым, устройства и структуры нанометровых размеров не новы.

Последние достижения науки показывают, что в отличие от традиционной микроэлектроники, дальнейшее развитие электроники возможно только на базе принципиально новых физических и технологических идей.

Так, на протяжении ряда десятилетий повышение функциональной сложности и быстродействия систем достигалось увеличением плотности размещения и уменьшением размеров элементов, принцип действия которых не зависел от их масштаба. При переходе к размерам элементов порядка десятков или единиц нанометров возникает качественно новая ситуация, состоящая в том, что квантовые эффекты (туннелирование, размерное квантование, интерференционные эффекты) оказывают определяющее влияние на физические процессы в наноструктурах и функционирование приборов на их основе.

Создание наноструктур базируется на новейших технологических достижениях в области конструирования на атомном уровне твердотельных поверхностных и многослойных структур с заданным электронным спектром и необходимыми электрическими, оптическими, магнитными и другими свойствами. Требуемая зонная структура таких искусственных материалов обеспечивается выбором веществ, из которых изготавливаются отдельные слои структуры ("зонная инженерия"), поперечных размеров слоев (размерное квантование), изменением степени связи между слоями ("инженерия волновых функций"). Наряду с квантово-размерными планарными структурами (двумерный электронный газ в квантовых ямах, сверх решётки) исследуются квантовые объекты (квантовые нити и точки), интерес к которым связан с надеждами на открытие новых физических явлений и, как следствие, на

получение новых возможностей эффективного управления электронными и световыми потоками в таких структурах.

Цель магистерской работы - получение металлических и полупроводниковых наночастиц и изучение их свойств.

Исследуемая структура.

Методика проведения синтеза наночастиц цинка

Приборы и материалы:

- Мерная колба стеклянная на 25 мл;
- Мерный стаканчик стеклянный на 150 мл;
- Магнитная мешалка;
- Сульфат цинка семиводный, ZnSO_4 ($M_r = 287$ г/моль) - прекурсор;
- Цетилпиридиния хлорид одноводный, $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{ClN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ЦПХ) - катионногенный ПАВ;
- Гидразин гидрат, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M_r = 50$ г/моль) (Вектон); (восстановитель);
- Вода деионизованная;
- Аммиак водный ГОСТ 24147-80 ОСЧ 23-5 Сигма Тек).

1) Приготовили водный мицеллярный раствор 0,01 М цетилпиридиния хлорид (ЦПХ) 25 мл.

Навеска ЦПХ составила 0,09 г, которую поместили в стаканчик и растворили в 25 мл деионизованной воды.

Полученный раствор разлили на 2 стаканчика по 12,5 мл в каждый. Стаканчики обозначили № 1 и № 2.

2) Приготовили 25 мл 0,02 М раствора соли сульфата цинка семиводного $M_r (\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}) = 287$ г/моль.

3) В первый стаканчик с водным раствором ЦПХ (12,5 мл) добавили приготовленный раствор сульфата цинка инъекционным способом в разные части мицеллярного раствора.

4) В раствор в первом стаканчике добавили водного аммиака около 5 мл для смещения pH в основную область до 10-11.

5) В мицелярный раствор ЦПХ, находящийся во втором стаканчике, добавили 10 мл гидразина гидрата (ГГ) (плотность ГГ = 1,01 г/см³) так же инъекционным способом, добавляя его по каплям в разные части раствора. Растворение ГГ в растворе ЦПХ происходит с выделением тепла. Раствор во втором стаканчике стал желтоватого цвета.

6) Содержимое 2 –го стаканчика очень осторожно приливаем к смеси в 1-ом стаканчике. После смешивания полученный раствор был прозрачным. Затем колбу поставили на магнитную мешалку, задав температуру 40 °С. Реакцию вели в течение 2,5 часов, фиксируя изменение окраски раствора в течение синтеза (таблица 1).

Процесс идет по реакции 1:

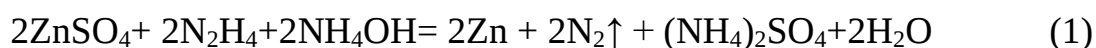
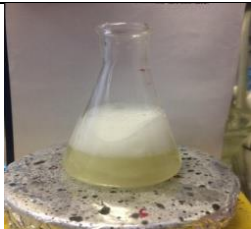
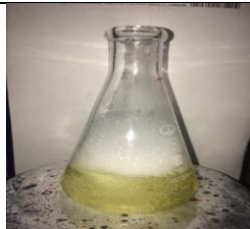


Таблица 1 – После смешивания растворов 1 и 2

Время, мин	0	60	90	после синтеза
Изменение цвета раствора во время синтеза				

Методика проведения синтеза наночастиц меди

Приборы и материалы:

- Мерная колба стеклянная на 25 мл;
- Мерный стаканчик стеклянный на 150 мл;
- Магнитная мешалка;
- Хлорид меди ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 171$ г/моль) или ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 250$ г/моль) - прекурсоры;
- Цетилпиридиния хлорид одноводный, $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{ClN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ЦПХ) - катионногенный ПАВ;

- Гидразин гидрат, $N_2H_4 \cdot H_2O$ ($M_r = 50$ г/моль) (Вектон);
(восстановитель);

- Вода деионизованная;

- Аммиак водный ГОСТ 24147-80 ОСЧ 23-5 Сигма Тек).

Приготовили водный мицелярный раствор 0,01 М цетилпиридиния хлорида (ЦПХ) 25 мл.

Навеску ЦПХ поместили в стаканчик и растворили в деионизованной воде.

Полученный раствор разлили на 2 стаканчика по 12,5 мл в каждый. Стаканчики обозначили № 1 и № 2.

В первый стаканчик с водным раствором ЦПХ добавили 12 мл приготовленного водного раствора прекурсора инъекционным способом в разные части мицелярного раствора. В качестве прекурсоров использовали хлорид и сульфат меди.

В раствор в первом стаканчике добавили водного аммиака для смещения рН в основную область до 11 – 12. Раствор окрасился в голубой цвет.

В мицелярный раствор ЦПХ, находящийся во втором стаканчике, добавили 10 мл гидразина гидрата (ГГ) (плотность ГГ = 1,01 г/см³) так же инъекционным способом, добавляя его по каплям в разные части раствора. Растворение ГГ в растворе ЦПХ происходит с выделением тепла. Раствор во втором стаканчике стал желтоватого цвета

Содержимое 2 – го стаканчика очень осторожно приливаем к смеси в 1-ом стаканчике. После смешивания полученный раствор был грязно-желтоватого цвета. Затем колбу поставили на магнитную мешалку, задав температуру 40 °С. Реакцию вели в течение 2-х часов, фиксируя изменение окраски раствора в течение синтеза (таблицы 2 и 3).

Таблица 2 – Синтез с хлоридом меди после смешивания растворов 1 и 2

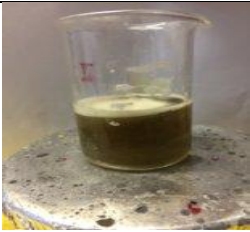
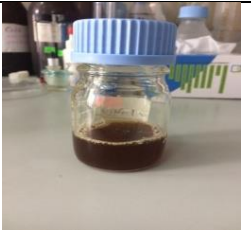
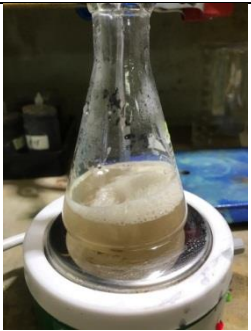
Время, мин	0	60	90	после синтеза
Изменение цвета раствора во время синтеза с хлоридом меди				

Таблица 3 – Синтеза с сульфатом меди после смешивания растворов 1 и 2

Время, мин	0	60	90	после синтеза
Изменение цвета раствора во время синтеза с сульфатом меди				

Процессы с хлоридом меди и сульфатом меди идут по реакциям 2:



Методика синтеза наночастиц серебра

Приборы и материалы:

Навеска нитрата серебра – 0,04 г (концентрация в растворе составила 0,005 М), 5 мл дистиллированной воды и добавляем ЦТАБ, так что бы концентрация его в растворе была 0,01 М.

Отдельно готовим раствор борогидрида натрия 0,02 М. Для чего берем навеску 0,0114 г и растворяем в 15 мл дистиллированной воды. Раствор восстановителя ставим в морозильную камеру на 5-7 минут. По истечению

указанного срока восстановитель вынимаем из морозильной камеры и осторожно переливаем к мицелярному раствору AgNO_3 . Сразу начинаем энергично встряхивать в течении 2-3 минут и ставим на магнитную мешалку. Скорость процесса гораздо выше, чем при синтезе наночастиц меди и цинка. Раствор выдерживаем при комнатной температуре 30-40 минут. Раствору даем отдохнуть 1 час. Центрифугируем, отмывая дистиллированной водой от ПАВ 2-3 раза и затем добавляем 0,5 мл этилового спирта.

Методика проведения синтеза наночастиц сульфида свинца с использованием сероводорода

Приборы и материалы:

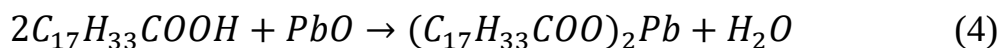
- Мерный стаканчик стеклянный;
- Магнитная мешалка;
- Роутер;
- Олеиновая кислота;
- Оксид свинца;
- Вода деионизованная;
- Уайт Спирит (финский);
- Соляная кислота 2 мл;
- Натрий сернистый 9ти водный;
- Шприц;

1) Приготовили прекурсор серы (сероводород). Взяли 2 гр сернистого натрия, затем сделали водный раствор соляной кислоты (1:1). Соляную кислоту прилили в склянку к навеске сернистого натрия, которая была соединена трубкой со склянкой, в которой находился уайтспирит (Финский). Началась реакция с выделением сероводорода и хлорида натрия. Сероводород проходил через трубку и поступал в склянку с уайтспиритом. После проведения реакции емкость с уайтспиритом и сероводородом плотно закрыли крышкой.



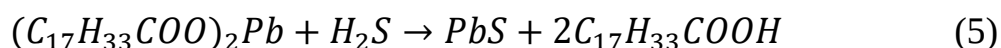
2) Приготовили прекурсор свинца (составляющая свинца 0,01M). Для этого взяли навеску оксида свинца, прилили олеиновую кислоту так что бы ее

концентрация в растворе составила 0,6 М. Добавили 50 мл уайтспирита (финский). Стаканчик со смесью поставили на плитку при температуре 150°C при постоянном перемешивании вели процесс до полного растворения оксида свинца и получения прозрачного на просвет раствора.



3) Синтез сульфида свинца

Синтез выполняли 4 разными способами при комнатной температуре с различной скоростью приливания прекурсора серы и различных температурах (при нагревании и охлаждении). Во всех случаях реакцию вели до окрашивания раствора в коричневый цвет характерный для сульфида свинца.



1- При комнатной температуре. 10 мл 0,01 М прекурсора свинца (Олеат свинца) поместили в стаканчик и медленно (2 минуты) приливали 0,5мл раствора с сероводородом.

2- При комнатной температуре. 10 мл 0,01 М прекурсора свинца (Олеат свинца) поместили в стаканчик и быстро (1 секунды) приливали 0,5 мл раствора с сероводородом.

3- При температуре 0°C. Взяли 10 мл прекурсора свинца 0,01 М (Олеат свинца) с концентрацией олеиновой кислоты 0,6 М поместили в стаканчик. Ставили стакан с олеатом свинца в морозильную камеру. Даем время охладиться до температуры 0. Прилили 0,5 мл раствора сероводорода.

4- При температуре 50°C. Взяли 10 мл прекурсора свинца 0,01 М (Олеат свинца) с концентрацией олеиновой кислоты 0,6 М поместили в стаканчик. Ставили стакан с олеатом свинца на магнитную мешалку с подогревом и нагреваем до $t = 50^\circ\text{C}$. Прилили 0,5 мл раствора сероводорода.

На рисунках 2 и 3 представлены результаты синтеза.



Рисунок 1 – После синтеза 1 и 2 способами.

В первом мерном стаканчике, раствор более прозрачный (2 способ синтеза).

Более темный раствор (1 способ синтеза)



Рисунок 2 – Результаты синтеза 4 способами:

- 1 Эппендорф – 1 способ синтеза (Медленно капали сероводород);
- 2 Эппендорф – 4 способ синтеза (Быстро капали сероводород);
- 3 Эппендорф – 3 способ синтеза (При низкой температуре);
- 4 Эппендорф – 2 способ синтеза (При высокой температуре).

Методика проведения синтеза наночастиц сульфида свинца с раствором элементарной серы

Приборы и материалы:

- Трехгорлая колба;
- Переходник Вюрца;
- Насос;
- Емкость на 100 л с водой для охлаждения;
- Баллон с инертным газом «Аргон»;

- Редуктор;
- Ротамер;
- Шланг для подачи воды в холодильник;
- Шланг для подачи и отвода газа;
- Магнитная мешалка в комплекте с роутером;
- Олеиновая кислота;
- Оксид свинца;
- Уайт Спирит (финский);
- Шприц;

1) Получение растворов серы. Растворы прекурсора серы готовили с различными концентрациями элементарной серы (0,1 М и 0,01 М). Брали навески, помещали в разные стаканчики №1 и №2. Затем, приливали уайтспирит в каждый из стаканчиков. Стаканчики ставили на плитку, нагревали до температуры 120 °С до полного растворения серы в уайтспирите.

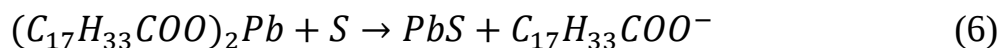
2) Приготовили прекурсор свинца (составляющая свинца 0,1 М). Для этого взяли навеску оксида свинца, прилили олеиновую кислоту так что бы ее концентрация в растворе составила 1М. Прилили 50 мл уайтспирита (финский). Смесь со стаканчиком ставили на плитку при температуре 150 °С при постоянном перемешивании вели процесс до полного растворения оксида свинца и получения прозрачного на просвет раствора.

3) Синтез сульфида свинца с концентрацией серы 0,1 М.

25 мл олеата свинца прилили в трехгорлую колбу. В одно отверстие колбы вставили трубку для пропускания инертного газа (азота). Во второе отверстие вставили стеклянный холодильник для возврата конденсата растворителя в колбу. Третье отверстие плотно закрыли силиконовой септой. Колбу поместили в колбонагреватель. Поставили конструкцию на магнитную мешалку и нагрели смесь до температуры 150 °С, добавляли прекурсор серы 0,1 М. Процесс вели при постоянной температуре и постоянном перемешивании 12 минут до окрашивания раствора в коричневый цвет, характерный для сульфида свинца. Колбу резко охладили на ледяной бане.

4) Синтез сульфида свинца с концентрацией серы 0,01 М.

25 мл олеата свинца прилили в трехгорлую колбу. В одно отверстие колбы вставили трубку для пропускания инертного газа (азота). Во второе отверстие вставили стеклянный холодильник для возврата конденсата растворителя в колбу. Третье отверстие плотно закрыли силиконовой септой. Колбу поместили в колбонагреватель. Поставили конструкцию на магнитную мешалку и нагрели смесь до температуры 150 °С, добавляли прекурсор серы 0,01 М. Процесс вели при постоянной температуре и постоянном перемешивании 30 минут до окрашивания раствора в коричневый цвет, характерный для сульфида свинца. Колбу резко охладили на ледяной бане.



ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе использовались методы синтеза, которые заключаются в относительной простоте технической реализации, экологичности, а также является экономически выгодными.

В данной дипломной работе были получены металлические наночастицы цинка, меди и серебра. Эти частицы представляют большой интерес во многих областях науки и техники, которые могут быть использованы для получения проводящих слоев в приборах.

Наночастицы меди имеют значительный потенциал, как для практического применения, так и для дальнейших научных исследований.

Данные наночастицы могут использоваться в таких областях, как электроника - в качестве активных слоев солнечных батарей, в газовых сенсорах, конденсаторах, химия - в роли катализаторов, химических сенсоров, смазывающих материалов, медицина - для создания антибактериальных средств и др.

Наночастицы цинка обладают повышенной реакционной способностью. Они реагируют с хлорорганическими веществами с образованием нетоксичных соединений. Эта особенность наночастиц позволяет разрабатывать эффективные системы очистки воды.

Электропроводность у серебра очень высокая, поэтому серебряные проводники незаменимы в приборах высокой точности. Из-за своего низкого контактного сопротивления серебряное покрытие часто используется для покрытия медных проводников с целью повышения их электропроводимости и увеличение коррозионной стойкости, так же серебро применяют при использовании высокочастотных волноводов.

Вариант сульфида свинца с использованием сероводорода может быть рекомендован для отработки синтеза в практическом применении.