

Левитация наночастиц (20 баллов)

Введение

Одним из перспективных методов формирования наночастиц является лазерная абляция. Суть метода заключается в облучении короткими мощными лазерными импульсами твердотельной мишени. В результате этого вещество испаряется с поверхности мишени, а затем снова кристаллизуется в виде наночастиц. Размер частиц можно варьировать в широких пределах: от 2 нм до 1 мкм. От каких факторов зависит средний размер? (1 балл) Из каких материалов можно получать наночастицы методом лазерной абляции? (1 балл)

Важно отметить, что наноструктурирование часто приводит к совершенно новым фундаментальным свойствам, которые нехарактерны для макроскопических материалов. Например, нанокристаллы золота окрашиваются красным цветом вместо привычного желтого. Приведите другие примеры изменения фундаментальных свойств материала при переходе от макрокристаллов к нанокристаллам. (2 балла)

Рост кристаллов – длительный процесс, который может длиться месяцы. Рост наночастиц из горячего газа протекает гораздо быстрее. Поэтому полученные нанокристаллы часто содержат множество дефектов кристаллической структуры. Какими способами можно повысить качество кристаллической структуры и уменьшить количество дефектов? (2 балла)

Задача

Установка, изображенная на рисунке, может быть использована для формирования наночастиц, остывающих в квазиравновесных условиях. После абляции образовавшиеся наночастицы диаметром $d = 50$ нм увлекаются восходящим потоком водорода, который создается вентилятором. Вентилятор имеет 5 лопастей и высоту $h = 5$ мм. Скорость вращения – 600 об./мин. Давление водорода подобрано таким образом, чтобы гидродинамическая сила, увлекающая наночастицы, скомпенсировала силу тяжести наночастиц. В этом случае, наночастицы будут “левитировать”, то есть покоиться длительное время без опоры. Оценить время кристаллизации наночастиц. (10 баллов) Сравнить полученное время с аналогичной характеристикой для кремния, получаемого традиционным методом Чохральского, если известно, что для кристаллизации кристалла длиной 1 м необходимо 40 суток. (4 балла) Динамическая вязкость водорода при атмосферном давлении равна $8.8 \cdot 10^{-6}$ Н*с/м².

Решение

Размер наночастиц можно изменять путем выбора необходимой мощности лазера (порога абляции), продолжительности импульса и среды, окружающей мишень. Лазерную абляцию применяют для получения наночастиц золота, серебра, железа, углерода, кремния, арсенида галлия, фосфида индия и многих других соединений. Основное преимущество метода – это его универсальность: фундаментальные механизмы абляции и формирования наночастиц не зависят от вещества подложки, меняются лишь численные значения порогов абляции и другие характеристики.

Например, нанокристаллы кремния фотолюминесцируют, т.е. светятся красным светом при их облучении коротковолновым лазером, в то время, как кристаллический кремний таким свойством не обладает. Вторым примером являются квантовые точки, люминесценция которых зависит от размера: при уменьшении последнего цвет люминесценции меняется красного на синий.

Уменьшения дефектов можно добиться путем высокотемпературного отжига в инертной среде. Подвижность молекул при повышении температуры возрастает, поэтому они занимают более выгодные с энергетической точки зрения места и структура кристалла улучшается. Возможно также применение активных веществ, например, кислот, которые

химически реагируют с дефектами, тем самым, уничтожая их.

Теперь перейдем к решению задачи.

Сначала найдем скорость восходящего потока газа V .

$$V = \omega n h, \text{ где}$$

ω – скорость вращения насоса, n – количество лопастей, а h – толщина турбины.

При такой скорости вращения частица будет увлекаться с силой, определяемой по формуле Стокса:

$$F_{st} = 6 \pi \mu R V \frac{p}{p_{atm}}, \text{ где}$$

μ – коэффициент динамической вязкости при атмосферном давлении, для водорода равный $8.8 \cdot 10^{-6}$ Н*сек/м², R – радиус наночастицы (2.5 нм), p – искомое давление, p_{atm} – атмосферное давление. Стоксовская сила уравнивается силой тяжести, поэтому из второго закона Ньютона следует, что

$$6 \pi \mu R V \frac{p}{p_{atm}} = \frac{4}{3} \rho \pi R^3, \text{ здесь } \rho - \text{ плотность кремния, равная } 2.33 \text{ г/см}^3.$$

Отсюда легко находим p :

$$p = \frac{2 \rho R^2 p_{atm}}{9 \mu \omega n h} = \frac{2 * 2.33 * 2.5^2 * 10^{-16} * 10^5 * 60}{9 * 8.8 * 10^{-6} * 6 * 10^2 * 5 * 5 * 10^{-3}} = 1.5 * 10^{-3} \text{ Па}$$

При таком давлении теплопередача не описывается уравнением Фурье, так длина свободного пробега составляет около 1м, поэтому для оценки времени применим подход микромира. Чтобы найти мощность тепловых потерь необходимо количество соударений с наночастицей за единицу времени умножить на энергию, уносимую одной молекулой:

$$P = \frac{p n_0 C_{hyd} \pi R^2 v \Delta T_1}{p_{atm} N_A}, \text{ здесь } n_0 - \text{ концентрация молекул водорода при}$$

атмосферном давлении, v – их скорость, C_{hyd} – молярная теплоемкость водорода, ΔT_1 – разность температур наночастицы и окружающей среды, N_A – число Авогадро. ΔT_1 положим равным 1400К (температура плавления кремния 1688 К). Теперь вычислим энергию кристаллизации E .

$$E = q \rho \frac{4 \pi R^3}{3 \mu_{Si}}, \text{ где } q = 50.6 \text{ кДж/моль} - \text{ удельная теплота плавления, а } \mu_{Si} - \text{ молярная}$$

масса кремния. Величины E и P связаны соотношением $E = Pt$, где t – искомое время. Отсюда t :

$$t = \frac{E}{P} = \frac{4 q \rho R p_{atm} N_A}{3 \mu_{Si} p n_0 C_{hyd} v \Delta T} = \frac{50 * 10^3 * 2.33 * 3.14 * 5 * 10^{-8} * 10^5 * 22.4}{2.8 * 10^{-2} * 1.5 * 10^{-3} * 10^3 * 1.7 * 10^3 * 1.4 * 10^3} = 170 \text{ мс}$$

Теперь найдем скорость движения фронта кристаллизации монокристалла в методе Чохральского. Для этого разделим длину кристалла на полное время кристаллизации выраженное в секундах:

$$v_{ch} = \frac{1}{40 * 24 * 60 * 60} = 2.8 * 10^{-7} \text{ м/с} = 280 \text{ нм/с}$$

Отсюда следует, что объем эквивалентный 50-ти нанометровой наночастице закристаллизуется за время равное:

$$t_{ch} = \frac{50}{280} = 180 \text{ мс}$$

Проведенная оценка показывает, что скорость кристаллизации наночастицы близка к скорости роста в методе Чохральского, а, значит, качество кристаллической структуры и концентрация дефектов должна быть близка к материалам, используемым в современной микроэлектронике.