

§4 Заключительный этап: командная часть

В командной части заключительного этапа участники решали модельную прикладную задачу по получению фотоннокристаллических нано-пренок (пленок искусственного опала). Задача состояла из нескольких подзадач, успешность выполнения каждой из которых оценивалась отдельно (см. критерии оценки ниже).

- Синтез наноразмерных сфер оксида кремния и получение упорядоченных пленок
- Обработка данных, полученных путем спектрофотометрии и сканирующей зондовой микроскопии. Определение размеров сфер в выбранном образце и дисперсии размеров сфер в золе выбранного образца.
- Два блока теоретических вопросов по методам синтеза. Эти вопросы, в отличие от задач теоретического тура, были направлены не на оценку знаний по конкретным предметам, а на понимание смысла отдельных этапов методики синтеза
- Один блок теоретических вопросов по методам обработки данных.

4.1 Часть 1. Синтез золя наноразмерных сфер оксида кремния и формирование фотонной структуры

Участникам предлагалась следующая методика синтеза. Все произведенные действия и наблюдения, сделанные во время этого этапа участникам, предлагалось записывать в лабораторный журнал в свободном виде.

• Олимпиада НТИ, 25-29.03.2017, профиль «Современные структуры и материалы»	
Лабораторный журнал	
Команда: _____	Лист № _____
Участники: _____	

4.1.1 Реактивы и оборудование

- Тетраэтоксисилан (ТЭОС, ч.д.а.)
- Спирт этиловый (EtOH, 95%)
- Аммиак водный (ч.д.а.)
- Колба коническая плоскодонная на 25 мл со шлифом
- Элемент перемешивающий эллипсоидный или треугольный (длина 3 см) покрытый тефлоном,
- Шприц одноразовый с пластиковым поршнем (на 2 мл)
- Герметизирующая пленка PARAFILM
- Цилиндр мерный (стеклянный, на 25 мл)
- Стекла покровные
- Фонарик.



- Магнитная мешалка с нагревом и терморегуляцией при помощи внешней термопары

Описание методики синтеза наносфер

4.1.2 Этап 1. Формирование ядер

В коническую плоскодонную колбу поместить магнитный перемешивающий элемент. При помощи мерного цилиндра и шприца внести в колбу 20 мл EtOH и 1 мл водного аммиака. Установить колбу на магнитную мешалку, наладить интенсивное перемешивание раствора. Опустить в колбу термодатчик для измерения температуры, изолировать выход из колбы при помощи герметизирующей пленки для предотвращения испарения содержимого. Нагреть смесь до 50°C, убедиться, что температура перестала меняться, затем добавить в колбу по каплям 0,1 мл ТЭОС. Оставить смесь при непрерывном перемешивании при 50°C на 1 час. Записать в журнал через какое время стала заметна опалесценция раствора. После окончания остудить смесь при непрерывном перемешивании до комнатной температуры. Снять колбу с нагревателя и закрыть пробкой.

4.1.2 Этап 2. Нарращивание ядер до наносфер

Перенести 4 мл раствора, полученного в Этапе 1 в коническую плоскодонную колбу на 25 мл, добавить 16 мл EtOH, поместить в раствор магнитный перемешивающий элемент, поставить колбу на нагревательную плитку и опустить в колбу термодатчик для измерения температуры. Изолировать выход из колбы при помощи герметизирующей пленки для предотвращения испарения содержимого и нагреть при непрерывном перемешивании до 50°C. После установления температуры начать добавление аммиака (перед ТЭОС) и ТЭОС по каплям по схеме, приведенной в Таблице 1. Набор объемов менее 100 мкл проводить при помощи пипетки-дозатора. Начиная с 3 часов 30 минут проводится отбор пробы наносфер для формирования пленочных структур фотонных кристаллов.

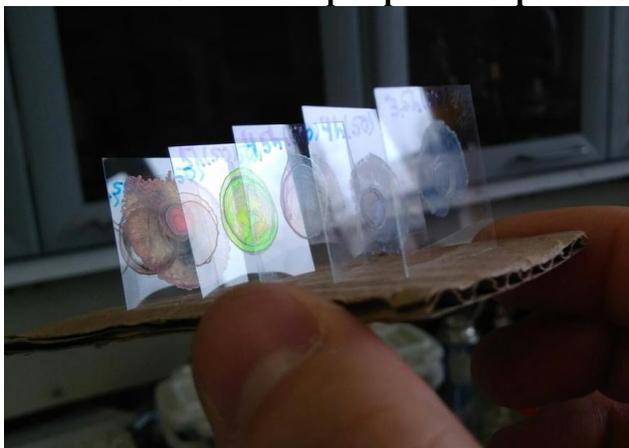
После окончания необходимо остудить реакционную массу до комнатной температуры, закрыть крышкой и изолировать колбу при помощи герметизирующей пленки.

Таблица 1. Количества вводимых прекурсоров на стадии роста наносфер

Час	Минута	Количество ТЭОС, мкл	Количество водного аммиака, мл	Час	Минута	Количество ТЭОС, мкл	Количество водного аммиака, мл
0	00	10	1	4	00	120	2
0	15	10	-	4	15	140	-
-	-	-	-	4	30	Отбор 4 мл пробы, + 2 мл EtOH	
0	30	15	-	4	30	160	-
0	45	15	-	4	45	180	-
-	-	-	-	5	00	Отбор 4 мл пробы, + 4 мл EtOH	
1	00	20	-	5	00	200	2
1	15	25	-	5	15	200	-
-	-	-	-	5	30	Отбор 4 мл пробы	
1	30	30	-	5	30	300	2
1	45	35	-	5	45	300	-

-	-	-	-	6	00	Отбор 4 мл пробы, + 2 мл EtOH	
2	00	40	1	6	00	400	2
2	15	50	-	6	15	400	-
-	-	-	-	6	30	Отбор 4 мл пробы, + 2 мл EtOH	
2	30	60	-	6	30	600	2
2	45	70	-	6	45	600	-
-	-	-	-	7	00	Отбор 4 мл пробы	
3	00	80	1	7	00	800	4
3	15	100	-	7	15	800	-
3	30	Отбор 4 мл пробы, + 2 мл EtOH		7	30	Отбор 10 мл пробы, + 8 мл EtOH	
3	30	100	-	7	30	1200	4
3	45	100	-	7	45	1200	-
4	00	Отбор 4 мл пробы, + 4 мл EtOH		8	00	Охлаждение	

4.1.3 Этап 3. Формирование фотонной структуры



Пробы, отобранные на этапе 2 по каплям, наносят на покровные стекла, высушивают и наблюдают иризацию с помощью фонарика. Для нанесения необходимо капнуть одну каплю раствора на стекло, дождаться его растекания и подуть до полного высыхания. Результаты подобного способа нанесения приведены на рисунках. Необходимо получить 10 стекол с образцами, по 1 на каждую отобранную пробу (9) и 1 для конечного золя.

На работу над этой частью практического тура командам отводилось 8 часов в один день и 8 часов во второй день работы. Время не было жестко фиксировано, командам позволялось переходить к следующей части работы раньше либо позже.

4.1.4 Этап 4. Получение упорядоченной фотоннокристаллической пленки большого размера.

Каждой команде было выдано по 3 стеклянных чашки Петри диаметром 7см. Требовалось получить хотя бы 2 иризирующие равномерные фотонные структуры. При получении 3 образцов третий так же оценивался.

На задачу отводилось дополнительно 2 часа работы.

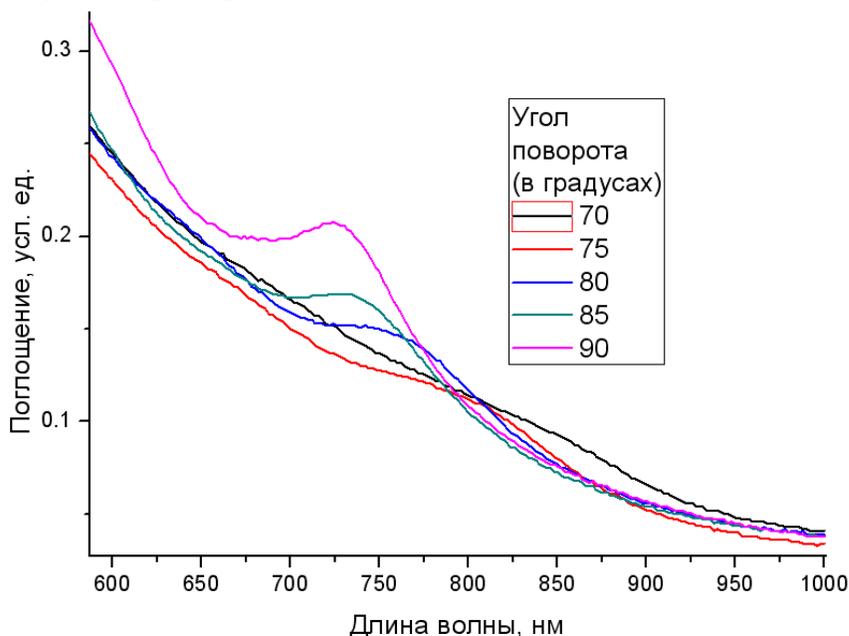
4.1.5 Критерии оценки:

Этап работы	Баллы	Максимальный возможный балл
Синтезирован золь исходных ядер (журнал + результат)	10	10
Проведено наращивание ядер в течение 8 часов с отбором 10 проб по описанной методике (журнал + результат)	2 балла/ образец	20
Получено 10 иризирующих пленок для образцов спустя 3.5, 4.0, ..., 8.0 часов наращивания (журнал + результат)	2 балла - упорядоченная иризирующая пленка, 1 балл - пленка иризирует слабо, неравномерная, 0 баллов - пленка не иризирует, осыпается	20
Техника безопасности + культура работы (включала в себя оценку аккуратности и соблюдения правил работы с химическими веществами и оборудованием преподавателем)	20	20
Получено 3 пленки большого размера	Каждая чашка оценивалась по 5ти бальной шкале, где 5 - полностью равномерная ярко иризирующая пленка, 0 - пленка осыпается/ не сформирована, не иризирует, четыремя преподавателями. Затем вычислялось среднее значение	20

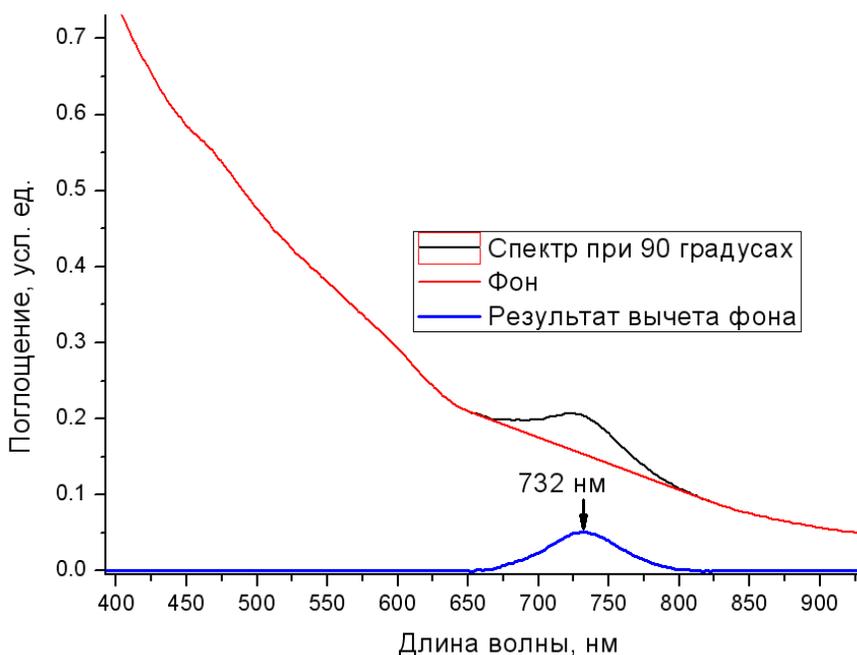
4.2 Часть 2. Получение и обработка данных спектрофотометрии и сканирующей зондовой микроскопии

4.2.1 Исследование оптических спектров поглощения

Среди полученных фотоннокристаллических пленок выбирают наиболее удачный (на взгляд) образец и получают спектры поглощения под разными углами. В результате получается ряд кривых подобного вида:



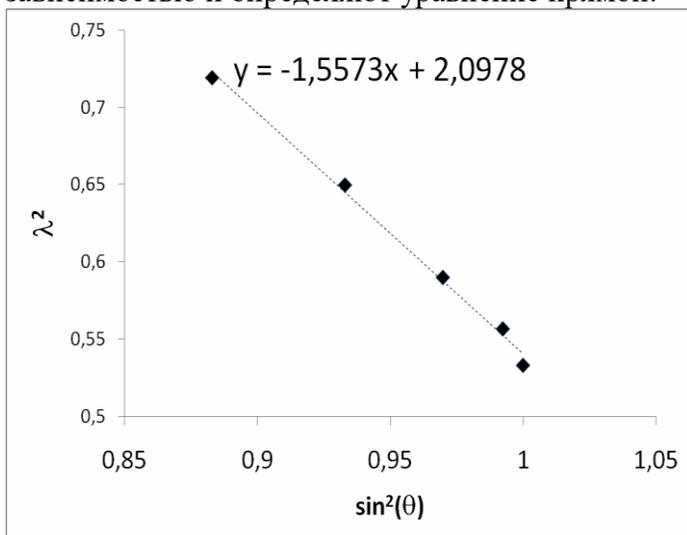
После этого определяют положение каждого максимума предварительно вычитая фон под каждой кривой. На рисунке ниже представлен спектр образца (черная кривая), фон (красная кривая) и результат вычета фона (синяя кривая):



Определенные из спектров положения максимумов записывают в таблицу:

Образец	Угол (θ), °	$\sin(\theta)$	$\sin^2(\theta)$	Длина волны (λ), мкм	λ^2 , мкм ²
«маркировка образца»	90	1	1	0,732	0,536
«маркировка образца»
...

После заполнения строят график зависимости λ^2 от $\sin^2(\theta)$, аппроксимируют линейной зависимостью и определяют уравнение прямой:

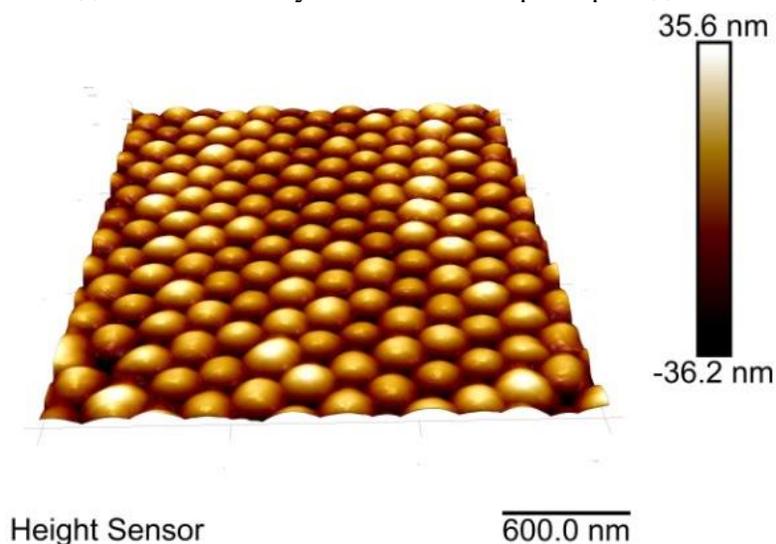


С использованием уравнения, представленного ниже, определяют параметры d и n :

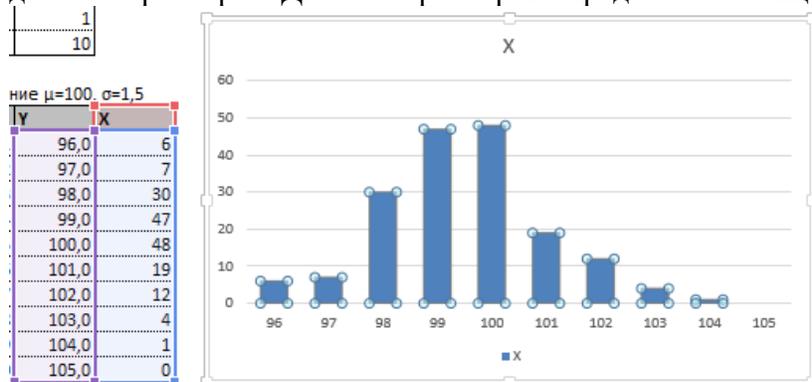
$$\lambda = \frac{2d}{k} \sqrt{n^2(\lambda) - \sin^2 \theta}$$

4.2.2 Определение размера сфер с использованием метода СЗМ

СЗМ – сканирующая зондовая микроскопия. С помощью данного метода возможно получить изображение рельефа поверхности с определенного участка. Результат исследования плотноупакованных шаров приведен ниже:



Справа от картинки можно видеть шкалу перепада высот, по которой можно определить глубину образца. Для точного определения размера составляющих элементов необходимо получить с помощью специальной программы не менее 100 размеров и построить размерное распределение, представляющее собой гистограмму, по оси абсцисс которой отложены размеры, а по оси ординат – количество размеров, попадающих в заданный диапазон размеров. Диапазон размеров определяется толщиной ступеньки гистограммы:



Положение максимума размерного распределения определяет среднее значение размера, которое как раз и необходимо найти.

4.2.3 Сравнение данных по двум методам

При аккуратном и правильном расчете, данные о размерах наночастиц полученные описанными выше методами должны совпасть. Успешным считалось выполнение этого пункта при совпадении размеров по данным двух методов в пределах ± 50 нм

4.2.4 Критерии оценки:

Этап работы	Баллы
Один из образцов исследован на спектрофотометре под разными углами с последующим построением спектров. Результаты обработки спектров внесены в таблицу	15
Построена зависимость квадрата длины волны от квадрата синуса угла поворота фотоннокристаллической пленки и определен средний показатель преломления и размер шариков	25
Построены 3 гистограммы распределения, и определен размер шариков методом СЗМ и построена зависимость размера шариков от времени наращивания. Результаты сравниваются с контрольными измерениями организаторов.	30
Максимальный размер при минимальной дисперсии	30
Размер, полученный по СЗМ и спектрам поглощения совпадает с точностью ± 50 нм	10

4.3 Теоретические вопросы по методике синтеза

4.3.1 Блок вопросов 1, первый день работы по методике, с критериями оценки

Вопросы сдаются в письменном или электронном виде. Каждый лист должен быть подписан (№ команды, название, ФИО участников, дата) При подготовке ответа допускается использование литературы и электронных ресурсов, однако недопустимо привлечение кого-либо кроме членов команды. При использовании литературы/ресурсов желательно сослаться на них.

Номер вопроса	Вопрос	Баллы
1	Какую функцию выполняют ТЭОС, аммиак и спирт? Ответ: <ul style="list-style-type: none">• ТЭОС - ростовое вещество (2 балла)• Аммиак катализатор (1 балл), катализирует гидролиз (1балл)• Этиловый спирт - растворитель (1 балл)	5
2	Зачем нужен синтез ядер? Почему бы не получить сразу крупные сферы? Ответ: При получении крупных сфер невозможно контролировать скорость и равномерность их нарастания, что приведет к большой дисперсии по размерам сфер.	5
3	Как вы считаете, будет ли происходить дальнейший рост ядер, если мы уберем синтетическую колбу с нагрева спустя 15 минут, а не спустя час? Ответ: Да будет (2,5 балла). При более низкой температуре скорость нарастания ядер увеличится (2 балла), они будут нарастать неравномерно (0,5балл)	5
4	Почему требуется каждый час повышать количество ТЭОС, а также, почему это количество растет в геометрической, а не в арифметической прогрессии? Ответ: Размер наносфер увеличивается по мере прохождения синтеза.(0,5 балла) При этом поверхность шара растет в геометрической прогрессии. (1 балл) Так как ТЭОС расходуется на наращивание сфер и оно должно происходить равномерно, его количество так же должно расти в геометрической прогрессии (2,5 балла)	5
5	Что будет если добавлять ТЭОС не прикапыванием, а быстрым впрыском? Ответ:	5

	При быстром впрыске ТЭОС происходит резкое и неравномерное нарастание сфер (3 балла), кроме того, появление новых зародышей (1 балл), что суммарно приводит к увеличению разброса размеров сфер (1 балл)	
6	<p>Как вы считаете, где фотонные кристаллы можно применять? Ответ: (обязательные элементы)</p> <ul style="list-style-type: none"> ● Создание жидкокристаллических цветных дисплеев (2 балла) ● Создание гибких световодов (за счет наличия запрещенной зоны кристалла) (2 балла) ● Спектральное разделение световедущих каналов (2 балла) ● Кросс для световедущих каналов (2 балла) ● Низкопороговые и беспороговые лазеры (2 балла) 	10
7	<p>Какую функцию при термостатировании (выставлении определенной температуры) реакционной колбы выполняет степень закрытия (высота) дверцы вытяжного шкафа? Ответ:</p> <p>Степень закрытия дверцы влияет на охлаждение (2 балла) колбы за счет увеличения скорости потока воздуха (1 балл). Чем ниже опущена дверца, тем быстрее охлаждается реакционная смесь. (2 балла)</p>	5

4.3.2 Блок вопросов 2, второй день работы по методике, с критериями оценки

Вопросы сдаются в письменном или электронном виде. Каждый лист должен быть подписан (№ команды, название, ФИО участников, дата) При подготовке ответа допускается использование литературы и электронных ресурсов, однако недопустимо привлечение кого-либо кроме членов команды. При использовании литературы/ресурсов желательно сослаться на них.

Номер вопроса	Вопрос	Баллы
1	<p>Предположите, почему отбор пробы всегда составляет 4 мл, а спустя 7 часов 30 минут требуется отобрать 10 мл? Ответ:</p> <p>При нарастании сфер их относительная концентрация повышается (1 балл), и может начаться слипание и нарастание конгломератов. Поэтому для дальнейшего равномерного наращивания необходимо разбавить золь (4 балла).</p>	5
2	<p>Выдвиньте предположение о положении фотонных запрещенных зон для каждого образца. Ответ:</p> <p>Запрещенная фотонная зона - длинна волны, полностью отражаемая пленкой. (1 балл) Она определяет видимый цвет</p>	5

	пленки. Исходя из того, что длины волн света в видимом глазом спектре известны и предполагается запрещенная зона для каждого образца (4 балла)	
3	Предположите, что происходит с разбросом по размерам частиц в процессе наращивания (с абсолютным и процентным отклонением) Ответ: И то, и другое увеличивается (5 баллов).	5
4	Предположите, по какому закону (линейному, квадратичному, экспоненциальному или другому) меняется размер шариков SiO₂ со временем синтеза Ответ: Сферы наращиваются послойно, в идеальном случае равномерно. Таким образом диаметр шарика будет увеличиваться по линейному закону (3 балла), а площадь и объем - по квадратичному и кубическому соответственно (2 балла)	5

4.3 Теоретические вопросы по методике получения и обработки результатов, с критериями оценки

Вопросы сдаются в письменном или электронном виде. Каждый лист должен быть подписан (№ команды, название, ФИО участников, дата) При подготовке ответа допускается использование литературы и электронных ресурсов, однако недопустимо привлечение кого-либо кроме членов команды. При использовании литературы/ресурсов желательно сослаться на нее.

Номер вопроса	Вопрос	Баллы
1	Опишите процесс формирования монохроматического (заданной длины волны) света в оптическом спектрофотометре. Следует указать что излучает свет и как формируется свет заданной длины волны.	5
2	Опишите схематично устройство спектрофотометра (расположение основных блоков данного прибора и их взаимосвязь)	5
3	Почему на спектрах поглощения имеются максимумы и почему они смещаются при изменении угла поворота фотонно-кристаллической пленки.	5
4	Опишите схематично устройство сканирующего зондового микроскопа (расположение основных блоков данного прибора и их взаимосвязь). Особое внимание следует уделить непосредственно процессу формирования изображения	5
5	Мы предполагали снимать Ваши образцы непосредственно на покровных стеклах, однако столкнулись с существенной для	5

	данного метода анализа трудностью. Вместо этого удачным вариантом оказалось использование отполированного монокристалла Si. Предположите, с чем была связана наша проблема.	
6	Почему для определения размера при помощи методов микроскопии требуется измерить не менее 100 размеров? Можно ли обойтись 10 размерами?	5
7	Предположите, какими геометрическими размерами и формой должна обладать иголка СЗМ для измерения Ваших образцов, чтобы получить наиболее достоверную картинку.	5
8	Предложите другие методы исследования для определения размера шариков, показателя преломления, порядка укладки шариков, а также исследования фотонной запрещенной зоны.	5