**Лазерный метод получения водных суспензий наночастиц металлов**

Введение

В настоящее время большой практический интерес приобретают эффективные методы получения наноразмерных объектов и контроля их характеристик. Физические и химические свойства материи в этой области размеров отличаются как от свойств отдельных атомов и ионов, так и от свойств массивного вещества. Например, для многих металлов при переходе в наносостояние существенно изменяются механические, электрические, магнитные, оптические и химические свойства. Это позволяет усиливать или ослаблять известные свойства металлов, а также создавать совершенно новые металлические или металлсодержащие материалы с требуемыми свойствами. Большой интерес представляет применение наноматериалов в таких областях, как медицина, легкая и химическая промышленность, электроника и т.д.

Разработанные в настоящее время методы получения суспензий наночастиц металлов можно разделить на две группы по характеру процессов, приводящих к формированию нанообъектов: химические и физические. К числу химических можно причислить восстановление ионов металлов в растворах [1] и т.д. К физическим методам относятся: электрический разряд в жидкостях [2], лазерная эрозия в жидкостях [3] и атмосфере [4]. В данной работе рассматриваются: способ получения водных суспензий наночастиц металлов, на примере серебра, (с применением метода лазерной эрозии в атмосфере) и методы определения характеристик наноразмерных частиц в суспензиях.

Метод лазерной эрозии

Действие механизма данного метода заключается в следующем: приповерхностный слой металла в процессе воздействия лазерного излучения умеренной плотности мощности разогревается до температур, бόльших температуры кипения, и образующиеся парогазовые пузырьки, лопаясь, поставляют частицы жидкой фазы в эрозионный факел металла. Согласно теоретическим оценкам, проведенным для сред, которые не имеют микродефектов, а также сред, не содержащих газы, процесс объемного парообразования имеет существенное значение при плотностях мощности больших 108 Вт/см2 [5]. В реальных условиях процесс объемного парообразования начинается при гораздо меньших плотностях мощности [6].

При этом возникающие частицы двигаются по нормали к поверхности мишени, увлекаемые парами материала мишени. Если на пути подобного пучка частиц поместить улавливающую среду (жидкость, подложка, полимерная матрица) – возможно формирование субстратов, содержащих наночастицы материала мишени[4].

Методы контроля характеристик наноразмерных объектов

Метод лазерного зондирования

Сущность метода лазерного зондирования, применительно к данной работе, заключается в следующем. На исследуемый образец (кювета с суспензией), помещенный в центре интегрирующей сферы, подается зондирующее лазерное излучение. Рассеянное данным объектом излучение равномерно распределяется по внутренней матовой поверхности сферы. Для определения интенсивности рассеянного излучения в одно из отверстий сферы помещается оптический датчик. Два других оптических датчика регистрируют интенсивности падающего (зондирующего) и прошедшего образец компонент лазерного излучения. Из баланса энергии зондирующего излучения находится поглощенная образцом часть излучения. Зная, таким образом, экспериментально полученное соотношение рассеянной и поглощенной образцом компонент излучения, при помощи законов теории рассеяния удается определить эффективный диаметр и концентрацию частиц, размеры которых значительно меньше длины волны зондирующего излучения, которая в данном случае составляет 694,3 нм. Для более крупных частиц (соразмерных с длиной волны зондирующего излучения) соотношение между рассеянием и поглощением зависит лишь от физической природы вещества частиц, и в данном диапазоне размеров частиц методика имеет большую погрешность. Более подробно данная методика описана в работе [4]. К основным достоинствам этого метода следует отнести: 1). Возможность экспресс-анализа, 2). Дешевизна оборудования, 3). Дистанционность, неразрушающий контроль.

Метод спектроскопии плазмонного резонанса

Стабильный коллоидный раствор металлических наночастиц в жидкостях в ряде случаев позволяет наблюдать специфическое оптическое явление – возникновение так называемой плазмонной полосы поглощения суспензии частиц. Наличие данной полосы обусловлено присутствием в суспензии частиц металлов с малыми размерами (десятки нанометров). Т.е. фактически размеры частиц становятся соизмеримыми с длиной свободного пробега электронов в металле, таким образом, валентные электроны образуют «шубу» наночастицы, активно взаимодействующую с падающим излучением. Для большинства металлов данные плазмонные полосы находятся в ультрафиолетовой части спектра, лишь для Ag, Cu и Au они смещаются в видимую часть спектра. Следовательно, регистрируя спектры поглощения исследуемых суспензий, по наличию плазмонных полос можно судить о присутствии наноразмерных частиц определенных металлов в суспензии. Положение же максимума и ширина такой полосы содержат информацию о распределении частиц по размерам. Спектральное расположение плазмонных полос для широкого круга металлов хорошо исследовано [1,3], однако в связи с тем, что в научной литературе в основном присутствуют данные для коллоидных растворов, полученных химическими методами, необходим их пересмотр для физических методов получения наночастиц. Это обусловлено присутствием в химически сформированных коллоидах одновременно ионной, нано- и макро- фаз исследуемого металла. Физические методы получения наноразмерных объектов обладают гораздо более высокой селективностью. Основные достоинства данного метода во многом совпадают с предыдущим с тем лишь различием, что используется более дорогая техника спектроскопии. Основная сложность – соотнесение максимума плазмонной полосы поглощения и размеров нанообъектов.

Фотоэлектрические свойства сегнетоэлектриков во многом определяются набором глубокоуровневых центров (ГЦ) захвата носителей заряда, исследование которого представляет сложную задачу в связи с большим удельным сопротивлением материала и наличием встроенных электрических полей, обусловленных доменной структурой. В настоящей работе представлены результаты исследований электрически активных дефектов TlGaSe2 методом фотоэлектрической релаксационной спектроскопии (PICTS [1,2]).

Полученные методом Бриджмена монокристаллы TlGaSe2, имели р-тип проводимости с концентрацией носителей заряда ~ 1015 см-3 при 300 К. Световое возбуждение (hν = 1.84 – 1,93 эВ) выбиралось из условия получения максимального фотоотклика. Плотность потока фотонов на поверхности образца составляла 5·1015 см-2 с-1.

В PICTS спектрах наблюдалось пять максимумов А1 - А5 (см. рис. 1 и табл. 1). Смещение их температурного положения в наборе спектров позволяет сопоставить максимумы термоэмиссии с ГЦ, заполняемых при фотовозбуждении. Соответствующие графики в аррениусовом масштабе показаны на рис.1. В таблице приведены области температур регистрации термоэмиссии с ГЦ, энергии их термоактивации Et и эффективные сечения захвата St.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Таблица | | | | |
| Номер пика | T, K | тип ГЦ | Et, эВ | St, см-2 |
| A1 | 100-115 | - | 0,12 | 4·10-18 |
| A2 | 120-130 | донор | 0,36 | 7·10-09 |
| A3 | 165-190 | акцептор | 0,24 | 2·10-17 |
| A4 | 210-240 | донор | 0,44 | 4·10-14 |
| A5 | 270-320 | акцептор | 0,31 | 2·10-19 |



Рис.1. Температурные зависимости скорости термоэмиссии et для ГЦ А1—А5 и стационарного фототока (кривая 1) в аррениусовых координатах.

Обнаруженные ГЦ можно связать с собственными дефектами материала либо неконтролируемыми примесями. Для пика А5 величина Et хорошо согласуется с энергией термоактивации акцептора, контро-лирующего температурную зависи-мость проводимости в области температур 220 - 300 К [3,4]. Положение пика А3 согласуется с энергией термоактивации Et акцептора, контролирующего температур-ную зависимость проводимости при более низких температурах [5-7]. На температурной зависимости стационарного фототока (рис.1) наблюдаются два участка отчетливо выраженного термического гашения фототока, сопоставимые с температурами интенсивной перезарядки при освещении центров А2 и А4. Можно заключить, что, захватывая электроны, эти ГЦ играют роль фоточувствляющих центров [8].

Создание источников магнитных полей с заданным пространственным распределением и силовыми характеристиками обычно связано с большим объемом работ по моделированию, проведению численных расчетов и сопоставлению результатов этих расчетов с экспериментальными исследованиями. Важнейшим свойством большей части таких источников является наличие симметрии в их конструкции. Учитывая только симметрию можно аналитически получить некоторые характеристики поля, не прибегая к численным расчетам.

Очевидно, что между параметрами источника и характеристиками созданного им магнитостатического поля существует тесная связь, обусловленная симметрией: тому или иному виду симметрии источника соответствует вполне определенный характер симметрии в распределении параметров созданного им поля. Поэтому исследования этой связи аналитическими методами, даже на упрощенных моделях, позволяют определить интервал, в котором следует искать нужное сочетание геометрических параметров источника. Такой подход особенно оправдан при исследовании источников, состоящих из отдельных, пространственно разделенных частей. Примером таких источников может служить магнитная система диагностических и очистных поршней для газо- и нефтепроводов. Очевидно, что в этом случае источник должен иметь осевую симметрию. Однако каким должен быть порядок такой симметрии для получения максимальной величины пондеромоторного взаимодействия без дополнительных исследований сказать трудно.

Авторами в работе  в общем виде и безотносительно к конкретным размерам системы сделан вывод о существовании оптимальных порядков осевой симметрии магнитных систем, обеспечивающих наибольшее силовое действие. В работе  при помощи метода конечных элементов проведены расчёты с целью определения оптимальных порядков осевой симметрии для трёх магнитных систем, имеющих порядки 2, 3 и 4 для двумерного случая, т.е. когда d (размер магнита вдоль оси симметрии z) имеет бесконечную длину.

Настоящая работа посвящена решению трёхмерной задачи: определение влияния длины магнитных блоков на оптимальный порядок магнитной системы кольцевого магнита. Рассмотрена магнитная система в виде кольцевого пояса, состоящего из 2n идентичных по геометрии постоянных магнитов, расположенных на одинаковых расстояниях от оси системы (оси z). Система имеет цилиндрическую форму и обладает осью симметрии некоторого порядка n, т.е. совпадает сама с собой при повороте на угол . Каждый магнит имеет форму параллелепипеда со сторонами l, h и d. Намагниченность каждого магнита параллельна его ребру h и направлена как от оси, так и к оси системы (знаки постоянных магнитов в кольце чередуются). Сечение системы порядка n плоскостью  представляет собой  прямоугольников со сторонами h и l, вписанных в окружность радиуса RK таким образом, что они касаются её двумя крайними точками сторон, имеющих длину l.

Учитывая, что современные магнитожёсткие материалы обладают большой коэрцитивной силой, можно положить относительную магнитную проницаемость , тем самым считать материал магнитов абсолютно жестким магнетиком. В этом приближении наиболее приемлемым методом расчета следует считать метод граничных интегральных уравнений . Для расчёта поля по этому методу необходимо проинтегрировать магнитные заряды по всей поверхности каждого из магнитов, входящих в кольцевой пояс. Так как эти магниты идентичны по геометрии, но занимают разное положение в пространстве, было получено общее выражение для численного расчёта поля от любого магнита, разработан алгоритм и написана программа на алгоритмическом языке FORTRAN для его реализации.

Расчеты проводились для трёх магнитных систем, имеющих порядки 2, 3 и 4. При этом все три системы имели одинаковые размеры RK, h (RK = 44,5 см, h = 12 см) и одинаковую суммарную площадь сечения всех магнитов, составляющих кольцевой пояс. Последнее требование вводилось с целью уравнивания всех трёх магнитных систем по количеству магнитожесткого материала, идущего на их изготовление. Различались эти системы только порядком симметрии n (количеством магнитов в кольцевом поясе) и длиной магнитов l: для системы второго порядка (n =2) l = 42 см, третьего (n =3) - l =28 см, четвёртого (n =4) - l =21 см. Оценка силового действия магнитной системы проводилась по величине равной произведению модуля поля Н на его градиент. Модуль поля Н вычислялся на двух разных расстояниях от оси системы:  и при . При этом величина силы приписывалась среднему значению радиуса .



Рисунок 2 - угловая зависимость силового действия магнитных систем первого, второго и третьего порядка симметрии

Поскольку силовое действие рассмотренных нами магнитных систем характеризуется ярко выраженной угловой зависимостью (см. рисунок 1), то для всех трёх магнитных систем проводился расчет по дуге с шагом 1°для всего периода повторяемости, который для магнитной системы, имеющей порядок симметрии n, равен . Все рассчитанные значения силы суммировались, полученная сумма делилась на количество точек счёта. Тем самым для каждого порядка симметрии получалась оценка средней по углу силы.



Рисунок 3 - Влияние длины магнитных блоков на оптимальный порядок магнитной системы кольцевого магнита

Результаты численных расчетов, полученных с учетом вышеназванного приближения, представлены на рисунке 2. Кривая 1 разделяет области оптимальности третьего и второго порядков, кривая 3 – третьего и четвертого порядков. Пунктирные прямые 2 и 4 представляют собой асимптоты, к которым приближаются зависимости 1 и 3 при бесконечно большой длине стороны d магнита (d→∞). Видно, что по мере уменьшения размера d магнитной системы в осевом направлении обе границы сдвигаются в сторону больших значений отношения RT/RK. Таким образом, из рисунка 2 следует, что для каждого значения отношения радиуса очищаемой трубы к радиусу источника поля существует свой оптимальный порядок осевой симметрии источника, обеспечивающий наибольшее его силовое действие. При этом получено, что чем больше величина отношения RT/RK, тем меньшим должен быть порядок системы. Следовательно, источники высоких порядков отличаются близкодействием, а источники низких порядков – дальнодействием.

Сигнал от центров А1 и А2 регистрировался в области температур фазовых переходов парафаза – несоразмерная фаза (107 К) и несоразмерная – соразмерная фаза (120 К) [9]. В области перехода величины, используемые при анализе данных, могли изменяться [10]. Определенное значение эффективного сечения захвата для А2 имеет необычно большую величину, в то время как термостимулированная проводимость вблизи 120 К [4,11] регистрирует сигнал от ГЦ с чрезвычайно малым St. Объяснение этому следует искать в сопоставлении методов анализа данных.

Таким образом, впервые, проведенное методом фотоэлектрической нестационарной спектроскопии исследование монокристаллов TlGaSe2 позволило обнаружить пять глубоких центров и определить энергии их термоактивации, эффективные сечения захвата и знак захватываемых носителей заряда.

Результаты

Для получения водных суспензий наночастиц серебра применялся частотный лазер LS 2137 (Lotis- TII) на YAG:Nd. Параметры излучения: Еимп=120 мДж, tимп=20 нс, νследования имп= 5 Гц, dфокусировки= 1мм. Наработка серебряных наночастиц производилась длительным воздействием (30 мин) импульсного лазерного излучения на поверхность слитка серебра (проба 999,9) в воздухе, с последующим осаждением полученных нанообъектов в водную среду. В результате образовалась бледно-желтая оптически однородная жидкость.

В последующее время было произведено лазерное зондирование полученной суспензии, которое дало следующие результаты: средний размер частиц серебра в суспензии <d> ~ 40 нм, количественная концентрация N~ 5 1011 см-3.

Параллельно во времени была произведена регистрация спектра поглощения данной суспензии в диапазоне 200-900 нм (спектр приведен на рис. 1). Позже эта процедура была неоднократно повторена через определенные промежутки времени, что позволило судить о эволюции спектра поглощения суспензии (см. рис. 2). На приведенном рисунке отчетливо видно, что с течением времени пик в районе 400 нм испытывает «красный сдвиг» (401 нм → 406 нм). Аналогичный эффект неоднократно наблюдался и другими авторами [1,3], что свидетельствует об общем характере поведения суспензий наночастиц серебра, сформированных разными методами (как химическими, так и физическими). В указанных работах авторы связывали «красный сдвиг» с постепенным укрупнением частиц, за счет их агрегации (под воздействием сил Ван-дер-Ваальса и др.).

В частности, в работе [3], наряду со спектром поглощения суспензии наночастиц серебра, приведено изображение данных нанообъектов, полученное с помощью электронной микроскопии. Из этих данных можно заключить, что пику поглощения суспензии в районе 400 нм соответствуют наночастицы с размерами 40-50 нм. Это с высокой степенью достоверности согласуется с данными, полученными в процессе выполнения данной работы.

Литература

1. Б.Г. Ершов. Рос. Хим. Ж. XLV №3,20 (2001).
2. N. Parkansky, B. Alterkop, R.L. Boxman. Powder Technology 150 № 36, 256 (2005).
3. А.В. Симакин, В.В. Воронов, Г.А. Шафеев. Труды института общей физики им. Прохорова РАН 60, 83 (2004).
4. В.К. Гончаров, К.В. Козадаев, М.И. Маркевич, А.М. Чапланов. Сборник научных статей «Лазерная и оптико-электронная техника» 10, 217 (2006).
5. Ю.В. Афанасьев, О.Н. Крохин Квантовая радиофизика, труды ФИ АН СССР 52, 118 (1970).
6. В.К. Гончаров, В.И. Карабань, А.В. Колесник. Квантовая электроника 12 № 4, 762 (1985).