

ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ПАРАМЕТРОВ СУСПЕНЗИЙ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ

В.К. Гончаров, К.В. Козадаев*, М.В. Пузырев

НИУ. Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко БГУ,
ул. Курчатова 7, Минск 220108, Беларусь, тел: +375-17-2125644, e-mail: kozadaeff@mail.ru

Методом лазерной эрозии получена водная суспензия наночастиц ряда металлов (Ag, V, Zn). С помощью метода лазерного зондирования измерены диаметры наночастиц в водной среде. Также производилась регистрация спектров поглощения данных суспензий, с целью фиксирования плазмонных резонансов.

Введение

В настоящее время бурное развитие приобрели методы получения и применения наноразмерных объектов. Согласно наиболее распространенной классификации различают кластеры (частицы размером 1–10 нм) и собственно наночастицы (размером от 10 до 100 нм) [1]. 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 металлосодержащие материалы. Большой интерес представляет использование наночастиц в таких областях, как медицина, легкая и химическая промышленность, электроника и т.д. В связи с этим совершенно особый статус приобретает проблема адекватного контроля параметров наноразмерных объектов, из которых такая характеристика, как размер является фактически определяющей. Возможности определения характерных размеров наночастиц металлов в суспензиях и посвящена эта работа.

Получение суспензий наночастиц металлов. Метод лазерной эрозии

В процессе воздействия лазерного излучения на мишень в плазменном факеле появляются частицы жидкокапельной фазы материала мишени, которые могут поглощать и рассеивать падающее излучение. Первоначально эрозионный факел состоит из прозрачных светящихся паров материала мишени, потом с некоторой задержкой во времени за счет объемного парообразования в эрозионный лазерный факел поступают мелкие жидкие капли (~50 нм) [2].

Действие этого механизма заключается в следующем: приповерхностный слой металла в процессе воздействия лазерного излучения умеренной плотности мощности разогревается до температур, больших 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 10^8 Вт/см² [3]. В реальных условиях процесс объемного парообра-

зования начинается при гораздо меньших плотностях мощности [4].

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 [5].

Методы контроля характеристик наноразмерных объектов

1. 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 (соизмеримых 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 [5]. К основным достоинствам этого метода следует отнести: 1) возможность экспресс-анализа; 2) дешевизна оборудования; 3) дистанционность, неразрушающий контроль.

2. Метод спектроскопии плазмонного резонанса

Стабильный коллоидный раствор металлических наночастиц в жидкостях в ряде случаев позволяет наблюдать специфическое оптическое явление – возникновение так называемой плаз-

монной 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 [2,6], 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 – соотношение максимума плазмонной полосы поглощения и размеров наночастиц.

Результаты

Для получения водных суспензий наночастиц металлов применялся частотный лазер LS 2137

(Lotis- TII) на YAG:Nd. Параметры излучения: $E_{\text{имп}}=120$ мДж, $t_{\text{имп}}=20$ нс, $\nu_{\text{следования имп}}=5$ Гц, $d_{\text{фокусировки}}=1$ мм. Нарботка наночастиц металла производилась длительным воздействием (30 мин) импульсного лазерного излучения на поверхность соответствующего металла в воздухе, с последующим осаждением полученных наночастиц в водную среду.

Данные, полученные при лазерном зондировании и регистрации плазмонного резонанса, помещены в табл. 1.

Табл. 1. Оптические свойства некоторых суспензий наночастиц металлов.

Металл	$\langle d \rangle$ лазерное зондирование	Спектральное положение максимума плазмонного резонанса
Ag	42 нм	401-406 нм
Zn	67 нм	212 нм
V	121 нм	206 нм

Таким образом, на основании данных, приведенных в таблице, можно установить корреляцию между средними диаметрами частиц металлов в суспензии и спектральным положением пиков их плазмонных резонансов.

Список литературы

1. П.А. Витязь. Наноструктурные материалы – 2004. Беларусь – Россия. М, 2004. – 420 с.
2. А.В. Симакин, В.В. Воронов, Г.А. Шафеев. // Труды института общей физики им. Прохорова РАН. - 2004. - Т.60. - С.83.
3. Ю.В.Афанасьев, О.Н.Крохин.// Квантовая радиофизика, труды ФИАН СССР. - 1970. - Т. 52. - С.118.
4. В.К. Гончаров, В.И. Карабань, А.В. Колесник. // Квантовая электроника. - 1985. - Т. 12, № 4. - С.762.
5. В.К. Гончаров, К.В. Козадаев, М.И. Маркевич, А.М. Чаппанов. //Сборник научных статей «Лазерная и оптоэлектронная техника». – 2006. – Т. 10. – С. 217.
6. Б.Г. Ершов. // Рос. Хим. Ж. – 2001. - Т. XLV, №3. – С.20.

CONTROL OF THE METAL NANOPARTICLE SUSPENSION PARAMETERS BY OPTICAL METHODS

V.K. Goncharov, K.V. Kozadayev, M.V. Puzyrou

A.N. Sevchenko Scientific-Research Institute of Applied Physics Problems,

Kurchatov str. 7, Minsk, Belarus 220108, tel.: +375-17-2125644 e-mail: kozadaeff@mail.ru.

At the present work the new method of water nanoparticle suspensions formation is offered. The formation method is based on the penetration of the metallic target erosion products in water medium during the laser action on metallic target. So according to the given method the water suspensions of some metals (Ag, V, Zn) were formed. In water medium particle characteristics were controlled with the implementation of laser probing method. This method was optimized for the probing of nanoobjects in pan filled with water. To define the plasmon resonance of the given suspensions the absorption spectroscopy methods were applied.