

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ В ВОДНОЙ СРЕДЕ ИЗ МИШЕНИ СИЛУМИНА

М.И.Маркевич – доктор физико-математических наук, профессор

Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск

Д.Ж.Асанов – ассистент преподаватель

А.Б.Камалов – доктор физико-математических наук, профессор

Нукусский государственный педагогический институт имени Ажиниязя

Таянч сўзлар: сатх морфологияси, элементар таркиби, кратер сатхлари, SEM, структуралаш, лазер абляцияси, силумин.

Ключевые слова: морфология поверхности, элементный состав, поверхности кратеров, РЭМ, наноструктурирование, лазерная абляция, силумин.

Key words: surface morphology, elemental composition, crater surfaces, SEM, nanostructuring, laser ablation, silumin.

В настоящее время проявляется большой интерес к наноматериалам, особенно к наночастицам. Он обусловлен иным уровнем их физических свойств по сравнению с массивными материалами. Эти изменения сильно проявляются, когда средний размер не превышает 20-50 нм.

С уменьшением размера частиц и переходу к частицам, содержащим несколько сот или тысяч атомов, плотность электронных состояний изменяется, что обуславливает изменения их физико-химических свойств [1-4]. Кроме того, с уменьшением размера частиц происходит увеличение в них доли атомов, находящихся на поверхности в иных условиях (локальное окружение, координационное число и т.д.), что также оказывает влияние на изменение их свойств. Увеличение кривизны поверхности наночастиц приводит к увеличению химического потенциала, и, как следствие, происходит изменение каталитической и реакционной способности.

Большая удельная поверхность наночастиц увеличивает их способность к агрегации и адсорбции. Поэтому металлические наночастицы являются высокоэффективными катализаторами. Наночастицы кремния используются как контрастирующие агенты в методах биомедицинской диагностики и других приложениях.

Структура наночастиц, прежде всего, определяется методом их получения. Наночастицы полупроводников и металлов имеют разнообразную форму и могут быть, как кристаллическими, так и аморфными [2-4]. Следует отметить, что метод лазерной абляции позволяет получать наночастицы с узким распределением частиц по размеру. Поэтому весьма актуален вопрос контроля параметров наноразмерных объектов. По сути, эта характеристика является определяющей. При решении этой проблемы используются два этапа. В первом этапе регистрируют одиночные наночастицы (электронная, атомно-силовая микроскопии). На втором этапе фиксируют интегральный отклик ансамбля наночастиц (методы спектроскопии, лазерное зондирование).

Существует достаточное количество методов получения наночастиц (синтез из газовой фазы, химическая гомогенизация, электронная и лазерная литография и др.), позволяющих весьма точно регулировать их размеры, форму и строение. Лазерные технологии привели к кардинальным изменениям в промышленности. Они основаны на уникальных свойствах лазерного излучения: когерентность, монохроматичность, малая длительность воздействия, высокие плотности энергии в импульсе, отсутствие прямого контакта между материалом и источником энергии, стерильность воздействия. Следовательно, данный метод можно считать одним из самых перспективных методов формирования коллоидных растворов, позволяющий оперативно управлять данным процессом [5,6]. В качестве мишени использовали сплав алюминий-кремний. Сплавы системы алюминий-кремний относятся к числу наиболее распространенных промышленных алюминиевых сплавов.

В качестве среды, в которой находилась мишень, применяли дистиллированную воду. Жидкость принудительно не перемешивали. Для обработки материала использован лазер на алюмоиттриевом гранате (LS-2134D) с длиной волны 1064 нм, генерирующий в двухимпульсном ре-

жиме (импульсы разделены временным интервалом 3 мкс, длительность импульсов 10нс, частота следования импульсов 10Гц, энергия одиночного импульса ~ 0,05Дж). Вложенная энергия 1500 Дж, время воздействия 25 мин. Размеры образцов: 10х18х12 мм.

В процессе получения и во время хранения водных растворов наночастиц не применяли поверхностно-активные вещества. Исследования структуры и элементного состава образцов проводились на растровом электронном микроскопе MIRA-3. Измерения проводились при различных значениях ускоряющего напряжения: от минимального порога чувствительности системы микроанализа (6,4 кВ) до максимального значения ускоряющего напряжения, равного 30кВ.

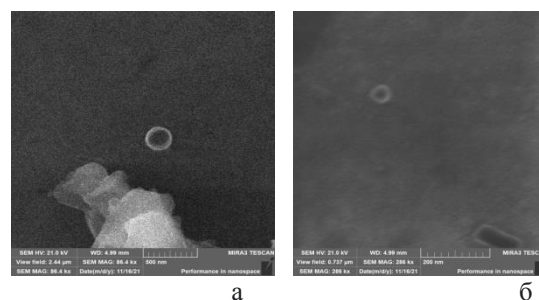
Образованная в результате испарения материала мишени под действием первого импульса абляционная плазма создает в приповерхностном слое область с повышенной температурой и пониженной плотностью частиц воздуха, что приводит к более полному использованию энергии второго импульса для лазерной абляции. Образец обрабатывали лазерным излучением в интервале энергий 900-1800 Дж при временах экспозиции от 15 до 30 мин. Размеры образцов: толщина-10 мм, длина-30 мм, ширина-12 мм.

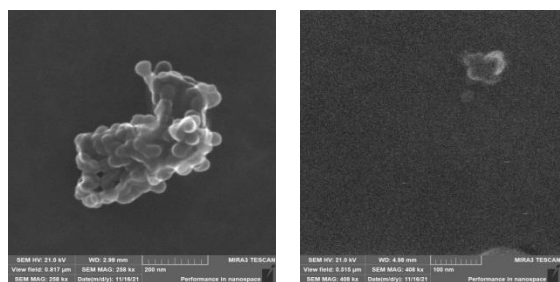
Цель данной работы состояла в экспериментальном исследовании морфологии поверхности конгломератов наночастиц и отдельных составляющих при лазерной абляции мишени из силумина в воде.

Кроме того, в настоящей работе проводилось микро и наноструктурирование поверхности силумина и исследовались морфология поверхности и элементный состав кратера, образованный после лазерного воздействия.

Процесс лазерной абляции ультракороткими импульсами в жидких средах протекает в несколько стадий: распространение лазерного излучения в слое жидкости до поверхности мишени; взаимодействие излучения с твердым телом с образованием факела и пузыря; образованием наночастиц и их выброс в окружающую жидкость с образованием коллоидного раствора [5,6]. В **эрозионный лазерный факел также поступает мелкодисперсная конденсированная фаза материала мишени.**

На рисунке 1 приведена морфология поверхности конгломерата и частиц, образовавшихся в результате лазерного воздействия. Вложенная энергия 1800 Дж, время воздействия 30 мин.



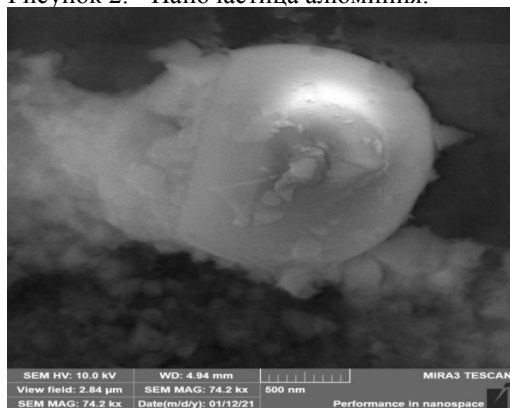


В Г

Рисунок 1 – Морфология поверхности конгломерата частиц, образовавшихся в результате лазерного воздействия. Вложенная энергия 1800 Дж, время воздействия 30 мин.

На рисунке 1 а), б) представлены отдельные наночастицы. Частицы имеют круглую форму, и их размер составляет от 45 нм (рис. 1б) до 200 нм (рис. 1а). На рисунке 1в), 1г) представлены конгломераты из наночастиц сложной формы. Конгломерат на рис. 1в) имеет размер от 300 нм по длине до 400 нм по высоте и состоит из наночастиц сферической формы в диаметре от 20 до 50 нм. На рисунке 1г) представлен конгломерат из четырех наночастиц, размер составляющих частиц составляет ~ 25 нм.

Рисунок 2. - Наночастица алюминия.



Наночастицы, полученные методом лазерной абляции в жидкости, при разрушении силумина получаются, как кристаллические, так и аморфные.

На рисунке 2 приведена крупная частица алюминия размером 1500 нм, образовавшаяся в результате лазерного воздействия при распаде силумина. На ее поверхности видны более мелкие частицы. Форма некоторых частиц алюминия имеет правильную кристаллографическую огранку.

На поверхности мишени образуется кратер в результате многократного импульсного лазерного воздействия. На рисунке 3 приведена морфология поверхности и элементный состав образца силумина после лазерного воздействия.

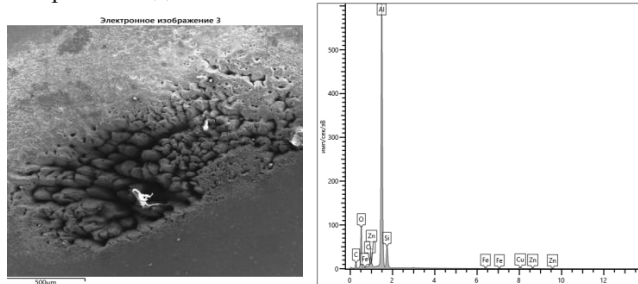


Рисунок 3- Морфология поверхности силумина (а), элементный состав (б) после лазерного воздействия (время воздействия 30 мин, вложенная энергия 1800 Дж)

На рисунке 3 хорошо различима обработанная часть силумина лазерным воздействием. В зоне пятна структура поверхности существенно изменена относительно исходной, начинает формироваться мелкомасштабный субмик-

ронный рельеф, который показывает неоднородное проплавление мишени, углубление долин и росту «гребней», что может быть связано с перераспределением материала расплава. Рельеф поверхности имеет характерные бороздки с округлыми краями, что связывается также не только с лазерным воздействием, но и с водной средой, которая является источником дополнительного сопротивления и обеспечивает значительную скорость остывания приповерхностной области при интенсивном процессе кипения на границе раздела «силумин-вода». СЭМ изображение таких структур приведено на рисунке 4.

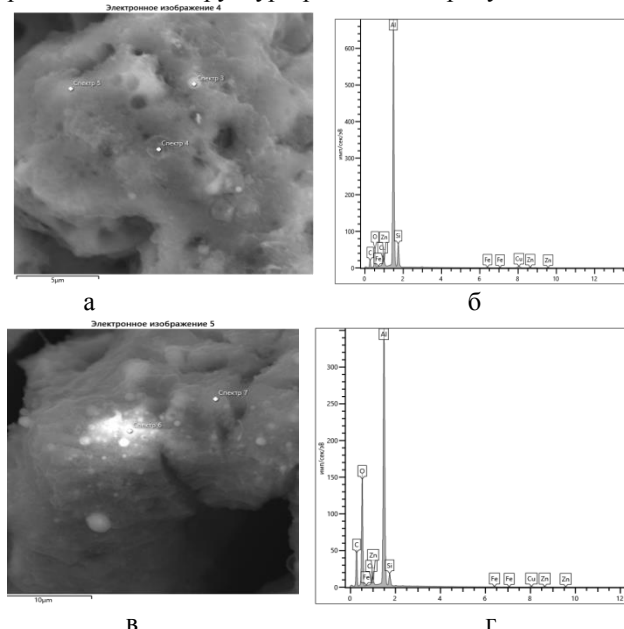


Рисунок 4- Морфология поверхности силумина (а), (в), элементный состав (б), (г) после лазерного воздействия (время воздействия 30 мин., вложенная энергия 1800 Дж)

Соответствующая поверхность мишени из силумина, аблированная в воде, представляет изменение морфологии в зависимости от длительности воздействия и вложенной энергии. Рельеф изменяется от характерных выраженных бороздок до редко расположенных глубоких микроотверстий диаметром от 0,1 до 1 мкм (рис. 4 а), в). На поверхности кратера наблюдаются наночастицы и более крупные частицы микронного размера. Поверхность мишени, аблированная в воде, представляет собой хаотично расположенные микроуглубления.

Также в ходе проведенных экспериментов было выявлено изменение состава образцов после лазерного воздействия. Методом лазерной абляции получен распад силумина в воде на отдельные наночастицы алюминия и кремния (вложенная энергия 1500 Дж, время воздействия 25 мин.). Некоторые частицы алюминия имеют огранку, что позволяет говорить об их кристалличности. Морфологии поверхности кратера поликристаллического силумина при импульсной лазерной обработке в режиме сдвоенных импульсов в воде представляет собой поликристаллическую структуру с зонами оплавления. Рельеф изменяется от характерных выраженных пропилов до редко расположенных глубоких микроотверстий диаметром от 0,1 до 1 мкм. На поверхности кратера наблюдаются наночастицы и более крупные частицы микронного размера. Поверхность мишени, аблированная в воде, представляет собой хаотично расположенные микроуглубления. Установлено также изменение состава образцов в процессе лазерной абляции, что связано с окислением поверхности кратера в водной среде при лазерном воздействии.

Данные результаты имеют практическое значения для тонкой полировки изделий.

Литература

1. Жиряков Б.М., Рыкалин Н.Н., Углов А. А. О некоторых особенностях процессов разрушения металлов сфокусированным излучением лазера. // ЖТФ. 1971. Т. 41. -С. 1037–1042.
2. Симакин А.В., Воронов В.В., Шафеев Г.А. Образование наночастиц при лазерной абляции твердых тел в жидкостях. // Труды института общей физики им. Прохорова, 2004. -Т. 60.- С. 83-107.
3. Гончаров В.К., Козадаев К.В., Маркевич М.И., Пузырев М.В., Славашевич Д.Л., Чапланов А.М. Возможности получения наночастиц никеля в водной среде с помощью лазерного воздействия. Инженерно-физический журнал. 2008. Т.81. №2.- С. 206-210.
4. Markevich, M.I. In sulphurous liquids under action of chock waves / M.I. Markevich, F.A. Piskunov // High Power Laser Science and Engineering. 1995 .Czech R. NATO Advanced study institute. -Karlovy Vary.- P.49.
5. Гончаров В.К., Козадаев К.В., Маркевич М.И., Пузырев М.В., Чапланов А.М. Формирование коллоидных растворов металлов в воде методом лазерной абляции. Актуальные проблемы физики твердого тела. -Минск: 2009.- С. 381-382.
6. Казилин Е.Е., Маркевич М.И., Конкин С.В., Чапланов А.М., Фолманис Г.Э., Иванов Л.И., Коваленко Л.В. Исследование коллоидных растворов селена, созданных по лазерной технологии. Перспективные материалы. 2008. №3. -С. 60-63.
7. Пшеничнов Ю.П. Выявление тонкой структуры кристаллов. -М.: Металлургия.- 1974. -С.528.

РЕЗЮМЕ. Лазер абласени ёрдамида бундай материалларни олиш учун кенг имкониятлар яратилган, чунки ҳосил бўлган зарралар юқори тозалikka эга. Ушбу ишнинг максади сифатида $Al... \%Si$ қотишмаси (силумин) ишлатилган ва жойлашган муҳит сифатида дистилланган сув ишлатилган. Силумин икки импульсли режимда ишлаб чиқарилган 1064 нм тўлқин узунлиги бўлган итриум алюминий гранатли лазер (LS-2134D) ёрдамида қайта ишланди. Силуминнинг сувда алюминий ва кремнийнинг алоҳида нанозаррачаларига парчаланиши олинган (энергия сарфи 1500 J, таъсир қилиш вақти 25 мин.). Баъзи алюминий зарралари қиррали бўлиб, бу уларнинг кристаллабишига имкон беради.

РЕЗЮМЕ. Лазерная абляция открывает широкие возможности для получения таких материалов, так как получаемые при этом частицы отличаются высокой чистотой. В данной работе в качестве мишени использовали сплав $Al... \%Si$ (силумин), а в качестве среды, в которой находилась мишень, применяли дистиллированную воду. Для обработки силумина использован лазер на алюмоиттриевом гранате (LS-2134D) с длиной волны 1064 нм, генерирующий в двухимпульсном режиме. Получен распад силумина в воде на отдельные наночастицы алюминия и кремния (вложенная энергия 1500 Дж, время воздействия 25 мин.). Некоторые частицы алюминия имеют огранку, что позволяет говорить об их кристалличности.

SUMMARY. Laser ablation opens up wide opportunities for obtaining such materials, since the resulting particles are of high purity. In this work, an $Al... \%Si$ alloy (silumin) was used as the target, and distilled water was used as the medium in which the target was located. For processing silumin, an yttrium aluminum garnet laser (LS-2134D) was used. with a wavelength of 1064 nm, generating in a two-pulse mode. The decomposition of silumin was obtained in water into individual nanoparticles of aluminum and silicon (energy input 1500 J, exposure time 25 min.). Some aluminum particles are faceted, which allows us to talk about their crystallinity

LiBaWF₉ KRISTALLARNING XUSUSIY LYUMINESSENSIYASI

I.Nuritdinov – fizika-matematika fanlari doktori, professor

O'zRFA Yadro fizikasi instituti

B.T.Atashov – fizika-matematika fanlari nomzodi, dotsent

D.P.Yuldashov – o'qituvchi

K.G.Oralbayev – magistrant

Ajiniyoz nomidagi Nukus davlat pedagogika instituti

Tayanch so'zlar: LiBaWF₉ kristallari, rentgen nurlari, rentgenolyuminessensiya, lyuminoфор, rekombinatsion lyuminessensiya, haroratga bog'lik, avtolokallashgan eksitonlar.

Ключевые слова: кристаллы LiBaWF₉, рентгеновские лучи, рентгенолюминесценция, люминофор, рекомбинационная люминесценция, температурная зависимость, автолокализованные экситоны.

Key words: LiBaWF₉ crystals, X-rays, X-ray luminescence, phosphor, recombination luminescence, temperature dependence, self-trapped excitons.

Kirish. Lyuminafor kristallarga qiziqish ortib bormoqda. Chunki bu kristallar fan va texnikaning turli sohalarida, jumladan yuqori energiyali nurlarni qayd qilishda, kompyuter tomografiyasida, yadroviy spektroskopiyada va boshqa sohalarida keng qo'llanilib kelmoqda. Qo'llanilish sohalarining tabiatiga ko'ra lyuminaforlar tashqi muhit (ekspluatatsiya harorati, muhitning atmosferasi va h.k.) hamda radioaktiv nurlarning ta'siriga bardoshli bo'lishlari talab etiladi. Shu paytgacha texnikada qo'llanilib kelayotgan lyuminaforlarning ko'pchilik qismi ishqoriy gologenli kristallar bo'lganligi sababli ular tashqi muhit ta'siriga, xususan havodagi namlik ta'siriga bardosh bera olmaydigan materiallar bo'lganligi sababli, ular shaffof materiallar bilan qoplangan holda qo'llaniladi. Shu sababli oxirgi yillarda o'ziga havodan suv yutmaydigan, ya'ni gigroskop bo'lmagan lyuminafor materiallarni qidirib topish asosiy masalalardan biri bo'lib turibdi. Shundan kelib chiqqan holda biz ushbu maqolada gidrotermal uslub bilan o'stirilgan LiBaWF₉ kristallari rentgenolyuminessensiyasining (RL) spektral xususiyatlarini aniqlash va ularning haroratga, rentgen nurlari do'zasiga bog'liq o'zgarishlarini o'rganish yo'li bilan lyuminoфор material sifatida qo'llanilish imkoniyatlarini tadqiq qilishni ol-dimizga maqsad qilib qo'ydik.

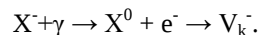
Mualliflar [1] ishda BaF₂ kristallining spektrini rentgen nuri ta'sirida tadqiqot qilgan va uning rentgenolyuminessensiyasining spektrining maksimumi 310 nm ga mos kelishini va CaF₂·Eu²⁺ kirishma qo'shilganda rentgenolyuminessensiya spektrining maksimumi 280 nm va

430 nm ga mos kelishini aniqlagan. Bu kristallarning rentgenolyuminessensiyasi intensivligining haroratning ortishi bilan eksponentsial shaklda kamayishini ko'rsatishgan.

[2] isda CaF₂ va BaF₂ kristallaridagi maksimumlari mos ravishda 280 nm va 310 nm larga to'g'ri keladigan lyuminessensiya kristallarning xususiy lyuminessensiyasi va ular avtolokallashgan eksitonlar tomonidan chiqarilishi ko'rsatib berilgan. Kristallarning tarkibidagi yevropiy kirishmasi miqdorining ortishi bilan xususiy lyuminessensiya intensivligining kamayib, aktivatorlik lyuminessensiya intensivligining ortishi bilan, bu eksitonlarning kirishma ionlarida annigilyatsiyalashib va annigilyatsiyalanish energiyasi kirishma ionlarini uyg'otishga sarflanishi bilan bog'liq ekanligi aniqlangan.

Eksiton lyuminessensiyasi kristallarga ionlashtiruvchi nirlar (xususan, rentgen nurlari)i bilan yoki eksitonlarning yutilish polosasiga mos keladigan kvantlar bilan ta'sir etilganda paydo bo'lib, o'ziga xos xususiyatga ega bo'ladi.

Rentgen nurlari ta'sirida kristaldagi galogen (X) ionlaridan elektronlar urib chiqariladi va X⁰ kavak hosil bo'ladi [3]:



Elektron-fonon o'zaro ta'sir tufayli X⁰ kovak qo'shni tugunda joylashgan X⁻ ioni bilan yaqinlashib, molekulyar X₂⁻ kovak hosil qiladi va bunday kavak past haroratlarda harakatlanishdan to'xtab, avtolokallashadi. Bunday kovak V_k⁻ markaz deb ham ataladi. V_k⁻ markaziga erkin elektronlarning rekombinatsiyasi tufayli ikki tugunda joylashgan