

УДК 535:621.373.826

РАЗРАБОТКА АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ОБЪЕМНЫХ МИШЕНЕЙ В ЖИДКОСТИ

А.А. Смагулов, И.Н. Лапин, В.А. Светличный

Томский государственный университет
E-mail: amanjol1989@mail.ru

Разработана автоматизированная установка для получения наночастиц благородных металлов методом лазерной абляции объемных мишеней в жидкости. В установке используется система перемещения мишени для ее равномерного облучения, а также оригинальная запатентованная проточная система с контролем концентрации наночастиц в растворе по оптическому пропусканию и с обратной связью. Установка с накачкой излучением основной гармоники импульсного Nd: YAG лазера позволяет вести непрерывный синтез коллоидных растворов наночастиц Ag, Au и Pt в диапазоне концентраций 0,01...0,1 г/л с высокой повторяемостью.

Ключевые слова:

Лазерная абляция в жидкости, наночастицы благородных металлов, коллоидные растворы, спектры плазмонного поглощения, автоматизированная установка.

Key words:

Laser ablation in liquid, nanoparticles of noble metals, colloids, plasmon absorption spectra, automated installation.

Введение

Одним из актуальных направлений современной науки является изучение свойств наноразмерных объектов и развитие методов их получения. Такие исследования необходимы для разработки новых технологий в материаловедении, приборостроении, электронике, катализе, медицине и имеют выраженный прикладной характер. Приоритетными задачами являются исследования процессов формирования кластеров и наночастиц для отработки методик получения объектов с заданными характеристиками, и размерные эффекты играют первостепенную роль, влияя на свойства получаемого материала. Другой важной задачей является выбор метода синтеза, с точки зрения свойств конечного продукта и оптимизации процесса получения наноматериала в целом.

Среди перспективных физических методов получения коллоидных растворов наночастиц различных материалов, включая металлы и полупроводники, выделяется метод лазерной абляции объемных мишеней в жидкости [1]. Данный метод позволяет получать частицы с достаточно узким распределением по размерам, ожидаемой формы и заранее заданной концентрацией. По сравнению с другими физическими и химическими методами [2], метод лазерной абляции в жидкости имеет ряд преимуществ, связанных с отсутствием механических контактов с реакционной средой и отсутствием химических прекурсоров. Это позволяет получать наночастицы высокой чистоты с активной поверхностью в чистых органических и неорганических растворителях. К недостаткам метода относится относительно малая скорость наработки, что, соответственно, ограничивает области применения наночастиц, полученных методом лазерной абляции. Такие материалы могут быть использованы в медицине и биологии [3], катализе, электронике [4] и ряде других областей.

Несмотря на универсальность метода (возможность получения наночастиц различных материалов на одной установке), уникальные свойства получаемых материалов и их востребованность, лазерная абляция пока не получила широкого распространения, как метод синтеза для технологических применений. Это связано с отсутствием установок приемлемой производительности, позволяющих получать коллоидные растворы наночастиц заданной концентрации с повторяющимися свойствами.

Для эффективного потокового синтеза наночастиц методом лазерной абляции необходимо решить ряд задач, связанных с изменением плотности мощности излучения на мишени из-за поглощения и рассеяния нарабатываемых в растворе частиц, оптимизацией ввода излучения и фокусировки, оперативным контролем концентрации в процессе работы, изменением профиля мишени и образованием кратеров при продолжительной абляции, стойкостью оптических элементов.

Данная работа посвящена созданию автоматизированной установки для потокового синтеза наночастиц благородных металлов методом лазерной абляции объемных мишеней в жидкости с контролем концентрации.

Экспериментальная часть

Взаимодействие мощного импульсного лазерного излучения с поглощающими средами приводит к абляции мишени и распылению ее материала в окружающую среду. При больших коэффициентах поглощения толщина удаляемого слоя мишени составляет всего несколько десятков нанометров. При абляции мишени, погруженной в жидкость, образуется параплазменное облако, испаренный материал мишени испытывает столкновения с парами окружающей мишень жидкости. В

первом приближении давление паров жидкости близко к давлению ее насыщенных паров при температуре мишени, т. е. составляет сотни атмосфер. Это оказывает влияние на распределение частиц по размерам. Пароплазменное облако быстро остывает, и удаляемый материал остается в жидкости в виде частиц нанометрового размера, образуя коллоидный раствор [5].

Простейшая установка для синтеза наночастиц методом лазерной абляции в жидкости состоит из источника излучения, фокусирующей линзы и емкости с жидкостью, в которую помещена мишень [6]. Ввод излучения осуществляется или сверху (через границу раздела воздух/жидкость) или сбоку (через границу раздела материал емкости/жидкость).

За основу для дальнейшей автоматизации для потокового синтеза с контролем параметров коллоидного раствора в работе была выбрана установка, представленная в [7, 8]. Схема разработанной установки представлена на рис. 1. Излучение Nd:YAG лазера заводится в реактор через боковую цилиндрическую поверхность с помощью оптической системы, состоящей из зеркал и призм (не показана на рис. 1) и фокусируется короткофокусной линзой $f=30$ мм на поверхность мишени. Фокусировка осуществляется путем перемещения мишени вдоль оси Z с помощью линейного механического транслятора. Использование короткофокусной линзы позволяет уменьшить слой жидкости перед мишенью, а ввод излучения сбоку через границу раздела стекло/жидкость – постоянную фокуси-

ровку, независимую от мениска и исключить разбрызгивание. Контроль мощности излучения осуществлялся термоэлектрическими измерителями ОРН12А.

После предварительных экспериментов с основной (1064 нм) и второй (532 нм) гармониками Nd:YAG лазера было решено использовать основную гармонику. Это связано с меньшим влиянием на процесс абляции рассеяния и поглощения образующихся наночастиц Ag и Au и большей энергией в импульсе на основной частоте лазера по сравнению со второй гармоникой. В результате такого влияния происходит ослабление мощности лазерного излучения в области мишени, снижение эффективности абляции и изменение функции распределения частиц по размерам по мере облучения.

Для равномерного облучения мишени была реализована автоматическая система перемещения образца в плоскости XY при помощи шаговых двигателей. Для этого были использованы шаговые двигатели и программное обеспечение конструктора «Кулибин». Программа осуществляет непрерывное циклическое перемещение мишени в вертикальной плоскости со скоростью 0,1...0,5 мм/с в интервале 6...20 мм, после двух проходов образец перемещается в горизонтальной плоскости на 0,2...0,3 мм. Таким образом происходит сканирование заданной площади поверхности образца. Использование системы сканирования позволило равномерно проводить испарение материала с поверхности мишени без образования кратеров и пробивки отверстий, тем самым повысить эффек-

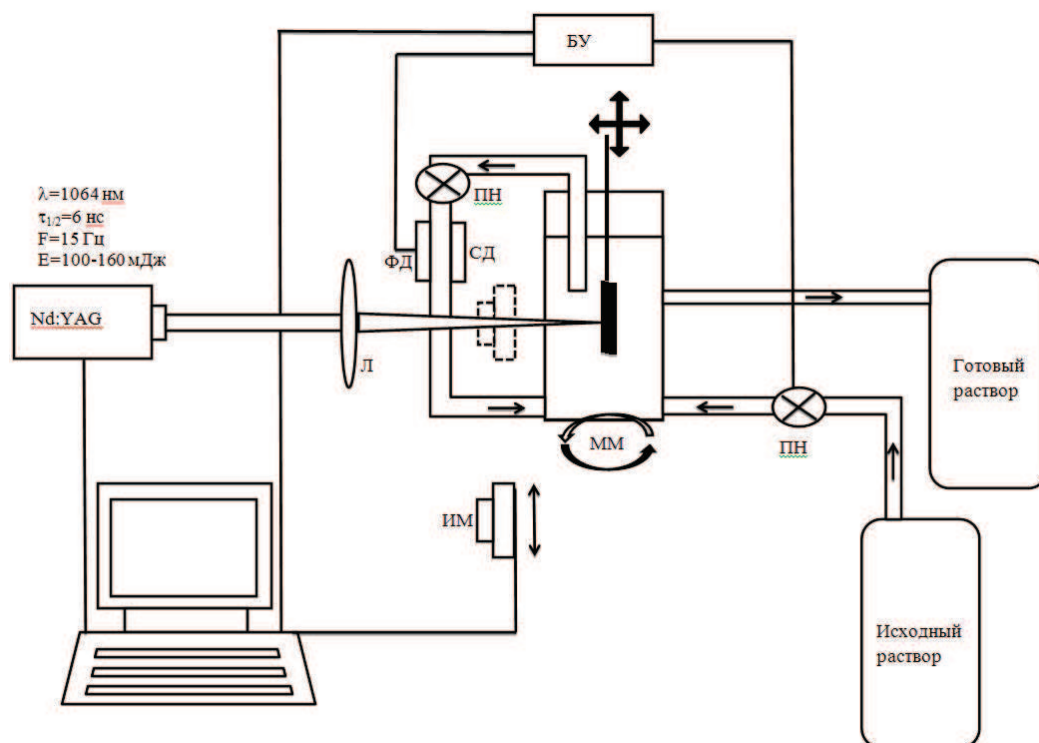


Рис. 1. Схема автоматизированной экспериментальной установки синтеза наночастиц методом лазерной абляции объемных мишеней в жидкости: ПН – перистальтический насос; БУ – блок управления; ММ – магнитная мешалка; Л – короткофокусная линза; СД – светодиод; ФД – фотодиод; ИМ – измеритель мощности

тивность абляции при продолжительном облучении и сузить разброс по размерам получаемых наночастиц.

В лабораторных экспериментах наработка частиц, как правило, происходит в замкнутом объеме, иногда устанавливается система перемешивания раствора. Для потокового получения больших объемов коллоидных растворов наночастиц в непрерывном режиме нами была разработана проточная система. Доставка свежего растворителя в реактор в ней осуществляется при помощи перистальтического насоса, а удаление готового коллоидного происходит самотеком, для перемешивания раствора используется магнитная мешалка.

Важным элементом разработанной установки является система контроля концентрации с обратной связью. Синтез наночастиц сопровождается появлением в растворе поглощения (так называемого плазмонного поглощения) и рассеяния. Для наночастиц серебра и золота максимум плазмонного поглощения лежит в видимой области спектра. С увеличением концентрации частиц в растворе его пропускание уменьшается. В результате можно построить зависимость пропускания раствора от концентрацией наночастиц. Нами было предложено использовать эту зависимость для контроля концентрации; запатентовано устройство, обеспечивающее контроль концентрации и обратную связь [9].

Технически предложенное устройство представляет собой оптопару, состоящую из широкополосного кремневого фотодиода и узкополосного селективного светодиода. В промежутке оптопары через специальную кювету при помощи перистальтического насоса прокачивается коллоидный раствор из реактора. При увеличении концентрации наночастиц в коллоидном растворе его поглощение растет, соответственно сигнал излучения светодиода, проходящий через раствор и фиксируемый фотодиодом, уменьшается. При уменьшении тока на фотодиоде до требуемого уровня, определенного при помощи предварительной калибровки и соответствующего необходимой концентрации наночастиц в реакторе, автоматически включается перистальтический насос подачи свежего растворителя в реактор, а избыток раствора из реактора самотеком поступает в емкость для готового коллоидного раствора.

Подбор селективного светодиода можно делать для каждого материала мишени, исходя из спектра плазмонного поглощения соответствующих наночастиц. В то же время можно с достаточной эффективностью использовать один светодиод для контроля концентрации различных наночастиц. На рис. 2 представлены спектры поглощения коллоидных растворов серебра и золота в воде, а также спектр излучения синего светодиода L-7104UVC. Из рис. 2 видно, что излучение данного светодиода эффективно поглощают оба коллоидных раствора.

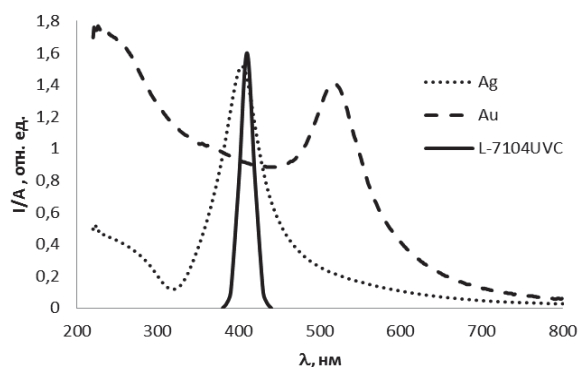


Рис. 2. Спектры поглощения (A) водных растворов наночастиц серебра и золота и спектр излучения (I) светодиода

Кроме того, этот же светодиод может быть использован для контроля концентрации наночастиц платины. Как показали наши эксперименты, несмотря на то, что пик их плазмонного поглощения находится в УФ области на длине волны 230 нм, пропускание коллоидного раствора при наработке наночастиц в области 400 нм уменьшается за счет рассеяния.

Заключение

Авторами разработана автоматизированная установка синтеза наночастиц благородных металлов методом лазерной абляции в жидкости. Установка позволяет получать воспроизводимые от партии к партии коллоидные растворы наночастиц платины, серебра и золота с контролируемой концентрацией в пределах 0,01...0,1 г/л со средним диаметром ~ 7, 10, 25 нм, соответственно. Дисперсии частиц могут быть дополнительно стабилизированы высокомолекулярными поверхностно активными веществами (поливинилпирролидон E1201, полиэтиленгликоль E1521). Скорость наработки дисперсии наночастиц с концентрацией 0,05 г/л составляет до 0,2 л/ч для двухканальной установки и лазера с энергией в импульсе до 160 мДж и частоте следования импульсов 15 Гц.

Реализованная в установке оригинальная проточная система с системой обратной связи – необходимое решение для получения большого количества коллоидного раствора наночастиц для их дальнейшего практического применения в косметологии, химии, медицине и легкой промышленности.

Дальнейшая модернизация созданной установки будет связана с оптимизацией проточной системы, а также разработкой автоматизированной системы контроля и поддержания оптимальной фокусировки и плотности мощности на поверхности мишени.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, Грант № 12-02-31162_мол_а «Исследование оптических свойств наночастиц, полученных методом лазерной абляции объемных металлических мишеней Zn и Cd в жидкости».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miller J.C. Laser Ablation: Principles and Applications // Springer Series in Mater. Sci. – 1994. – V. 28. – P. 56–70.
2. Bauerle D. Laser Processing and Chemistry // Springer Series in Mater. Sci. – 2000. – V. 30. – P. 89–94.
3. Омельченко А.И. Биофункциональные наночастицы в лазерной медицине // Вестник Югорского Государственного Университета. – 2011. – Вып. 2 (21). – С. 40–50.
4. Васильев О.С., Витовская М.В. Исследование каталитических свойств нанокластеров металлов на поверхностях твердых тел // Труды научных сессий МИФИ. – 2010. – Т. 2. Физика плазмы и плазменные технологии. Нетрадиционная энергетика. Ускорительная техника и электрофизика. Конструкционные материалы для ядерной энергетике. – С. 179–182.
5. Симакин А.В., Воронов В.В., Шафеев Г.А. Образование наночастиц при лазерной абляции твердых тел в жидкостях // Труды института общей физики им. А.М. Прохорова. – 2004. – Т. 60. – С. 83–107.
6. Ельяшевич М.А. Разрушение металлов под действием излучения оптического квантового генератора // Отчет Института физики АН БССР. – № КЭ-14. – 1963. – С. 248–260.
7. Светличный В.А., Изаак Т.И., Бабкина О.В., Шабалина А.В. Синтез наночастиц металлов при лазерной абляции твердых тел в жидкостях наносекундным излучением 2-й гармоники Nd-YAG лазера // Известия ВУЗов. Физика. – 2009. – Т. 52. – № 12/2. – С. 110–115.
8. Лапин И.Н., Светличный В.А. Синтез наночастиц благородных металлов в воде методом лазерной абляции для медико-биологических приложений и косметологии // Актуальные проблемы электронного приборостроения АПЭП-2012: Матер. XI Междунар. конф. – Новосибирск, 2–4 октября 2012. – Новосибирск: НГТУ, 2012. – Т. 5. – С. 66–73.
9. Заявка на полезную модель 2012144669 РФ. Устройство для получения коллоидного раствора наночастиц в жидкости методом лазерной абляции / И.Н. Лапин, В.А. Светличный; Заяв. 19.10.2012; Приоритет 19.10.2012; Решение о выдаче 27.11.2012. – 6 с. ил.

Поступила 03.04.2013 г.

УДК 53.088.228+004.942

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ДАТЧИКОВ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОЛЕ КОЛЬЦЕВОГО НАГРЕВАТЕЛЬНОГО МОДУЛЯ

М.М. Филиппов, Ю.В. Бабушкин, А.И. Грибенюков*

Томский политехнический университет

*Институт мониторинга климатических и экологических систем СО РАН, г. Томск

*ООО «Лаборатория оптических кристаллов», г. Томск

E-mail: nauka@tpu.ru

Проведены вычислительные эксперименты по исследованию влияния датчиков температуры на температурное поле кольцевого нагревательного модуля многозонной термической установки. Результаты расчетов показывают, что температурные датчики существенно влияют на распределение температуры в нагревательном модуле и на его энергопотребление.

Ключевые слова:

Кольцевой нагревательный модуль, математическое моделирование, температурное поле, энергопотребление, COMSOL Multiphysics.

Key words:

Ring heating module, mathematical modelling, thermal field, energy consumption, COMSOL Multiphysics.

Для контроля температурного поля промышленных установок, построенных на основе нагревательных модулей кольцевого типа, в том числе и многозонных термических установок (МТУ) для выращивания кристаллов [1, 2], используются термоэлектрические датчики температуры, представляющие собой термопары, изготовленные из проводов, защищенных от электрических помех кожухом с высокими электроизоляционными свойствами. В качестве защитного кожуха, как правило, используются керамические трубки разных диаметров с каналами, диаметр которых подбирается в зависимости от диаметра термопарных проводов. Фиксация чувствительного элемента (горячего спая) термопары в нужной точке нагревательного модуля осуществляется путем изгото-

вления в нем специального канала диаметром, достаточным для установки термопары.

Установка датчика температуры приводит к возникновению паразитных утечек тепловой энергии и изменению температуры в зоне измерения, а также к нарушению симметрии температурного поля кольцевого нагревательного модуля.

Исследования по влиянию термопар на температурное поле проводились ранее для различных объектов как экспериментально, так и с помощью математических моделей [3–5]. Например, в [3] показано, что падение температуры, вызванное введением термопары для измерения точки плавления меди, составило около 220 К. В [4] проведены исследования искажений температурного поля, вызванных установкой термопар в материалах