

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
**«Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»
(ВлГУ)**

ООО «Новые технологии лазерного термоупрочнения»

Евстюнин Григорий Анатольевич
Петров Александр Васильевич

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ**

«Лазерные микро- и нанотехнологии»

Для студентов направления
200500.68 «Лазерная техника и лазерные технологии»

Владимир
2014

Оглавление

Общие принципы самостоятельной работы студента (магистра).....	3
Самостоятельная работа студентов (магистров) по теоретическому курсу	4
Самостоятельная работа по лабораторному практикуму	7
Самостоятельная работа при подготовке реферата	8
Краткий материал для самостоятельного изучения, не вошедший в лекционный курс	9
Раздел 1. Связь размеров объектов и их свойств.....	9
Раздел 2. Физико-химия получения наноматериалов.	34
Раздел 3. Методы получения наночастиц и упорядоченных наноструктур.	48
Литература и информационные источники.....	59

Общие принципы самостоятельной работы студента (магистра)

Самостоятельная работа студентов наряду с аудиторной представляет одну из форм учебного процесса и является существенной его частью. Будущий магистр должен обладать фундаментальными знаниями, профессиональными умениями и навыками деятельности своего профиля, опытом творческой и исследовательской деятельности по решению новых проблем, опытом социально-оценочной деятельности. Две последние составляющие образования формируются именно в процессе самостоятельной работы студентов.

Самостоятельная работа включает в себя изучение вопросов теоретического курса, не рассматриваемых на лекциях (вследствие ограничения времени, отводимого на лекционные занятия), повторение теоретического материала, рассматриваемого в ходе лекционных занятий, с целью закрепления полученных знаний, а также изучение теоретических сведений в ходе подготовки к лабораторным занятиям, математическую обработку результатов лабораторных исследований, их оформление и защиту.

Целью самостоятельной работы студентов является самостоятельное изучение части вопросов теоретического курса. К основным задачам самостоятельной работы студентов относятся закрепление полученных теоретических знаний, их применение в самостоятельной работе; самостоятельное приобретение новых знаний; формирование инструментальных компетенций – умений находить и перерабатывать информацию, осуществлять литературный поиск; формирование общепрофессиональных компетенций – умений профессионально оформлять, представлять и докладывать результаты выполненной работы, прогнозировать свойства материалов; формирование специальных профессиональных компетенций умения осуществлять выбор материалов для изделий различного назначения с учетом эксплуатационных требований.

Самостоятельная работа предназначена не только для овладения отдельной дисциплиной, но и формирования навыков самостоятельной работы вообще, в учебной, научной, профессиональной деятельности.

Самостоятельная работа студента (СРС) представляет собой такую форму учебного процесса, в ходе которого они, читая и изучая литературу, осуществляют активную, напряженную умственную деятельность по овладению того или иного научного предмета, как по заданию преподавателя, так и по собственной инициативе. Особенность же СРС заключается в том, что она учитывает индивидуальные свойства каждого студента. Для того чтобы учение было наиболее эффективно, студент должен самостоятельно открыть настолько большую часть изучаемого материала, насколько в данных обстоятельствах возможно.

Самостоятельная работа по дисциплине «Лазерные микро- и нанотехнологии» включает: изучение разделов теоретического цикла – 21 ч, подготовку к выполнению и защите лабораторных работ – 21 ч, написание реферата – 12 ч.

Самостоятельная работа студентов (магистров) по теоретическому курсу

По дисциплине «Лазерные микро- и нанотехнологии» запланированы лекционные занятия в объеме 18 ч (8 тем).

Содержание разделов и тем лекционного курса.

Раздел 1. Связь размеров объектов и их свойств.

Тема 1. Классификация нанообъектов и их характерные особенности: кристаллическая, геометрическая, электронная структуры.

Тема 2. Размерные зависимости физико-химических свойств материалов в классическом и квантовом приближениях.

Данный раздел знакомит обучающихся с основными понятиями курса. Дано определение места нанообъектов на общей шкале размеров и их классификация в терминах пространственной размерности. В качестве

исторической справки представлены основные этапы развития нанотехнологий и выделены персоналии, сыгравшие наиболее значимые роли в становлении этой междисциплинарной области практических знаний. В рамках темы представлены примеры наиболее значимых для развития нанотехнологий наноматериалов, а также примеры различных наноустройств.

Раздел 2. Физико-химия получения наноматериалов.

Тема 1. Формирование материалов по механизму «снизу-вверх».

Тема 2. Формирование материалов по механизму «сверху-вниз».

В ходе изучения раздела студенты должны уяснить основные причины, обуславливающие особое поведение объектов наномира, познакомиться с подходами «сверху-вниз» и «снизу-вверх» к получению наноматериалов, понятиями авто- и самосборки. Следует внимательно разобрать примеры простейших нанотехнологических процессов: нанопечатная литография, литографически индуцированная самосборка.

Раздел 3. Методы получения наночастиц и упорядоченных наноструктур.

Тема 1. Методы механического диспергирования.

Тема 2. Методы физического диспергирования. Схемы с участием лазерных источников.

Тема 3. Методы химического диспергирования. Схемы с участием лазерных источников.

Тема 4. Искусственное наноморфообразование: пучковые и зондовые методы литографии.

В данном разделе студент должен ознакомиться с основными методами получения наночастиц наноструктур. Основные методы получения наноматериалов можно разделить на ряд технологических групп: методы на основе порошковой металлургии, методы, в основе которых лежит получение аморфных прекурсоров, поверхностные технологии (создание покрытий и модифицированных слоев с наноструктурой), методы, основанные на использовании интенсивной пластической деформации, и комплексные

методы, использующие последовательно или параллельно несколько разных технологий.

Целью самостоятельной работы по изучению теоретического курса является получение знаний о физико-химических основах изучения наноматериалов, методах их получения, основных областях применения.

Самостоятельная работа по изучению теоретического курса включает:

- внимательное чтение лекционного материала;
- составление глоссария терминов;
- самостоятельное повторение вывода уравнений;
- ответы на контрольные вопросы для самопроверки.

Лекция – методологическая и организационная основа для всех форм учебных занятий, в том числе самостоятельных. Конспектирование лекций на аудиторных занятиях помогает внимательно слушать, лучше запоминать в процессе записи, обеспечивает наличие опорных материалов при подготовке к экзамену. Изучение материала каждой лекции необходимо начинать с ознакомления с планом лекции, включающим наименования основных разделов каждой лекционной темы. По ходу чтения лекционного материала следует выписывать специфические термины, используемые в данной области знаний, пополняя их определениями составляемый глоссарий терминов. Самостоятельное повторение вывода уравнений способствует лучшему усвоению теоретического материала, особое внимание при этом следует уделять первоначальным известным соотношениям или законам, на основании которых делается вывод, способу преобразования, сделанным допущениям. Необходимо также проанализировать следствия выведенного уравнения в их приложении к рассматриваемой теме. После этого необходимо ответить на контрольные вопросы. Если самостоятельный ответ вызывает затруднения, следует вернуться к чтению соответствующего раздела лекционного материала.

Для самостоятельной работы по изучению теоретического курса рекомендуется использовать основную и дополнительную литературу из списка.

Контрольные вопросы для самопроверки:

1. Классификация нанообъектов;
2. Оптические характеристики наносред;
3. Функциональные и конструкционные наноматериалы;
4. Механизмы роста пленок из пара;
5. Особенности методов консолидации наноматериалов;
6. Лазерная наномодификация поверхности;
7. Методы зондовой технологии для создания наноматериалов;
8. Методы изучения свойств наноматериалов;
9. Лазерная абляция твердых материалов.

Весь необходимый материал можно самостоятельно изучить по источникам литературы.

Самостоятельная работа по лабораторному практикуму

По дисциплине «Лазерные микро- и нанотехнологии» запланированы лабораторные занятия в объеме 36ч. Самостоятельная работа состоит в подготовке к выполнению лабораторных работ, а также к их защите.

Необходимо в первую очередь внимательно ознакомиться с методическими указаниями по выполнению лабораторных работ. В описании каждой работы приводится краткая теоретическая часть и порядок выполнения работы. Теоретическая часть либо дополняет материал, изученный на лекциях, либо описывает вопросы, не рассмотренные в рамках лекционного курса. Изучение этого материала, а также знакомство с литературными источниками, требуется для более глубокого понимания сути практических действий, выполняемых в ходе работы.

При подготовке к защите следует ознакомиться со списком контрольных вопросов и подготовить развёрнутые ответы на каждый из вопросов. В случае возникновения сложных для понимания моментов необходимо до защиты обратиться за помощью к преподавателю.

Самостоятельная работа при подготовке реферата

По дисциплине «Лазерные микро- и нанотехнологии» запланирована подготовка и защита реферата. Реферат подготавливается студентом самостоятельно на основе открытых источников информации (монографии, периодические издания, ресурсы сети Интернет). Темы рефератов должны быть согласованы с преподавателем. Приведённый ниже список тем является открытым. Студент может самостоятельно предложить новую тему реферата, исходя из своих научных интересов, по рекомендации руководителя или по предложению потенциального работодателя.

Реферат необходимо представить аудитории (на практических занятиях) устно. Рекомендуется использовать презентационное оборудование для большей наглядности доклада. После доклада слушатели могут задать вопросы, на которые автор реферата должен дать исчерпывающие ответы.

Примерные темы рефератов:

1. Особенности взаимодействия лазерного излучения с веществом при облучении ультракороткими импульсами;
2. Математическое моделирование процессов образования и роста кластеров при лазерной абляции твердых тел;
3. Влияние температуры и шероховатости подложки в методе испарение-конденсация;
4. Роль буферного газа в схемах лазерного получения тонкопленочных покрытий;
5. Сравнение дисперсных размеров частиц при прямом и обратном осаждении из лазерного факела;

6. Квантовые точки и квантовая проволока. Получение и применение;
7. Способы внешнего управления разлетом частиц из парогазового облака, индуцированного лазерным излучением.
8. Сравнительная характеристика процесса массопереноса аблированных частиц в вакууме и в атмосфере воздуха.

Краткий материал для самостоятельного изучения, не вошедший в лекционный курс

Ниже приведён ключевой материал, не вошедший в лекционную часть дисциплины. Он основан на результатах теоретических и экспериментальных исследований, выполненных на базе Владимирского государственного университета. В ходе самостоятельной работы следует ознакомиться с предлагаемой информацией в разрезе разделов курса, после чего более подробно изучить её по оригинальным и обзорным литературным источникам, список которых представлен в заключительном разделе методических указаний.

Раздел 1. Связь размеров объектов и их свойств.

В настоящее время хорошо изучены представления о процессах, протекающих в испаряющейся капле жидкости. В то же время процессы в испаряющейся капле дисперсной среды изучены недостаточно глубоко. Интерес к этим явлениям возрос в связи с попытками использовать процесс испарения растворителя в капле дисперсий микро- и наночастиц для управления морфологией и архитектурой упаковки частиц в твердой фазе. Разработка методов управления архитектурой ансамблей микро- и наночастиц путем влияния на процессы их самосборки в высыхающей капле раствора позволит получать материалы с заданными характеристиками.

Актуальность таких исследований обусловлена широким применением капельных технологий в полиграфии электронике, медицине, нанотехнологиях.

Представленные ниже результаты получены в ходе дипломного проектирования на базе Владимирского государственного университета. Было выполнено экспериментальное и теоретическое исследование зависимости морфологии твердой фазы от температуры подложки, на которую наносится капля коллоидного раствора.

Областью проведения исследований являлось определение параметров физического процесса высыхания капли раствора, основанных на использовании оптических и лазерных приборов на основе взаимодействия электромагнитного излучения с исследуемым веществом, а также применений компьютерных технологий для обработки полученных экспериментальных данных.

Описание экспериментальной установки

Принципиальная схема экспериментальной установки представлена на рис.1.1.

На кремневую подложку (1) наносится капля коллоидного раствора (2), затем из лазерного монитора (5) луч попадает в поворотное зеркало (4) отражается под углом 45° и попадает на фокусную линзу (3), через неё луч попадает на коллоидный раствор (2) и отражается в обратном направлении. Через лазерный монитор (5) луч попадает в камеру (6).

Лазер на парах меди или сокращённо ЛПМ излучает две спектральные линии: зелёную с длиной волны 510 нм и жёлтую - 578 нм. Это излучение испускается возбуждёнными атомами меди, когда они переходят из резонансного состояния (энергия возбуждения около 3,8 эВ) в метастабильные состояния (энергия возбуждения соответственно 1,39 эВ и 1,64 эВ).

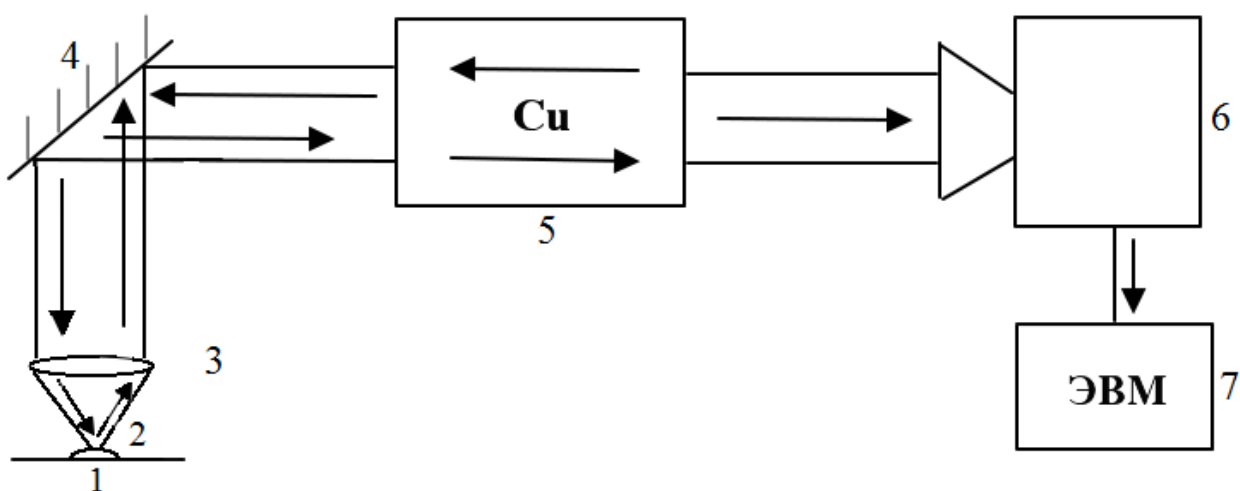


Рис.1.1. Принципиальная схема экспериментальной установки.

- 1 – Кремневая подложка.
- 2 – Коллоидный раствор.
- 3 – Фокусная линза.
- 4 – Поворотное зеркало 45°.
- 5 – Лазерный монитор.
- 6 – Камера (VS-FAST-NG).
- 7 –ЭВМ.

Экспериментальные результаты процесса осаждения кластерных структур в реальном масштабе времени при различных параметрах процесса.

Для проведения экспериментальной работы использовался коллоидный раствор серебра Ag на водной основе после разбиения агломератов при помощи встряхивателя Ротамикс RM-1. Специальной пипеткой наносим каплю коллоидного раствора на чистую поверхность подложки объемом 1 мл. Образец помещался в область наблюдения лазерного монитора. После настройки фокусного расстояния монитора зафиксировали высыхание капли и пинниг-эффект. Аналогичные исследования были проведены для коллоидных растворов других металлов.

Во время экспериментов было зафиксировано, что время высыхания капли – 4 минуты 24 секунды. Съемка пиннинг – эффекта проводилась на последних 24 секундах, FPS – 25 кадров в секунду, с учётом экспозиции в 3 мс. Фокусное расстояние – 63 мм.

Наблюдение различных стадий процесса испарения показало, что наиболее длительный и доминирующий режим процесса испарения - это режим пиннинга контактной линии, когда площадь контакта капли с подложкой постоянна. На более позднем этапе испарения контактная линия депиннингуется, и возникает режим постоянного контактного угла. На конечном этапе высыхания капли, ее высота, площадь контакта с подложкой и контактный угол быстро уменьшаются со временем.

В процессе испарения масса капли, и ее объем уменьшаются, и, соответственно, ее форма изменяется со временем. Квазистационарный метод вычисления формы лежащей капли основывается на гидростатическом уравнении Лапласа.

Известно, что после испарения капли коллоидного раствора, нанесенного на подложку, на подложке формируется твердая фаза, представляющая собой распределение частиц, имеющее в идеале центрально-симметричную форму.

Приведём результат эксперимента по испарению капли коллоидного раствора частиц, нанесенные на кремневую подложку при температуре 20 C° (рис. 1.2).

Приведена фотография твердого осадка, полученного после испарения растворителя, когда температура подложки в момент нанесения капли равна 20 C° ($T_1 < T_2$, где T_1 – температура окружающей среды, T_2 – температура подложки). Из фото видно, что распределение твердой фазы по площади пятна имеет характерную кольцеобразную форму, обусловленную переносом частиц радиальными потоками от центра к периферии. В случаях с такой температурой подложки на периферии наблюдалось тонкое кольцо, которое

образовывалось сразу, после нанесения капли на подложку. После образования кольца капля высыхала ровным слоем.



Рис. 1.2. Результат эксперимента по испарению капли

Приведём также фотография (рис.1.3) твердой фазы, температура подложки 100 C° ($T_1 < T_2$). Границы осаждения уже видны в центре и по периметру, на подложке формируется твердая фаза, представляющая собой распределение частиц, имеющее центрально-симметричную форму.

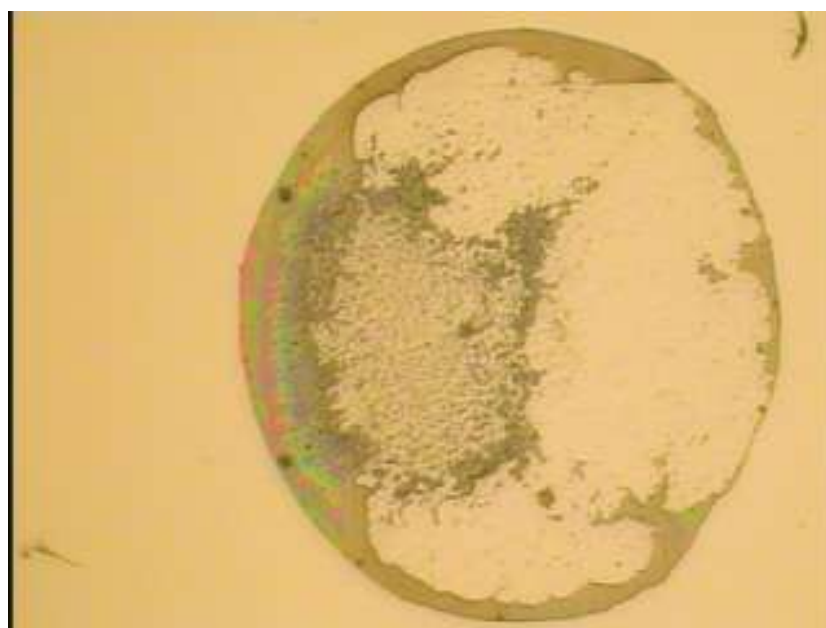


Рис.1.3. Результат эксперимента по испарению капли

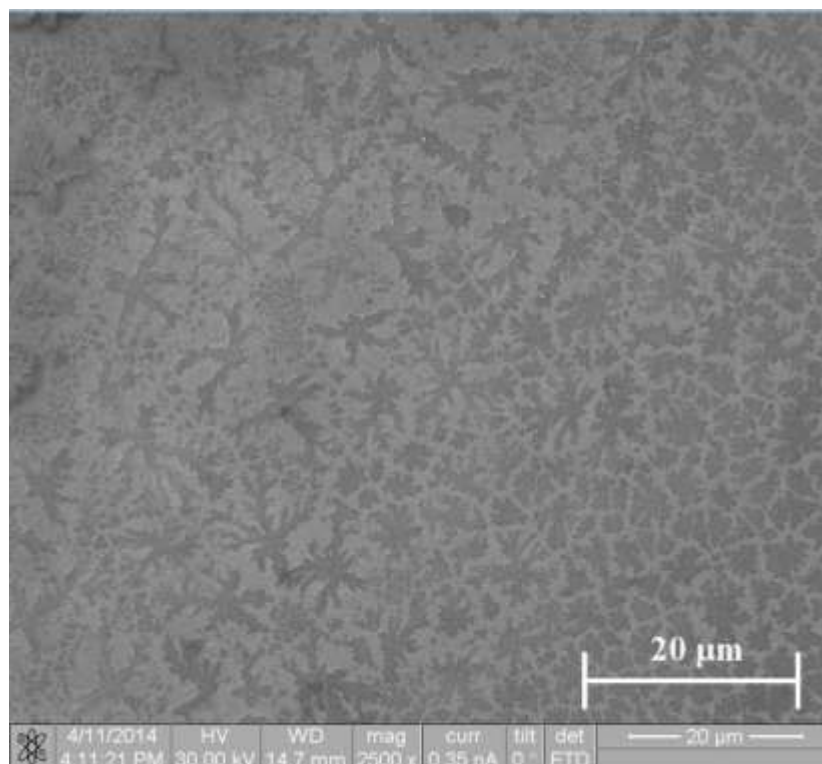


Рис.1.4. РЭМ изображение области после высыхания капли

С помощью растрового электронного микроскопа была сделана фотография (рис.1.4) на которой изображена поверхность твёрдого осадка при температуре подложки равной 100 С°.

Природа возникающих разрывов в следующем. Наличие градиента температуры, направленного к подложке, приводит к явлению термофореза – смещению частиц против градиента температуры, т.е. в направлении к поверхности капли, где частицы образуют пленку – слой с повышенной концентрацией. В проведенных экспериментах такие пленки были действительно обнаружены. Вливание в каплю окрашенной фазы ведет к нарушению цельности пленки, в разрывы которой во внутренние области капли, обедненные неокрашенными частицами, поступает вводимая фаза.

Различия жидкой фазы внутри капли, наблюдаемой через пленку и сквозь разрыв в ней, свидетельствуют о значительной оптической плотности материала пленки и об увеличении ее толщины в процессе испарения капли.

Влияние температуры подложки на самосборку частиц в испаряющейся капле коллоидного раствора. Результаты эксперимента.

Известно, что после испарения капли коллоидного раствора, нанесенного на подложку, на подложке формируется твердая фаза, представляющая собой распределение частиц, имеющее в идеале центрально-симметричную форму.

Рассмотрим поведение испаряющейся капли чистого растворителя размеров, меньших капиллярной постоянной;

$$a = \sqrt{\frac{2\sigma}{g\rho}},$$

(для воды $a = 4$ мм), зависящей от поверхностного натяжения σ , ускорения свободного падения g и плотности жидкости ρ . Форма таких капель на плоской подложке может быть приближенно описана шаровым сегментом.

Капля, расположенная на подложке, имеет две поверхности раздела, находящиеся в различных условиях (рис.1.5): свободная верхняя поверхность, которая в пренебрежении гравитационными силами имеет форму шарового сегмента, и нижняя граница, которая имеет форму поверхности подложки и обычно является плоской. Эти поверхности являются границами раздела двух фаз: первая – между раствором и воздушной средой (атмосферой), вторая – между раствором и подложкой. Через границы капля взаимодействует с внешней средой, что характеризует ее как открытую систему, в которой происходит самоорганизация растворенного вещества, а условия на этих границах отвечают за динамику ее высыхания. Через верхнюю поверхность капли происходит тепломассоперенос между раствором и атмосферой – испарение растворителя, которое приводит к уменьшению объема капли.

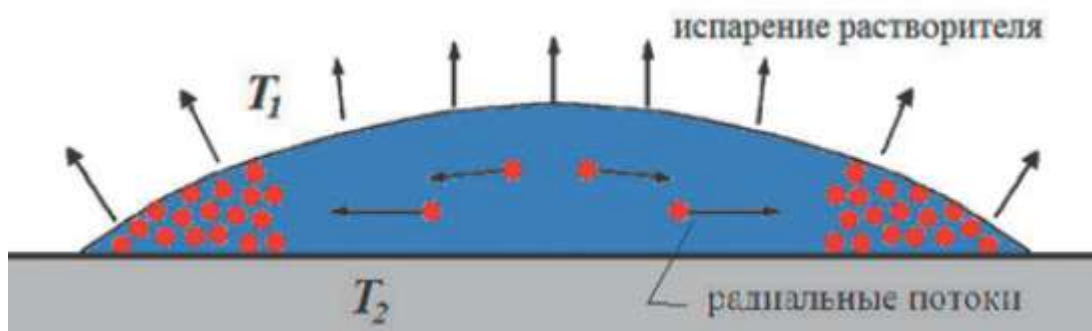


Рис. 1.5. Основные факторы и движущие силы самосборки наночастиц в микрокапле; T_1 – температура окружающей среды, T_2 – температура подложки

Процесс испарения является основной движущей силой самосборки: он вызывает перемещение межфазных границ и инициирует разнообразные физико-химические процессы внутри и на поверхности капли, сопровождающиеся переносом частиц. Перемещение межфазных границ при испарении раствора выражается в изменении формы или размера свободной верхней поверхности капли, а также в движении трехфазной границы раздела раствора, атмосферы и подложки – контактной линии, ограничивающей площадь, занимаемую каплей на подложке [Фукс Н.А. Испарение и рост капель в газообразной среде. М.: 1958. С. 94.]. Поведение трехфазной границы по мере уменьшения объема капли в значительной степени влияет на величину потоков компенсационной природы.

В зависимости от свойств подложки и раствора, а также от размера капли, определяющего относительную величину капиллярных сил, существует два основных сценария перемещения контактной линии. По первому – контактная линия движется от периферии к центру, обеспечивая постоянство краевого угла смачивания. Свободная верхняя граница капли при этом изменяет свой размер, но не меняет форму. По второму сценарию, контактная линия стоит на месте, так что краевой угол между раствором и подложкой уменьшается, а свободная верхняя граница при этом меняет свою

кривизну [Шабалин В. Н., Шатохина С. Н. Принципы аутоволновой самоорганизации биологических жидкостей // Вестник РАМН. - 2000. - Т. 3. - С. 45-49].

Первый сценарий реализуется при плохом смачивании подложки раствором (большой угол смачивания) и значительной величине капиллярных сил, обеспечивающей равновесный угол смачивания. Второй сценарий более характерен для малых углов смачивания, когда взаимодействие жидкости с подложкой имеет значительную величину. Удержанию контактной линии на подложке, происходящему в этом случае, способствуют также неровности подложки и неоднородности в растворе и высокая скорость испарения, когда капиллярные силы вследствие вязкости и инертности раствора не успевают стягивать каплю. Скорость испарения зависит от внешних условий, температуры окружающей среды, температуры подложки, давления паров растворителя в окружающей среде, а также некоторых дополнительных факторов – конвективных потоков в атмосфере, структурированности подложки, внешних силовых полей действующих как на поверхности, так и в объеме капли, например сил гравитации или инерции, если подложка вращается, акустического поля и т.д.

Рассмотрим каплю, содержащую дисперсную фазу – коллоидные частицы. Движение межфазных границ при испарении растворителя инициирует физико-химические процессы, определяющие геометрию твердой фазы, образующейся после высыхания. В первую очередь это процессы переноса частиц внутри капли гидродинамическими потоками растворителя. Наиболее важными из них являются радиальные потоки от центра к периферии компенсационной природы, которые всегда имеют место в процессе испарения растворителя при наличии эффекта удержания контактной линии. Возникновение этих потоков связано с тем, что для обеспечения постоянства площади контакта при отводе жидкости с поверхности капли за счет испарения необходим подвод раствора к

периферии капли. Так формируется кольцеобразное распределение частиц после высыхания.

Рассмотрим особенности процессов, происходящих, когда температура подложки отличается от температуры атмосферы $T_1 \neq T_2$. В этом случае после нанесения капли раствора на подложку происходит процесс выравнивания температуры за счет тепломассопереноса между подложкой и остальными частями системы. При этом частицы оказываются в поле термодинамических сил, связанных с перепадом температуры, которые приводят к дополнительному их перемещению [Яхно Т.А., Яхно В.Г. Основы структурной эволюции высыхающих капель биологических жидкостей // Журнал технической физики. - 2009. - Т. 79. - № 8. - С. 133–141].

Если объем капли достаточно мал, то мала и теплоемкость капли по сравнению с теплоемкостью подложки, которая, в свою очередь, практически бесконечно мала по сравнению с теплоемкостью окружающей среды (термостата). При этом характерное время активной фазы самосборки меньше времени, за которое температура подложки сравнивается с температурой среды.

Градиент температур в этом случае становится управляющим фактором самосборки, устанавливающим процессы теплопередачи, которые и оказывают существенное влияние на распределение частиц. При этом возможны два случая: $T_1 < T_2$ и $T_1 > T_2$.

Потоки Марангони возникают из-за зависимости коэффициента поверхностного натяжения от температуры на поверхности. Аналогичное явление (эффект Рэлея - Бенара) имеет место и в объеме капли при подогреве снизу, т.к. плотность жидкости (для воды – при температурах выше 4°C при атмосферном давлении) убывает при нагреве и архимедова сила заставляет нагретые слои всплывать на поверхность. Потоки растворителя, как поверхностные, так и объемные, увлекают за собой частицы. Группа факторов объединяет термодинамические силы, связанные непосредственно с частицами.

Так, при нагреве тепловому расширению подвергаются сами частицы, что сказывается на величине архимедовой силы, обуславливающей седиментацию. Это существенно, если плотность частиц близка к плотности растворителя: при этом архимедова сила может поменять знак (если коэффициент теплового расширения частиц существенно отличается от такового для растворителя) [3].

В условиях градиента температуры в растворителе происходят процессы термодиффузии и термофореза – дрейфа частиц в сторону понижения температуры.

Оценки величины эффектов

Нижняя поверхность капли, примыкающая к подложке, имеет температуру подложки, а верхняя поверхность реализует так называемую свободную границу, температура которой определяется условиями теплопередачи между раствором и воздухом, которые зависят от многих условий, в том числе геометрии камеры или ячейки, в которой проводится эксперимент (этим определяется расстояние от капли, отвечающее температуре среды T_1).

В предположении, что характерный размер камеры в десятки раз превышает характерный размер капли, а также с учетом того, что теплопроводность воды приблизительно в 20 раз превышает теплопроводность воздуха, перепад температур между вершиной и основанием капли в несколько раз меньше, чем разница $|T_1 - T_2|$, что для рассматриваемых экспериментов составляет величину порядка 10°C . Высыхание водной капли определяется квазистационарным процессом диффузии пара с поверхности капли через воздух. Оценка времени высыхания может быть проведена по формуле (1.1).

$$\Delta t \propto \frac{R^2 n_L}{2D_a(n_s - n_0)}, \quad (1.1)$$

где R – радиус капли, n_s – концентрация газовой фазы на поверхности капли, оцениваемая, по Максвеллу, концентрацией насыщенного пара, n_0 – концентрации этой фазы в окружающей среде и n_L – концентрация молекул в жидкой фазе, D_a – коэффициент диффузии пара в атмосфере. Для капли объемом 20 мкл при комнатных условиях время испарения имеет величину порядка 1–1.5 ч.

Чтобы выяснить, какие факторы важны в каждом конкретном случае, оценим вклад каждого из названных выше процессов в формирование твердой фазы, вводя безразмерные критерии, позволяющие сравнивать процессы и оценивать их значимость для формирования твердой фазы [Шатохина С. Н., Шабалин В.Н. Морфология биологических жидкостей — новое направление в клинической медицине // Альманах клинической медицины. - 2003. - № 6. - С. 404-422].

Подчеркнем, что в реальности факторы действуют совместно, а их вклады, вообще говоря, нелинейно интерферируют. Поэтому данный анализ претендует лишь на выделение главного эффекта. В основу критерия оценки положим отношение характерного перемещения частицы за счет действия данного силового фактора L к начальной высоте капли H :

$$C_r = \frac{L}{H}. \quad (1.2)$$

Если выполняется условие $C_r \ll 1$, то данный фактор не играет существенной роли. Если $C_r \approx 1$ или $C_r > 1$, то фактор играет важную или доминирующую роль. Для оценочных расчетов нам понадобятся следующие численные значения параметров системы: вязкость $\eta \approx 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, температурная производная вязкости:

$$\frac{\partial \eta}{\partial T} \approx -10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с} \cdot \text{K}^{-1},$$

плотность раствора $\rho \approx 10^3 \cdot \text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$, температурная производная плотности:

$$\frac{\partial \rho}{\partial T} \approx 0.4 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{К}^{-1},$$

поверхностное натяжение $\sigma \approx 0.07 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$, температурная производная поверхностного натяжения:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial T} \approx -2 \cdot 10^{-4} \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1},$$

температуропроводность раствора $\alpha \approx 10^{-7} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

Сопоставление эксперимента известным математическим моделям физического процесса высыхания капли.

Капля представляет собой открытую систему. С ее поверхности происходит непрерывное испарение растворителя, которое вызывает перераспределение масс внутри капли. Возникает течение жидкости. Такое течение является причиной возникновения эффекта кофейных колец. Заметим, что кольцеобразные структуры в открытых системах могут формироваться и в отсутствие потоков вещества только за счет диффузии и химических реакций (кольца Лизеганга). В открытых системах с переменной массой за счет сочетания действия различных механизмов могут образовываться сложные структуры в виде белковых валиков на периферии капли.

Для математического моделирования процессов в испаряющейся капле применяются различные подходы. Как правило, авторы рассматривают (без детального вывода уравнений модели) те или иные следствия системы уравнений Навье–Стокса.

Рассмотрим математическую модель осредненного по высоте капли одномерного (радиального) движения жидкости. При этом значение локальной скорости такого осредненного течения находится не путем

решения уравнений движения, а из уравнения неразрывности. Авторы модели на основе результатов эксперимента положили форму капли сферическим сегментом, так как отличия в форме от сферического сегмента в ходе всего процесса были незначительны. Такое предположение модели находится в противоречии с открытым характером системы. Модель не может объяснить причину возникновения течения, так как давление постоянно по радиусу капли [Шабалин В. Н., Шатохина С. Н. Принципы аутоволновой самоорганизации биологических жидкостей // Вестник РАМН. - 2000. - Т. 3. - С. 45-49].

Для описания испарения в модели рассматривается диффузия молекул жидкости в газе вблизи поверхности раздела сред. Процесс предполагается стационарным и описывается уравнением Лапласа. Для определения потока вещества и решения уравнения Лапласа в области сложной формы авторами использовалась электростатическая аналогия. При решении уравнения Лапласа возникает особенность вблизи точки трехфазной границы. Плотность потока пара там обращается в бесконечность. На краю капли скорость, как следует из уравнений модели, должна обращаться в бесконечность. Расходимость скорости — следствие расходимости плотности потока пара. Данный подход, несмотря на некоторые качественные сходства с результатами эксперимента, обладает очевидными недостатками и практически неприменим для описания процессов в каплях.

Одномерные модели используют систему уравнений Фишера, в которой вместо горизонтальной компоненты скорости использовано значение интегрального среднего по высоте капли.

Для рассмотрения процессов испарения Фишер рассматривает три аппроксимационных формулы. Аппроксимации для плотности потока пара J на краю капли стремятся к нулю, так как испаряется обычно чистый растворитель. Ввиду того, что в процессе испарения массовая доля растворителя на периферии капли уменьшается, уменьшается и плотность потока пара [Лебедев-Степанов П.В., Кадушников Р.М., Молчанов С.П.,

Рубин Н.И., Штуркин Н.А., Алфимов М.В. Моделирование самосборки ансамблей микро и наночастиц в испаряющейся микрокапле раствора // Российские нанотехнологии. – 2011. - Т. 1-2. – С. 28-32].

Большой интерес вызывают границы допустимости квазистационарного подхода. Рассмотрим одномерную нестационарную модель капли чистого растворителя, результаты которой качественно сравниваются с результатами из модели Фишера.

Для описания движения жидкости в системе с переменной массой выведем уравнение осредненного по высоте капли одномерного движения.

Капля покоится на непроницаемой подложке. Радиус основания капли R постоянный. Физически это означает, что система находится в режиме пиннинга. Сначала рассмотрим баланс массы. Выделим элементарный объем $d\Omega$ с границами 1, 2, 3 и 4. За время Δt масса жидкости в этом объеме изменится за счет изменения самого объема, вследствие испарения:

$$\Delta m = 2\pi r \delta r (h(r, t + \Delta t) - h(r, t))\rho, \quad (1.3)$$

где $h = h(r, t)$ — высота капли, а ρ — плотность жидкости. Изменение массы Δm вызвано течением жидкости через границы 2 и 4, а также испарением с границы 3. Граница 1 — подложка, она непроницаема для жидкости. Следовательно, изменение массы элементарного объема $d\Omega$ за время Δt составит:

$$\Delta m = 2\pi \left((r + \delta r) h(r + \delta r, t) u(r + \delta r, t) - r h(r, t) u(r, t) - \frac{J(r, t)}{\rho} r dl \right) \rho \Delta t, \quad (1.4)$$

где $dl = l \delta r$ — длина границы 3, $l = \sqrt{1 + \left(\frac{\delta h}{\delta r}\right)^2}$, $J(r, t)$ — плотность потока пара, $u(r, t)$ — осредненная по высоте капли скорость течения. Приравниваем друг другу (1.3) и (1.4), делим на $2\pi r \delta r \rho \Delta t$, получаем:

$$\frac{h(r,t + \Delta t) - h(r,t)}{\Delta t} = - \frac{1}{r} \frac{(r + \delta r) h(r + \delta r, t) u(r + \delta r, t) - r h(r, t) u(r, t)}{\delta r} - \frac{J(r, t) l}{\rho} \quad (1.5)$$

Предельный переход в (1.5) приводит к уравнению неразрывности:

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial(rhu)}{\partial r} = - \frac{Jl}{\rho}. \quad (1.6)$$

Такой вид уравнения неразрывности без стоков массы характерен для задач гидравлики. Уравнение (1.6) совпадает с уравнением, использованным Фишером и Диганом [Шабалин В. Н., Шатохина С. Н. Принципы аутоволновой самоорганизации биологических жидкостей // Вестник РАМН. - 2000. - Т. 3. - С. 45-49].

Рассмотрим баланс импульса в выделенном элементарном объеме $d\Omega$ (рис.1.6).

За время Δt изменение импульса в объеме $d\Omega = 2\pi r \delta r h(r, t)$ будет:

$$2\pi r \delta r \rho (h(r, t + \Delta t) u(r, t + \Delta t) - h(r, t) u(r, t)).$$

При выводе уравнения импульса предполагается, что плотность раствора при испарении меняется незначительно, ее можно считать постоянной. Поток импульса через поверхность 2 будет:

$$2\pi r \rho u(r + \delta r, t) h(r + \delta r, t) u(r + \delta r, t) \Delta t.$$

Поток импульса через 4 будет $- 2\pi r \rho u(r, t) h(r, t) u(r, t) \Delta t$ (знак учитывает направление внешней нормали). Поток импульса через границу 3 будет:

$$2\pi r d l u(r, t) J(r, t) \Delta t.$$

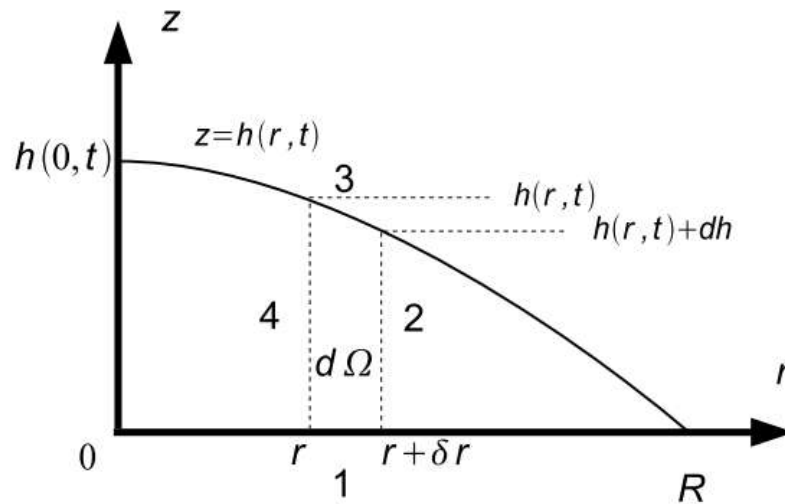


Рис. 1.6. К выводу основных уравнений модели

Полное изменение импульса в рассматриваемом элементарном объеме складывается из доли полного импульса, вмороженного в течение и переносимого конвективным потоком, из доли полного импульса, выносимого из объема за счет испарения, и работой упругих сил. Пусть Φ — сила, действующая на единицу площади поверхности. Тогда работа этих сил составит:

$$2\pi(r + \delta r) h(r + \delta r, t) \Phi(r + \delta r, t) - 2\pi r h(r, t) \Phi(r, t).$$

Общий баланс импульса запишется в виде:

$$2\pi r \delta r \rho (h(r, t + \Delta t) u(r, t + \Delta t) - h(r, t) u(r, t)) = - 2\pi r u(r + \delta r, t) h(r + \delta r, t) u(r + \delta r, t) \Delta t + 2\pi r u(r, t) h(r, t) u(r, t) \Delta t - 2\pi r \delta r dl J(r, t) u(r, t) \Delta t + + 2\pi (r + \delta r) h(r + \delta r, t) \Phi(r + \delta r, t) \Delta t - 2\pi r h(r, t) \Phi(r, t) \Delta t.$$

Разделив левую и правую части на $2\pi r h \delta r \Delta t$, переходим к пределу при δr и $\Delta t \rightarrow 0$, получаем:

$$\frac{\rho}{h} \frac{\partial (hu)}{\partial t} = - \frac{\rho u}{rh} \frac{\partial (rhu)}{\partial r} + \frac{1}{rh} \frac{\partial r h \Phi}{\partial r} - \frac{u}{h} J_l.$$

Отсюда следует:

$$\frac{\partial(hu)}{\partial t} + \frac{u}{r} \frac{\partial(rhu)}{\partial r} = \frac{1}{\rho k} \frac{\partial(rh\Phi)}{\partial r} - \frac{uJl}{\rho}.$$

С учетом (11) уравнение движения примет вид:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial r} = \frac{1}{\rho h} \frac{\partial(rh\Phi)}{\partial r}.$$

Уточним теперь вид правой части. Рассмотрим компоненты тензора вязких напряжений в цилиндрических координатах. Так как в рассматриваемом случае течение одномерно и азимутальная и вертикальная проекции скорости равны нулю, то в недиагональные элементы тензора вязких напряжений равны нулю. Таким образом, имеем:

$$\tau_{rr} = -P + \eta \frac{\partial u_r}{\partial r} = -P + \eta \frac{\partial u_r}{\partial r},$$

$$\tau_{\phi\phi} = -P + \eta \left(\frac{1}{r} \frac{\partial u_\phi}{\partial \phi} + \frac{u_r}{r} \right) = -P + \eta \frac{u_r}{r},$$

$$\tau_{zz} = -P + \eta \frac{\partial u_z}{\partial z} = -P,$$

где η — коэффициент динамической вязкости. С учетом вида тензора вязких напряжений уравнение импульса примет вид:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial r} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \tau_{rr}}{\partial r} + (\tau_{rr} - \tau_{\phi\phi}) \frac{1}{rh} \frac{\partial(rh)}{\partial r} \right).$$

Окончательно имеем:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial r} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial r} + \frac{\nu}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial u}{\partial r} \right) - \frac{\nu u}{r^2} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{u}{r} \right) \frac{\partial \ln h}{\partial r}, \quad (1.7)$$

где $\nu = \frac{\eta}{\rho}$ - коэффициент кинематической вязкости. Заметим, что из (1.7) следуют асимптотический характер поведения скорости на периферии и в центре капли. Вблизи центра при $r \rightarrow 0$ получаем $u \sim r$, а на краю при $r \rightarrow R$ имеем $u \sim \lim_{h \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \ln h}{\partial r} \right)^{-1}$.

Система уравнений (1.6), (1.7) составляет нестационарную математическую модель испарения с учетом осредненных по высоте капли величин.

Дальнейший анализ свойств модели должен опираться на рассмотрение системы с конкретным уравнением состояния.

В простейшем случае считаем, что форма капли слабо отличается от сферического сегмента и выражение для давления может быть получено из уравнения Юнга–Лапласа при известном постоянном коэффициенте поверхностного натяжения.

Результаты расчетов показывают, что процессы внутри капли определяются законом испарения и значением капиллярного числа. При малых значениях капиллярного числа ($Ca \ll 1$).

При различных законах испарения результаты, полученные с использованием квазистационарной модели, основанной на результатах Фишера и на основе нестационарной модели с отброшенным вязким слагаемым, заметно различаются только на конечных этапах процесса (рис. 1.7–1.9). При этом максимальные различия получаются для определения скорости, форма капли определяется только законом испарения [Яхно Т.А., Яхно В.Г. Основы структурной эволюции высыхающих капель биологических жидкостей // Журнал технической физики. - 2009. - Т. 79. - № 8. - С. 133–141].

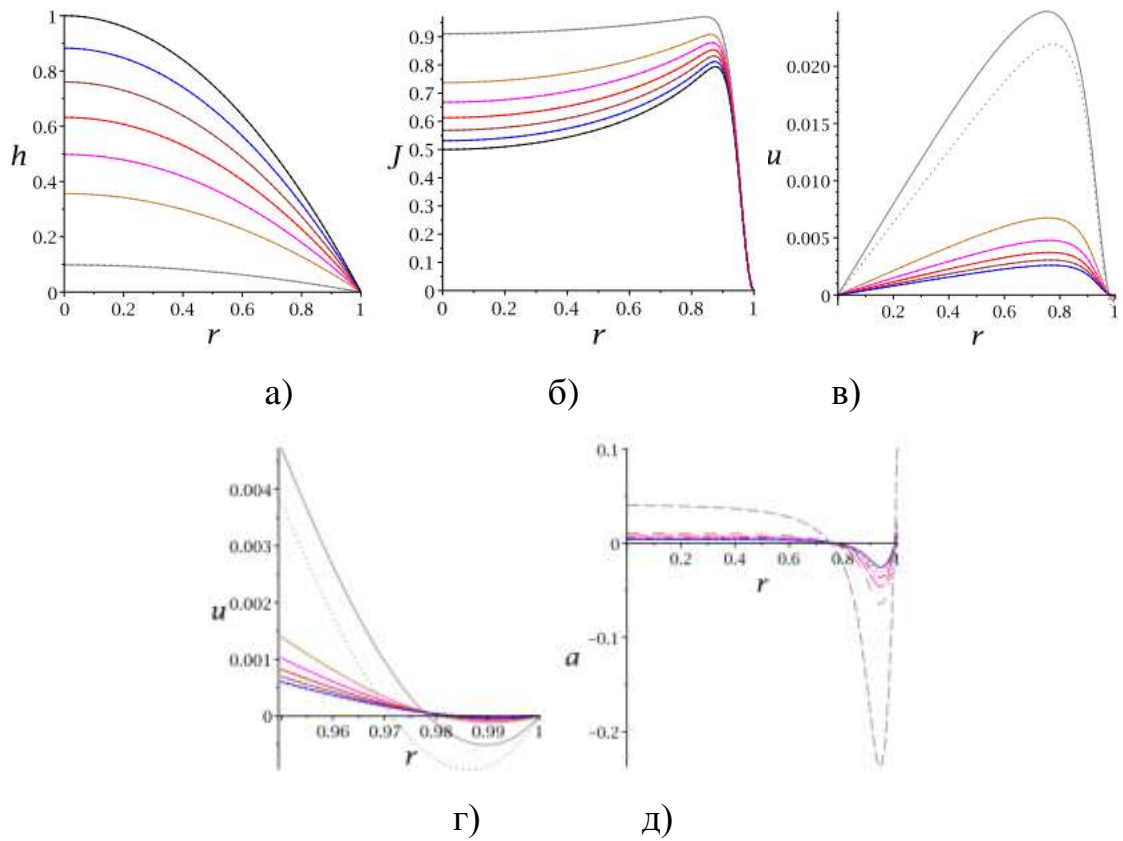


Рис. 1.7. Результаты расчетов динамики испарения при модельном законе в шесть последовательных моментов времени. Параметры расчета: $K = 1$, $A = 250$, $Ca = 0.01$, $E = 0.01$. На рисунке приведены: (а) профиль капли $h(r, t)/h(0, 0)$ (нестационарная модель — сплошная линия, квазистационарная модель — пунктир), (б) плотность потока пара (нестационарная модель — сплошная линия, квазистационарная модель — пунктир), (в) осредненная по высоте капли радиальная скорость (нестационарная модель — сплошная линия, квазистационарная модель — пунктир), (г) осредненная по высоте капли радиальная скорость на периферии (врезка к в), (д) осредненное по высоте капли ускорение в нестационарной модели

На рис. 1.7 приведены результаты при использовании модельного закона, параметры расчета приведены в подрисуночной подписи. На графиках скорости видно, что на периферии капли существует зона противотока (отрицательной скорости), эта зона немного увеличивается со временем. Наличие в течении точек стагнации (то есть точек, в которых

скорость течения обращается в ноль) экспериментально было показано. Результаты расчета находятся в качественном согласии с экспериментальными данными.

Зоны стагнации численно не воспроизводились ввиду того, что на периферии капли использовалось асимптотическое приближение для средней по высоте капли радиальной скорости. Сравнение приведенных на рис. 1.7–1.9 результатов показывает, что наличие и размеры зоны противотока определяются законом испарения. Точки стагнации получены в результате расчетов с учетом термоконвекции, приводящей к появлению течения Марангони. Учет термоконвекции вызывает необходимость дополнять математическую модель уравнением энергии.

На рис. 1.8 приведены результаты с модельным законом равномерного испарения капли в зависимости от радиуса, за исключением ее периферии. При таком законе испарения размер зоны противотока практически не меняется, хотя значительно возрастает его скорость. При модельном законе испарения максимальное значение потока пара в центре. Это соответствует экспериментам по испарению капли, закрытой колпаком с отверстием в центре. В этом случае конвективный поток направлен в центр капли. Поток компенсирует потерю массы вещества при испарении.

Рассмотрим теперь умеренные значения капиллярного числа.

В случае $Ca = 1$ (рис. 1.9) квазистационарная и укороченная нестационарная модели дают существенные различия. Хотя в этом случае вязкие члены не играют заметной роли, существенным становится конвективное слагаемое.

Поэтому появляется отличие и в распределении скорости, и в форме капли. Модели начинают демонстрировать качественно разное поведение — если в квазистационарной модели зона противотока со временем уменьшается, то в нестационарной модели она остается примерно постоянной. Размер этой зоны в нестационарной модели заметно меньше, чем в квазистационарной.

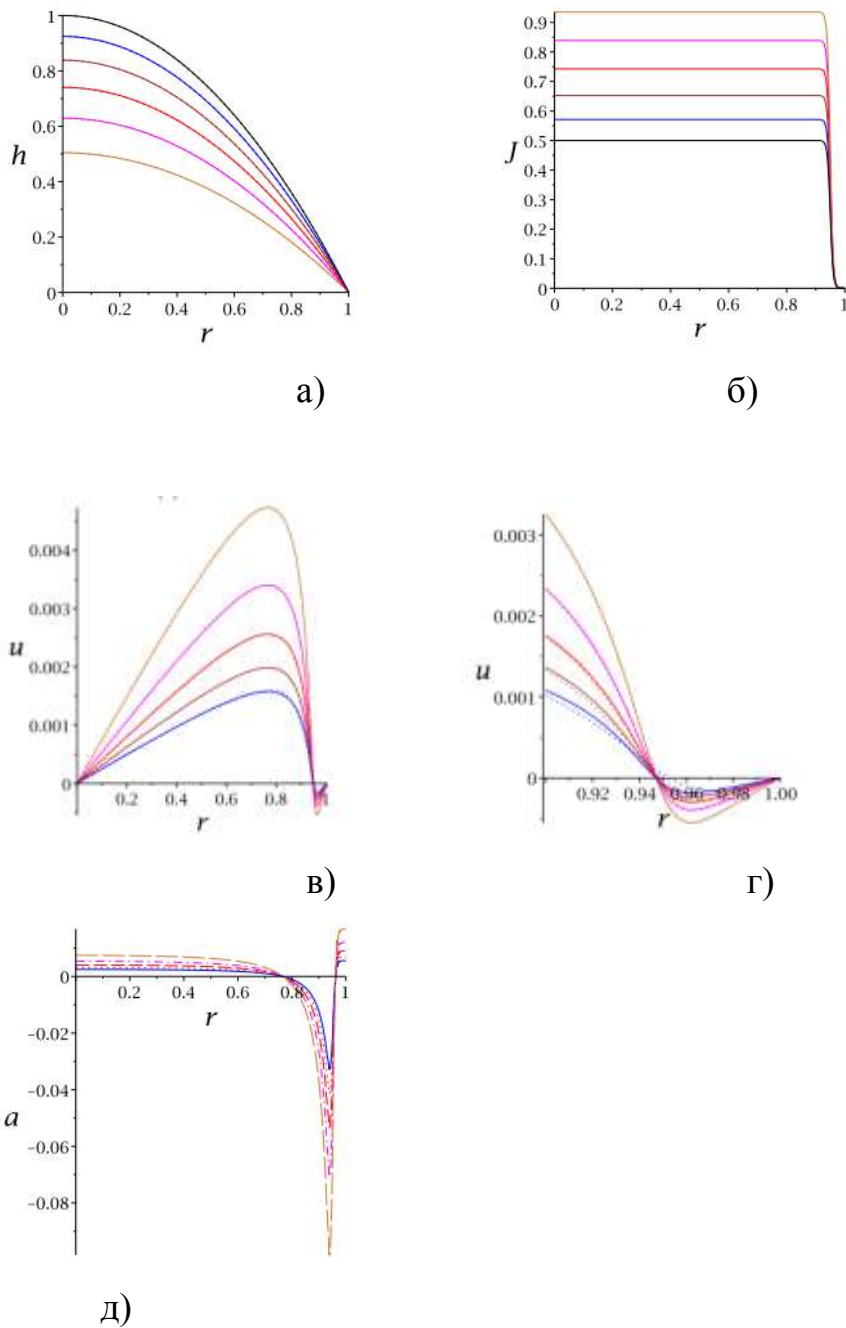


Рис. 1.8. Результаты расчетов динамики испарения при модельном законе в пять последовательных моментов времени. Параметры расчета: $A = 100$, $r_0 = 0.95$, $Ca = 0.01$, $E = 0.01$. На рисунке приведены: (а) профиль капли $h(r, t)/h(0, 0)$ (нестационарная модель — сплошная линия, квазистационарная модель — пунктир), (б) плотность потока пара в нестационарной модели, (в) осредненная по высоте капли радиальная скорость (нестационарная модель — сплошная линия, квазистационарная модель — пунктир), (г) осредненная по высоте капли радиальная скорость на периферии (врезка к в), (д) осредненное по высоте капли ускорение в нестационарной модели.

В случае больших значений капиллярного числа ($Ca = 10$) нельзя пренебречь вязкими слагаемыми, необходимо решать полную систему уравнений.

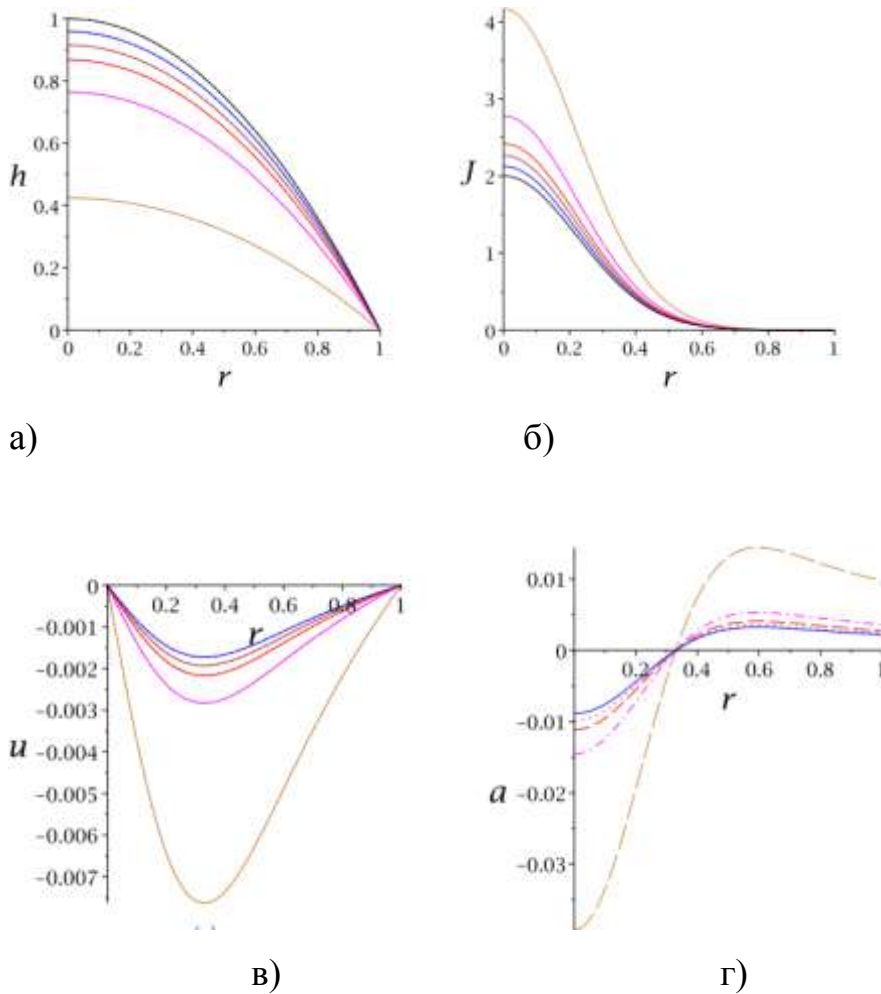


Рис. 1.9. Результаты расчетов динамики испарения при модельном законе в пять последовательных моментов времени. Параметры расчета: $A = 10$, $Ca = 0.01$, $E = 0.01$. На рисунке приведены: (а) профиль капли $h(r, t)/h(0, 0)$ (нестационарная модель — сплошная линия, квазистационарная модель — пунктир), (б) плотность потока пара в нестационарной модели, (в) осредненная по высоте капли радиальная скорость (нестационарная модель — сплошная линия, квазистационарная модель — пунктир), (г) осредненное по высоте капли ускорение в нестационарной модели

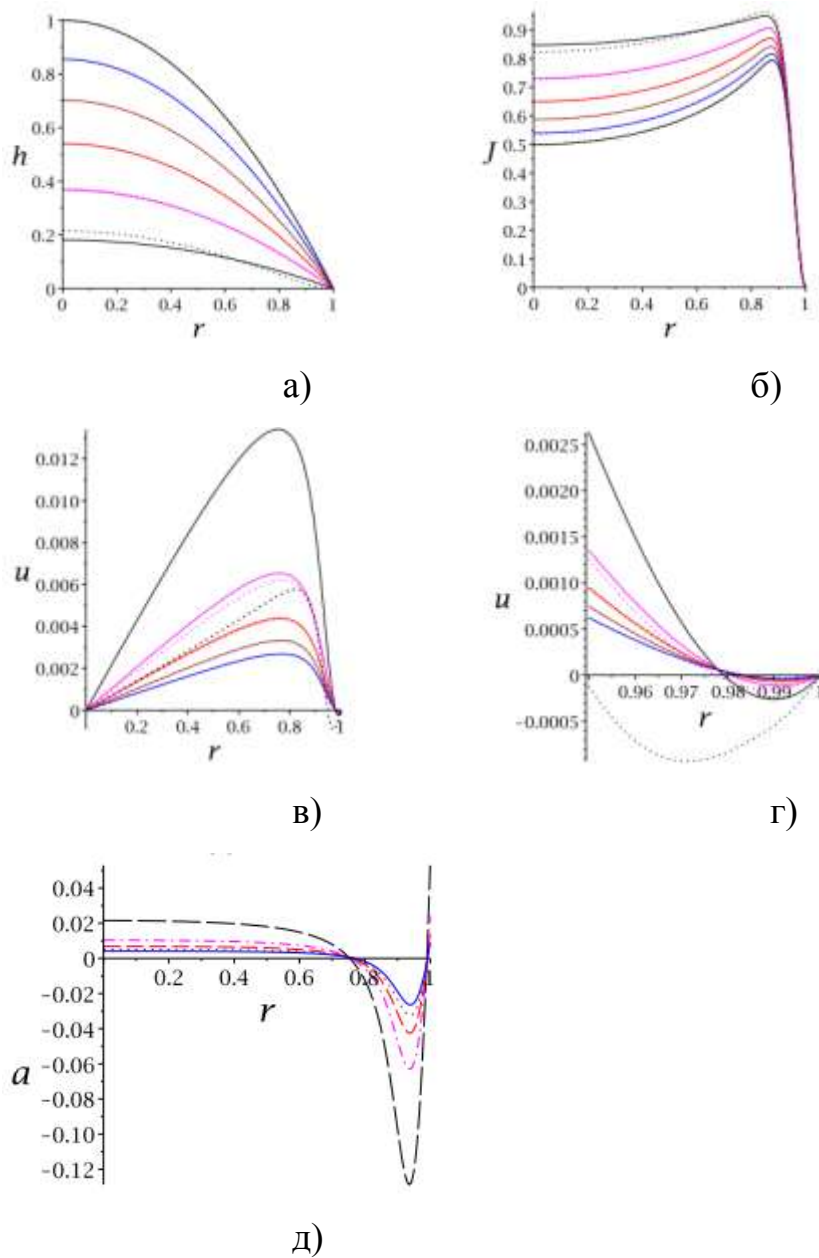


Рис. 1.10. Результаты расчетов динамики испарения при модельном законе в пять последовательных моментов времени. Параметры расчета: $K = 1$, $A = 250$, $Ca = 1$, $E = 0.01$. На рисунке приведены: (а) профиль капли $h(r, t)/h(0, 0)$ (нестационарная модель — сплошная линия, квазистационарная модель — пунктир), (б) плотность потока пара (нестационарная модель — сплошная линия, квазистационарная модель — пунктир), (в) осредненная по высоте капли радиальная скорость (нестационарная модель — сплошная линия, квазистационарная модель — пунктир), (г) осредненная по высоте капли радиальная скорость на периферии (врезка к в), (д) осредненное по высоте капли ускорение в нестационарной модели.

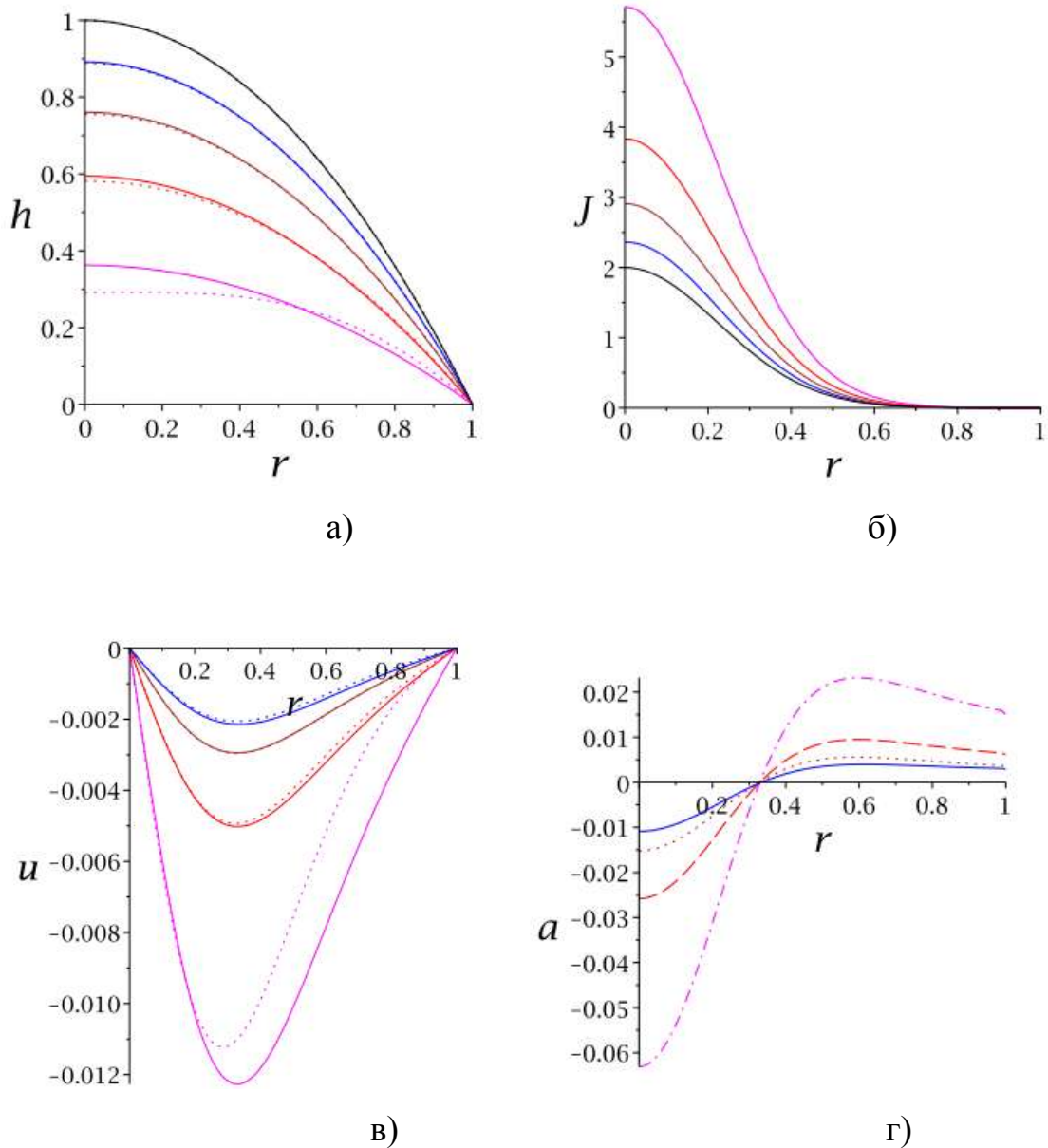


Рис. 1.11. Результаты расчетов динамики испарения при модельном законе в четыре последовательных момента времени. Параметры расчета: $A = 10$, $Ca = 10$, $E = 0.01$. На рисунке приведены: (а) профиль капли $h(r, t)/h(0, 0)$ (нестационарная модель — сплошная линия, квазистационарная модель — пунктир), (б) плотность потока пара (усредненное значение для двух моделей), (в) осредненная по высоте капли радиальная скорость (нестационарная модель — сплошная линия, квазистационарная модель — пунктир), (г) осредненное по высоте капли ускорение в нестационарной модели

Квазистационарная модель показывает более значительные отличия от нестационарной (рис. 1.11). Как и в предыдущих случаях для решения нестационарной модели использовалась укороченная система. По-видимому, обе применяемые модели, хотя и демонстрируют качественное согласие с экспериментальными данными, не будут давать количественного описания явления из-за отсутствия в укороченном уравнении вязких слагаемых. В этом случае необходимо пользоваться полной формой.

Таким образом, на основе численных расчетов показано, что динамика процессов в высыхающей капле в рамках рассматриваемого подхода определяется законом испарения и значением единственного безразмерного параметра — капиллярного числа при фиксированной правой части. При малых значениях числа Ca несущественна роль вязких и капиллярных слагаемых в уравнении движения и все свойства течений определяются давлением Лапласа. В этом случае квазистационарный подход имеет значительные преимущества перед другими подходами ввиду своей простоты. При умеренных капиллярных числах (~ 1) вязкими эффектами можно пренебречь, но существенны конвективные слагаемые.

При капиллярных числах много больших единицы необходимо использовать полное уравнение.

Раздел 2. Физико-химия получения наноматериалов.

Получение наноматериалов (материалов, свойства которых полностью или частично определяются свойствами наночастиц и наноструктур) является сложным процессом, включающим целый ряд этапов физических и химических преобразований, а также диагностики. Суть этих этапов рассматривается в рамках лекционного курса. В ходе самостоятельной работы предлагается изучить их практическую реализацию на примере получения и исследования углеродосодержащих композитов на титановой основе. Описанный эксперимент выполнялся в рамках дипломного проектирования во Владимирском государственном университете.

Подготовка порошковой смеси

Первый этап создания образцов заключался в подготовке порошковой смеси, в состав которой входит порошковый титан, многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) и поверхностно активное вещество (ПАВ). Применение ПАВ обусловлено необходимостью максимально возможного диспергирования частиц МУНТ, так как в работе применялся сырой материал, не прошедший какой либо предварительной подготовки из-за отсутствия необходимого опыта и оборудования. Добиться максимально возможного диспергирования было необходимо для того, чтобы образовалась смесь частиц титана и МУНТ с максимально равномерным распределением.

Смешивание производилось в жидкой среде при помощи планетарной мельницы “Retsch 200” и ультразвукового гомогенизатора “ИЛ-10”. В качестве жидкой среды выступала дистиллированная вода.

Всего было произведено семь образцов с различным содержанием МУНТ, титана и ПАВ. Так же к образцам был применен различный порядок и условия смешивания.

Подробное описание образцов

Образец №1 (рис 2.1):

Дистиллированная вода – 60 мл.

МУНТ – 0.05% (0.025 г.).

ПАВ – 1 капля.

Ti – 50 г.

В чаши планетарной мельницы заливалось 60 мл. дистиллированной воды, добавлялось 0.025 г. МУНТ и одна капля ПАВ. Полученный состав перемалывался в планетарной мельнице 30 мин. при 400 rpm. После окончания работы мельницы в состав добавлялось 50 г. Ti и снова перемалывали с теми же параметрами. По окончании работы мельницы

полученный состав в течении небольшого отрезка времени отстаивался для осаждения взвешенных частиц, лишняя вода откачивалась. Полученный образец ставился в сушилку для испарения остатков воды при температуре 101°С.

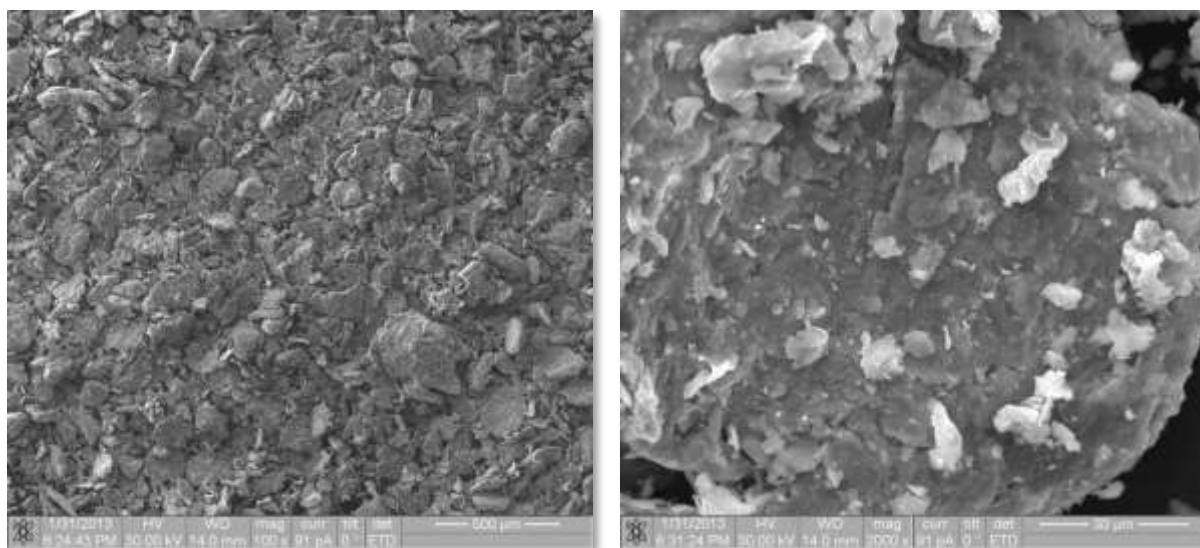


Рис. 2.1. Снимок готовой смеси №1, сделанный на растровый электронный микроскоп Quanta 200 3D с увеличением в 100х и 20000х

Образец №2 (рис 2.2):

Дистиллированная вода – 60 мл.

МУНТ – 0.5% (0.25 г.).

ПАВ – 2 капли.

Ti – 50 г.

В чаши планетарной мельницы заливалось 60 мл. дистиллированной воды, добавлялось 0.25 г. МУНТ и две капли ПАВ. Полученный состав перемалывался в планетарной мельнице 30 мин. при 400 rpm. После окончания работы мельницы в состав добавлялось 50 г. Ti и снова перемалывали с теми же параметрами. По окончании работы мельницы полученный состав в течении небольшого отрезка времени отстаивался для осаждения взвешенных частиц, лишняя вода откачивалась. Полученный

образец ставился в сушилку для испарения остатков воды при температуре 101°С.

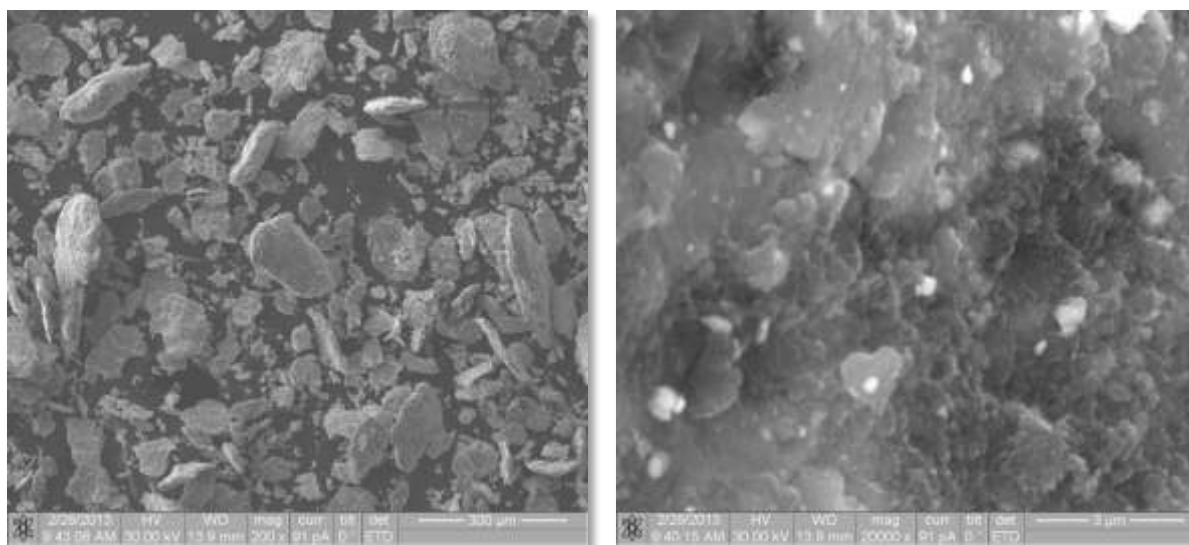


Рис. 2.2. Снимок готовой смеси №2, сделанный на растровый электронный микроскоп Quanta 200 3D с увеличением в 200х и 20000х

Образец №3 (рис 2.3):

Дистиллированная вода – 60 мл.

МУНТ – 1% (0.5 г.).

ПАВ – 2 капли.

Ti – 50 г.

В чаши планетарной мельницы заливалось 60 мл. дистиллированной воды, добавлялось 0.5 г. МУНТ и две капли ПАВ. Полученный состав перемалывался в планетарной мельнице 30 мин. при 400 rpm. После окончания работы мельницы в состав добавлялось 50 г. Ti и снова перемалывали с теми же параметрами. По окончании работы мельницы полученный состав в течении небольшого отрезка времени отстаивался для осаждения взвешенных частиц, лишняя вода откачивалась. Полученный

образец ставился в сушилку для испарения остатков воды при температуре 101°С.

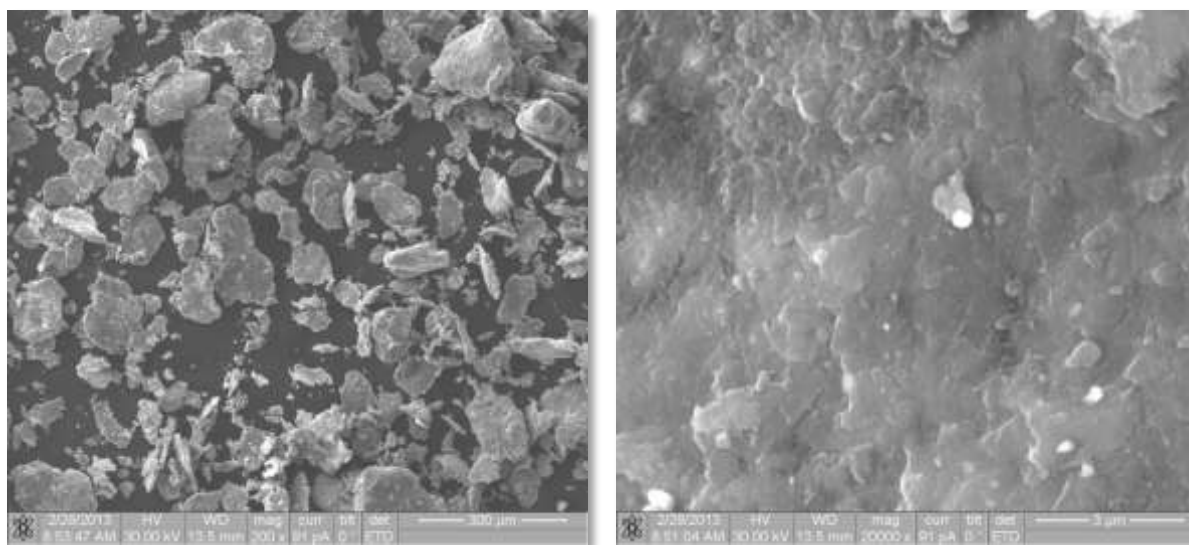


Рис. 2.3. Снимок готовой смеси №3, сделанный на растровый электронный микроскоп Quanta 200 3D с увеличением в 200х и 20000х

Образец №4 (рис 2.4):

Дистиллированная вода – 60 мл.

МУНТ – 0.05% (0.025 г.).

ПАВ – 2 капли.

Ti – 50 г.

В предварительно очищенную емкость заливалось 60 мл. дистиллированной воды, добавлялось 0.025 г. МУНТ и две капли ПАВ. Полученный состав подвергался воздействию ультразвуковой установки в течении 15 мин. После окончания работы установки полученную суспензию сливали в чашу планетарной мельницы и добавляли 50 г. Ti. Процесс повторялся для второй чаши. Состав перемалывался в планетарной мельнице 30 мин. при 400 грм. По окончанию работы мельницы полученный состав в течении небольшого отрезка времени отстаивался для осаждения

взвешенных частиц, лишняя вода откачивалась. Полученный образец ставился в сушилку для испарения остатков воды при температуре 101° С.

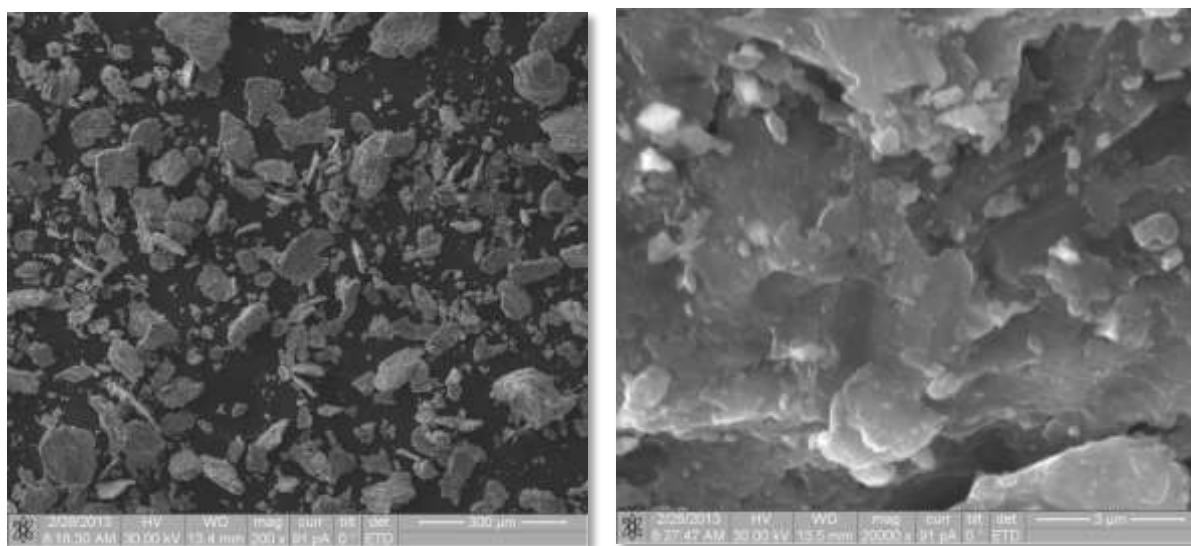


Рис. 2.4. Снимок готовой смеси №4, сделанный на растровый электронный микроскоп Quanta 200 3D с увеличением в 200х и 20000х

Образец №5 (рис 2.5):

Дистиллированная вода – 60 мл.

МУНТ – 0.5% (0.25 г.).

ПАВ – 2 капли.

Ti – 50 г.

В чаши планетарной мельницы заливалось 60 мл. дистиллированной воды, добавлялось 0.25 г. МУНТ и две капли ПАВ. Полученный состав перемалывался в планетарной мельнице 60 мин. при 400 rpm. После окончания работы мельницы в состав добавлялось 50 г. Ti и снова перемалывали 30 мин. при 400 rpm. По окончании работы мельницы полученный состав в течении небольшого отрезка времени отстаивался для осаждения взвешенных частиц, лишняя вода откачивалась. Полученный образец ставился в сушилку для испарения остатков воды при температуре 101° С.

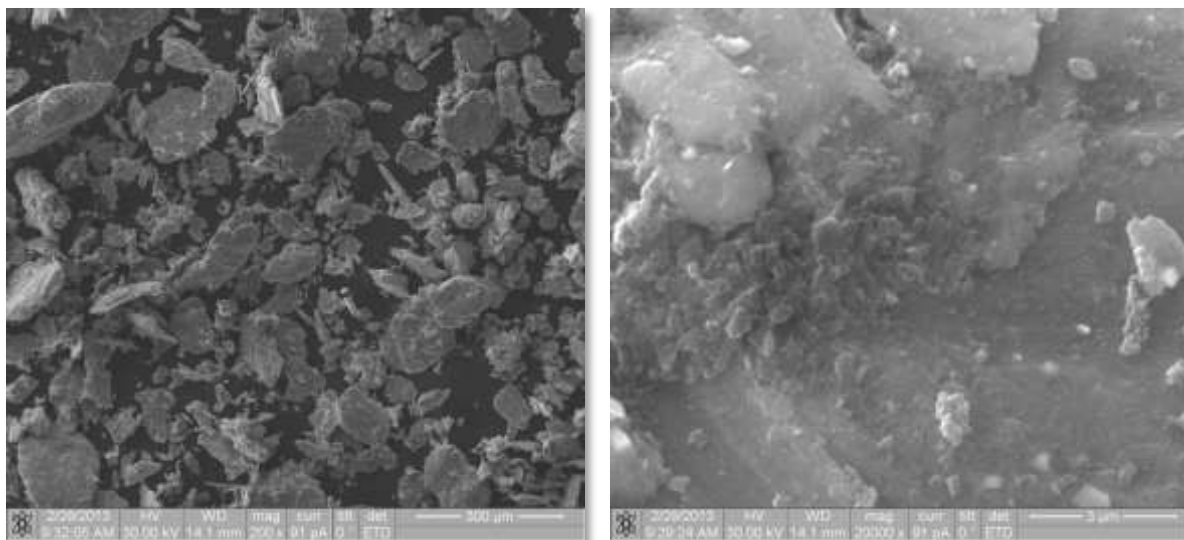


Рис. 2.5. Снимок готовой смеси №5, сделанный на растровый электронный микроскоп Quanta 200 3D с увеличением в 200х и 20000х

Образец №6 (рис 2.6):

Дистиллированная вода – 60 мл.

МУНТ – 1% (0.5 г.).

ПАВ – 2 капли.

Ti – 50 г.

В чаши планетарной мельницы заливалось 60 мл. дистиллированной воды, добавлялось 0.5 г. МУНТ и две капли ПАВ. Полученный состав перемалывался в планетарной мельнице 60 мин. при 400 rpm. После окончания работы мельницы в состав добавлялось 50 г. Ti и снова перемалывали 30 мин. при 400 rpm. По окончании работы мельницы полученный состав в течении небольшого отрезка времени отстаивался для осаждения взвешенных частиц, лишняя вода откачивалась. Полученный образец ставился в сушилку для испарения остатков воды при температуре 101°С.

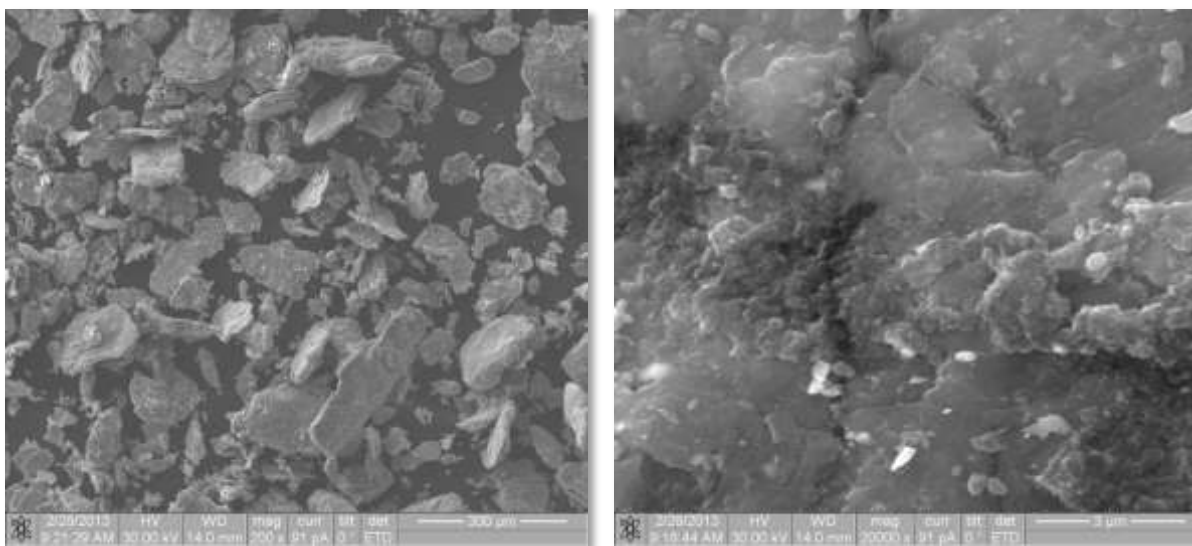


Рис. 2.6. Снимок готовой смеси №6, сделанный на растровый электронный микроскоп Quanta 200 3D с увеличением в 200х и 20000х

Образец №7 (рис 2.7):

Дистиллированная вода – 60 мл.

МУНТ – 1% (0.5 г.).

ПАВ – нет

Ti – 50 г.

В чаши планетарной мельницы заливалось 60 мл. дистиллированной воды и добавлялось 0.5 г. МУНТ. Полученный состав перемалывался в планетарной мельнице 60 мин. при 400 грм. После окончания работы мельницы в состав добавлялось 50 г. Ti и снова перемалывали 30 мин. при 400 грм. По окончанию работы мельницы полученный состав в течении небольшого отрезка времени отстаивался для осаждения взвешенных частиц, лишняя вода откачивалась. Полученный образец ставился в сушилку для испарения остатков воды при температуре 101° С.

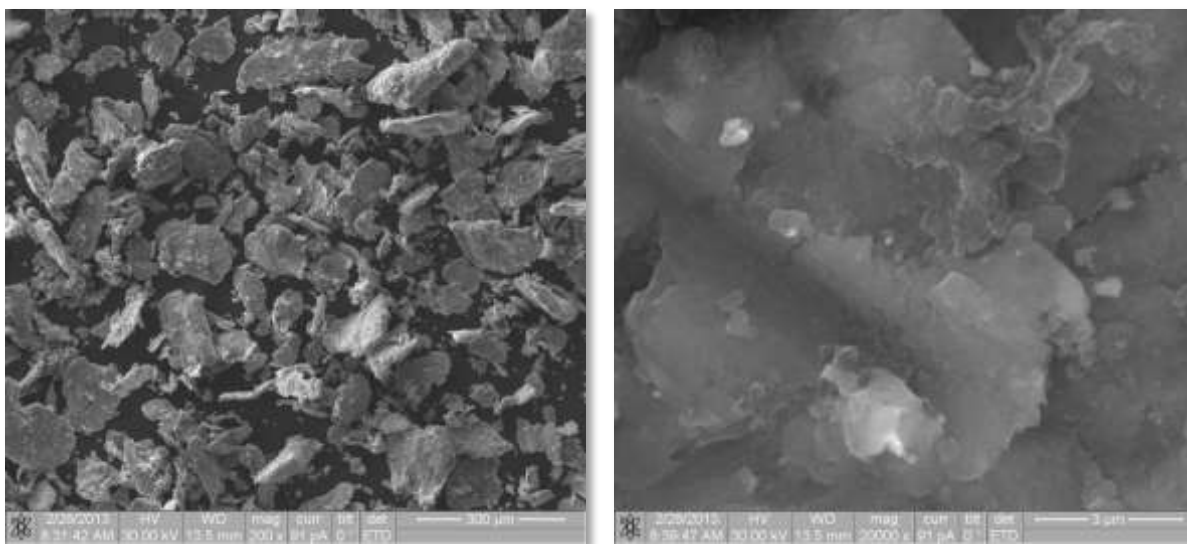


Рис. 2.7. Снимок готовой смеси №7, сделанный на растровый электронный микроскоп Quanta 200 3D с увеличением в 200х и 20000х

В результате было подготовлено семь различных порошковых смесей, которые были герметично упакованы и отправлены для спекания на Запорожский металлургический опытно-промышленный завод (ЗМОЗ), Украина.

Спекание образцов

Поскольку холодное прессование не обеспечивает механической прочности прессовок, и они могут разрушаться даже при незначительных усилиях. Для повышения механических свойств и придания порошковым изделиям необходимых физико-химических свойств заготовки подвергаются спеканию.

В первую очередь порошковые смеси были сформованы. Основной метод формования — прессование в пресс-формах из закалённой стали под давлением 200—1000 Мн/м² на быстроходных автоматических прессах. После формования следовало непосредственно спекание.

Спекание проводили в защитной среде, в условиях низкого вакуума $7 \cdot 10^{-3}$ Па, при температуре не более 600° С, то есть гораздо ниже, чем температура плавления титана, так как при температуре свыше 600° С

углеродные нанотрубки подвержены разрушению, поэтому в процессе спекания пористость формовки уменьшается незначительно или умеренно. Защитная среда обеспечивает восстановление окислов, недопущение образования нежелательных загрязнений конечной продукции, предотвращает выгорание отдельных компонентов (МУНТ) и обеспечивает безопасность процесса спекания.

Данная техника спекания относится к порошковой металлургии, в частности к способам получения спеченных пористых изделий из металлических порошков. Полученные изделия могут быть конечными продуктами производства либо заготовками, требующими последующей механической или иной обработки. Например, можно проводить наращивание объема пористого материала. Способы получения спеченных пористых изделий из металлических порошков используются в производстве фильтров тонкой очистки жидкостей и газов, в производстве катализаторов химических реакций, топливных элементов, капиллярных насосов, фитилей тепловых труб.

Исследование образцов после спекания

После спекания образцов были проведены исследования. Испытание проводили на разрывной машине, снабженной графопостроителем, принцип работы которой заключается в следующем: образец зажимают в кулачки и нагружают путем перемещения пуансона. Графопостроитель производит построение диаграммы нагрузки, числовые значения диаграммы снимаются оператором с передней панели пульта управления.

Обработка полученных данных производилась согласно ГОСТ 1497–84. Временное сопротивление определяли по формуле: $\sigma_B = k \cdot \frac{P}{F}$, где σ_B – временное сопротивление, МПа (кгс/мм²); k – поправочный коэффициент (для сталей равен 0,9, для других металлов согласно технической документации); P – максимальное усилие, Н (кгс); F –

– площадь поперечного сечения образца в наименьшем сечении до испытания, мм² (м²).

Для испытаний образцам было необходимо придать соответствующую форму, что и было сделано при помощи специального станка (рис. 2.8).

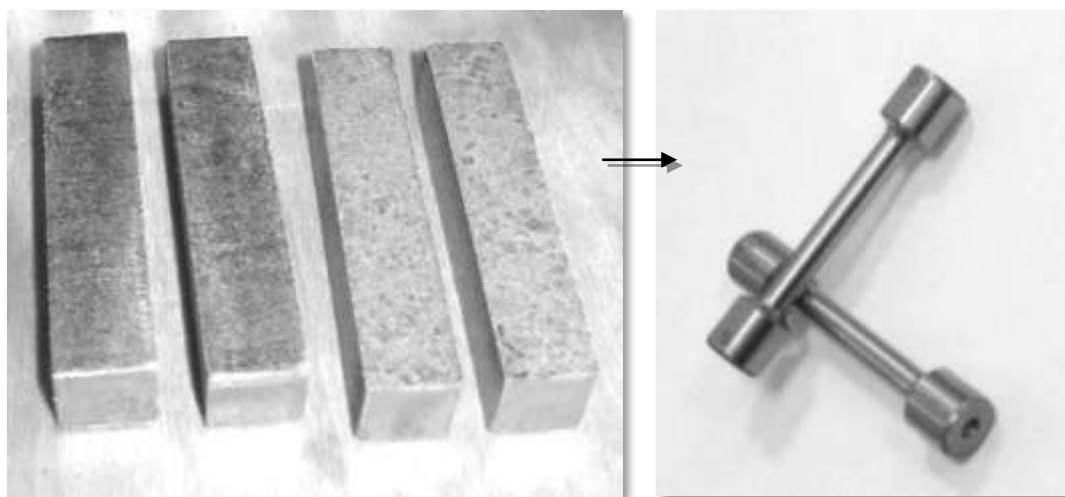


Рис. 2.8. Подготовка образцов к испытаниям на машине для испытаний на разрыв (сжатие) модели ИР 100–0

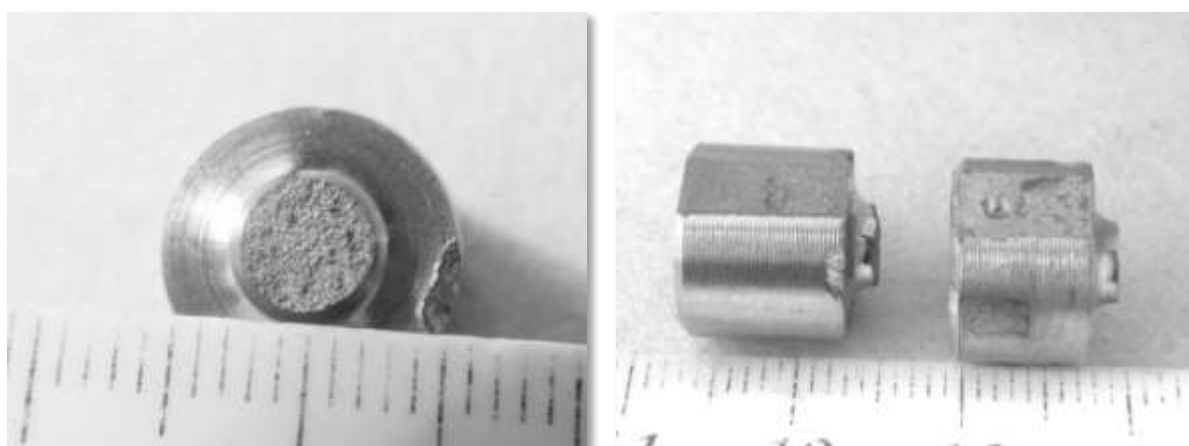


Рис. 2.9. Образцы после испытаний

В ходе проведенных испытаний были получены результаты, которые представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты испытаний на разрывной машине ИР 100-0

№ п/п	L ₀	L ₁	d ₀	d ₁	R _{РАЗ}	σ _B	отн. суж.	отн. удл.
	мм	мм	мм	мм	кН	МПа	%	%
TiCNT	53.0	53.0	5.0	5.0	2.84	140	< 1	< 1
TiCNT	53.0	53.0	5.0	5.0	3.83	142	< 1	< 1

Также был проведен микроструктурный анализ образцов с использованием Металлографического микроскопа «НЕОРНОТ-32» при увеличениях от x100 до x500 раз. Снимки представлены на рис. 2.10 – рис. 2.13.

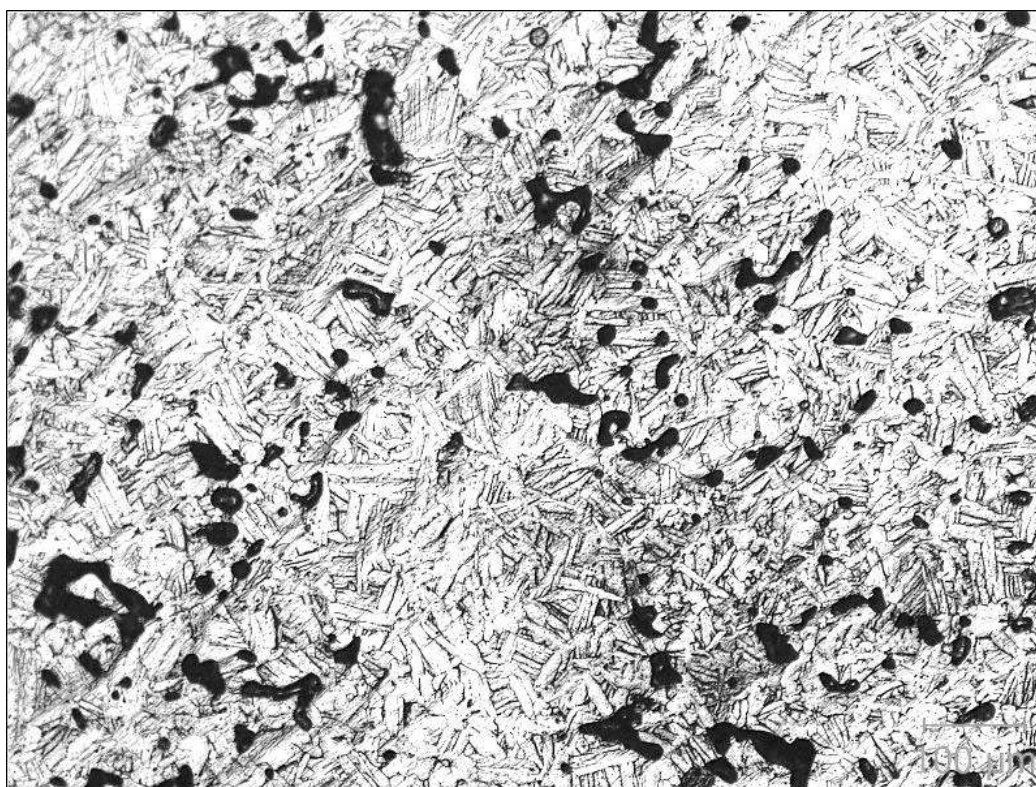


Рис. 2.10. Снимок поверхности образца - 100 μm

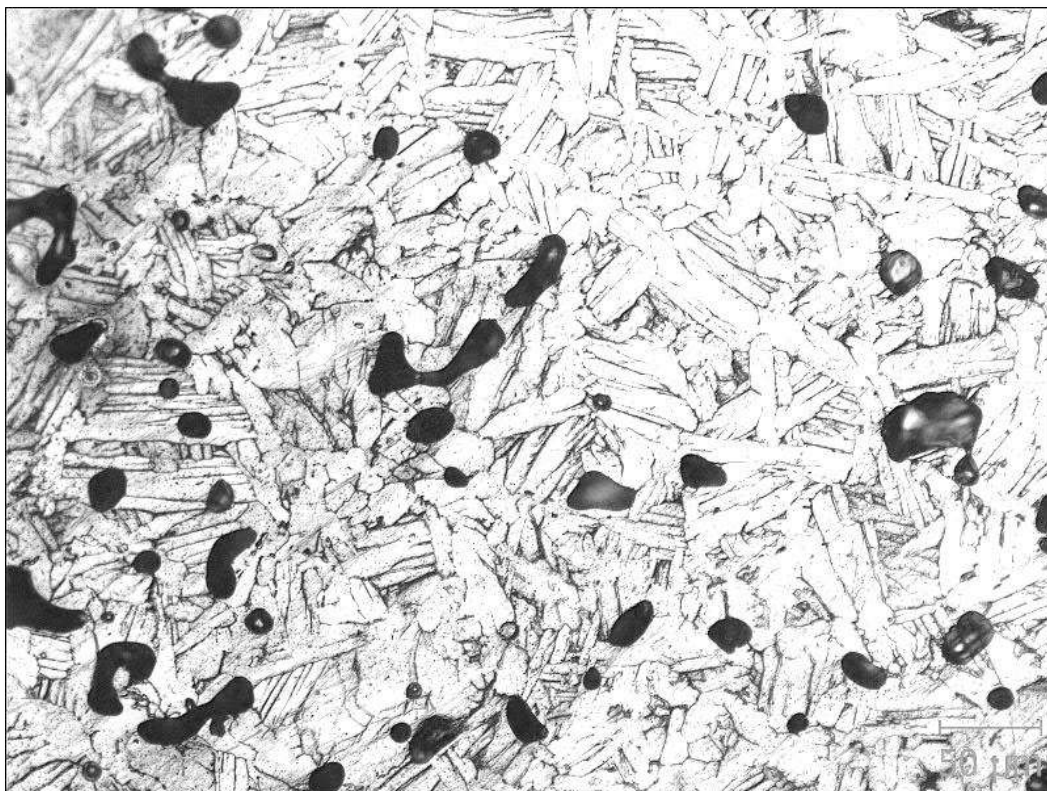


Рис. 2.11. Снимок поверхности образца - 50 μm

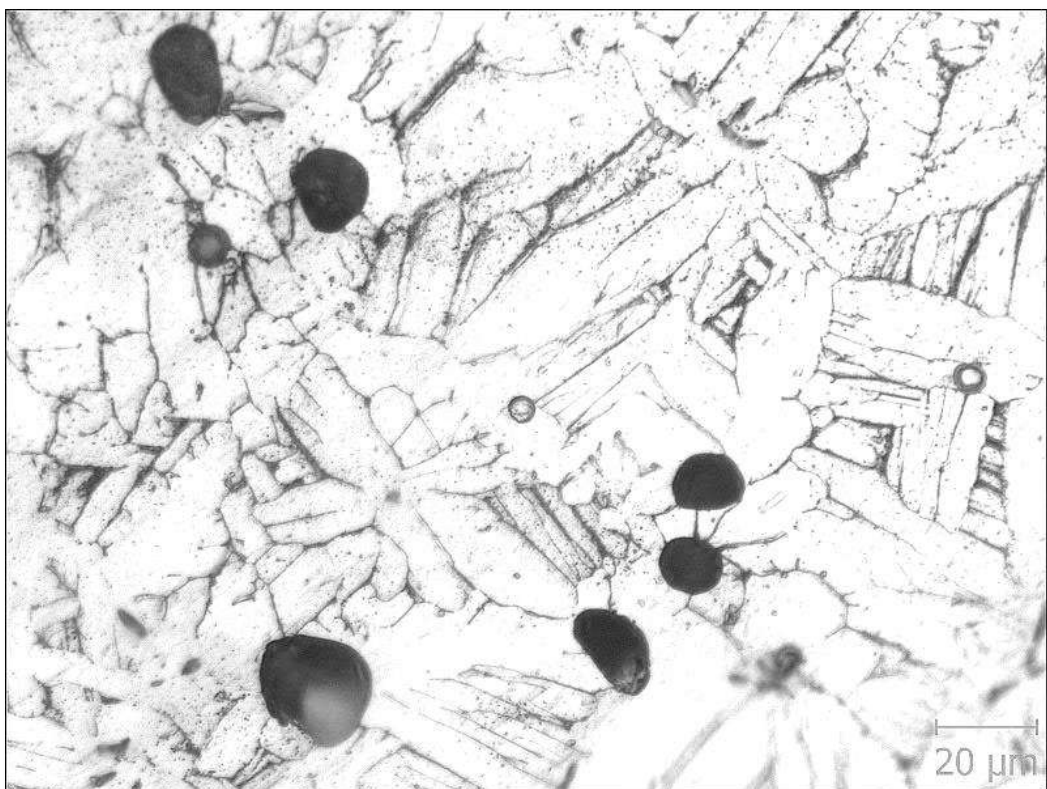


Рис. 2.12. Снимок поверхности образца - 20 μm

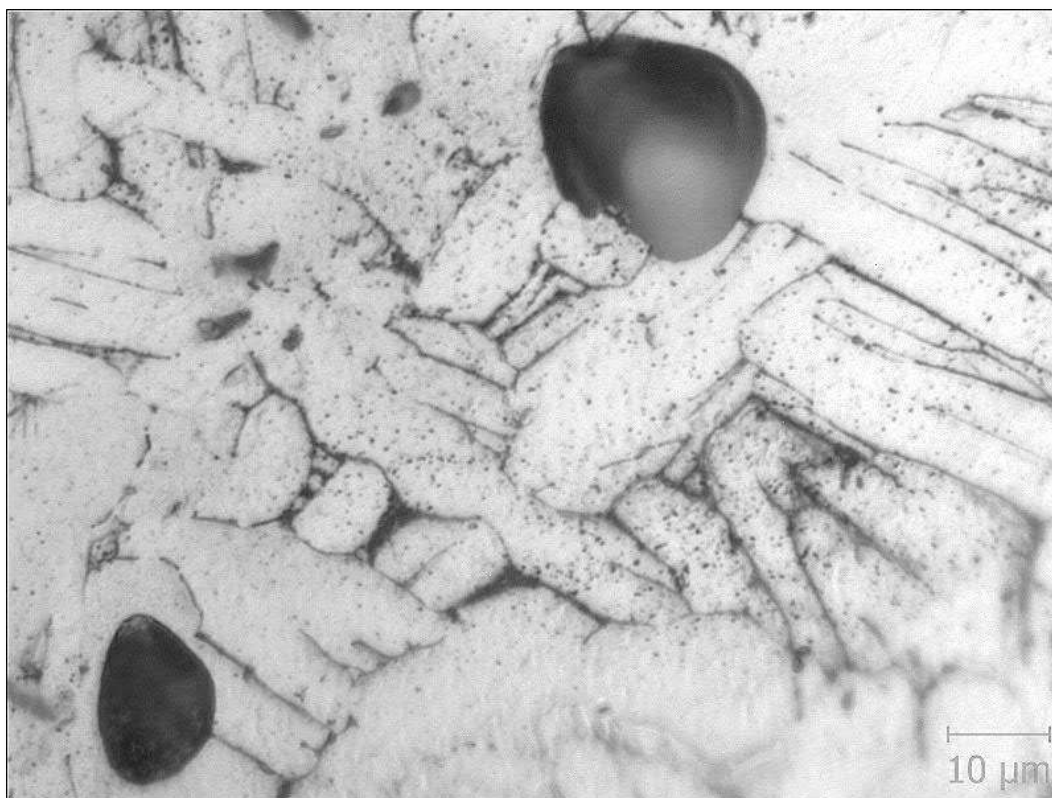


Рис. 2.13. Снимок поверхности образца - 10 μm

При анализе снимков были обнаружены образования аналогичные тем, что были описаны в работе по внесению УНТ в электрод из титановой губки [Ваганов В.Е., Захаров В.Д., Кононов Д.М. Получение и свойства титана модифицированного углеродными нанотрубками. – Владимир.: ВлГУ, 2011. – 6 с]. Стоит так же отметить, что данные образования распределены относительно равномерно по всей структуре образца. Отсюда следует, что титан провзаимодействовал с углеродом, и спекание системы Ti-УНТ прошло успешно. В итоге был получен порошковый композитный материал, который по своим конструкционным свойствам можно приравнять к некоторым уже применяющимся титановым сплавам, что подтверждено результатами испытаний на разрывной машине модели ИР 100-0 (табл. 1).

Раздел 3. Методы получения наночастиц и упорядоченных наноструктур.

На сегодняшний день существует широкое разнообразие получаемых наночастиц, а, следовательно, большое количество методов и технологий их получения. Они подразделяются на физические и химические методы. Обзор методов даётся в рамках лекционного курса. Здесь рассмотрим на примере экспериментов, проведённых на базе Владимирского государственного университет, один из широко распространённых физических методов — лазерную абляцию.

Лазерная абляция на сегодняшний день является одним из самых приоритетных и перспективных способов, который в свою очередь подразделяется на два вида: лазерная абляция в воздухе и лазерная абляция в жидкости.

Лазерная абляция в жидкости прежде всего предусматривает получение наночастиц металлов без дальнейшего коагулирования в определенного рода агломераты, так как в деионизированной воде, в частности, полученные частицы не «свариваются» при высокой температуре в объединенные системы.

Ниже рассмотрим получение и изучение свойств наночастиц благородных металлов в отдельности и во взаимодействии друг с другом. К получаемым видам частиц относятся два металла, входящие в группу щелочноземельных металлов — серебро (Ag), и золото (Au).

Актуальность подобных исследований, определяется рядом факторов и обстоятельств, среди которых в первую очередь следует отметить востребованность на рынке новых материалов с новыми свойствами. Указанные виды частиц уже широко используются на сегодняшний день в разных областях как прикладных, так и теоретических наук, но в то же время до конца не изучены процессы формирования и образования новых физических, оптических и химических свойств получаемых металлов.

Целью работы являлось получение наночастиц благородных металлов и их сплавов, а также исследование оптических свойств, получаемых материалов при спектральном анализе.

В эксперименте были использованы мишени золота и серебра, помещенные в кюветы с дистиллированной водой объемом 30 мл с объемом воды 10 мл. В ходе экспериментов использовано излучение фемтосекундного лазера, принцип действия которого основан на синхронизации мод в лазерном резонаторе.

Принципиальная схема эксперимента показана на рис.3.1.

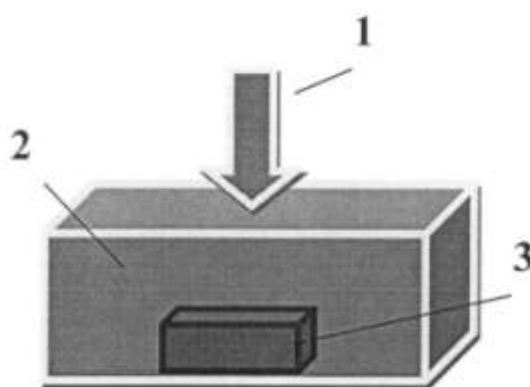


Рис. 3.1. Принципиальная схема проведения эксперимента: 1. Лазерное воздействие. 2. Жидкая фаза. 3. Мишени, соответствующих металлов (серебра, золота)

Помимо отдельного получения и изучения порошков металлов было рассмотрено и исследовано взаимодействие наночастиц друг с другом.

В работе [Шафеев Г.А., Симакин А.В., Изгалиев А.Т. Образование сплава наночастиц Au и Ag при лазерном облучении смеси их коллоидных растворов // Квантовая электроника. – 2004. - №1. - С. 47-50] было изучено воздействие излучения лазера на парах меди на наночастицы золота (и в меньшей степени на наночастицы серебра), позволяющее получить сплав при облучении смеси коллоидных растворов соответствующих металлов. В этом случае, в отличие от лазерного воздействия на оболочечные частицы этих двух металлов, которые уже контактируют, индивидуальные наночастицы

должны вначале сблизиться друг с другом, образуя при этом гибридную частицу. Размер такой гибридной частицы значительно больше размера индивидуальной частицы, что может сопровождаться специфическим изменением спектра поглощения раствора, указывающим на промежуточную стадию формирования Ag - Au сплава. Положение плазмонного резонанса сплава Au и Ag изменяется непрерывно в зависимости от концентрации металлов и всегда находится между резонансными длинами волн 400 и 520 нм для серебра и золота соответственно. В этих экспериментах следует отметить, что при чрезмерно длительном воздействии гибридные частицы сплавляются, и конечное положение максимума поглощения соответствует сплаву Au и Ag (рис. 3.2).

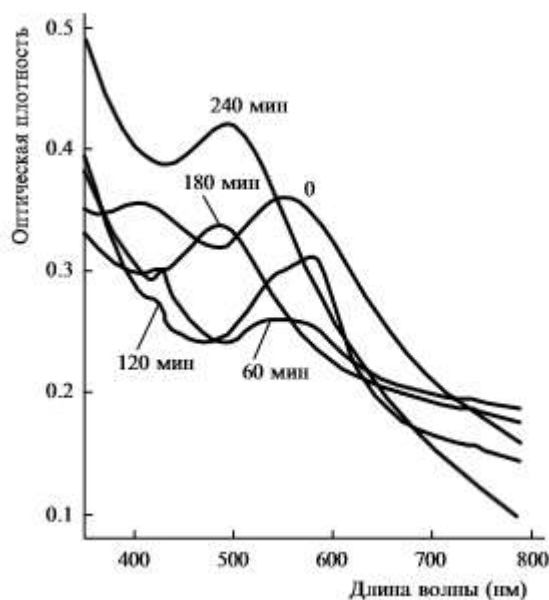


Рис. 3.2. Эволюция спектра поглощения смеси индивидуальных коллоидов в зависимости от времени лазерного воздействия. Плотность энергии излучения $9,4 \text{ Дж/см}^2$

Теперь рассмотрим результаты экспериментов, полученных в ходе лазерного воздействия (рис. 3.3).

В этом случае спектр голубого цвета соответствует следующим условиям эксперимента: при лазерном воздействии сначала на Ag мишень помещенную в дистиллированную воду, после этого в полученный раствор

поместили Au и тоже произвели лазерное воздействие (60сек) фемтосекундным лазером (50фс), параметры спектрального анализа: длина волны 800 нм, скорость сканирования поверхности 1 мм/с, время воздействия 60 сек., мощность 400мВт.

В данной ситуации спектр красного цвета соответствует наночастицам золота, полученным в ходе лазерного воздействия на Au мишень, помещенную в дистиллированную воду фемтосекундным лазером (50фс), исследование было произведено при следующих параметрах длина волны 800нм, скорость сканирования поверхности 1 мм/с, время воздействия 60 сек., мощность 400мВт.

Зеленый цвет: лазерное воздействие на Ag мишень, помещенную в дистиллированную воду фемтосекундным воздействием (50фс), условия исследования: длина волны 800 нм, скорость сканирования 1 мм/с, время воздействия 60 сек., мощность 400мВт.

Фиолетовый цвет соответствует следующим отличиям эксперимента: лазерное воздействие сначала на Au мишень, помещенную в дистиллированную воду, после этого в полученный раствор поместили Ag и тоже произвели лазерное воздействие (60сек) фемтосекундное излучение (50фс), параметры исследования: длина волны 800 нм, скорость сканирования 1 мм/с, время воздействия 60 сек., мощность 400мВт.

Исходя из полученных результатов, можно заключить следующее: спектральный пик Ag и Au получены четко (400 нм и 530 нм соответственно), что свидетельствует о выполнении поставленной задачи. В случае же взаимодействия частиц друг с другом следует отметить, что в эксперименте с добавлением в золото частиц серебра не было получено одной частицы, о чем говорит наличие двух отдельных спектральных пиков, характерных для частиц золота и серебра в отдельности, из этого мы можем сделать вывод, что они не коагулировались ввиду разной теплопроводности металлов: теплопроводность серебра меньше чем у золота, соответственно мы не можем получить биметаллических структур, потому что золото быстро

остывает. В другом опыте при введении в раствор с серебром частиц золота был отмечено два отдельных спектральных пика, не образующихся в случае сваривания и образования единой частицы.

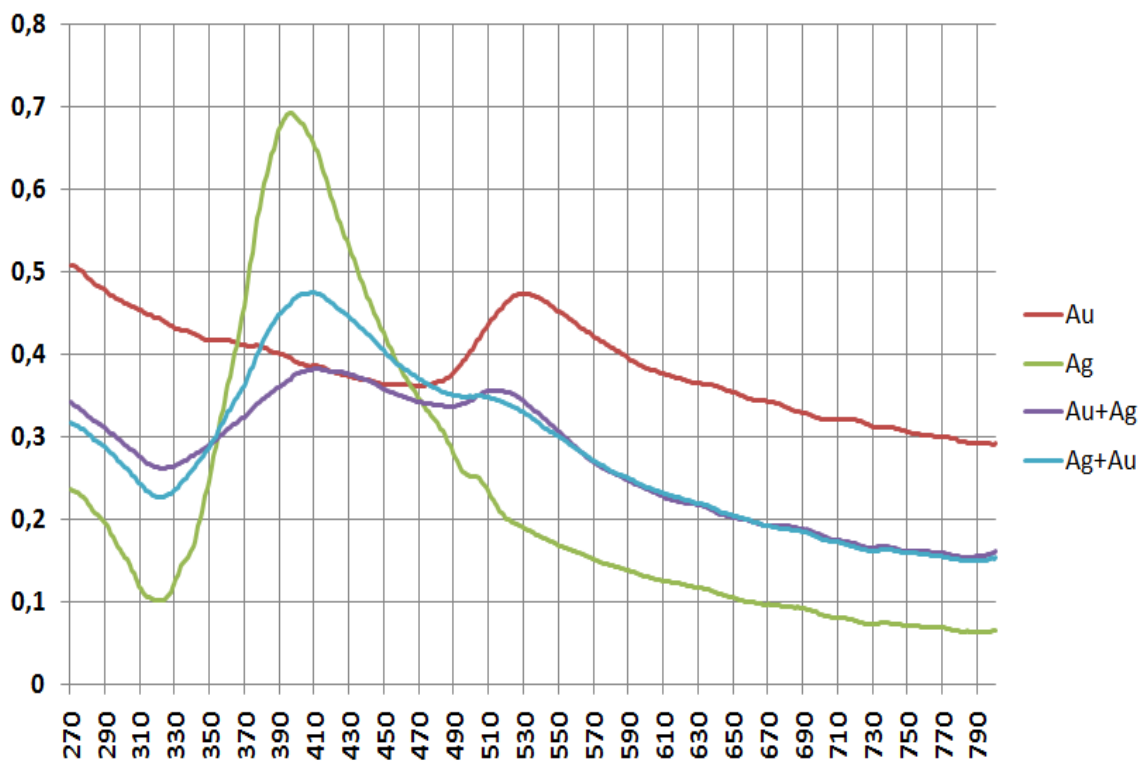


Рис. 3.3. Спектры поглощения частиц металлов Ag, Au в отдельности и во взаимодействии друг с другом

В данной ситуации полученные спектры не до конца соответствуют действительности, так как размеры достаточно малы. Размеры частиц варьируются в широком диапазоне величин. Такого результата удалось добиться ввиду большого количества экспериментов. Условия варьировались в течение проведения опыта, то есть были изменены характеристики лазерного воздействия, такие как мощность импульса, частота воздействия и длительность использования по времени.

В работе были использованы спектральные методы исследования и лазерный анализатор наночастиц Horiba LB-550, основной решаемой задачей которого является определение размеров частиц в диапазоне размеров от 1 нм

до 6 мкм, определение вязкости растворов в диапазоне температур от 20°C до 70°C.

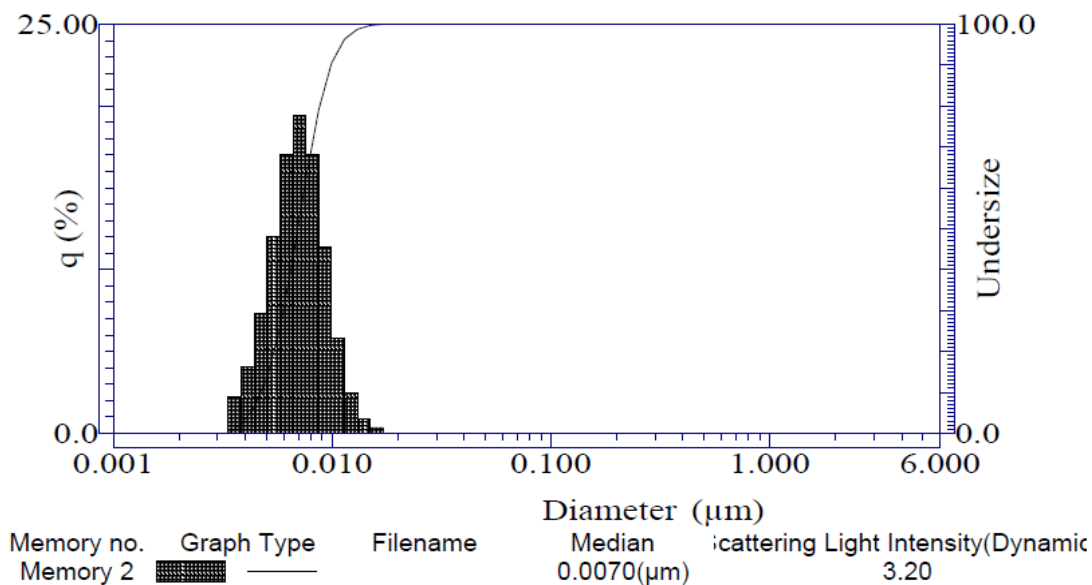


Рис. 3.4. Распределение размеров частиц, полученных путем лазерной абляции на металл золота

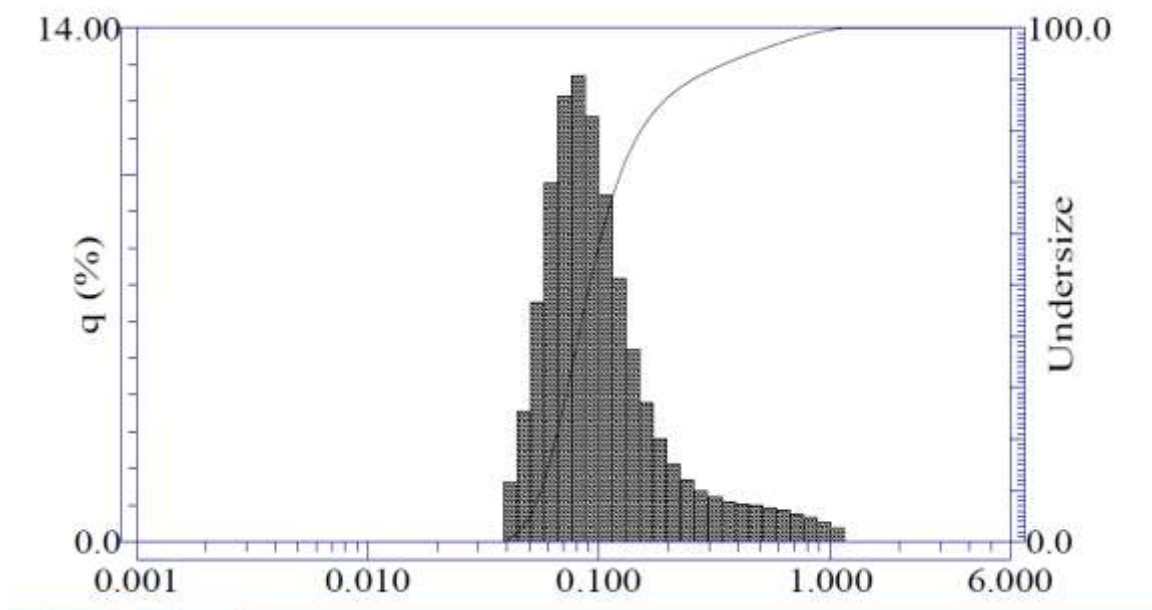


Рис. 3.5. Распределение размеров частиц, полученных путем лазерной абляции на сплав металла золота и серебра

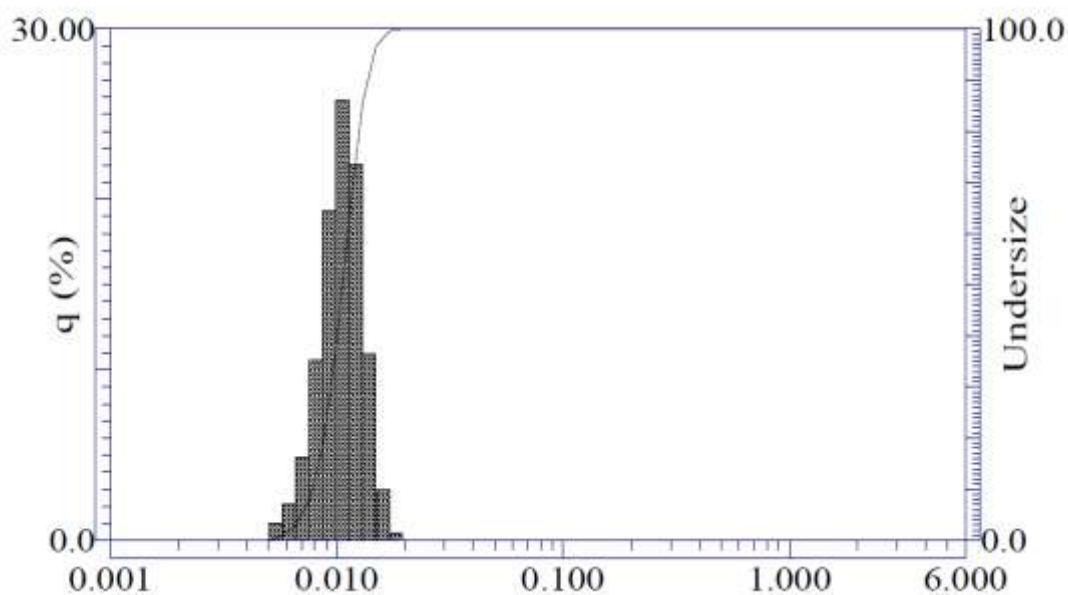


Рис. 3.6. Распределение размеров частиц, полученных путем лазерной абляции на металл серебра

Исходя из дифференциации частиц по размерам, было отмечено, что спектры поглощения варьировались в зависимости от величины частиц (рис.3.7).

На данном графике стоит отметить, что в пробирке #5 абляция проходила в течение 60 секунд, а в пробирке #3 в течение 120 секунд. Также стоит отметить, что в пробирке #3 было произведено отдельное аблирование сначала мишени с серебром, затем аблирование с золотом, потом отдельно полученные растворы слили в одну кювету и переоблучили лазерным воздействием.

Наряду с этим были получены изображения с просвечивающего электронного микроскопа (получены из ресурсного центра Санкт-Петербургского государственного университета) (рис.3.8–3.10).

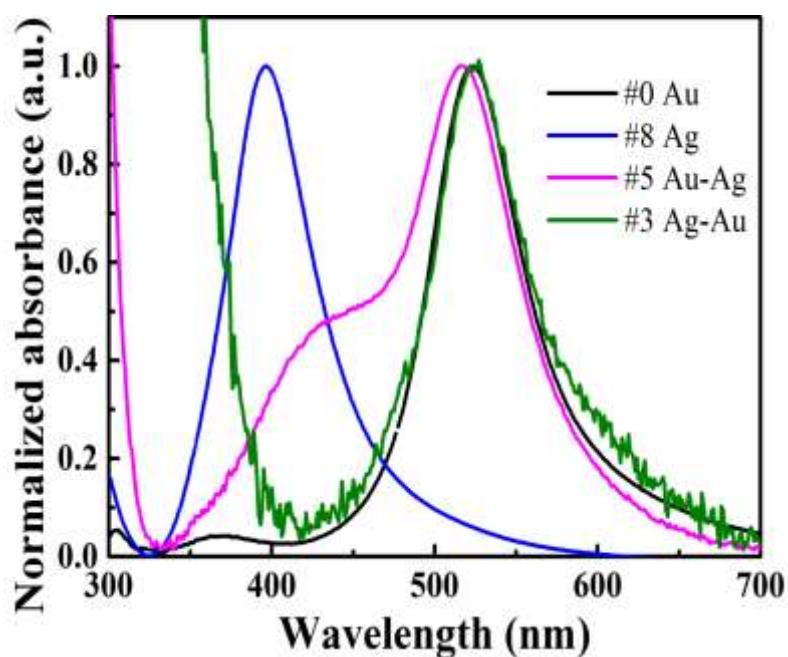


Рис. 3.7. Спектры поглощения частиц золота и серебра

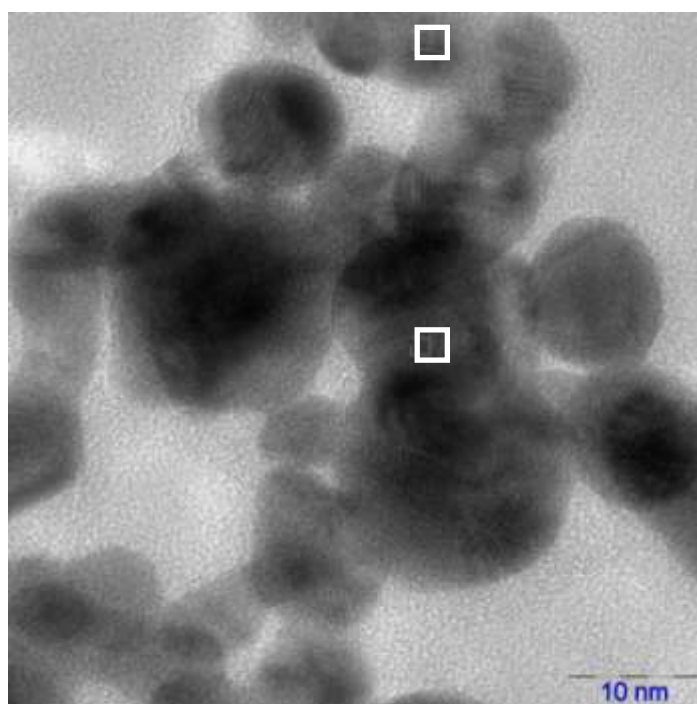


Рис. 3.8. Изображение с просвечивающего электронного микроскопа (частицы золота): область сверху - $d=2,06\pm 0,05\text{Å}^0$; $d=2,04\text{Å}^0$ для межплоскостного расстояния (002) Au; область в центре - $d=2,35\pm 0,05\text{Å}^0$; $d=2,355\text{Å}^0$ для межплоскостного расстояния (111) Au. Направление луча параллельно плоскости $[100]_{\text{fcc}}$

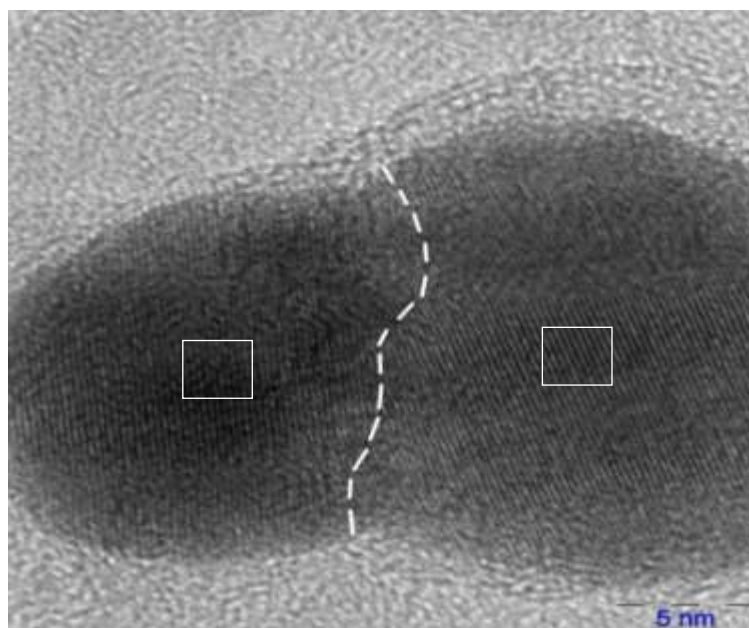


Рис.3.9. Изображение с просвечивающего электронного микроскопа (частицы серебра): зерно слева - $d=2,34\pm 0,04 \text{ \AA}$; $d=2,359 \text{ \AA}$ для межплоскостного расстояния (111) Ag; зерно справа - $d=2,36\pm 0,04 \text{ \AA}$; $d=2,359 \text{ \AA}$ для межплоскостного расстояния (111) Ag. Разориентация зерен $13,5^\circ$

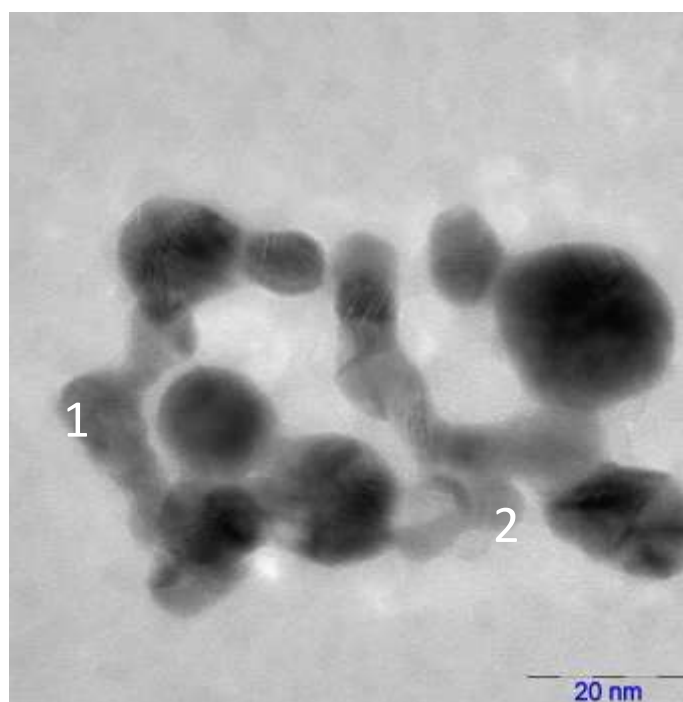


Рис.3.10. Изображение с просвечивающего электронного микроскопа (частицы золота и серебра): область 1 (частица золота): $d_1=2,05\pm 0,07 \text{ \AA}$; область 2 (частица серебра): $d_2=2,07\pm 0,07 \text{ \AA}$

В работе [Chichkov B.N. // *Application of Physics*. – 1996. - № 63. – P. 135-138] показано, что с ростом размера частиц частота плазмонного резонанса смещается в красную область. Установлено, что в случае образования сплава между серебром и золотом, скорость образования сплава зависит от концентрации наночастиц индивидуальных коллоидов — при разбавлении смеси скорость образования уменьшается. При описании спектра положение плазмонного резонанса находится между резонансными длинами волн для серебра и золота в отдельности.

Также в работе [Tiedemann D, Taylor U, Rehbock C, Jakobi J, Klein S, Kues WA, Barcikowski S. *Reprotoxicity of gold, silver, and gold-silver alloy nanoparticles on mammalian gametes* // *RathD*. - 2013. - №1. - P.212-218] было замечено, что в серебряно-золотом сплаве наночастиц с однородной структурой и сопоставимым размером было проанализировано их биологическое воздействие по сравнению с элементарными Ag и Au наночастицами. Антибактериальные и цитотоксические эффекты уменьшились непропорционально с увеличением доли золота, что указывает на физико-химическое взаимодействие между обоими элементами. Это свидетельствует о том, что золото имеет дезактивирующее влияние на выпуск ионов серебра, но однородная структура обоих наночастиц элементов не присутствует [Gavin D.Reid, Klaas Wynne. *Ultrafast Laser Technology and Spectroscopy Encyclopedia of Analytical Chemistry*. - Access mode: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9780470027318.a8104g/full>]. Кроме этого, никакого влияния хранения на взаимодействие альбумина и наночастиц не оказало - частицы коллоидов, хранящиеся более 16 недель не отличались по сравнению со свежеприготовленными коллоидами. Точная настройка соотношения золота и серебра и однородного распределения обоих элементов в наночастицах методом лазерной абляции в жидкости открывает новые шансы для управления серебром, которое оказывает биологическое действие путем легирования на наноуровне.

В остальных пробирках существенных различий отмечено не было. Ввиду этих обстоятельств охарактеризуем результат, как положительный, но требующий определенного рода корректировок и доработок проанализированного материала.

Литература и информационные источники

1. Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество/А.В. Булгаров, Н.М. Булгарова, И.М. Бураков и др. – Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН, 2009.-462 с.

2. Наноструктурные покрытия и наноматериалы. Основы получения. Свойства. Области применения. Особенности современного наноструктурного направления в нанотехнологии// Н.Азаренков, В.Береснев, А. Погребняк, Д. Колесников –М.: Либроком, 2013.-368с.

3. Методы получения и исследования наноматериалов и наноструктур// А. Сигов – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2013.- 184с.

4. Наноструктуры и наноматериалы. Синтез, свойства и применение// Гочжун Цао, Ин Ван – М. Научный мир, 2012. – 520с.

5. В.К. Неволин Зондовые технологии в электронике. – М.: Техносфера, 2005.-152с.

6. Наноструктурированные материалы: Учеб. Пособие для студентов ВУЗов/ Р.А. Андртевский, А.В. Рагуля.-М.:Издательский центр «Академия», 2005.-192с.

7. Емельянов В.И. Самоорганизация упорядоченных ансамблей наночастиц при лазерно-управляемом осаждении атомов // Квантовая электроника. – 2008. – №6. – С. 36.

8. Бармина Е.В., Стратакис Э., Фотакис К., Шафеев Г.А. Генерация наноструктур при лазерной абляции металлов в жидкостях: новые результаты // Квантовая электроника. – 2010. – 40. – №11. – С. 1012–1020.

9. Макин В. Упорядоченное наноструктурирование полупроводников фемтосекундным излучением // Фотоника. – 2009. – №2. – С.16-20.

10. Неволин В.Н., Фоминский В.Ю., Гнедовец А.Г., Романов Р.И. Импульсное лазерное осаждение наноструктурированных покрытий. I. Исследование структуры и свойств. ФХОМ, 2009, №4, с.39-47.

11. Кузяков Ю.Я., Леднев В.Н., Алов Н.В., Волков И.О., Зоров Н.Б., Воронина Р.Д. Синтез пленок нитрида углерода методом лазерной абляции в двухимпульсном режиме. // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2007. Т. 48. № 2. С. 134-138.

12. Ю.В. Мартыненко, М.Ю. Нагель Образование развитого нанорельефа осаждаемых пленок//Российские нанотехнологии Т.4. №9-10, стр. 59-63 (2009).

13. Eliezer S., Eliaz N., Grossman E., Fisher D., Gouzman I., Henis Z., Pecker S., Horovits Y., Fraenkel M., Maman S., Ezersky V. and Eliezer D. Nanoparticles and nanotubes induced by femtosecond laser. Laser and Particle Beams. – 2005. – 23.

14. Образцов А.Н. Влияние лазерного облучения на морфологию и эмиссионные св-ва наноуглеродных пленок // ЖТФ. – 2005. – 75. – Вып. 6. – С. 136-139.

Интернет ресурсы

1. <http://www.nanometer.ru>
2. <http://elibrary.ru>
3. <http://schoolnano.ru/node/101>
4. http://www.nanometer.ru/2011/11/13/nanoazbuka_264133.html