Министерство науки и высшего образования Российской Федерации НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ) Наименование учебного структурного подразделения

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК Руководитель ООП д-р физ.-мат. наук, доцент Очер О.Н. Чайковская подпись 08 » uput 2023 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОЙ ПЛАЗМЫ ПРИ СИНТЕЗЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МИШЕНЕЙ В ВОЗДУХЕ

по направлению подготовки 03.03.02 Физика направленность (профиль) «Фундаментальная физика»

Николаева Дарья Евгеньевна

Руководитель ВКР канд. физ.-мат. наук, доцент В. А. Светличный подпись « 8 » unap 2023 г.

Автор работы	
студент группы №	051930
Ares	Д. Е. Николаева
подпись	
« 8» unu	🖉 2023 г.

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ) Наименование учебного структурного подразделения

УТВЕРЖЛАЮ Руководитель ООП д-р физ.-мат. наук, доцент Оси О.Н. Чайковская подпись 06» 02 2023 г.

ЗАДАНИЕ

по выполнению выпускной квалификационной работы бакалавра обучающемуся Николаевой Дарье Евгеньевне

Фамилия Имя Отчество обучающегося

по направлению подготовки 03.03.02 Физика, направленность (профиль) «Фундаментальная физика»

1 Тема выпускной квалификационной работы

«Исследование спектров лазерно-индуцированной плазмы при синтезе наночастиц методом импульсной лазерной абляции металлических мишеней в воздухе»

2 Срок сдачи обучающимся выполненной выпускной квалификационной работы: а) в учебный офис / деканат – <u>8 июще 2023</u> б) в ГЭК – <u>8 июще 2023</u>

3 Исходные данные к работе:

Объект исследования – Лазерно-индуцированная плазма и наночастицы висмута Предмет исследования – Спектры лазерно-индуцированной плазмы, физико-

ния – Спектры лазерно-индуцированной плазмы, физикохимические свойства получаемых наночастиц

Цель исследования – Установить связь между спектрами лазерно-индуцированной плазмы, структурой и морфологией наночастиц, получаемых

импульсной лазерной абляцией мишени металлического висмута при различной плотности мощности лазерного возбуждения

Задачи:

- Провести синтез наночастиц импульсной лазерной абляцией мишени висмута в

атмосферном воздухе при различной плотности мощности возбуждения;

- Исследовать спектры лазерно-индуцированной плазмы в процессе синтеза,

определить ее состав и температуру;

- Характеризовать полученные наночастицы – определить оптические свойства,

размерные характеристики, состав и кристаллическую структуру;

- Установить связь между составом лазерного факела и характеристиками полученных наночастиц при различной плотности мощности возбуждения.

Методы исследования:

Спектроскопия лазерно-индуцированного пробоя, рентгенофазовый анализ,

просвечивающая электронная микроскопия, УФ-видимая спектроскопия диффузного отражения, ИК спектроскопия, КР спектроскопия

Организация или отрасль, по тематике которой выполняется работа, – ТГУ, Лаборатория новых материалов и перспективных технологий

4 Краткое содержание работы

- Обзор литературы по заданной теме.

- Экспериментальная часть, содержащая описание экспериментальной установки для

синтеза наночастиц в газе и р	регистрации спектров лазерно-индуцированной плазмь	л,
методы исследования наноча	астиц.	

- Анализ спектров лазерно-индуцированной плазмы, описание результатов

исследования состава, структуры, морфологии и оптических свойств полученных

наночастиц.

-Заключение и выводы по полученным результатам.

Руководитель выпускной квалификационной работы

Зав. лаб. НИ ТГУ канд. физ.-мат. наук

должность, место работы

подпись

/ В.А.Светличный И.О. Фамилия

Задание принял к исполнению Студент группы № 051930

должность, место работы

Dues подпись

/ <u>Д.Е.Николаева</u> И.О. Фамилия

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа «Исследование спектров лазерноиндуцированной плазмы при синтезе наночастиц методом импульсной лазерной абляции металлических мишеней в воздухе» состоит из 50 страниц печатного текста, 28 рисунков, 9 таблиц и 51 источник использованной литературы.

Ключевые слова: лазерно-индуцированная плазма, наночастицы висмута, импульсная лазерная абляция.

Объект исследования: лазерно-индуцированная плазма и наночастицы висмута.

Предмет исследования: спектры лазерно-индуцированной плазмы, физикохимические свойства получаемых наночастиц.

Цель работы: установить связь между спектрами лазерно-индуцированной плазмы, структурой и морфологией наночастиц, получаемых импульсной лазерной абляцией мишени металлического висмута при различной плотности мощности лазерного возбуждения.

В процессе работы были использованы следующие методы исследования: спектроскопия лазерно-индуцированного пробоя, рентгенофазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия, УФ-видимая спектроскопия диффузного отражения, ИК спектроскопия, КР спектроскопия.

В настоящей работе были исследованы спектры лазерно-индуцированной плазмы висмута и получены наночастицы на основе висмута импульсной лазерной абляцией в воздухе при различных значениях плотности мощности лазерного излучения.

Установлено, что при увеличении плотности мощности лазерного излучения увеличивается вклад ионизованных состояний висмута и в спектрах лазерноиндуцированной плазмы появляются линии возбужденных атомов кислорода и азота. Полученные наночастицы имеют сферическую форму. При увеличении плотности мощности лазерного излучения в образцах наблюдается повышение процентного содержания фазы β-Bi₂O₃, а также происходит увеличение удельной поверхности. В образцах, полученных при плотности мощности 469 MBt/cm² и 1136 MBt/cm², с помощью ИК и КР спектроскопии обнаружено наличие связей N-O и C-O. Все синтезированные образцы показали способность поглощать видимое излучение, что важно для фотокаталитических применений.

ВВЕДЕНИЕ	3
1 Литературный обзор	5
1.1 Лазерная абляция в воздухе, как метод синтеза наночастиц	5
1.2 Лазерно-индуцированная плазма	7
1.2.1 Физические основы LIBS, механизмы возникновения плазмы при лазерном воздействии	8
1.2.2 LIBS воздуха при нс возбуждении	11
1.2.3 LIBS металлического висмута	18
1.3 Наночастицы на основе висмута и их применение	23
2. Экспериментальная часть	26
2.1 Экспериментальная установка для синтеза наночастиц в газе и регистрации спек ЛИП	тров 26
2.2 Методы исследования наночастиц	27
3. Экспериментальные результаты	29
3.1 Анализ спектров ЛИП висмута, полученных при различных плотностях мощнос возбуждения	ги 29
3.2 Характеризация наночастиц (размеры, морфология, удельная поверхность, кристаллическая структура и оптические свойства, их зависимость от плотности	0.5
мощности возбуждения)	35
3.3 Связь между составом плазмы и параметрами наночастиц	43
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	44
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ	46

оглавление

введение

Появление лазеров в 1960 году вызвало интерес к исследованию фундаментальных процессов взаимодействия мощного оптического излучения с веществом. При данном взаимодействии наблюдается оптический пробой, который зависит от окружающей среды и материала мишени, в результате происходит ионизация вещества и образование светящейся плазмы. Спектроскопия лазерно-индуцированного пробоя (LIBS) – это вид атомно-эмиссионной спектроскопии, в котором используют спектр плазмы лазерного пробоя для анализирования любого вещества независимо от агрегатного состояния. Лазерная плазма является источником эмиссионного спектра атомов и ионов, находящихся в области развития оптического пробоя. Регистрация спектрального состава излучения лазерной плазмы и измерение интенсивностей эмиссионных линий позволяет проводить идентификацию элементов и измерять их концентрацию. Первые исследования по определению элементного состава твердых тел появились в 70-х годах и с того времени метод лазерной искровой спектроскопии широко используется для проведения элементного анализа твердых тел.

Лазерная плазма сопровождает процесс импульсной лазерной абляции (ИЛА) твердых мишеней в жидкости, газе или вакууме – один из перспективных методов получения наночастиц (НЧ) различных материалов с помощью лазерного излучения. НЧ получают в виде порошка, тонких пленок и коллоидных растворов.

Варьируя параметры лазера (длина волны лазерного излучения, интенсивность, длительность импульса), используемого для абляции, можно изменять свойства получаемых НЧ, например, форму, размер, состав.

LIBS может быть использована при синтезе НЧ методом ИЛА для того, чтобы определить какие химические реакции происходят при абляции, какие частицы образуются и в них участвуют. Это необходимо для понимания механизмов формирования НЧ, чтобы в дальнейшем управлять этими реакциями, меняя характеристики установки и получать материалы с заданным составом, структурой и свойствами.

Большой интерес к НЧ висмута обусловлен тем, что они обладают уникальными физическими и химическими свойствами, которые имеют широкий спектр применений в катализе, биомедицине, фотонике, хранении информации и в других областях [1, 2, 3, 4]. Например, будучи самым тяжёлым нерадиоактивным химическим элементом, Ві обладает наивысшим коэффициентом поглощения рентгеновского излучения, что позволяет применять НЧ на основе Ві для эффективного контрастирования в компьютерной

томографии [1, 5], а также НЧ на основе висмута обладают хорошими оптическими свойствами, необходимыми для фотокатализа [4, 6, 7].

Таким образом цель данного исследования заключается в установлении связи между спектрами лазерно-индуцированной плазмы, структурой и морфологией наночастиц, получаемых импульсной лазерной абляцией мишени металлического висмута при различной плотности мощности лазерного возбуждения

Для достижения указанной цели в работе решались следующие задачи:

- Провести синтез наночастиц импульсной лазерной абляцией мишени висмута в атмосферном воздухе при различной плотности мощности возбуждения;

- Исследовать спектры лазерно-индуцированной плазмы в процессе синтеза и определить ее состав;

- Характеризовать полученные наночастицы – определить спектральные свойства, размерные характеристики, состав и кристаллическую структуру;

- Установить связь между составом лазерного факела и характеристиками полученных наночастиц при различной плотности мощности возбуждения.

1 Литературный обзор

1.1 Лазерная абляция в воздухе, как метод синтеза наночастиц

Импульсная лазерная абляция (ИЛА) — это процесс удаления вещества под воздействием лазерного излучения с поверхности твердой мишени [8]. От характеристик лазерного луча зависит процесс и результат взаимодействия излучения с материалом мишени. При малых интенсивностях и больших временах взаимодействия излучения с твердой поглощающей мишенью происходит только ее разогрев. При увеличении интенсивности воздействия возможно достижение температуры плавления и, далее, испарения вещества. Если имеем дело с мощным импульсным лазерным воздействием, то испарение вещества происходит с формированием плазменного облака, состоящего из атомов, молекул, электронов, и ионов [9].

ИЛА – это довольно простой, быстрый и прямой метод синтеза НЧ, который позволяет получать различные типы НЧ [10]. Большой интерес к НЧ объясняется тем, что они обладают уникальными свойствами отличными от свойств составляющих их атомов. А также наиболее важной характеристикой НЧ является то, что их свойства сильно зависят от размера и структуры частиц. Это позволило значительно расширить возможности для производства новых материалов и создания новых технологий с использованием НЧ. Многие из этих свойств имеют важнейшее значение и перспективное технологическое применение в наноэлектронике, нанофотонике, биомедицине и экологических исследованиях [10].

Отдельные факторы, влияющие на производительность синтеза частиц при лазерной абляции, достаточно известны. Например, теплофизические характеристики мишени и ее оптические свойства, вторичное взаимодействие излучения с абляционным факелом и с коллоидными частицами при ИЛА в жидкости или нанопорошком при ИЛА в газе/вакууме.

Также лазерная абляция включает в себя процесс формирования плазмы, который можно разделить на стадии поглощения излучения, плавления, испарения, расширение плазмы, химические реакции, формирование кластеров и НЧ, вылетающих из зоны воздействия с высокой кинетической энергией и вторичное воздействие на них лазерного излучения.

Для создания НЧ методом лазерной абляции возможно использование лазерных импульсов различной длительности, например микро-, нано- и фемто- секундных. Изменяя интенсивность лазерного излучения, длительность и частоту следования импульсов, длину волны излучения, а также условия окружающей среды, можно добиться

различных характеристик генерируемых НЧ, таких как форма, размер, состав, структура, распределение по размерам.

Метод ИЛА в воздухе имеет следующие преимущества по сравнению с ИЛА в жидкостях:

1. получение нанопорошков сразу в одну стадию, без процесса сушки коллоидных растворов;

2. для некоторых материалов более высокая производительность получения НЧ;

3. возможность синтеза некоторых НЧ с заданной структурой, которую нельзя получить абляцией в жидкости сразу в нужном растворителе [11];

4. получение НЧ с более высокой степенью кристалличности.

В процессе взаимодействия лазерного излучения с твердым веществом мишени при преобразовании и конденсации плазменного факела, а также вследствие высокой температуры могут происходить различные химические реакции. В случае взаимодействия лазерного излучения с газом имеют место два основных типа химических реакций:

 молекулы окружающего газа из-за высокой температуры факела вблизи границы раздела возбуждаются и переходят в ионизованное состояние. После чего они вступают в реакцию с ионами в факеле с образованием новых молекул;

2) ионы плазмы диффундируют в окружающий газ через границу раздела, и далее сталкиваются с не ионизованными молекулами газа, что также вызывает химические реакции [9].

В таблице 1.1 представлены литературные данные по синтезу НЧ лазерной абляцией в воздухе.

Материал мишени	Среда	Параметры лазерного излучения	Характеристики НЧ	Ссылка
Мишень из цинка Zn (99,5 %)	Воздух	Nd: YAG лазер, λ=1064 нм, τ=7 нс, f=20 Гц, E=160 мДж/имп	Ограненные объекты, многоугольники или сферы. Средний размер от 14 нм (при W=0,12 ГВт/см ²) до 20 нм (при W=0,26–0.4 ГВт/см ²). Основной фазой НЧ при нс-ИЛА является ZnO со структурой вюрцита.	[11]
Мишень из цинка Zn (99,5 %)	Воздух	Nd:YAG лазер, λ=1064 нм, τ=80 пс, f=15 Гц, E=50 мДж/имп	Ограненные НЧ ZnO (56%), при W=8 ГВт/см ² появляются плоские нанолисты, объем фазы гидроксинитрата цинка составляет 44%. При увеличении плотности мощности, частицы укрупняются и имеют форму плоских листов и палочек.	[11]

Таблица 1.1 – Параметры эксперимента и характеристики НЧ, полученных лазерной абляцией в воздухе

Продолжение таблицы 1.1

Материал мишени	Среда	Параметры лазерного излучения	Характеристики НЧ	Ссылка
Коммерческие датчики озонового газа WO ₃	Воздух	Фс лазер (Amplitudes-Pulse HP2), λ = 1030 нм, τ=410 фс, f=300 кГц	Наностержни WO ₃ , средняя длина и ширина составляют 168 и 70 нм соответственно.	[12]
Мишень из железа Fe (99,5 %)	Воздух	Nd:YAG лазер, λ = 1064 нм, τ=7 нс, f=20 Гц, E=150 мДж/имп, W= 400 MBт/см ²	НЧ представлены тремя структурами: двумерные тонкие (до 10 нм) листы длиной/шириной 1 мкм (ламели), состоят из мелких кристаллических или аморфных частиц размером 1 нм или меньше; валики, образованные скрученными ламелями, ширина достигает 150 нм; сферические и околосферические кристаллические НЧ 2-120 нм.	[13]
Мишень из цинка Zn (99,5 %)	Воздух	Nd:YAG лазер, λ = 1064 нм, τ=7 нс, f=20 Гц, E=150 мДж/имп	НЧ ZnO различных форм: сферы, нанокубы и многогранников со средними размерами 18-26 нм	[14]
Мишень из серебра Ад (99,99 %)	Воздух	Nd: YVO4 лазер, λ = 532 нм, τ=50 нс, f=20 кГц, W _{средн} =6 Вт, W _{имп} =100 MBт/см ²	Кристаллические НЧ серебра округлой формы с узким распределением по размерам до 50 нм, d _{средн} =15 нм.	[15]
Пленка из серебра Аg	Воздух	Волоконный лазерный маркер HTF MARK (Булат) на ионах Yb ³⁺ , λ = 1064 нм, τ=120 нс, f=80 кГц, E=1мДж/имп	НЧ Ag формой близкой к сферической, максимальный диаметр ~100 нм. С увеличением толщины испаряемых пленок наблюдался линейный рост размеров образующихся частиц.	[16]
Мишень из Ag (99,99 %)	Вакуум при давлении 10 ⁻⁵ Торр	Nd: YAG лазер, λ = 1064 нм, 532 нм, 355 нм, 266 нм, τ=18 нс, f=10 Гц, 150 мДж, W _{имп} =400 MBт/см ²	НЧ Аg, при $\lambda = 266$ нм, имеют сферическую форму размером 1-7 нм и $d_{cpeq}=2-3$ нм; при $\lambda = 355$ нм имеют сферическую форму размером от 2-12 нм и $d_{cpeq}=5-6$ нм; при $\lambda = 532$ нм имеют сферическую и почти сферическую форму с размером 2-16 нм и $d_{cpeq}=8-9$ нм; при $\lambda = 1064$ нм имеют эллипсоидальную форму с размерами до 30 нм и $d_{cpeq}=11$ нм	[17]

1.2 Лазерно-индуцированная плазма

Плазма – это частично или полностью ионизированный газ, содержащий атомы, ионы, молекулы и свободные электроны, в целом электрически нейтральный, то есть суммарный заряд в любом малом по сравнению с размерами системы объёме равен нулю. Плазма характеризуется множеством параметров, таких как степень ионизации, температура плазмы и электронная плотность. Слабо ионизированная плазма – это плазма, в которой отношение электронов к другим частицам составляет менее 10%. С другой стороны, в сильно ионизированной плазме атомы могут быть лишены многих своих электронов, что приводит к очень высокому соотношению электронов к атомам/ионам [18].

Лазерно-индуцированная плазма (ЛИП) образуется при взаимодействии лазерного излучения с веществом. ЛИП обычно относятся к категории слабо ионизированной плазмы. В первое время образования плазмы ионизация высока. По мере протекания электронно–ионной рекомбинации образуются нейтральные атомы, а затем и молекулы. Рекомбинация происходит, когда свободный электрон захватывается на ионный или атомный энергетический уровень и отдает свою избыточную кинетическую энергию в виде фотона. Для анализа свойств плазмы широко используются спектроскопические методы. Спектроскопия лазерно-индуцированного пробоя (LIBS), также иногда называемая спектроскопией лазерно-индуцированной плазмы (LIPS) или спектроскопией лазерной искры (LSS), интенсивно развивалась как аналитический метод последние несколько десятилетий [18].

1.2.1 Физические основы LIBS, механизмы возникновения плазмы при лазерном воздействии

Типичная схема эксперимента, описывающая метод LIBS приведена на рисунке 1.1. В методе используется импульсный лазер (обычно с энергией от десятков до сотен мДж и длительностью импульса от фемто- до микросекунд) и фокусирующая линза для создания необходимой плотности мощности, чтобы получить плазму. В результате воздействия на среду происходит испарение небольшого количества образца. Часть света плазмы собирается и направляется к спектрометру по оптоволокну. Спектрометр селектирует по спектру свет, излучаемый возбужденными атомами, ионами и простыми молекулами в плазме, детектор регистрирует сигналы излучения.

LIBS является привлекательным методом элементного анализа по сравнению со многими другими типами методов, поскольку настройка прибора для выполнения измерений LIBS очень проста, а само оборудование дешево и доступно. Достаточно просто сфокусировать лазерный импульс на образце, который может быть газом, жидкостью, аэрозолем или твердым телом, чтобы сформировать микроплазму.



Рисунок 1.1 – Схема, описывающая общий принцип и показывающая основные компоненты метода спектроскопии лазерно-индуцированного пробоя [18]

На рисунке 1.2. схематически показана временная эволюция ЛИП, инициированной одним лазерным импульсом. В первые промежутки времени степень ионизации ЛИП высока. По мере протекания электронно-ионной рекомбинации образуются нейтральные атомы, а затем и молекулы. Существует фоновый континуум, который затухает со временем быстрее, чем спектральные линии. Континуум в первую очередь обусловлен тормозными и рекомбинационными процессами. В процессе тормозного излучения фотоны испускаются электронами, ускоренными или замедленными при столкновениях. Рекомбинация происходит, когда свободный электрон захватывается на ионный или атомный энергетический уровень и отдает свою избыточную кинетическую энергию в виде фотона.

Временные рамки, показанные на рисунке 1.2, подходят для плазмы, индуцированной в воздухе лазерным импульсом длиной волны 1064 нм и длительностью от 5 до 10 нс от Nd:YAG лазера. Для гораздо более длинных (например, CO₂ – лазер) или для более коротких импульсов (например, пико- или фемтосекундных лазеров) временная шкала будет соответственно расширяться или сокращаться.



Рисунок 1.2 – Схематический обзор временной истории плазмы LIBS. Вставки иллюстрируют вид спектров, которые можно было бы наблюдать в разное время [18]

На рисунке 1.2 символ t_d представляет задержку от запуска лазера до временного интервала, в течение которого будет записан сигнал, а t_b представляет продолжительность этого интервала.

При воздействии лазерного импульса на твердую мишень, когда интенсивность лазерного излучение достаточно высока, чтобы образовался плазменный шлейф, передний фронт импульса быстро нагревает, плавит и испаряет материал в слое непосредственно над поверхностью мишени. Затем часть лазерной энергии нагревает испаренный материал. В то время, когда плазма слабо ионизирована, часть лазерной энергии доходит до поверхности мишени, а часть поглощается плазмой.

Образование плазмы на плоской поверхности показано на рисунке 1.3.



Рисунок 1.3 – Схема образования ЛИП, инициируемой на твердой поверхности [18]

Есть три важные зоны: фронт плазмы, ударный фронт и зона поглощения. При самых низких интенсивностях фронт ударной волны предшествует зоне поглощения, которая связана с плазменным фронтом. При более высокой интенсивности лазера ударный фронт достаточно силен, чтобы нагревать газ, что приводит к поглощению лазерного луча. Следовательно, зона поглощения возникает сразу за фронтом ударной волны, и обе они находятся впереди фронта плазмы. При самых высоких интенсивностях излучения самой плазмы достаточно, чтобы нагреть атмосферу перед ней до точки, в которой она становится поглощающей. Следовательно, зона поглощения связана с плазменным фронтом. После прекращения лазерного импульса плазма теряет энергию и распадается.

1.2.2 LIBS воздуха при нс возбуждении

В работе [19] исследовалась воздушная плазма, которая была образована при взаимодействии воздуха с излучением Nd:YAG лазера с длиной волны 1064 нм и длительностью импульса ~ 50 нс. Для получения спектральной картины лазерной плазмы, была построена специальная система спектроскопии лазерно-индуцированной плазмы на воздухе, как показано на рисунке 1.4. Сигнал излучения плазмы регистрировался спектрометром и фотоэлектрическим детектором. В тыльной части плазмы вдоль направления распространения лазера размещалось зеркало для устранения эффекта атмосферного рассеяния.



Рисунок 1.4 – Экспериментальная установка для исследования лазерно-индуцированной воздушной плазмы [19]

Лазерная плазма существует в виде эллипсоида каплевидной формы в относительно стабильном пространственном положении. Эллипсоид симметричен в направлении перпендикулярном направлению лазерного луча и асимметричен в направлении луча.

На рисунке 1.5 изображена полученная спектральная картина при разных углах между лазерным лучом и областью плазмы.



Рисунок 1.5 – Зависимость интенсивности излучения от угла исследования плазмы [19].

При различных углах поворота между лучом лазера и областью плазмы спектр плазмы практически не изменяется, меняется рассеянное плазмой излучение лазера, его интенсивность увеличивается при увеличении угла, таким образом следует подбирать направление исследования спектра плазмы близкое к 90°.

В работе [20] исследованы характеристики спектров ЛИП воздуха, N₂ и O₂ при атмосферном давлении. Исследование сосредоточено главным образом на временном поведении лазерно-индуцированной плазмы после пробоя, который возникает при воздействии сфокусированного лазерного луча на вещество. Для исследования использовались два спектроскопических метода: метод запаздывающих спектров и метод эволюции спектров, в этих методах был измерен спектральный диапазон от 300 до 900 нм.

Экспериментальная установка, используемая для исследования с одним лазерным лучом, показана на рисунке 1.6. Авторы работы [20] использовали Nd:YAG-лазер с энергией импульса 500 мДж на длине волны 1064 нм, частота лазера составляла 30 Гц, а длительность импульса лазера составляла 10 нс. Лазерный луч фокусировался линзой L1 с образованием небольшого пятна в центральной части ячейки с образцом. Плотность мощности лазера в фокальном пятне составляла примерно 10¹⁰ Вт/см², что легко может привести к пробою образца газа при атмосферном давлении. Ячейка для образца была изготовлена из толстой стеклянной трубки, диаметром примерно 500 мм с оптическим окном каждом конце. Спектры газовой плазмы снимались линзой L2, на перпендикулярной лазерному лучу. Собранные спектры затем фокусировались той же линзой на монохроматоре со спектральным разрешением больше 0,5 нм, и дисперсионные спектры регистрировались фотоэлектронным умножителем (ФЭУ).



Рисунок 1.6 – Экспериментальная установка [20]

Было определено, что все спектры ЛИП воздуха относятся к непрерывному спектру, а некоторые линейчатые спектры наложены на непрерывный спектр. Более сильный коротковолновый непрерывный спектр вызван тормозным излучением электронов в плазме, а более слабый длинноволновый непрерывный спектр вызван рекомбинацией электронов и ионов. Линейные спектры исходят от возбужденных молекул, атомов и их ионов первого порядка, но линейные спектры не образуют ионы более высокого порядка. Результаты показывают, что временное поведение некоторых спектров представляет собой схему затухания – подъема – повторного затухания.

На рисунке 1.7 показаны спектры лазерно-индуцированной плазмы для N₂ и O₂ и чистого воздуха.



Рисунок 1.7 – Спектры плазмы N₂, O₂ и воздуха [20]

Три спектра можно рассматривать как спектры, сформированные в начале лазерноиндуцированной плазмы (в течение 20–40 нс после лазерно-индуцированного пробоя). Из рисунка видно, что все спектры сформированы из непрерывного спектра в качестве фона и некоторых линейных спектров, наложенных на фон.

Непрерывные фоновые спектры состоят из более сильных коротких волн в диапазоне длин волн 320-500 нм и более слабых волн в диапазоне длин волн 550-700 нм. Электроны высоких энергий создают сильное излучение с механизмом тормозного излучения. Следовательно, более сильные коротковолновые непрерывные спектры в экспериментальных спектрах плазмы происходят от тормозного излучения, а более слабые длинноволновые спектры - от рекомбинационного излучения. Некоторые спектральные линии в области 500-700 нм появлялись только в плазме N₂ и воздуха, а некоторые спектральные линии в длинноволновой области проявлялись в основном в плазме O₂. Этот результат указывает на то, что воздушные спектры не являются простой суперпозицией спектров N₂ и O₂. Некоторые из спектральных линий, которые появлялись в кислородной плазме и азотной плазме, не существовали в воздушной плазме, а спектральные линии кислорода исчезли больше, чем азота.

В работе [20] была также проведена идентификация большинства спектральных линий всех трех образцов.

Помимо спектрального состава, изучение спектральных временных свойств является еще одним способом исследования микроскопических механизмов лазерноиндуцированной газовой плазмы. Четыре различных времени задержки указаны в соответствующих спектрах на рисунке 1.8.

По мере увеличения времени задержки непрерывные фоновые спектры и линейчатые спектры в коротковолновой области соответственно уменьшаются, но линейчатые спектры в длинноволновой области увеличиваются с увеличением времени задержки.



Рисунок 1.8 – Спектры ЛИП воздуха, измеренные с временной задержкой [20]

В работе [21] изучается спектр излучения ЛИП окружающего воздуха, чистого азота и кислорода чтобы определить происхождение эмиссионных особенностей в этих спектрах ЛИП. Экспериментальная установка, использованная для исследования азота, кислорода и воздуха с помощью ЛИП, показана на рисунке 1.9.

В экспериментах использовался импульсный ТЕА-лазер на диоксиде углерода (10,6 мкм) Laser Science, Inc. PRF-150G, обеспечивающий энергию импульса 320 мДж при частоте следования импульсов до 150 Гц и длительность импульса 200 нс. Пиковая мощность лазера составляет примерно 1 МВт.



Рисунок 1.9 – Экспериментальная установка [21]

Реактор для образцов представляет собой шестиугольную конструкцию с используемой линзой из ZnSe диаметром 25 мм, используемой для фокусировки лазерного

луча в центре камеры. Кварцевая линза диаметром 25 мм собирает излучение плазмы и коллимирует его на выходе из камеры. Обе линзы имеют фокусное расстояние 25 мм. Линза из ZnSe фокусирует лазерный импульс в пятно диаметром приблизительно 50 мкм. Вторая линза, внешняя по отношению к камере образца, используется для фокусировки излучения плазмы на входной конец пучка волокон, пропускающего излучение на вход спектрометра. Наблюдения за геометрией плазмы в ходе экспериментов показывают, что реальная область разряда имеет не сферическую форму, а вытянутую в направлении распространения лазерного луча. Из картины спектров видно непрерывное излучение, предположительно возникающее при объединении несвязанных электронов с атомарными или молекулярными ионами. Затем возникают дискретные эмиссионные элементы, когда электроны на высоких энергетических уровнях релаксируют в основное состояние. Роль молекулярной ионной активности и атомарной ионной активности в получении спектра можно изучить путем сравнения собранного ЛИП-спектра, дискретных линий изображенного на рисунке 1.10 (с), с известными спектрами молекулярной и атомной эмиссии.



Рисунок 1.10 – Сравнение ЛИП-спектра азота. (а) азот N(I); (б) азот N(II); и (в) зарегистрированный спектр ЛИП [21]

Для того, чтобы атомная эмиссия вносила основной вклад в спектры, можно предположить, что лазерно-индуцированный пробой в азоте первоначально приводит к образованию свободных электронов и ионизированных атомов. Сначала происходит рекомбинация электронов и атомов, создающая непрерывное излучение. Спустя короткое время (время жизни возбужденных состояний атома) линейчатый спектр генерируется по мере релаксации атомов.

Как для азота, так и для кислорода излучение нейтральных атомов отвечает за длинноволновые спектральные характеристики, в то время как ионы проявляют активность на более коротковолновом конце спектра. Более высокие состояния ионизации обоих элементов имеют излучение во всей ультрафиолетовой области. Следовательно, приборам, работающим в ультрафиолетовом диапазоне, превышающем установленный здесь предел 350 нм, придется иметь дело с помехами от ионного кислорода и азота.

После регистрации и интерпретации спектров азота и кислорода было получено несколько спектров лабораторного воздуха при 800 Торр при различных энергиях лазерного импульса от порогового значения для образования плазмы (примерно 50 мДж) до максимальной мощности СО₂-лазера (320 мДж). Все спектральные характеристики, включая непрерывный фон, увеличиваются с увеличением энергии импульса.

В работе [22] воздушная лазерно-индуцированная плазма была охарактеризована с помощью оптического эмиссионного анализа, также регистрировались пространственные, временные и спектральные характеристики плазмы.

Лазерно-индуцированный пробой в воздухе создавался с помощью основного излучения импульсного DPSS-лазера с длиной волны 1064 нм (Conqueror 3-LAMBDA, Nd: YVO₄), максимальной энергией импульса 600 мДж на импульс, длительностью импульса меньше 12 нс, средней выходной мощностью 24 Вт при 50 кГц. Лазерное излучение направлялось с помощью двух линейных зеркал Nd: YAG лазера (через асферическую линзу). При частоте повторения 26 кГц визуальные и звуковые проявления плазмы были наиболее стабильными и совпадающими с максимальным поглощением энергии плазмой. Было определено, что мощность лазера, потребляемая для формирования и поддержания плазменного пробоя, составляет около 15%.

На начальном этапе данного исследования было зарегистрировано излучение воздушной ЛИП для изучения характерных спектральных характеристик лазерного пробоя воздуха с высокой частотой повторения, из которого были идентифицированы излучающие ионные, атомные и молекулярные частицы. Зарегистрированный спектр воздушной плазмы изображен на рисунке 1.11



Рисунок 1.11 – Спектр излучения плазмы, управляемой лазером DPSS в воздухе [22]

Заметные линии излучения, принадлежащие N (II), наблюдались при 343,4 нм, 399,5 нм, 444,3 нм, 462,7 нм, 500,1 нм, 517,4 нм, 553,1 нм, 567,5 нм и 593,8 нм. Основные линии атомной эмиссии были обнаружены преимущественно в видимой и ближней ИК областях спектра для H(I) (656,3 нм), O(I) (715,6 нм, 777,1 нм и 844,5 нм) и N (I) (746,6 нм, 821,4 нм и 867,8 нм). Кроме того, в спектральном диапазоне от 313 до 434 нм наблюдались незначительные обильные прогрессии линий молекулярной эмиссии, соответствующие системе возбужденного нейтрального N₂.

1.2.3 LIBS металлического висмута

В работе [23] исследовали плазму, генерируемую фокусировкой лазерного луча на образце сплава Bi-Pb-Sn-In-Cd. Были получены 2D спектральные изображения, и результаты показали, что на начальной стадии расширения плазмы в течение 50 нс область излучения плазмы была более интенсивной в коротковолновой области 330-380 нм. А также экспериментально измеренные спектры были сопоставлены с теоретическими результатами. Температура возбуждения и электронная плотность были определены при различном времени задержки лазерного импульса и на разных расстояниях от поверхности мишени для различных энергий лазера.

Схема экспериментальной установки, используемой для исследования, показана на рисунке 1.12. Использовался Nd:YAG-лазер, на длине волны 1064 нм, частота лазера составляла 10 Гц, а длительность импульса лазера составляла 6 нс. Энергия лазера составляла 200 мДж, 275 мДж и 350 мДж. Спектры излучения были получены, когда энергия лазера составляла 275 мДж.



Рисунок 1.12 – Схема экспериментальной установки [23]

Лазерный луч фокусировался на поверхности плоской мишени из сплава с использованием 40-сантиметровой плосковыпуклой линзы, а площадь пятна составляла 8,5*10⁻⁵ см². Пиковая плотность мощности лазера для 200 мДж, 275 мДж и 350 мДж составляла 3,9*10¹¹ Вт/см², 5,4*10¹¹ Вт/см² и 6,9*10¹¹ Вт/см² соответственно.

Плоская мишень из сплава состоит из пяти элементов (Bi, Pb, In, Cd и Sn), а массовая доля составляет Bi 44,7%, Pb 12,6%, Sn 8,3%, In 29,1% и Cd 5,3%. Температура плавления сплава очень низкая, всего около 48°C. Мишень из сплава круглой формы была установлена на серводвигателе (ThorLabs Z825B) XYZ-ступени перемещения для перемещения мишени вокруг фокусной точки лазера, чтобы обеспечить свежую поверхность мишени для каждого лазерного импульса для того, чтобы смягчить эффекты образования кратеров. Давление в вакуумной камере поддерживалось на уровне ~2*10⁻⁶ Торр на протяжении всего эксперимента.

Были получены разрешенные по времени спектры излучения лазерноиндуцированной плазмы в положении 1 мм от мишени. На рисунках 1.13(a), 1.14(a) и 1.15(a) изображены спектры, когда энергия лазера составляла 275 мДж. Рисунки 1.13(b), 1.14(b) и 1.15(b) иллюстрируют калибровку спектральных линий каждого элемента в плазме и результаты расчета с использованием базы данных NIST Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Цель заключалась в том, чтобы откалибровать каждый элемент в плазме и проверить результаты диагностики плазмы путем сравнения экспериментально измеренных спектров с теоретическими результатами.



Рисунок 1.13 – Спектры ЛИП (а) временная эволюция линий излучения на расстоянии 1 мм от мишени; (б) калиброванные спектры в диапазоне от 330 до 380 нм [23]



Рисунок 1.14 – Спектры ЛИП (а) временная эволюция линий излучения на расстоянии 1 мм от мишени; (б) калиброванные спектры в диапазоне от 400 до 440 нм [23]



Рисунок 1.15 – Спектры ЛИП (а) Временная эволюция линий излучения на расстоянии 1 мм от мишени; (б) калиброванные спектры в диапазоне от 470 до 510 нм Нижняя часть рисунка (б) представляет собой результаты вычислений с использованием базы данных NIST LIBS. Энергия лазера 275 мДж [23]

На ранних стадиях расширения плазмы эмиссионные линии казались расширенными для трех областей, и их было трудно отличить от интенсивного непрерывного излучения тормозного излучения и рекомбинации в течение времени приблизительно 50 нс. С увеличением времени интенсивность спектральных линии быстро уменьшалась, и спектры континуума постепенно эволюционировали в линейные спектры. В течение примерно 250 нс после лазерного импульса в спектрах излучения плазмы преобладали линейные спектры, и интенсивность излучения линейных спектров постепенно ослабевала со временем.

Ионные линии первыми появились в процессе эволюции лазерно-индуцированной плазмы со временем и быстро исчезли. Например, линии излучения Bi II 425,9 нм четко появлялись при 150 нс и постепенно сужались со временем, исчезая при 350 нс. В течение времени 350 нс после лазерного импульса было меньше ионизированных частиц, и в линейчатых спектрах в основном преобладали нейтральные частицы.

Сравнивая спектры трех различных областей длин волн, можно сказать, что линейные спектры лазерно-индуцированной плазмы были относительно плотными в коротковолновой области 330-380 нм. В области 470-510 нм было мало линий излучения, и спектры линий были более рассеянными. В течение 350 нс после лазерного импульса

большая часть линий излучения исходила от нейтральных частиц Ві и Рb. Линии нейтральных частиц Ві были обнаружены на 339,7 нм, 351,1 нм, 359,6 нм, 412,2 нм, 472,3 нм. Линии Ві(II) наблюдались на 407,9 нм, 430,1 нм, 470,5 нм, 499,3 нм.

В работе [24] провели сравнительное исследование динамики расширения частиц Ві, присутствующих в плазме, полученной при лазерной абляции мишеней Вi₁₂GeO₂₀ и Вi, которое проводится в вакууме с помощью эмиссионной спектроскопии. В данной работе выбрали фоторефрактивный материал BGO, который интересен в качестве активного элемента в пространственных модуляторах света. Также изучено расширение плазмы, вызванное абляцией в вакууме мишени BGO, и проведено сравнение с расширением плазмы мишени Bi.

Лазерную абляцию мишеней Bi (99,99%) и BGO проводили с использованием эксимерного пучка ArF с длиной волны 193 нм и длительностью импульса 12 нс, сфокусированного на поверхности мишеней под углом падения 45°. В этих экспериментах рассматривались плотности лазерной энергии равные 2-3 Дж/см². Чтобы избежать быстрого разрушения, обе мишени были установлены во вращающихся держателях и помещены в вакуумную камеру, откачанную до давления 10⁻⁷ мбар. Динамика расширения плазмы, полученной лазером, была проанализирована в вакууме с помощью оптической эмиссионной спектроскопии с пространственным разрешением в реальном времени для расстояний до цели до 10 мм и в спектральном диапазоне 400-600 нм.

Спектр излучения плазмы, полученной абляцией BGO и зарегистрированной на расстоянии 2,4 мм от поверхности мишени, представлен на рисунке 1.16. Наблюдаемые линии излучения были идентифицированы в соответствии со стандартными таблицами [25, 26], и они соответствуют в основном нейтральным частицам Bi*, которые были обнаружены на 412,2 нм и 472,2 нм, и ионизированным Bi+* на длине волны 407,9 нм и 425,9 нм, при этом была обнаружена одна линия излучения от Ge* на 422,7 нм. Спектр излучения, полученный путем абляции однокомпонентной Bi-мишени (не показан на рисунке 1.16) аналогичен наблюдаемому спектру для BGO, единственным отличием является отсутствие линии излучения Ge*. Линии излучения, относящиеся к Bi* и Ge*, отмечены стрелкой на рисунке 1.16, все немаркированные линии излучения соответствуют Bi+*.



Рисунок 1.16 - Спектр излучения плазмы, полученной при лазерной абляции BGO в вакууме [24]

1.3 Наночастицы на основе висмута и их применение

НЧ на основе Ві имеют широкий спектр применения, как показано на рисунке 1.17. Среди различных соединений Ві большой интерес представляют оксиды висмута, карбонаты висмута и силикаты висмута. В частности, в последнее время перспективной областью применения НЧ на основе Ві является фотокатализ. Фотокатализ – это изменение скорости химической реакции под действием света в присутствии фотокатализаторов, которые поглощают кванты света под воздействием ультрафиолетового или видимого света. Фотокатализ используется для очистки сточных вод и воздуха, генерации водорода и кислорода [27, 28, 29].

Оксиды висмута (Bi₂O₃) обладают такими свойствами, как узкая ширина запрещенной зоны [30, 6], высокий показатель преломления [30, 2, 31] и диэлектрическая проницаемость [30, 31], хорошая фотопроводимость [30, 31] и ионная проводимость [31], что позволяет использовать данные материалы в фотокатализе [30, 2, 6], оптоэлектронике [6], электрохимических конденсаторах [30, 6], газовых датчиках [2, 6, 31] и в других областях. Bi₂O₃ обладает четырьмя основными полиморфными модификациями: α-Bi₂O₃ (моноклинная), β -Bi₂O₃ (тетрагональная), γ -Bi₂O₃ (объемноцентрированная кубическая), δ -Ві₂O₃ (гранецентрированная кубическая) [30, 2, 6, 31]. Фазы α-Ві₂O₃ и δ-Ві₂O₃ являются стабильными фазами при низкой термодинамически И высокой температуре соответственно, в то время как β-Bi₂O₃ и δ-Bi₂O₃ фазы являются метастабильными [6]. Фаза α-Bi₂O₃ остается стабильной при комнатной температуре до 1003 К, а затем она переходит в δ-Bi₂O₃, которая стабильна до температуры плавления при 1097 К. При охлаждении δ-фаза оксида висмута превращается в одну из двух метастабильных фаз, β-Ві₂O₃ или γ-Ві₂O₃. При дальнейшем охлаждении до 770-923 К для фазы β-Ві₂O₃ и до 641912 К для фазы γ -Bi₂O₃ происходит переход в стабильную фазу оксида висмута α -Bi₂O₃ [2, 31]. Наиболее интересными фазами Bi₂O₃ являются β -Bi₂O₃ и δ -Bi₂O₃ из-за их потенциального применения. Фаза δ -Bi₂O₃ обладает самой высокой оксидно-ионной проводимостью среди бинарных оксидов металлов и используется в качестве эталонного материала в области твердых электролитов [32], а β -Bi₂O₃ проявляет высокую фотокаталитическую активность, имеет узкую ширину запрещенной зоны (~ 2,4 эB), поэтому этот материал хорошо подходит для фотокатализа [2, 6, 31, 32].



Рисунок 1.17 – Различные области применения НЧ на основе Ві [30]

Помимо оксидов висмута также особое внимание привлекают карбонаты висмута (BiO)₂CO₃, которые благодаря своей высокой окислительной способности органических соединений применяют как экологически чистый фотокатализатор [33, 34]. Однако сам по себе (BiO)₂CO₃ имеет большую ширину запрещенной зоны (~3,5 эВ) и, следовательно, может возбуждаться только ультрафиолетовым излучением, что серьезно ограничивает использование солнечного света при фотокаталитических реакциях [33].

Еще одним интересным материалом являются сложные соединения на основе висмута, в частности силикаты висмута (Bi₂SiO₅, Bi₄Si₃O₁₂, Bi₁₂SiO₂₀). Эти соединения могут использоваться в широком спектре применений, таких как фотокатализаторы, запись голограмм, усилители поверхностных волн, резонаторы, модуляторы света, обработка сигналов и т. д [35]. Силленит висмута Bi₁₂SiO₂₀ обладает высоким удельным электрическим сопротивлением, относительно небольшой шириной запрещенной зоны (~2,8 эВ), высоким показателем преломления и диэлектрической проницаемостью [35]. Также этот материал обладает хорошими фоторефрактивными, фотопроводящими, пьезоэлектрическими и электрооптическими свойствами [35, 36, 37], что делает его

пригодным для различных применений в голографическом хранении, обработке оптических данных и в фотокатализе [35, 38]. Метасиликат висмута Bi₂SiO₅ интенсивно изучается ввиду его не токсичности, возможности повторного использования и фотокаталитических свойств [37]. Bi₂SiO₅ имеет уникальных Однако ширину запрещенной зоны ~3,5 эВ, то есть поглощает только ультрафиолетовый свет, что значительно ограничивает его практическое применение [37]. Кроме того, данное соединение обладает хорошими свойствами диэлектрика, пироэлектрического, термоэлектрического и нелинейно-оптического эффектов [36].

Для синтеза вышеперечисленных материалов используют химические методы: химическое осаждение [6], золь-гель технологии [37], гидротермальный синтез [39] и т.д. Недостатки этих методов заключаются в том, что они требуют использования дополнительных токсичных прекурсоров, которые влияют на фазовый состав образцов, высоких температур и давлений при синтезе. Одним из эффективных физических методов для получения разнообразных НЧ является ИЛА в жидкости. Данный метод имеет ряд достоинств: возможность получать «чистые» НЧ без дополнительных прекурсоров, большой выбор материалов для абляции, варьирование параметрами лазерного излучения для получения НЧ с нужными характеристиками.

В работе [40] были получены НЧ α -Bi₂O₃ методом фемтосекундной лазерной абляции в этаноле при комнатной температуре, имеющие средний размер ~10 нм и ~60 нм. Полученные наночастицы α -Bi₂O₃ имеют ширину запрещенной зоны 3,38 эВ и проявляют хорошую фотокаталитическую активность. В исследовании [5] использовали метод фемтосекундной лазерной абляции мишени Ві в жидкой среде для получения наноматериалов на основе Ві для биомедицинских применений. Были получены НЧ на основе Ві в деионизированной воде, которые имеют форму нанолистов с размером 400-500 нм и состоящие из субкарбонатов висмута. Исходя из полученных физико-химических свойств и исключительной чистоте частиц, авторы статьи утверждают, что синтезированные НЧ обещают значительное усовершенствование современных методов фото/радиотерапии.

2. Экспериментальная часть

2.1 Экспериментальная установка для синтеза наночастиц в газе и регистрации спектров ЛИП

Схема экспериментальной установки для синтеза НЧ в газе и регистрации спектров ЛИП представлена на рисунке 2.1.

Для импульсной лазерной абляции твердой мишени использовался импульсный твердотельный лазер на алюмоиттриевом гранате (Nd:YAG лазер), производства LOTIS ТІІ (Беларусь): LS-2131M-20. Лазер имеет следующие характеристики излучения: длина волны генерации 1064 нм, длительность импульса 7 нс, частота повторения импульсов 20 Гц.

Регистрация спектров абляционного плазменного факела осуществлялась при помощи спектрометра S100, SOLAR LS (Беларусь) с оптоволоконным вводом излучения. Данный спектрометр с чувствительным элементом – полупроводниковой пзс-матрицей позволяет одновременно регистрировать широкий спектральный диапазон от 190 до 1100 нм, со средним разрешением – 1нм. Излучение вводится в спектрометр через кварцевое волокно диаметром 400 мкм. Поскольку прибор регистрирует излучение в широком спектральном диапазоне, у него наблюдается перекрытие порядков дифракции от дифракционной решетки на детекторе. Для того чтобы избежать ложных линий в спектре при регистрации плазмы использовался отсекающий фильтр ЖЗС 18.

Абляция твердых мишеней проводилась в цилиндрическом реакторе (длина реактора 130 мм), в котором есть трубки для ввода и вывода газа, в качестве которого в данном эксперименте использовался атмосферный воздух. В качестве материала мишени использовалась пластинка из металлического висмута (99,9 %). Мишень закреплялась на торцевой стенке реактора. Для фокусировки лазерного излучения использовалась длиннофокусная линза F=500 мм. Излучение лазера вводилось в реактор через прозрачную полимерную мембрану. Полученные НЧ осаждались на стенках реактора, образуя порошкообразный слой. В ходе эксперимента по синтезу НЧ изменялась плотность мощности лазерного излучения в диапазоне 117-1136 MBt/cm². В таблице 2.1 приведены другие изменяющиеся характеристики лазера, а также условные обозначения образцов. Наработка порошков за 4 часа абляции составляла 300, 650, 460 и 310 мг для образцов Bi_1, Bi_2, Bi_3 и Bi 4, соответственно.

Регистрация спектров абляционного плазменного факела (рисунок 2.1) осуществлялась при помощи оптоволоконного спектрометра через кварцевую стенку реактора под углом 45° к оси лазерного пучка. Свет проходит по оптическому волокну и

попадает в спектрометр через входную щель. Затем спектр передается на компьютер и сохраняется. Спектры лазерно-индуцированной плазмы регистрировались при различных значениях плотности мощности лазерного излучения от 109 MBt/cm² до 1318 MBt/cm², для установления зависимости состава лазерной плазмы от характеристик лазерного излучения.

Энергия накачки, Дж	Средняя мощность, Вт	Расстояние от линзы до мишени, см	Плотность мощности MBт/см ²	Название образцов
9	1,5	14,8	117	Bi_1
12	2,8	14,8	212	Bi_2
12	2,8	29,0	469	Bi_3
12	3	40,1	1136	Bi_4

Таблица 2.1 – Характеристики лазерного излучения



Рисунок 2.1 – Схема экспериментальной установки для синтеза наночастиц методом ИЛА в газе и регистрации спектров ЛИП

2.2 Методы исследования наночастиц

Анализ размера и формы наночастиц, полученных ИЛА висмута в воздухе, проводился с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа Philips CM12. С помощью программы iTEM оценивались размеры частиц. Для более точного определения средних размеров было проанализировано более 700 частиц.

Исследование кристаллической структуры и фазового состава проводилось методом рентгенофазового анализа (РФА) при помощи дифрактометра XRD 6000, Shimadzu (Япония). Идентификация состава фаз проводилась с использованием базы данных PDF-4.

Оценка удельной площади поверхности материалов проводилась на основе низкотемпературной адсорбции азота по методу Брунауэра-Эмметта-Теллера (БЭТ).

Оптические свойства полученных образцов в УФ и видимом диапазоне изучались с помощью спектроскопии диффузного отражения с использованием спектрофотометра Cary 100 SCAN, Varian (Австралия) с приставкой DRA-CA-30I, Labsphere в интервале длин волн 190-900 нм, в кварцевой кювете толщиной 1мм.

Спектры диффузного отражения порошков преобразовывались при помощи функции Кубелки-Мунка:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2 \cdot R}$$
(1)

где R – диффузное отражение образца.

Ширина запрещенной зоны – это энергетический зазор между зоной проводимости и валентной зоной, в котором отсутствуют разрешенные состояния для электрона. Для оценки ширины запрещенной зоны E_g использовался метод Тауца, который заключается в умножении функции Кубелки-Мунка на энергию фотона с использованием коэффициента n, зависящего от типа электронного перехода в образце:

$$(F(R) \cdot h\nu)^{\frac{1}{n}} \tag{2}$$

где n=1/2 для прямозонного перехода, n=2 для непрямозонного перехода.

Далее строилась зависимость $(F(R) \cdot hv)^{\frac{1}{n}}$ от энергии в эВ, проводилась касательная к линейному участку края полосы поглощения до пересечения с осью абсцисс. Точка пересечения касательной с осью соответствует оптической ширине запрещенной зоны [41]

Колебательные состояния НЧ исследовались методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и ИК-спектроскопии. Измерение спектров КР проводилось при помощи рамановского микроскопа InVia, Renishaw (Великобритания). В качестве источника возбуждения использовались непрерывный лазер с длиной волны 785 нм. Спектры исследовались в диапазоне 90-1100 см⁻¹.

Исследование ИК спектров проводилось с использованием ИК-Фурье спектрометра Tensor 27, Bruker (Германия) при помощи приставки однократного неполного внутреннего отражения (НПВО) MIRacle ATR, PIKE (США) с алмазом КРС-5.

3 Экспериментальные результаты

Глава 3 (стр. 29-43) содержит результаты интеллектуальной деятельности в научной сфере, изъята из выпускной квалификационной работы магистра по решению правообладателя в соответствии с пунктом 3.2 «Регламента размещения текстов выпускных квалификационных работ в электронной библиотеке Научной библиотеки НИ ТГУ» Приказ № 413/ОД от 24.05.2016 г.

Руководитель ОПП

Oley

О.Н. Чайковская

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе были получены НЧ на основе висмута методом ИЛА мишени металлического висмута в атмосферном воздухе и исследованы спектры лазерноиндуцированной плазмы в процессе синтеза.

Был проведен анализ спектров ЛИП при наносекундной лазерной абляции мишени висмута в воздухе при различных значениях плотности мощности лазерного излучения, в результате которого, с помощью литературный данных, были идентифицированы основные пики, обнаруженные в спектрах. Анализ показал, что в лазерная плазма висмута состоит из атомов Bi(I) и ионов Bi(II) висмута, а также при плотности мощности 417 MBт/см² и 1318 MBт/см² в спектрах плазмы наблюдаются линии кислорода и азота. Таким образом, в регистрируемых спектрах ЛИП при ИЛА металлического висмута в воздухе с vвеличением плотности мощности лазерного излучения увеличивается вклал ионизованных состояний висмута и появляются линии возбужденных кислорода и азота. Температура ЛИП с увеличением плотности мощности лазера увеличивается до 6566 К, но при 417 MBт/см² и 1318 MBт/см² значения температуры уменьшаются, что может быть связано с изменением геометрии установки или экранирования лазерного излучения самой плазмой.

Используя метод ИЛА висмута в воздухе, были получены четыре образца при плотности мощности 117 MBt/cm², 212 MBt/cm², 469 MBt/cm², 1136 MBt/cm² и изучены их состав, структура и оптические свойства.

В ходе исследований было установлено, что:

 - НЧ имеют сферическую форму со средним размером для образца, полученного при 117 MBт/см² от 9 до 24 нм; при 212 MBт/см² от 4 до 32 нм; при 469 MBт/см² от 5 до 25 нм; при 1136 MBт/см² от 8 до 27 нм;

- При увеличении плотности мощности лазерного излучения в образцах наблюдается повышение процентного содержания фазы β-Bi₂O₃, а также происходит увеличение удельной поверхности;

- В образцах, полученных при плотности мощности 469 МВт/см² и 1136 МВт/см², с помощью ИК и КР спектроскопии обнаружено наличие связей N-O и C-O, что может быть связано с наличием на поверхности образцов карбонатов и нитратов;

- В спектрах поглощения всех образцов наблюдается край полосы поглощения в области 360-500 нм, характерный для полупроводника β-Bi₂O₃, а значение ширины запрещенной зоны составляет 2,4-2,5 эВ, следовательно, все синтезированные образцы

показали способность поглощать видимое излучение, что важно для фотокаталитических применений.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

 Лазерный синтез наночастиц висмута для мультимодальной тераностики онкологических заболеваний / Г. В. Тихоновский, А. А. Попов, А. А. Куринная [и др.] // Краткие сообщения по физике ФИАН. – 2022. – №6. – С. 47-54.

2. Metastable β -Bi₂O₃ nanoparticles with high photocatalytic activity from polynuclear bismuth oxido clusters / M. Schlesinger, S. Schulze, M. Hietschold, M. Mehring // Dalton Transaction. – 2013. – Vol. 42. – P. 1047-1056.

3. Flores-Castaneda M. Si nanoparticle decorated Bi₂O₂CO₃ 2D nanocomposite synthesized by femtosecond laser ablation of solids in liquids and aging / M. Flores-Castaneda, S. Camacho-Lopez // Optics and Laser Technology. – 2023. - Vol. 158. – P. 108891

4. Investigation of Optical and Photocatalytic Properties of Bismuth Nanospheres Prepared by a Facile Thermolysis Method / Z. Wang, C. Jiang, R. Huang [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – Vol.118. – P. 1155-1160.

5. Laser-Ablative Synthesis of Stable Aqueous Solutions of Elemental Bismuth Nanoparticles for Multimodal Theranostic Applications / J. C. Bulmahn, G. Tikhonowski, A. A. Popov [et al.] // Nanomaterials. – 2020. – Vol. 10. – P. 1463-1476.

6. Stabilized β -Bi₂O₃ nanoparticles from (BiO)₄CO₃(OH)₂ precursor and their photocatalytic properties under blue light / K. G. Valencia, A. López, A. Hernandez-Gordillo, [et al.] // Ceramics International. – 2018. – Vol. 44. – P. 22329-22338.

7. Kovaleva E. A. Interface features and electronic structure of Bi_2SiO_5/β - Bi_2O_3 heterojunction / E. A. Kovaleva, O. V. Vodyankina, V. A. Svetlichnyi // Proceedings of SPIE. – 2021. – Vol. 12086. – P. 120860F-1-120860F-5.

8. Пячин С. А. Новые технологии получения функциональных материалов: лазерная абляция, электроискровое воздействие / С.А. Пячин, М.А. Пугачевский. – Хабаровск, 2013 – 38 с.

9. Лазерная абляция в жидкости как метод получения наноматериалов: учебное пособие / В.А. Светличный, И.Н. Лапин, Д.А. Гончарова, А.В. Шабалина. – Томск: НТЛ, 2016. – 56 с.

 Макаров Г. Н. Применение лазеров в нанотехнологии: получение наночастиц и наноструктур методами лазерной абляции и лазерной нанолитографии // Успехи физических наук. – 2013. – Т. 183, № 7. – С.673-718.

11. Реутова О. А. Фотокаталитические свойства нанопорошков оксида цинка, полученных нано- и пикосекундной лазерной абляцией в воздухе / О. А. Реутова, В. А. Светличный // Известия РАН. Серия физическая. – 2022. – Т. 86, № 7. – С. 949 – 955.

 Tungsten oxide nanoparticle and aggregate formation through direct femtosecond laser ablation in air / T. A. Haase, A. Chan, S. Kihara [et al.] // Nano-Structures & Nano-Objects.
 2023. - Vol. 33. – P. 100935.

Comparative study of magnetite nanoparticles obtained by pulsed laser ablation in water and air / V. A. Svetlichnyi, A. V. Shabalina, I. N. Lapin [et al.] // Applied Surface Science.
 2019. – Vol. 467-468. – P. 402-410.

14. Comparative Study of Physicochemical and Antibacterial Properties of ZnO Nanoparticles Prepared by Laser Ablation of Zn Target in Water and Air / E. A. Gavrilenko, D. A. Goncharova, I. N. Lapin [et al.] // Materials. – 2019. – Vol. 12. – P.186.

15. Production Of Silver Nanoparticles By Laser Ablation In Open Air / M. Boutinguiza,
R. Comesana, F. Lusquinos [et al.] // Applied Surface Science. – 2015. – Vol. 336. – P. 108-111.

16. Получение наночастиц из тонких пленок серебра при воздействии лазерных импульсов в воздухе / А. А. Настулявичус, Н. А. Смирнов, С. И. Кудряшов [и др.] // Квантовая электроника. – 2018. – Т. 48, № 3. – С. 251-254.

17. Silver nanoparticles produced by PLD in vacuum: role of the laser wavelength used / A.O. Dikovska, M.T. Alexandrov, G.B. Atanasova [et al.] // Applied Physics A. – 2013. – Vol. 113. – P. 83-88.

Cremers D. A. Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy / D. A.
 Cremers, L. J. Radziemski. – Chichester: John Wiley & Sons Limited, 2013. – 432 p.

19. Study on the Radiation of Laser Induced Air Plasma / Liu Xin, Wang Biyi, Zhao Wanli [et al.] // IEEE Proceedings of XXXIth URSI General Assembly and Scientific Symposium (URSI GASS). – 2014. – P. 1–4.

20. Experimental study of the spectral characteristics of laser-induced air plasma/ Zhaoxiang Lin, Jinquan Wu, Fenglou Sun, Shunsheng Gong // Applied Optics. – 2010. – Vol. 49, is. 13. – P. C80–C86.

21. Nordstrom R. J. Study of Laser-Induced Plasma Emission Spectra of N₂, O₂, and Ambient Air in the Region 350 nm to 950 nm // Society for Applied Spectroscopy. -1995. - Vol. 49, No 10. - P. 1490 - 1499.

22. You Y. Spatial, temporal, and spectral characterization and kinetic investigations of a high repetition-ratelaser-induced micro-plasma in air / Y. You, A. Bierstedt, J. Riedel // The Royal Society of chemistry. – 2019. – Vol.34. – P. 1618–1629.

23. Spectroscopic studies of laser produced Bi-Pb alloy plasma / Y. Wu, T. Sizyuk, N. C. Termini [et al.] // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2021. – Vol. 175. – P. 106033.

24. Gonzalo J. Expansion dynamics of Bi atoms produced by laser ablation of Bi and BGO targets / J. Gonzalo, J. M. Ballesteros, C. N. Afonso // Applied Surface Science. – 1999. – Vol. 138-139. – P. 52-56.

25. Heggers W. F. Tables of Spectral-Line Intensities Part I – Arranged by Elements / W.
F. Heggers, C.H. Corliss, B.F. Scribner. - NBS Monograph 145, 1975. – 403 p.

26. C. E. Moore. Atomic energy levels as derived from the analyses of optical spectra / Moore C. E. - NSRDS-NBS Monograph 35, 1971. – 365 p.

27. Schultz D. M. Solar Synthesis: Prospects in Visible Light Photocatalysis / D. M. Schultz, T. P. Yoon // SCIENCE. – 2014. – Vol. 343. – P. 1239176.

28. Freestanding ultrathin bismuth-based materials for diversified photocatalytic applications / J. Xiong, P. Song, J. Di [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. – 2019. – Vol. 7. – P. 25203-25226.

29. Performance enhancement strategies of bi-based photocatalysts: A review on recent progress / M. Xu, J. Yanga, C. Sun [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2020. – Vol.389. – P. 124402.

30. A review on bismuth-based nanocomposites for energy and environmental applications / P. Sivasubramanian, J.-H. Chang, S. Nagendran [et al.] // Chemosphere. – 2022. – Vol. 307. – P. 135652.

31. Steel J. A. In situ micro-Raman studies of laser-induced bismuth oxidation reveals metastability of β -Bi₂O₃ microislands / J. A. Steele, R. A. Lewis // Optical Materials Express. – 2014. – Vol. 4, is. 10. – P. 2133-2142.

32. Formation of β -Bi₂O₃ and δ - Bi₂O₃during laser irradiation of Bi films studied in-situ by spatially resol ed Raman spectroscopy / C. Díaz-Guerra, P. Almodovar, M. Camacho-Lopez [et. al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 723. – P. 520–526.

33. Synergetic effects of I⁻ ions and BiOI on visible-light-activity enhancement of wideband-gap (BiO)₂CO₃ / L. Liang, J. Cao, H. Lin [et al.] // Applied Surface Science. – 2017. – Vol. 414. – P. 365-372.

34. Construction of Z-scheme heterojunction of (BiO)₂CO₃/ZnFe-LDH for enhanced photocatalytic degradation of tetracycline / Y. Wang, L. Wang, Z. Xiao [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – Vol. 900. – P. 163450.

35. Optical characteristics of $Bi_{12}SiO_{20}$ single crystals by spectroscopic ellipsometry / M. Isik, S. Delice, H. Nasser [et al.] // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2020. – Vol. 120. – P. 105286. 36. Synthesis and characterizations of metastable Bi_2SiO_5 powders with a synergistic effect of adsorption and photocatalysis / Y. Wu, M. Li, J. Yuan, X. Wang // Applied Physics A. – 2017. – Vol. 123. – P. 543.

37. Ionic liquid-assisted preparation of thin Bi₂SiO₅ nanosheets for effective photocatalytic degradation of RhB / L. Dou, Y. Xiang, J. Zhong [et al.] // Materials Letters. – 2020. – Vol. 261. – P. 127117.

38. Studying the preparation of pure $Bi_{12}SiO_{20}$ by Pechini method with high photocatalytic performance / Y. Wu, X. Chang, M. Li [et al.] // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2021. – Vol. 97. – P. 311-319.

39. Photocatalytic activity of bismuth silicate heterostructures synthesized via surfactant mediated sol-gel method / K. Karthik, K. R Sunaja Devi, D. Pinheiro, S. Sugunan // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2019. – Vol. 102. – P. 104589.

40. Fabrication and photocatalytic property of α -Bi₂O₃ nanoparticles by femtosecond laser ablation in liquid / G. Lin, D. Tan, F. Luo [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 507. – P. L43-L46.

41. Lopez R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on solgel and commercial TiO₂: a comparative study / R. Lopez, R. Gomez // Journal of Sol-Gel Science and Technology. -2012. -Vol. 61. -P. 1-7.

42. Tables of spectral lines / A. N. Zaidel, V. K. Prokofev, S.M. Raiskii [et al.]. - Springer Science+Business Media New York, 1970. – 782 p.

43. Phases investigation in the antimony doped Bi₂O₃ system / V. Fruth, M. Popa, D. Berger [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2004. – Vol. 24. – P. 1295-1299.

44. An F T - I R spectroscopy study of the adsorption and oxidation of propene on multiphase Bi, Mo and Co catalysts / S. R. G. Carrazan, C. Martin, V. Rives, R. Vidal // Spectrochimica Acta Part A. – 1996. – Vol. 52. – P. 1107-1118.

45. Laser-Ablative Synthesis of Stable Aqueous Solutions of Elemental Bismuth Nanoparticles for Multimodal Theranostic Applications / J. C. Bulmahn, G. Tikhonowski, A. A. Popov // Nanomaterials. – 2020. – Vol. 10, is. 1463 – P. 1-13.

46. Effects of Morphology and Crystallinity on the Photocatalytic Activity of (BiO)₂CO₃ Nano/microstructures / W. Cen, T. Xiong, C. Tang [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2014. – Vol. 53. – P. 15002-15011.

47. Synthesis and Characterisation of Penta-Bismuth Hepta-Oxide Nitrate, $Bi_5O_7NO_3$, as a New Adsorbent for Methyl Orange Removal from an Aqueous Solution / E. A. Abdullah, A. H. Abdullah, Z. Zainal [et al.] // E – Journal of Chemistry. – 2012. – Vol. 9, is. 4. – P. – 2429-2438.

48. Proximal Detection of Traces of Energetic Materials with an Eye-Safe UV Raman Prototype Developed for Civil Applications / R.Chirico, S. Almaviva, F. Colao [et al.] // Sensors. – 2015. – Vol. 16, is. 8. – P. – 1-18.

49. Marc D. Fontana Raman probe of pollutants in water: measurement process / Marc D. Fontana, K. Ben Mabrouk, T. H. Kauffmann // 4th Imeko TC19 Symposium on Environmental Instrumentation and Measurements Protecting Environment, Climate Changes and Pollution Control, Lecce, Italy, 3-4 June 2013. - Lecce, 2013. – P. 27-29.

50. The solvothermal synthesis of novel β -Bi₂O₃/(BiO)₄(OH)₂CO₃ heterojunctions and its photocatalytic activity / S. Jia, Y. Feng, Q. Zhan, D. Jiang // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2020. -Vol. 31. – P. 4050-4057.

51. One-pot solvothermal fabrication of S-scheme $OVs-Bi_2O_3/Bi_2SiO_5$ microsphere heterojunctions with enhanced photocatalytic performance toward decontamination of organic pollutants / L. Dou, X. Jin, J. Chen [et. al.] // Applied Surface Science. – 2020. – Vol. 527. – P. 146775.



СПРАВКА

Томский Государственный Университет

1 33

о результатах проверки текстового документа на наличие заимствований

ПРОВЕРКА ВЫПОЛНЕНА В СИСТЕМЕ АНТИПЛАГИАТ.ВУЗ

Автор работы: Самоцитирование рассчитано для: Тип работы: Подразделение:

Николаева Дарья Евгеньевна

Николаева Дарья Евгеньевна Название работы: ВКР_Николаева Дарья_end1 Выпускная квалификационная работа Кафедра оптики и спектроскопии

ВНИМАНИЕ, ДОКУМЕНТ ПОДОЗРИТЕЛЬНЫЙ: ОБНАРУЖЕНЫ ПОПЫТКИ МАСКИРОВКИ ЗАИМСТВОВАНИЙ. РЕКОМЕНДУЕТСЯ ПРОВЕРИТЬ ПОЛНЫЙ ОТЧЕТ

	÷	
СОВПАДЕНИЯ		13.57%
ОРИГИНАЛЬНОСТЬ	deconstruction and provide a second states	85.1%
ЦИТИРОВАНИЯ	$\mathbf{p} \sim a a province constant of the transmission of transmission$	1.33%
САМОЦИТИРОВАНИЯ		0%

ДАТА ПОСЛЕДНЕЙ ПРОВЕРКИ: 08.06.2023

Структура документа: Модули поиска:

РЕЗУЛЬТАТЫ

Проверенные разделы: титульный лист с.1, содержание с.2, основная часть с.3-47, библиография c.48-49

ИПС Адилет; Библиография; Сводная коллекция ЭБС; Интернет Плюс*; Сводная коллекция РГБ; Цитирование; Переводные заимствования (RuEn); Переводные заимствования по eLIBRARY.RU (EnRu); Переводные заимствования по коллекции Гарант: аналитика; Переводные заимствования по коллекции Интернет в английском сегменте; Переводные заимствования по Интернету (EnRu); Переводные заимствования по коллекции Интернет в русском сегменте; Переводные заимствования издательства Wiley ; eLIBRARY.RU; СПС ГАРАНТ: аналитика; СПС ГАРАНТ: нормативно-правовая документация; Медицина; Диссертации НББ; Коллекция НБУ; Перефразирования по eLIBRARY.RU; Перефразирования по СПС ГАРАНТ: аналитика; Перефразирования по Интернету; Перефразирования по Интернету (EN); Перефразированные заимствования по коллекции Интернет в английском сегменте; Перефразированные заимствования по коллекции Интернет в русском сегменте; Перефразирования по коллекции

Работу проверил: Светличный Валерий Анатольевич

ФИО проверяющего

Дата подписи:

08.06.2023

Подпись проверяющего

85.1%



Чтобы убедиться в подлинности справки, используйте QR-код, который содержит ссылку на отчет.

Ответ на вопрос, является ли обнаруженное заимствование корректным, система оставляет на усмотрение проверяющего. Предоставленная информация не подлежит использованию в коммерческих целях.