

# МЕТОД ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОЙ ИНКАНДЕСЦЕНЦИИ ДЛЯ МГНОВЕННОГО ИЗМЕРЕНИЯ РАЗМЕРОВ НАНОЧАСТИЦ, ВЗВЕШЕННЫХ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Методы оптической диагностики играют важную роль в исследовании процессов формирования наночастиц, в контроле при их производстве, при мониторинге загрязнения окружающей среды. Эти методы не требуют подготовки образцов для исследования, измерения осуществляются в режиме реального времени, и они не оказывают заметного возмущающего воздействия на объект. Традиционные методы, такие как лазерная экстинкция, применяемая для определения объемной концентрации конденсированной фазы, метод лазерного рассеяния для определения размеров наночастиц имеют ряд ограничений по сравнению с относительно недавно развитым методом лазерно-индуцированной инкандесценции (ЛИИ). Основные принципы метода ЛИИ основываются на быстром (в течении нескольких наносекунд) нагреве наночастиц лазерным импульсом и анализе регистрируемого теплового излучения. Интенсивность сигнала ЛИИ пропорциональна объемной концентрации конденсированной фазы, а время его спада зависит от размера наночастиц. Количественные измерения размеров методом ЛИИ производятся путем регистрации время-разрешенного сигнала излучения лазерно-нагретых наночастиц и сравнения его с рассчитанной временной зависимостью излучения наночастиц с учетом процессов нагрева и охлаждения. Метод ЛИИ также может использоваться для получения количественной информации об объемной фракции конденсированной фазы при проведении соответствующих калибровочных измерений.

Типичная схема ЛИИ измерений размеров наночастиц представлена на рис. 1. На рис. 2 и 3 показаны фотографии прибора для регистрации излучения ЛИИ и пример реализации диагностики ЛИИ для измерения размеров наночастиц, формирующихся в ударной трубе при пиролизе газообразных соединений – прекурсоров наночастиц. В качестве источника нагрева наночастиц обычно используется импульсный Nd:Yag лазер, генерирующий излучение на длине волны 1,064 мкм с временем импульса по полуширине около 10 нс. Использование более коротких длин волн может вызывать появление флюоресценции от молекул, находящихся в газовой фазе, что может приводить к искажению сигналов ЛИИ. Время-разрешенные сигналы инкандесценции регистрируются на двух длинах волн оптического диапазона с помощью прибора 4, включающего двухканальную оптическую схему из линз, полупрозрачное зеркало и фильтры, а так же два фотоэлектронных умножителя. Полученные данные записываются на цифровой осциллограф с полосой пропускания не менее 500 МГц.

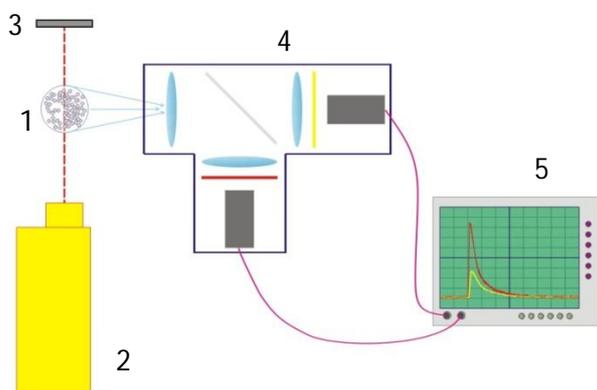


Рис. 1. Схема ЛИИ измерений.

1 – область, содержащая наночастицы;

2 – импульсный Nd:Yag лазер;

3 – измеритель энергии лазера;

4 – прибор для регистрации излучения ЛИИ;

5 – осциллограф.

Типичный вид ЛИИ сигнала представлен на рис. 4. За короткое время действия лазерного импульса происходит нагрев наночастиц и излучение от них достигает максимума, а затем спадает при охлаждении наночастиц до температуры окружающего газа.

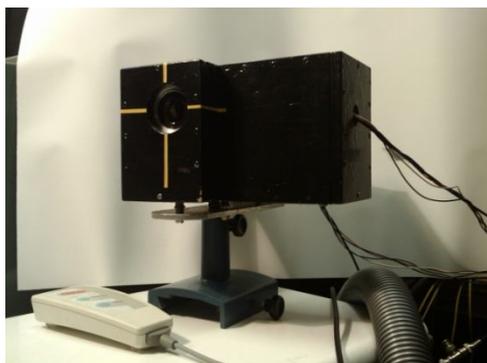


Рис. 2.

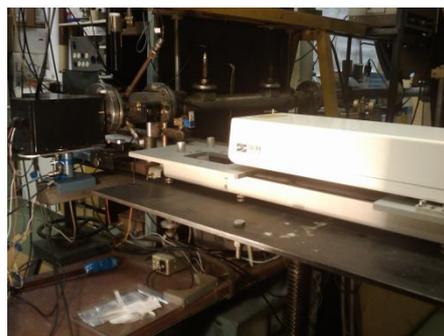


Рис. 3.

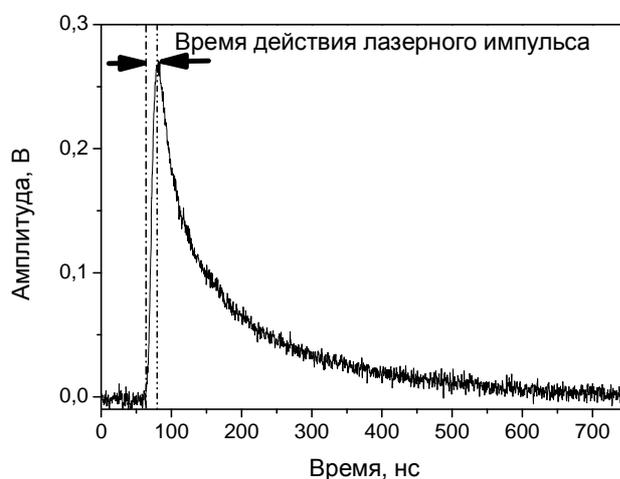
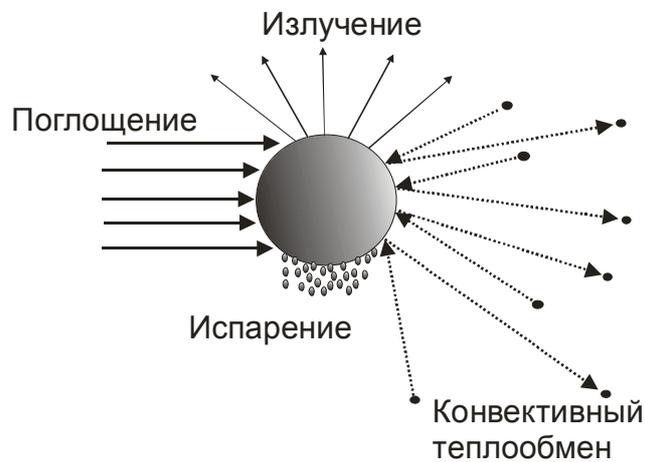


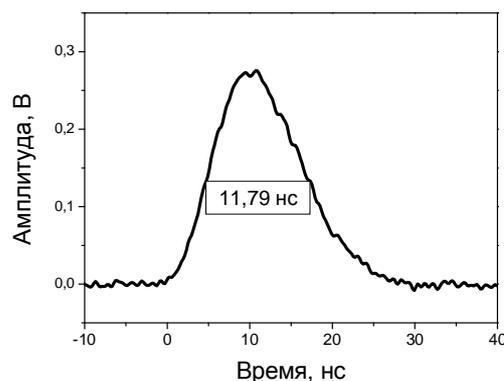
Рис. 4. Характерный вид сигнала инкандесценции.

Модель лазерно-индуцированной инкандесценции базируется на законах сохранения энергии и массы в процессах нагрева лазерным импульсом и последующего охлаждения сферической наночастицы. На рис. 5. показаны основные процессы нагрева и охлаждения наночастиц. Энергия наночастиц, полученная в результате нагрева лазерным импульсом, расходуется в процессе конвективного теплообмена с молекулами окружающего газа, в процессе теплового излучения наночастиц и при испарении материала наночастиц. Форма наночастиц обычно принимается сферической, что позволяет существенно упростить модель.



*Рис. 5. Схема теплообмена наночастиц в процессах нагрева лазерным импульсом и последующего охлаждения.*

Для расчета потока энергии, поглощенного наночастицей, необходимы знания об оптических свойствах наночастиц, в частности, величине коэффициента преломления материала наночастиц, которая априори может быть неизвестна, поскольку данные о коэффициентах преломления наночастиц различного состава, размера и структуры отсутствуют в литературе. Для определения оптических свойств частиц в процессе самого измерения производится сравнение максимальной температуры нагрева наночастиц лазерным излучением (которая соответствует максимуму амплитуды сигнала ЛИИ), измеренной при помощи метода двухлучевой пирометрии, с результатом расчета этой величины, проводимые с использованием варьируемого коэффициента преломления. Именно для этого измерения ЛИИ и проводят на двух длинах волн. Поскольку тепловые потоки при нагреве и охлаждении наночастиц изменяются во времени, в расчетах, как правило, используется временное распределение энергии конкретного лазера (Рис. 6).



*Рис. 6. Экспериментально измеренный временной профиль распределения энергии Nd:Yag лазера LQ 129.*

Конвективный теплообмен наночастиц с окружающей газовой средой может происходить в свободно-молекулярном режиме, переходном режиме и в режиме сплошной среды. Определяющим параметром системы является число Кнудсена, которое равно отношению длины свободного пробега частиц к характерному размеру

частицы. Для большинства условий, в которых обычно проводятся измерения ЛИИ и при размерах наночастиц менее 30 нм, число Кнудсена больше 1. Конвективный теплообмен в этих условиях происходит в свободно-молекулярном режиме за счет соударений наночастицы с молекулами окружающего газа. Основная неопределенность при расчете конвективного теплообмена в свободно-молекулярном режиме связана с величиной коэффициента аккомодации тепловой энергии молекул окружающего газа, сталкивающихся с поверхностью частиц. Для углеродных (сажевых) наночастиц значения этого коэффициента по данным различных источников изменяется от 0.23 до 1. Для железных наночастиц такие данные получены только в аргоне, гелии, и азоте. Других данных по коэффициентам аккомодации наночастиц в литературе нет. Независимые априори коэффициенты аккомодации можно определить, используя независимые измерения размеров наночастиц другими методами, например при помощи электронной микроскопии.

Если нагрев наночастиц происходит до температур, превышающих температуру испарения, то атомы или более крупные кластеры могут покинуть поверхность наночастицы. Количество тепловых потерь в ходе испарения будет определяться молярной массой материала наночастиц, энтальпией парообразования и скоростью потери массы. Таким образом, в расчетах теплового баланса лазерно-нагретых наночастиц используется тепловой поток, связанный с испарением.

Потери тепла наночастицей за счет лучистого теплообмена в средах с давлением порядка атмосферного и температурами до 4000 К как правило на несколько порядков меньше потерь за счет испарения и конвективного теплообмена.

Для решения уравнений теплового баланса при нагреве и охлаждении наночастиц необходимо знать температурные зависимости их теплоемкости, плотности, энтальпии испарения и давления паров. В настоящее время практически все термодинамические данные, используемые в моделях ЛИИ, относятся к массивным образцам материала вследствие отсутствия таких данных для самих наночастиц различных размеров и состава. Это приближение, конечно, вносит свою неопределенность в интерпретацию данных измерений ЛИИ. Особую роль имеет зависимость свойств наночастиц от их размеров (размерный эффект), которая связана с изменением свободной энергии поверхности при увеличении доли атомов находящихся на поверхности и проявляется, например для металлических наночастиц, при размерах меньших 5 -10 нм.

Поскольку сигналы ЛИИ регистрируются от ансамбля наночастиц, при моделировании применяется функция распределения наночастиц по размерам. Вид этого распределения можно определить при помощи обработки электронных микрофотографий наночастиц и, как правило, он соответствует логнормальному распределению, наиболее часто встречающемуся при описании статистических процессов.

Таким образом, для извлечения среднего размера наночастиц из измеренных сигналов ЛИИ, находится решение системы дифференциальных уравнений баланса энергии и массы сферической частицы относительно текущей температуры наночастиц, а сам сигнал излучения от одиночной сферической наночастицы с диаметром  $d_p$  на выбранной длине волны, с точностью до константы, определяется формулой излучения Планка. Интегрируя найденное выражение по всему ансамблю наночастиц, получают расчетный сигнал ЛИИ.

В итоге экспериментально-измеренный сигнал ЛИИ на выбранной длине волны аппроксимируется расчетной кривой при варьировании среднего размера наночастиц и геометрического отклонения в логнормальном распределении. Далее, в двумерном поле решений методом наименьших квадратов ищется средний размер и геометрическое

отклонение от среднего размера для исследуемых наночастиц. Данная процедура реализуется программным образом, как показано на рисунке 7.

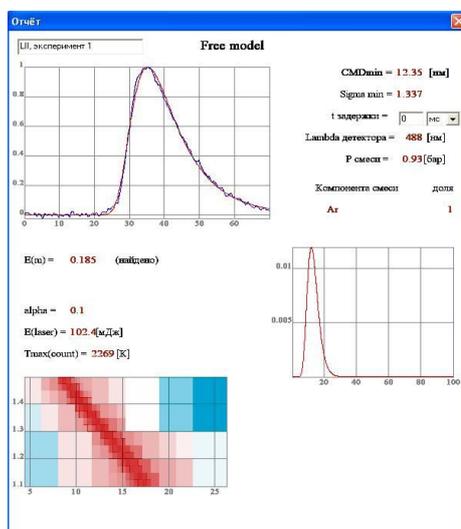


Рис. 7. Пример реализации интерпретации ЛИИ измерений.

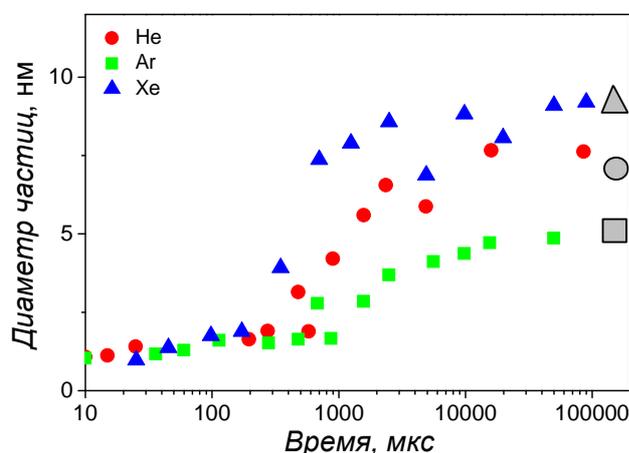


Рис. 8. Временные профили размеров растущих железных наночастиц в гелии, аргоне и ксеноне измеренные методом ЛИИ в сравнении с данными электронной микроскопии.

На рис. 8. приведены результаты измерения методом ЛИИ размеров растущих железных наночастиц, синтезированных в эксперименте в различных газовых средах. При этом видно, что на временах более 5000 мкс размер наночастиц не меняется и поэтому он может быть сопоставлен с данными электронной микроскопии образцов наночастиц, отобранных после эксперимента. Данные электронной микроскопии, которые представлены на рис. 8 соответствующими символами серого цвета, показывают хорошее соответствие с данными, полученными методом ЛИИ для конечных размеров наночастиц.

Несмотря на многочисленные неопределенности в интерпретации размеров наночастиц методом ЛИИ (погрешность метода обычно лежит в пределах 10-20%), применение данного метода имеет большие перспективы использования. Преимущества метода ЛИИ перед другими методами заключаются в том, что он может быть успешно применен как для измерения очень малых объемных концентраций наночастиц, так и для измерения размеров наночастиц от нескольких нанометров до долей микрона в диаметре в широком диапазоне условий окружающей среды.