

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS UN MATEMĀTIKAS FAKULTĀTE
FIZIKAS NODAĻA

**Metālisko un heterogēno nanodaļiņu iegūšana ar
lāzera ablācijas metodi šķīdumā**

BAKALAURA DARBS

Autors: **Polina Krivolapova**

Studenta apliecības Nr.: pk14012

Darba vadītājs: LU CFI vadošā pētniece Dr.phys. Jeļena Butikova

RĪGA 2017

ANOTĀCIJA

Metāliskas kodola-apvalka nanodaļiņas ir jauns inovatīvs un perspektīvs materiālu veids. To izmantošanas iespējas ir plašas, ieskaitot pielietojumus triboloģijā un ūdens elektrolīzē. Īpaši prioritārais nanodaļiņu iegūšanas ar lāzera starojuma palīdzību veids ir impulsa lāzera ablācijas metode. Darbā tiek izpētīta metālisko mērķu lāzera ablācija šķidrums, kā arī apskatīti lāzera ablācijas metodes fizikālie pamati. Šīs metodes priekšrocības ir, ka pastāv iespēja iegūt galaproduktu bez piemaisījumiem un sakārtot iegūtās nanodaļiņas ar elektriskā lauka palīdzību, lai iegūtu noteikto struktūru. Iegūtās metāliskās nanodaļiņas tiek raksturotas ar skenējošas elektronu mikroskopijas, transmisijas elektronu mikroskopijas, kā arī ar Ramana spektroskopijas palīdzību.

Darbā izklāstīti iegūto metālisko nanodaļiņu iespējamie pielietojumi un pētījumu tālākās perspektīvas.

Atslēgvārdi: kodola-apvalka nanodaļiņas, lāzerablācija, SEM, TEM, Ramana spektroskopija.

ABSTRACT

Metal nanoparticles are a new innovative and promising material technology. Possibilities of their using are extensive, including applications in tribology and water electrolysis. The laser ablation is a high priority method of obtaining nanoparticles. The aim of this thesis is the investigation of the laser ablation of metallic targets in liquids. Physical background of laser ablation method is also described. The advantages of this method are the possibility to obtain the final product without impurities and arrange the resulting nanoparticles with the assistance of electric field to get a set structure. The obtained metal nanoparticles are characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, and Raman spectroscopy.

This thesis describes the possibilities of application of the resulting metal nanoparticles and prospects for its further research.

Key words: core – shell nanoparticles, laser ablation, SEM, TEM, Raman spectroscopy

SATURA RADĪTĀJS

APZĪMĒJUMU SARAKSTS	4
IEVADS	5
1. LĀZERA ABLĀCIJAS METODE	8
1.1. Defīnīcijas un pamatprincips	8
1.2. Lāzera ablācijas metodes apraksts	8
1.3. Lāzera ablācijas procesa fizikālās īpašības	9
1.4. Lāzera starojuma galvenie parametri	11
1.5. Lāzera ablācijas metodes priekšrocības un trūkumi	14
2. NANODAĻIŅU RAKSTUROŠANA AR ELEKTRONU MIKROSKOPIJU.....	15
2.1. Elektronu mikroskopijas vispārīgs raksturojums.....	15
2.2. TEM darbības princips.....	18
2.3. SEM darbības princips.....	18
2.4. Elektronu mikroskopu panākumi.....	19
3. NANODAĻIŅU RAKSTUROŠANA AR RAMANA SPEKTROSKOPIJU	20
3.1. Ramana efekta teorija	20
3.2. Ramana spektroskopijas princips.....	21
3.3. Konfokālais mikroskops Ramana mērījumos	22
3.4. Ramana spektroskopijas priekšrocības	23
4. REZULTĀTI UN DISKUSIJA	24
4.1. Eksperimentālas daļas apraksts.....	24
4.2. Iegūto Au nanodaļiņu struktūra	26
4.3. Iegūto MoS ₂ , WS ₂ un ZrS ₂ nanodaļiņu struktūra	26
4.4. Iegūto MoS ₂ , WS ₂ un ZrS ₂ nanodaļiņu ķīmiskā forma.....	30
SECINĀJUMI	33
PATEICĪBAS	35
IZMANTOTĀS LITERATŪRA UN AVOTI.....	36

APZĪMĒJUMU SARAKSTS

MoS₂ – molibdēna disulfīds

WS₂ – volframs disulfīds

ZrS₂ – cirkonija disulfīds

Au – zelts

SEM – skenējoša elektronu mikroskopija

TEM – transmisijas elektronu mikroskops

LU – Latvijas Universitāte

CFI - Cietvielu Fizikas Institūts

λ – viļņa garums

τ_p – impulsa garums

j – enerģijas blīvums

E – impulsa enerģija

ν – impulsu frekvence

IAG – itrija-alumīnija granāta lāzers

BEL – brīvo elektronu lāzers

Ti:Sa – titāna safīra lāzers

C₁₂H₂₅SH - dodekantiols

IEVADS

Cilvēces vēstures laika cilvēki nepārtraukti ir centušies atrisināt kvalitatīvi jauna dzīves līmeņa problēmu. Zinātnes attīstības procesā tika atklātas kodola-apvalka nanodaļiņas, t.i., nanodaļiņas ar viena materiāla serdi un cita materiāla apvalku [1]. Šīs nanodaļiņas kļuva par jaunu posmu medicīnā, vieglā rūpniecībā, elektrotehnikas izstrādāšanā u.t.t. Ja kādai vielai apjoms pēc vienas, divas vai trīs koordinātas samazinās līdz nanometru mērogam un tā rezultātā materiālam rodas jaunas īpašības, tad to sauc par nanomateriālu. Savukārt, to iegūšanas, kā arī tālākas darbības tehnoloģijas sauc par nanotehnoloģijām. Nanodaļiņu jaunās fizikālās parādības ir saistītas ar daļiņu viļņa dabu, kuras uzvedība pakļaujas kvantu mehānikas likumiem [2]. Tādējādi, nanotehnoloģiju nozare nepārstāj attīstīties un piedāvāt mums svarīgus atklājumus.

Kopš pirmā lāzera izveidošanas tā starojuma mijiedarbība ar vielu kļuva par rūpīgas uzmanības objektu visā zinātniskajā sabiedrībā. Pēdējo divu desmitgažu laikā lielo interesi izsauc nanoizmēru materiālu iegūšana ar lāzera palīdzību. Īpaši prioritārs veids kodolu-apvalka nanodaļiņu iegūšanai ir impulsa lāzera ablācija. Šī metode ir slavēta ar savām vairākām priekšrocībām, salīdzinot ar citām iespējamām metodēm. Vairāki autori ir veltījuši savus darbus nanodaļiņu veidošanai ar lāzera ablāciju gāzēs. Izlādētā gāzē molekulu brīvā noskrējiena garums ir daži desmiti centimetru. Iegūtās nanodaļiņas adsorbējas uz atbalsta vai reaktora sienas, izveidojot plāno kārtiņu ar nepieciešamo sastāvu un īpašībām [3, 4].

Šajā darbā tiek apskatīta metālu disulfīdu (MoS_2 , WS_2 un ZrS_2), kā arī zelta (Au) lāzera ablācija šķidrumā. Šajā gadījumā molekulu brīvā noskrējiena garums ir vairākas reizes mazāks nekā vakuumā. Tas ir izskaidrojams ar sadursmēm starp metāliskā mērķa iztvaicēšanas materiālu un šķidruma tvaikiem. Iegūtās ar lāzera ablāciju šķidrumā nanodaļiņas paliek šķidrumā, izveidojot koloidālu šķīdumu [5]. Materiāli, kas tika izvēlēti darba veikšanai, piesaista uzmanību ar savu vienkāršo sintēzi un unikālām fiziskām un ķīmiskām īpašībām.

Zelta nanodaļiņas ir ļoti interesantas, jo tās stipri atšķiras no tā materiāla makroizmēra fāzes. Parasti zeltam piemīt diamagnētisms, t.i., materiāls nerāda magnētiskas īpašības. Taču nanoizmēra daļiņas var tikt uzskatītas par feromagnētiķiem, t.i., vielas ar stipru magnētisko uzņēmību. [6] Šī īpašība tiek plaši pētīta un pielietota biomedicīnā, piemēram, kā zāļu piegādes veids [7]. Vēl viens svarīgs pielietojums medicīnā, kas ir balstīts uz zelta nanodaļiņām, ir to pielietošana vēža diagnostikai un ārstēšanai. Tika atklāts, ka zelta nanodaļiņas daudzkārt vieglāk saistās ar slimajām šūnām. Savstarpēji saistītas nanodaļiņas ļoti labi izkliedē un absorbē gaismu, kas dod iespēju noteikt vēža šūnu lokalizācijas vietu ar

parasto mikroskopu [6]. Plašas pielietojumu iespējas zelta nanodaļiņas atrāda arī elektronikā kā elektronisko mikroskāpju, printera tintes u.c. elementi. Tos izmanto arī katalizatoru vietā dažos ķīmiskās reakcijās u.t.t. [8].

Molibdēns, kurš tiek izmantots disulfīda formā, ir pazīstams kā dažādu maisījumu un kompozītmateriālu sastāvdaļa. MoS_2 piemīt ļoti laba ķīmiskā un termiskā stabilitāte. MoS_2 nanodaļiņas rada zemu berzi, labu katalītisko aktivitāti, t.i., katalizatora spēja paātrināt pārveides reakciju no izejvielas uz gala produktu, kā arī lieliskas fizikālās īpašības. Materiālam arī piemīt liels aktīvs virsmas laukums, augsta reaktivitāte un adsorbcijas spēja. Pateicoties tam, ka materiāls ir spējīgs samazināt nodilumu un uzlabot berzes īpašības, MoS_2 nanodaļiņas tiek pielietotas kā smērvielu kritiski svarīgā komponentē, piemēram, kosmosa transportlīdzekļos, pavadoņos un militārās jomās [9]. Cits MoS_2 nanodaļiņu pielietojums balstās uz tā katalizatora spējas. Tādējādi, materiāls tiek pielietots desulfurēšanai naftas rafinēšanas rūpnīcās [10].

Volframa disulfīds ir pazīstams kā dažu katalizatoru, kurus izmanto hidrodesulfurēšanai, komponents. WS_2 nanodaļiņas tiek uzskatītas par ļoti labu smērvielu materiālu. Atšķirībā no citām plaši pielietojamām smērvielām, WS_2 nanodaļiņas ir iespējami izmantot darba vidē ar augstu temperatūru, spiedienu, vakuumu, kā arī augstas slodzes un radiācijas gadījumā. Papildus pielietojumam kā smērvielu, WS_2 nanodaļiņas izmanto kā organiskā elektrolīta akumulatora anodu, kā anoda degvielas šūnu un kā anoda sensoru. Ir svarīgi atzīmēt, ka ar WS_2 nanodaļiņas palīdzību ražo nano keramikas kompozītmateriālus, kas ir spējīgas atānot nepieciešamo virsmu, piemēram, automobiļa virsmu, kā arī pastiprināt tā noturību pret ārējiem bojājumiem. Bez tam, WS_2 nanodaļiņas tiek uzskatītas par labu pusvadītāja materiālu [11].

Salīdzinājumā ar iepriekš minētiem materiāliem, cirkonija disulfīda nanodaļiņas ir mazāk izpētītas, taču īpašības ir līdzīgas. Tas dod iespēju iegūt īpaši kvalitatīvu produktu dažādiem pielietojumiem. Pateicoties zēmam berzes koeficientam, ZrS_2 nanodaļiņas var tikt atzīmētas kā labas smērvielas, kompozītmateriāli, katalizatori u.t.t.

Šā darba galvenais mērķis ir iepazīties un izpētīt lāzera ablācijas šķidrūmā kā metodi metālisko un heterogēno nanodaļiņu iegūšanai. Līdz ar to ir iespējams iegūt nepieciešamas nanodaļiņas – Au, MoS_2 , WS_2 un ZrS_2 nanodaļiņas, kurām ir vairākas pielietošanas iespējas.

Lai sasniegtu izvirzīto darba mērķi, tiek uzstādīti šādi uzdevumi:

- a) uzstādīt iekārtu lāzera ablācijas šķidrūma metodei un pārbaudīt tā darbību,
- b) iegūt Au, MoS_2 , WS_2 un ZrS_2 nanodaļiņas,
- c) izmantojot skenējošo elektronu mikroskopu, izpētīt iegūto Au nanodaļiņu struktūru,

- d) izmantojot transmisijas elektronu mikroskopu, izpētīt iegūto MoS₂, WS₂ un ZrS₂ nanodaļiņu struktūru,
- e) izmantojot konfokālu mikroskopu ar Ramana spektroskopiju, izpētīt iegūto MoS₂, WS₂ un ZrS₂ nanodaļiņu ķīmisko formu.

Darbs sastāv no literatūras apskata daļas, kā arī rezultātu un diskusiju daļas. Literatūras apskata daļā uzmanība tiek pievērsta izmantoto metožu un ierīču īpašībām, struktūrai un pielietojumiem. Tam nolūkam tika izpētīti zinātniskas publikācijas un raksti, kā arī aktuāli interneta resursi. Rezultātu un diskusiju daļa tiek aprakstīts eksperimentālas daļas princips, raksturotas iegūtās kodola – apvalka nanodaļiņas, izskaidrotas un analizētas SEM, TEM un Ramana spektroskopijas rezultāti.

Darbs tika izstrādāts Latvijas Universitātes Cietvielu Fizikas Institutā nanomateriālu un optoelektronikas laboratorijā. Patstāvīgi tika veikts literatūru apskats un nanodaļiņu iegūšana ar lāzera ablācijas metodi. Darbu ar SEM, TEM un konfokālo mikroskopu veica LU CFI speciālisti. Ar darba vadītājas palīdzību tika veikta iegūto rezultātu analīze.

1. LĀZERA ABLĀCIJAS METODE

1.1. Definīcijas un pamatprincips

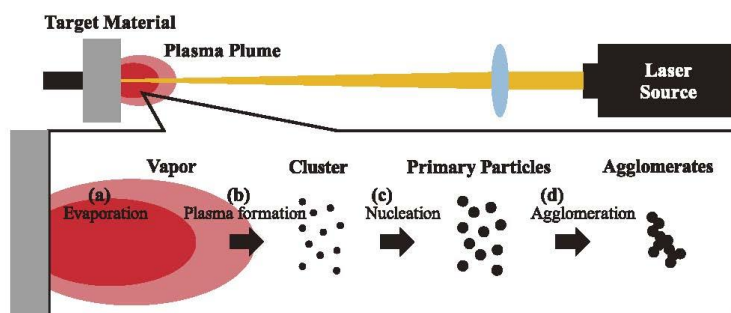
Fizikā lāzera ablāciju definē kā tādu fizikālo un ķīmisko procesu kopumu, kuras rezultātā viela tiek izrauta no cieta ķermeņa virsmas vai tilpuma. Dažās reizēs lāzera ablācijas metode tiek iztēlota kā ķīmisko saišu tieša pārraušana gaismas iedarbes rezultātā. Tomēr daudzpusīgos pētījumos tika pierādīts, ka lāzera starojumam iedarbojoties uz cieta ķermeni, ko sauc arī par mērķi, sagraušanas process ir analogisks vielas iztvaikošanai vai sublimācijai [12]. Ir svarīgi atzīmēt, ka tāds process ir apgrūtināts ar kondensētas fāzes klātbūtni gala produktos. Uzskatāmības labad, ir vērts atzīmēt lāzera ablācijas procesa galvenās īpašības:

- a) Lāzera starojuma absorbcija un vielas izraušana no cietā mērķa,
- b) Tvaiku (plazmas) mākoņa veidošanās (lāpas veidošanās),
- c) Ir raksturīgs sliekšņa režīms [12].

Literatūrā tiek plaši apskatīts lāzera ablācijas metodes veids, kad tiek izmantoti lielas jaudas lāzери. Šajā gadījumā lāzers ir nofokusēts tādā veidā, lai izveidotu mikro-spradzienu sistēmā, kur atrodas pētāmais mērķis. Šī režīma ietvaros uz materiāla virsmas veidojas krāteris, kā arī spīdošā plazma kopā ar cietām un šķīdram daļiņām. Plazma veidojas, kad lāzera impulsa blīvuma jauda pārsniedz ablācijas režīma robežu, kas ir atkarīga no ablācijai pakļauta materiāla, kā arī no vides, kurā tās atrodas [13].

1.2. Lāzera ablācijas metodes apraksts

Metālisko nanodaļiņu iegūšanas ar impulsa lāzera ablācijas metodi shēma ir parādīta 1.1. attēlā.



1.1. att. Metālisko nanodaļiņu iegūšanas shēma [14]

No sākuma metāliskais mērķis tiek ievietots stikla kivetē, kura ir aizpildītā ar noteiktu šķidrumu. Šķidrums parasti ir caurspīdīgs uz lāzera viļņa garuma, jo tādā gadījumā mērķa materiāls absorbē lāzera starojumu. Ja tiek izmantoti viegli gaistošie šķidrums, piemēram, ēteri, benzols utt., tad kivete tiek aizvērta ar stikla vāku, lai palēninātu iztvaikošanu [15]. Tālāk metāliskais mērķis tiek pakļauts impulsa lāzera starojumam. Lai materiāla apstarošana ar lāzeru tiktu aprakstīta pilnvērtīgi, ir jāpievērš uzmanība starojuma impulsa avota veidam. Eksperimentos tiek pielietoti dažādie lāzēri: CO₂ lāzers, Nd-YAG lāzers, vara tvaiku lāzers un citi, tomēr uzreiz ir jāuzsver, ka svarīga nepieciešama prasība ir tā, ka lāzera starojumam jābūt pietiekoši liela jauda [12]. Tāda prasība balstās uz to, ka pie atbilstošas jaudas starojums ir spējīgs izsaukt metāla mērķa lokālu kausēšanu un līdz ar to arī nanodaļiņu ģenerēšanu. Lai nofokusētu lāzera staru kūļi uz mērķa virsmas parasti tiek izmantotas atbilstošās optiskās ierīces tādas kā lēcas. Dabiski, ka izvēlētas lēcas fokusa attālums jābūt tāds, lai mikrosprādzieni nesagrautu kiveti, t.i., kivetes priekšējai sienīnai ir jāatrodas ārpus fokusā, bet mērķim – lēcas fokusā. Pretējā gadījumā nepareizi izvēlēts fokusa attālums neļaus iegūt nepieciešamo nanodaļiņu skaitu bez procesa apstāšanās. Lai izvairītos no ablācijas vienā un tā pašā punktā uz cietā materiāla virsmas, kivete ar mērķi tiek iekustināta. Dotais paņēmieni palīdz novērst dziļu krāteru veidošanos uz mērķa virsmas. Nanodaļiņas, kas izveidojās šķidrumā, kā parasti, tiek adsorbētas uz kivetes sienīnām. Atšķirībā no lāzera ablācijas vakuumā vai kādā gāzē nanodaļiņu savākšanas problēma nav tik grūta un tiek atrisināta dabiskā veidā. Iegūtas nanodaļiņas paliek šķidrumā, izveidojot koloidālu šķīdumu, t.i., šķidrumu, kuras iekšā atrodas cita fāze smalkās cietās daļiņas veidā. Beigās metālisko nanodaļiņu īpašības tiek pētītas ar SEM, TEM un Ramana mikroskopijas palīdzību.

1.3. Lāzera ablācijas procesa fizikālās īpašības

Ar cieto ķermeņu lāzerablācijas metodi šķidrumā tika iegūtas plaša materiālu spektra nanodaļiņas. Atšķirībā no lāzera ablācijas vakuumā vai kādā gāzē šķidrumā esošā ķermeņa ablācijas laikā var konstatēt, ka pie redzama diapazona starojuma izveidojušā nanodaļiņa ir spējīga sakarst [15]. Nanodaļiņas temperatūru šķidrumā, kas atrodas lāzeru kuļā, var raksturot ar šādu vienādojumu [16]:

$$T = \frac{I_0 \cdot k_a \cdot r}{4 \cdot k_1}, \quad (1.1.)$$

kur I_0 – lāzera starojuma maksimālā blīvuma jauda, r – sfēras rādiuss, k_1 – šķidruma siltumvadītspējas koeficients. Lielums k_a ir koeficients, kas ņem vērā daļiņu mazu izmēru,

salīdzinot ar starojuma viļņa garumu. Koeficientu var atrast pēc Mi teorijas, t.i., plakana elektromagnētiskā viļņa uz patvaļīga izmēra viendabīgas sfēras difrakcijas teorija. Tādējādi,

$$k_a = \exp\{-0,2[(n^2 + \alpha^2)^{1/2} - 1]\} \left[1 - \exp\left(-\frac{8\pi\alpha r}{\lambda}\right)\right], \quad (1.2.)$$

kur n – vielas laušanas koeficients un α – vielas absorbcijas koeficients [16]. No tā seko, ka nanodaļiņu temperatūra ir proporcionāla starojuma maksimālai jaudai, kā arī to ģeometriskam šķērsgrizumam. Karstas nanodaļiņas ir spējīgas mijiedarboties ar apkārt esošo gāzi. Normālos apstākļos skābekļa daudzums šķidrumā ir niecīgs, taču arī tas ir jāņem vērā. Tas ir izskaidrojams ar to, ka pat mazs skābekļa daudzums, kas ir izšķīdināts šķidrumā, var novest pie nanodaļiņu oksidēšanas [15].

Ja pētāmais metāliskais mērķis tiek pakļauts īsa impulsa lāzera ablācijai, tad siltuma pārnese no elektronu apakšsistēmas uz metālisko režģi raksturo divu temperatūru modelis. Šajā modelī T_e ir elektronu temperatūra un T_k – metāliskā režģa temperatūra. Elektronu termodinamiskā temperatūra ir atšķirīga no metāliskā režģa temperatūras, neskatoties uz to, ka enerģijas pārnese no elektronu apakšsistēmas uz metālisko režģi notiek ievērojami lēnāk, nekā enerģijas relaksācija elektronu apakšsistēmā. Tādējādi, elektronu temperatūras un režģa temperatūras diferenciālvienādojumus var uzrakstīt sekojošā veidā [14]:

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = -\frac{\partial Q(z)}{\partial z} - \gamma(T_e - T_k) + S, \quad (1.3.)$$

$$C_k \frac{\partial T_k}{\partial t} = \gamma(T_e - T_k), \quad (1.4.)$$

$$Q(z) = -k_e \frac{\partial T_e}{\partial z}, \quad (1.5.)$$

$$S = I(t)A\alpha \exp(-\alpha z), \quad (1.6.)$$

kur C_e – elektronu siltumietilpība uz tilpuma vienību, C_k – režģa siltumietilpība uz tilpuma vienību, $Q(z)$ – siltuma plūsma, γ – elektronu-fononu mijiedarbības koeficients, z – virziens, kas ir perpendikulārs apstarošanas virsmi, k_e – elektronu siltumvadītspējas koeficients, $I(t)$ – lāzera intensitāte, α – mērķa absorbcijas koeficients. Temperatūru elektroniem impulsa starojuma beigās var noteikt pēc (1.3.) vienādojuma. Tā kā režģa difūzija ir ievērojami lēnāka, nekā elektronu apakšsistēmas difūzija, tad elektronu termisko difūziju, kā arī elektronu-fononu siltumietilpību var neņemt vērā [14].

Procesus, kad daļiņa tiek izrauta no materiāla, parasti iedala trīs grupās:

- a) normālā iztvaikošana,
- b) normālā vārīšanās,
- c) eksplozīvā vārīšanās [17].

Tagad ir vērts detalizētāk apskatīt katru no daļiņas izraušanas modeļiem. Pie normālas iztvaikošanas modeļa iztvaikošana parasti notiek bez burbuļu veidošanās. Iztvaikošanas

kustības ātrums un līdz ar to arī daļiņu plūsma tiek noteiktas ar enerģijas balansa uz iztvaikošanas virsmas analīzi vai citiem vārdiem - saskaņā ar Herca – Knudsenā likumu [18]:

$$u(T_s) = \frac{m\Phi(T_s)}{\rho}, \quad (1.7.)$$

$$\Phi(T_s) = \frac{p_s(T_s)}{\sqrt{2\pi mkT_s}} \alpha_c F, \quad (1.8.)$$

kur $u(T_s)$ – iztvaikošanas kustības ātrums, m – daļiņas masa, ρ – mērķa materiāla blīvums, Φ – daļiņu plūsma, p_s – piesatinātā tvaika spiediens pie virsmas temperatūras T_s , k – Bolcmaņa konstante, α_c – kondensācijas koeficients (eksperimentos parasti tiek ņemts kā 1), lielums $F = 1 - \beta$, kur β – apgrieztās plūsmas lielums [18].

Normālā vārīšana ir modelis, kad apstarotā metāla virsma tiek uzkaršēta līdz tādai temperatūrai, kura ir lielāka par materiāla vārīšanās temperatūru. Dotā modelī izveidojas tvaika burbuļi, kas nonāk šķidrumā un izdalās caur to virsmu. Burbuļu difūzijas ātrums ir parasti ir pārāk lēns. Tādējādi, normālās vārīšanas procesā nav iespējami ilgi uzturēt vārīšanas temperatūru.

No iepriekš minētā izriet, ka notiek strauja vielas uzkaršēšana līdz tādai temperatūrai, kas vairākas reizes pārsniedz materiāla vārīšanas temperatūru. Tātad viela atrodas pārkaršētā stāvoklī, kas ir metastabils. Atrodoties pārkaršētā stāvoklī, šķidrumā sāk notikt spontāna pāreja no cietās fāzes uz tvaika burbuļu un šķidruma maisījumu.

1.4. Lāzera starojuma galvenie parametri

Vairākas nanodaļiņu īpašības, piemēram, forma, izmērs un struktūra ir atkarīgas no lāzera starojuma parametriem. Galvenie lāzera starojuma parametri, kas ietekmē nanodaļiņu īpašības, ir starojuma viļņa garums, impulsu frekvence, kā arī impulsa enerģija.

Ablācijas produkti tiek iegūti plazmas mākoņa kondensācijas rezultātā. Tādējādi, var atzīmēt trīs plazmas mākoņa evolūcijas galvenos procesus:

- a) ģenerācija,
- b) transformācija,
- c) kondensācija [19].

Lai ģenerētu metāliskās un heteroģenās nanodaļiņas parasti tiek izvēlēti impulsa lāzera starojuma avoti. Tādu ierīču impulsa ilgums var variēt plašā diapazonā. Lāzeru mijiedarbība ar vielu pēc impulsa ilguma dalās šādās grupās [12]:

- a) femtosekunžu režīms,
- b) pikosekunžu režīms,

c) nanosekunžu režīms.

Visām iepriekš minētām grupām lāzera ablācijas mehānismi atšķiras un ir atkarīgas no impulsa ilguma (τ_p), elektronu relaksācijas ilguma (τ_e), kā arī no mērķa režģa uzsildīšanas laika (τ_k) [20].

Femtosekunžu režīmā elektronu relaksācijas ilgums ir ievērojami lielāks par lāzera impulsa ilgumu, t.i., mērķa materiāla emisija, kā arī plazmas mākoņa veidošanās notiek ievērojami vēlāk pēc impulsa nobeiguma. Mijiedarbība starp elektroniem un režģi parasti netiek ņemta vērā. Uzreiz ir jāatzīmē, ka režģa temperatūra paliek nemainīga, jo pēc elektronu līdzsvara stāvokļa sasniegšanas notiek elektronu ātra dzesēšana, kura ir izskaidrojama ar enerģijas pārnēsi uz mērķa režģi. Režģa temperatūru apraksta formula [20]:

$$T_k \cong \frac{I_a \tau_p \alpha}{C_k} \exp(-\alpha z), \quad (1.3.)$$

kur I_a – starojuma intensitāte, α – materiāla absorbcijas koeficients, C_k – režģa apakšsistēmas siltumietilpība un z – attālums no virsmas līdz mērķa dziļumam. Lielums $I_a \cdot \tau_p = F_a$ – absorbētās enerģijas lielums. Tā kā režģa sākotnējā temperatūra ir nenozīmīga, to var neievērot. Pēc vairākiem eksperimentiem tika konstatēts, ka femtosekunžu impulsa lāzera izmantošanas raksturīga īpašība ir logaritmiskā sakarība starp ablācijas dziļuma lielumu un starojuma enerģijas blīvumu. Pateicoties ļoti īsam procesa laika periodam lāzera ablācija šajā režīmā tiek definēta kā tiešā pāreja no vienā stāvokļa uz otru, t.i. no cietās fāzes uz plazmu [20].

Runājot par pikosekunžu režīmu, tiek ņemts vērā, ka elektronu relaksācijas ilgums ir ievērojami mazāks par starojuma impulsa ilgumu, kas, savukārt, ir ievērojami mazāks par režģa uzsildīšanas laiku. Laikā t , kas ir lielāks par elektronu relaksācijas laiku, tika konstatēts, ka režģa temperatūra paliek mazāka kā elektronu temperatūra [20]:

$$T_k \cong T_e \left(1 - \exp\left[-\frac{t}{\tau_k}\right]\right) \cong \frac{t}{\tau_k} \cdot T_e. \quad (1.4.)$$

Situācija izmainās, ja laiks t ir mazāks par elektronu relaksācijas laiku. Šajā gadījumā režģa temperatūra līdzīgi femtosekunžu režīmam tiek noteikta pēc elektronu dzesēšanas laika. Tātad režģa temperatūras vērtība impulsa starojuma nobeigumā var tikt atrasta pēc vienādojuma (1.3.). Lāzera ablācijas procesā tiek konstatēta elektroniskā siltumvadītspēja un izkausētā zona metāliskā mērķa iekšienē. Iztvaikošanas process nozīmē, ka tāpat kā femtosekunžu režīmā šeit arī notiek pāreja no cietā ķermeņa uz plazmu, taču atšķirībā no pirmā režīma ir novērojama šķidra fāze. Līdz ar to atliek secināt, ka šķidrās fāzes klātbūtne metāliskā mērķa iekšienē ietekmē lāzera apstarošanas precizitāti un pasliktina to [20].

Nanosekunžu režīmā lāzera ablācijas metodei ir raksturīgs nosacījums, ka starojuma impulsa ilgums ir ievērojami lielāks par mērķa režģa uzsildīšanas laiku. Abas temperatūras:

elektronu temperatūra un režģa temperatūra šajā režīmā ir vienādas. Precīzāk apskatot nanosekunžu impulsa lāzerus, var novērot, ka sākumā ar lāzera enerģijas absorbciju notiek mērķa virsmas uzkaršanās līdz kušanas temperatūrai un tikai pēc tam – līdz iztvaikošanas temperatūrai. Šajā gadījumā iztvaikošana notiek no šķidra metāla, jo pietiekama laika dēļ siltuma vilnim ir iespēja izplatīties materiāla iekšienes virzienā un izveidot biezu kausētu slāni [20].

Pēc visa iepriekš aprakstīta var secināt, ka katram lāzera veidam ir savas priekšrocības noteiktos izmantošanas apstākļos. Lai pilnvērtīgi pabeigt uzrunu par lāzeru dažādiem tiem, tabulā 1.1. tiek apkopoti tiem raksturīgie parametri, kurus pielieto lāzera ablācijas procesā.

1.1.tabula. Lāzera ablācijas starojuma avotu parametri [12]

Lāzera veids	λ , μm	τ_p , ns	E, mJ	j, J/cm ²	v, Hz	Mērķa materiāls
CO ₂	10,6	80	200	20	-	Grafiits, bioaudi
Eksimēru	0,308	15	30	5	5	
Holmija	2,91	130	$(2,7-4,0) \cdot 10^3$	120	1	Safīrs, ultradispersijas dimants, bioaudi
Erbija	2,94	150	500	500	-	
IAG	0,539 0,270	0,3 9	2-5	1-10	10	Dimants, metāli, keramika, bioaudi
BEL	2-10	5000	22	1-10	30	Polimēri, bioaudi
Ti:Sa	0,775	0,170 5	300	2,5-15	10	Cu/Zn
Vara tvaiku	0,510 0,578	20	0,06-50	1-10	$(2-50) \cdot 10^3$	Bioaudi, metāli, stikli

Vēl viens svarīgs lāzera parametrs ir starojuma viļņa garums. Ja lāzera ablācijas metodē tiek izmantoti nemetāliskie mērķi, tad lāzera starojuma avots jābūt labi absorbējams uz mērķa virsmas slāņa. Metāliskā mērķa ablācijas gadījumā ir iespējami izmantot lāzerus ar dažiem viļņu garumiem. Tikmēr, ablācijas rezultātā izveidojušās nanodaļiņas ir spējīgas absorbēt lāzera starojumu, atradoties koloidālā šķidrumā. Tas noved pie ablācijas procesa nobeiguma, kā arī pie nanodaļiņu īpašību izmaiņām, piemēram, pie nanodaļiņu oksidēšanas. Eksperimentos ir konstatēts, ka lielākai nanodaļiņu daļai piemīt absorbcijas spēja tieši ultravioletajā diapazonā [15].

Ja absorbētās enerģijas lielums ir pietiekami liels, lai notiktu kausēšana, tad katrs lāzera impulss noved pie nanodaļiņu izraušānās no metāliskā mērķa. Nanodaļiņu veidošanās ātrums

ir atkarīgs no impulsa frekvences. Tādējādi, jo lielāka ir impulsa starojuma frekvence, jo ātrāk veidojas nanodaļiņas. Tomēr pārāk bieži starojuma impulsi var novest pie dažām negatīvām sekām. Piemēram, pie lielas frekvences pieeja cietajam mērķim ir paslēpta no staru kūļa tvaiku burbuļu, kas izveidojas no iepriekšējiem impulsiem, dēļ. [15] Lai uzlabotu tādu efektu, ir metāliskais mērķis ir jākustina.

1.5. Lāzera ablācijas metodes priekšrocības un trūkumi

Cieto mērķu, kas atrodas šķidrumā, impulsa lāzera ablācijas metode ir perspektīvs un inovatīvs nanodaļiņu iegūšanas veids. Turklāt, eksistē arī citas fizikālas un ķīmiskas metodes, lai sintezētu metāliskās un heterogēnās nanodaļiņas, piemēram, ķīmisko tvaiku kondensācija vai jonu-plazmas uzputināšana. Tagad var salīdzināt nanodaļiņu iegūšanas metodes priekšrocības un trūkumus ar cita veida nanodaļiņu sintēzi. Pirmkārt, lāzera ablācijas metodes galvenie pozitīvie aspekti ir:

- a) diezgan ātrs un tiešs nanodaļiņu sintēzes veids,
- b) metodes procesu ir ērti un vienkārši kontrolēt,
- c) ļauj iegūt dažāda tipa nanodaļiņas, piemēram, metāliskās, pusvadītāju vai polimēru nanodaļiņas,
- d) dažās reizēs ir ģenerēti saliktu vairākelementu metālisko sakausējumu nanodaļiņas,
- e) iespēja apvienot iegūtās nanodaļiņas pēc to izmēra vai formas,
- f) dažas ablējamās nanodaļiņas elektriskās polarizācijas dēļ var tikt sakārtotas noteiktā struktūrā ar elektriskā lauka palīdzību,
- g) atšķirībā no ķīmiskās sintēzes nav nepieciešamas augstas temperatūras vai spiediens [20].

Lāzera ablācijas metode tiek pielietota dažādās jomās. Ar to palīdzību notiek plāno kārtiņu iegūšana, paraugu atlase vielas analīzei, detaļu apstrāde u.t.t.

Neskatoties uz dotās metodes milzīgām priekšrocībām, lāzera ablācijai tomēr ir savi mīnusi:

- a) salīdzinot ar ķīmiskām metodēm to produktivitāte ir diezgan zema,
- b) iegūtām daļiņām piemīt ievērojama dispersija pēc formas un izmēra [20].

2. NANODAĻIŅU RAKSTUROŠANA AR ELEKTRONU MIKROSKOPIJU

2.1. Elektronu mikroskopijas vispārīgs raksturojums

Elektronu mikroskopija ir elektronu-zondes pētījumu metodes kopums, ar kura palīdzību var noteikt cieto ķermeņu mikro-struktūru, lokālo sastāvu, kā arī elektriskā, magnētiskā vai cita lauka īpašības. Izšķir divus elektronu mikroskopijas pamatvirzienus: transmisijas elektronu mikroskopija un skenējošā mikroskopija [21].

Skenējošais elektronu mikroskops ir ierīce, kura izmanto augstas enerģijas elektronu fokusēto staru, lai ģenerētu dažādus signālus pie cieta parauga virsmas. Iegūtais signāls satur informāciju par pētāmo paraugu, ieskaitot tā morfoloģiju, ķīmisko sastāvu, kā arī kristālisko struktūru un orientāciju [22].

Transmisijas elektronu mikroskops ir ierīce ultraplānā parauga (ar biezumu aptuveni 1 μm) attēla iegūšanai. To var panākt pateicoties elektronu kūļa caurlaidei. TEM sastāv no elektronu lielgabala, t.i., ierīce ātru elektronu kūļa iegūšanai, un elektromagnētisko lēcu sistēmas [21].

Elektronu avota pamatiezīmes ir intensitāte, t.i., izstaroto elektronu daudzums vienā laika vienībā, spožums, t.i., strāvas blīvums telpiskā leņķa vienībās, koherence un stabilitāte. Acīm redzot, jo lielāka ir elektronu avota intensitāte, jo lielāks ir strāvas blīvums uz parauga. Tādējādi, ir iespējams iegūst vairāk informācijas.

Balta gaisma, kā zināms, ir nekoherenta, jo sastāv no viļņiem ar dažādiem viļņu garumiem. Lai elektronu kūlim piemītu koherence, ir jāizveido monohromatisko elektronu kūli, t.i., visiem elektroniem ir viens un tas pats viļņu garums. Reālā elektronu kūlī elektronu var attēlot kā viļņu paketi ar koherences garumu.

$$\lambda_c = \frac{vh}{\Delta E}, \quad (2.1.)$$

kur v – elektronu ātrums, h – Planka konstante [21]. Koherences viļņa garumu var palielināt, izmantojot elektronu starojuma un augsta sprieguma stabilizēto barošanas bloku. Telpiskā koherence ir atkarīga no avota izmēriem. Tātad, jo mazākie ir izmēri, jo augstākā ir koherence. Koherence var saglabāties pie tāda kritiska avota izmēra d , ko apraksta formula:

$$d = \frac{\lambda}{2\alpha}, \quad (2.2.)$$

kur λ – elektrona viļņa garums, α – kūļa izkliedes leņķis [21]. Pēc dotas formulas var secināt, ka pie atbilstošām leņķa vērtībām avota izmēri, pie kuram saglabājas koherence, ir tikai daži nanometri.

Augstā sprieguma un elektronu avota stabilitāte ietekmē arī kūļa stabilitāti. Eksistē divu veidu avoti: termoelektronu avoti un autoelektronu avoti. Pirmie parasti ir stabili, izņemot darba procesus sākuma un beigu posmos. Autoelektronu stabilitāte nav liela. Ir jāatzīmē, ka uzlabojot vakuumu, uzlabojas arī avota stabilitāte.

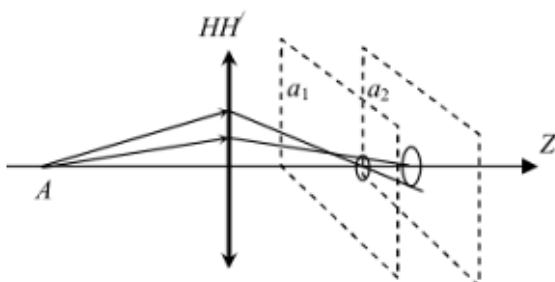
Runājot par svarīgākiem objektīva raksturojumiem, ir jāpievērš uzmanība lēcas izšķirtspējai, t.i., minimālais attālums starp diviem objekta punktiem, pie kura šie punkti uz attēla eksistē kā divi atsevišķi punkti. Maksimālo lēcas izšķirtspēju apraksta formula:

$$\varepsilon = \frac{0,61\lambda}{A}, \quad (2.3.)$$

kur lielums A – lēcas skaitliskā apertūra, kas ir vienāda ar: $A = n \cdot \sin\alpha$, kur n – vielas laušanas koeficients un α – apertūras leņķis [21].

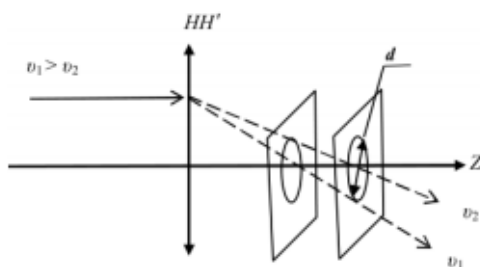
Konkrētības labad ir jāatzīmē, ka lēcas izšķirtspēja ir atkarīga no dažādiem defektiem, kurus sauc par aberācijām. Līdz ar to, visizplatītākie aberācijas veidi ir sekojoši:

- a) sfēriskā aberācija ir tāds optiskais defekts, kad gaismas stariem, kas izplatās dažādos attālos no optiskas ass, nesakrīt fokusa attālumi [23],



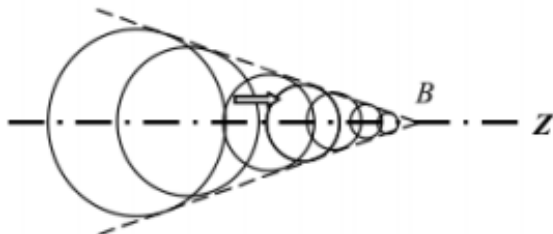
2.1.att. Sfēriskās aberācijas veidošanas shēma [23]

- b) hromatiskā aberācija ir tāds optiskais defekts, kas rodas ja gaisma ir nemonohromatiska. Dažādiem viļņu garumiem piemīt dažādas laušanas pakāpes, līdz ar to optiskais attēls vairs nav pietiekoši ass, kā arī iegūst krāsainas malas [23],



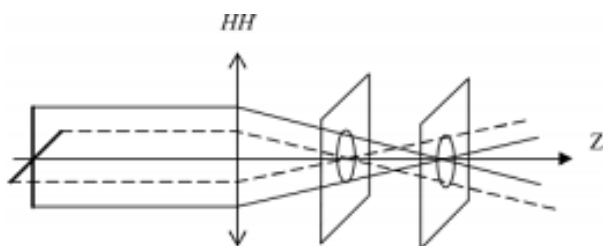
2.2.att. Hromatiskās aberācijas veidošanas shēma [23]

- c) koma ir tāds optiskais defekts, kas veidojas līdzīgi sfēriskajai aberācija, taču atšķirībā no sfēriskās aberācijas gaismas stari iet caur optisko sistēmas asi kādā leņķī. Sakarā ar to, izkliedes apļu centri nesakrīt un sāk pārklāties [23],



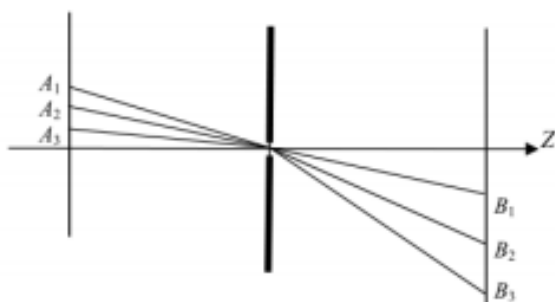
2.3.att. Komats veidošanas shēma [23]

- d) astigmātisms ir tāds optiskais defekts, kas rodas tāpēc, ka kūļa atsevišķie stari krīt uz laušanas virsmu dažādos leņķos. Tādējādi, stariem krustoties dažādā attālumā no laušanas virsmas, notiek to laušana uz dažādiem leņķiem [23],



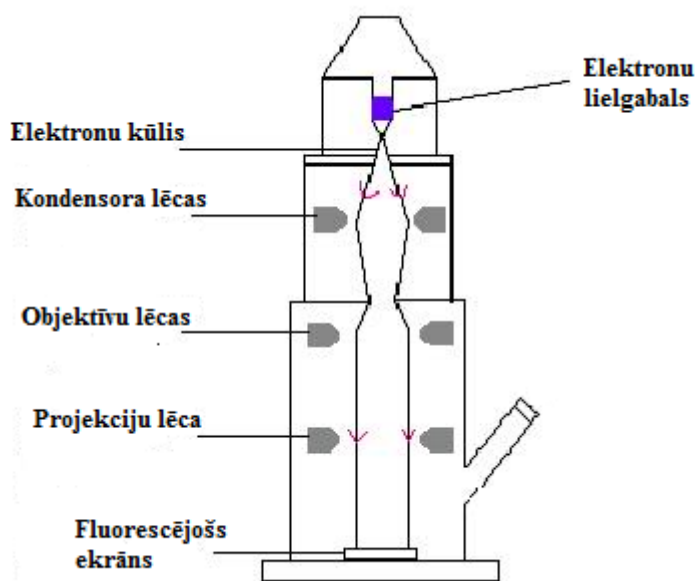
2.4.att. Astigmātisma veidošanas shēma [23]

- e) distorsija ir tāds optiskais defekts, kad plakans priekšmets dod plakānu attēlu, kas ir skaidri saskatāms no dažādiem virzieniem, taču attēls ir atšķirīgs no priekšmeta. Distorsija veidojas lēcas fokālā attāluma maiņas dēļ [23].



2.5.att. Distorsijas veidošanas shēma [23]

2.2. TEM darbības princips



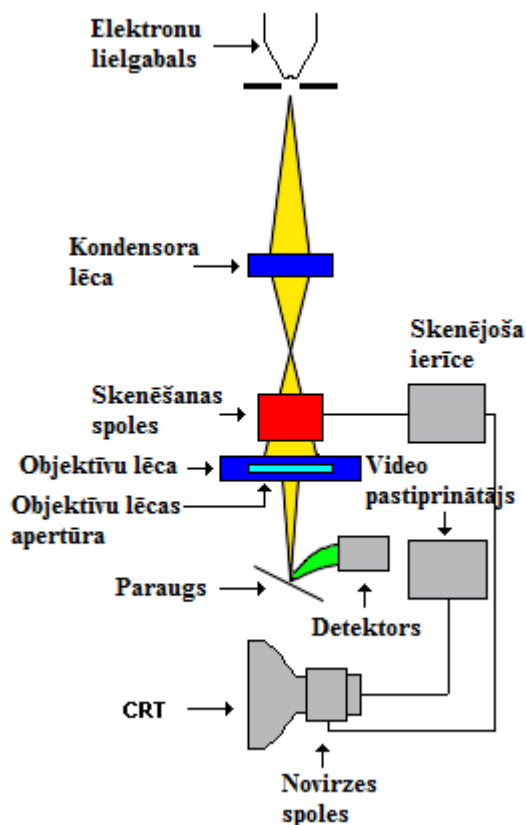
2.6.att. Transmisijas elektronu mikroskopa shēma [24]

Pēc TEM optiskās shēmas, kas tiek attēlota 2.6.attēlā, ir iespējami aprakstīt ierīces darbības principu. No sākumā elektroni tiek emitēti no katoda. Elektroni jaudīga elektriskā lauka dēļ paātrinās un iet caur anodu. Iegūtais ātrais elektronu kūlis elektrona mikroskopa elektromagnētisko lēcu sistēmā. Sistēmā tās, pirmkārt, fokusējas kondensorā, t.i., divpakāpju elektromagnētiskā lēcā. Pēc fokusēšanas elektronu stari iet caur objektīvu un izkliedējas. Tālāk stari fokusējas objektīvu lēcā, kas dod primāro starpattēlu tai objekta daļai, kurai iet cauri elektroni. Objektīvu lēca palielina attēlu aptuveni 100 reizes. Lēca, kas iet pēc objektīvu lēcas, sauc par starplēcu. Tā pārvieto iepriekš iegūto starpattēlu ar nelielu palielinājumu uz projekciju lēcas priekšmeta plakni. Projekciju lēca, kuras palielinājums ir aptuveni līdz 100 reizēm, savukārt, veido galīgo palielināto attēlu. Tādējādi, kopīgs transmisijas elektronu mikroskopa palielinājums ir ļoti stiprs, pat līdz 10^5 reizēm [21].

2.3. SEM darbības princips

SEM darbības princips tiek shematiski parādīts 2.7. attēlā. Pētāmais paraugs vakuuma nosacījumos tiek skenēts ar fokusēto elektronu kūli. Elektronu kūļa esošie paātrinātie elektroni satur ievērojamu kinētiskās enerģijas daudzumu. Atšķirībā no TEM elektroni neiet cauri objektam, bet to enerģija izkliedējas dažādu signālu, kas tiek iegūti no elektronu – parauga mijiedarbības, veidā. Signāls ietver sevī sekundāros elektronus (veido SEM attēlu), apgrieztās izkliedes elektronus, difrāģētos atstarotos elektronus (tiek izmantoti, lai noteiktu

materiāla kristālisko struktūru un orientāciju), fotonus (raksturīgie rentgenstari), redzamo gaismu un siltumu. Tālāk detektors atpazīst signālā esošas sastāvdaļas un pārraida tos uz pastiprinātājiem un citām ierīcēm tādā veidā, ka signāls projicējas uz katodstaru lampas (monitora), veidojot melnbaltu attēlu [22].



2.7.att. Skenējošā elektronu mikroskopa shēma [25]

2.4. Elektronu mikroskopu panākumi

Iepriekš tika konstatēts, ka elektronu mikroskopijas virzieni ir transmisijas elektronu mikroskopija un skenējošā elektronu mikroskopija. Elektronu mikroskopijas metode ļauj noteikt matricas un fāzes kristāliskā režģa tipu un parametrus; noteikt orientāciju attiecības starp matricu un fāzi; pētīt daļiņu robežas struktūru; noteikt atsevišķas daļiņas kristālografisku orientāciju; noteikt materiāla dislokāciju blīvumu u.t.t [21].

Galvenā atšķirība starp skenējošā elektronu mikroskopiju un transmisijas elektronu mikroskopiju ir tāda, ka TEM piemīt augsta izšķirtspēja, pateicoties kurai ir iespējams noskaidrot materiāla iekšējo struktūru, kā arī novērot materiāla atsevišķos atomus un kristālisko režģi. Tomēr SEM pēta paraugu topogrāfiju un morfoloģiju. Ir vērts arī atzīmēt, ka ar SEM uzņemtas bildes ir trīsdimensiju.

3. NANODAĻIŅU RAKSTUROŠANA AR RAMANA SPEKTROSKOPIJU

3.1. Ramana efekta teorija

Ramana spektroskopija balstās uz gaismas kombinatīvās izkliedes efektu. Kad gaismas staru kūlis iet caur caurspīdīgu vidi, tad kāda daļa no starojuma enerģijas izkliedējas. Tas notiek pat tad, ja vide ir tīra no dažāda veida putekļiem un piemaisījumiem. Izkliedētāi gaismai parasti ir tāda pati frekvence kā krītošai gaismai. Tādu efektu sauc par Releja izkliedi. Gadījumā ja staru kūlis ir monohromatisks vai tam ir ļoti šaurs frekvenču diapazons, tad izkliedētajai gaismai papildus ir daļa no citu diskrētu frekvenču starojuma. Tādu efektu sauc par gaismas kombinatīvo izkliedi vai Ramana efektu. Citiem vārdiem runājot, Ramana efekta būtība ir tā, ka optiskam starojumam piemīt neelastīga izkliede uz vielas molekulas [26].

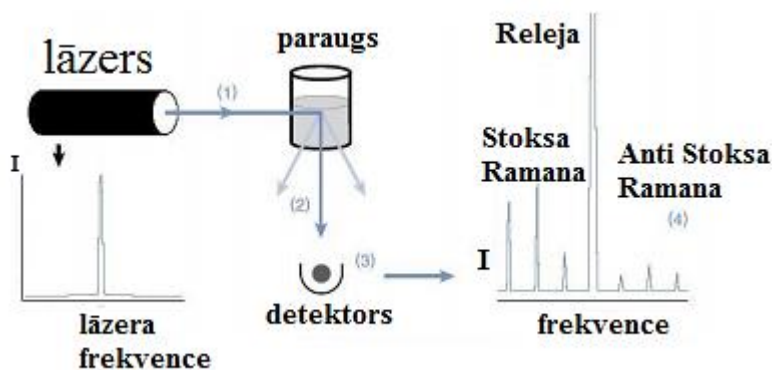
Ramana efekta izcelsme ir labi izskaidrojama no starojuma kvantu teorijas viedokļa. Pēc kvantu teorijas starojums ar frekvenci ν tiek uzskatīts par fotonu plūsmu ar enerģiju $h\nu$, kur h – Planka konstante. Var iedomāties, ka molekulu sadursmes rezultātā fotoni izkliedējas. Ja izkliede ir absolūti elastīga, tad fotoni virzīsies prom no savas kustības virziena bez kādām enerģijas izmaiņām. Tādējādi, uz uztvērēju, kas tiek uzstādīts taisnā leņķī pret krītošā kūļa virzienu, nonāks fotoni ar enerģiju $h\nu$, t.i., starojums ar frekvenci ν . Tomēr var gadīties, ka sadursmes rezultātā notiks enerģijas apmaiņas process starp molekulu un fotonu. Tādas sadursmes sauc par neelastīgām sadursmēm. Pie tam molekula var gan saņemt, gan atdot daļu no savas enerģijas saskaņā ar kvantēšanas nosacījumiem, t.i., molekulas enerģija var izmainīt savu vērtību par ΔE . Ja molekula saņem enerģiju, tad pēc izkliedes fotona enerģija ir vienāda ar: $h\nu - \Delta E$. Atbilstoši fotona frekvences lielums ir: $\nu - \Delta E/h$. Gadījumā, kad molekula savu enerģiju atdod, fotona enerģija ir: $h\nu + \Delta E$ un frekvence: $\nu + \Delta E/h$ [26].

Ja starojuma izkliedes frekvence ir mazāka par krītošās gaismas frekvenci, tad tādu starojumu sauc par Stoksa starojumu, taču ja izkliedes frekvence ir lielāka, tad – par Anti Stoksa starojumu. Parasti Stoksa starojums ir intensīvāks par Anti Stoksa starojumu.

Ramana efekta temperatūra tiek noteikta pēc intensitātes attiecības starp Stoksa un Anti Stoksa signāliem. Saskaņā ar Bolcmaņa sadalījumu:

$$R(T) = \frac{I_{AS}}{I_S} = \left(\frac{\lambda_S}{\lambda_{AS}}\right)^4 \cdot \exp\left(-\frac{hc\nu}{kT}\right), \quad (3.1.)$$

kur λ_S un λ_{AS} – ir attiecīgi Stoksa un Anti Stoksa viļņa garumi, c – gaismas ātrums, k – Bolcmaņa konstante un T – pētāma objekta absolūta temperatūra [27].



3.2.att. Ramana spektroskopijas shēma [30]

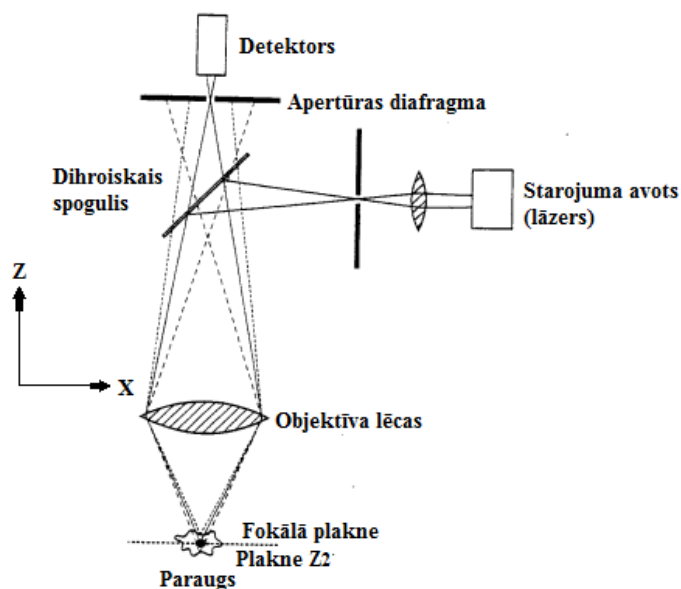
Spektroskopijas mērķis ir analizēt pēc iespējas sīkākas daļiņas un noteikt tās apkārtņē esošo vielu. To parametru sauc par telpisko izšķirtspēju. Mikroskopijā jo mazāki ir caurlaides atvērumi jeb apertūras, jo augstāka ir telpiskā izšķirtspēja. Starojumam ejot caur tādām mazām apertūrām, paliek faktors, kas šo svarīgu parametru ierobežo. Tādējādi, formula telpiskās izšķirtspējas aprēķināšanai ir:

$$D = \frac{1,22\lambda}{n.a}, \quad (3.2.)$$

kur n.a – ciparu apertūra optikā [30].

3.3. Konfokālais mikroskops Ramana mērījumos

Jau vairāk nekā 15 gadus konfokālais lāzera skenējošais mikroskops (LSM) ir plaši pazīstams pētījumu instruments. Tas tiek pielietots bioloģijā un medicīnā, kā arī materiālzinātnē. Atšķirībā no parastās mikroskopijas, kur pētāmā objekta attēls tiek iegūts visiem parauga punktiem vienlaicīgi, konfokālā mikroskopā paraugs tiek apstarots ar punktveidīgu metodi. Lāzera gaismas un parauga apstarotas virsmas mijiedarbības rezultāts arī tiek mērīts punktveidīgi. Lai iegūtu informāciju par visu paraugu, lāzera stars tiek skenēts ar galvanospoguļu palīdzību. Svarīgā konfokālā mikroskopa īpašība ir apertūras diafragma, ko parasti sauc par *pinhole*. 3.3. attēlā var redzēt, ka *pinhole* nelaiž garām izkliedēto gaismu no plaknes Z_2 parauga, bet ir reģistrēts vienīgi tāds spektrs, kuru dod Z_1 fokālā plakne. Tikai tie stari, kuri ir nofokusēti un iet ass virzienā, sasniedz detektoru, citus starus *pinhole* nelaiž garām. Līdz ar to parauga tilpuma detektēšanas dziļums tiek ierobežots [31]. Balstoties uz šo tehnoloģiju, konfokālais mikroskops ir spējīgs iegūt plāno optisko slāņu attēlus. Noteiktos apstākļos slāņa platums ir mazāks par 500 nm.



3.3.att. Konfokālā mikroskopa princips [32]

3.4. Ramana spektroskopijas priekšrocības

Ramana spektroskopijas un konfokālās mikroskopijas jaudas un jūtīguma kombinācija dod iespēju iegūt vairākas priekšrocības ļoti mazu daļiņu analīzei. Konkrētības labad, tiek atzīmēti daži nozīmīgākie Ramana spektroskopijas plusi:

- Ramana spektroskopija ir spējīga atšķirt dažas ķīmiskas struktūras pat tad, ja tie satur vienādus atomus dažādā kārtībā,
- nepieciešamo paraugu var analizēt vairākas reizes, izvairoties no bojājumiem,
- ir iespēja darboties ultravioletajā, redzamajā, kā arī infrasarkanajā diapazonā,
- molekulāras svārstības, kas ir ļoti jūtīgas pret ķīmijas un struktūras izmaiņām, izraisa Ramana līnijas. Tātad var viegli noverot dažādas sīkas izmaiņas molekulārā vidē,
- Ramana izkliede piemīt gandrīz visiem materiāliem, izņemot tīrus metālus, kas atspoguļo gaismu,
- analīze ir iespējama arī tad, ja pētāmais objekts atrodas kādā šķīdumā,
- analīze tiek veikta pēc parauga dziļuma,
- parauga pētījums var notikt arī pie augsta spiediena, zemas temperatūras u.t.t [33].

Visas iepriekšminētās priekšrocības padara Ramana spektroskopiju par ļoti pievilcīgu metodi turpmāko mērījumu analīzei, kas tiks aprakstīta 4. nodaļā.

4. REZULTĀTI UN DISKUSIJA

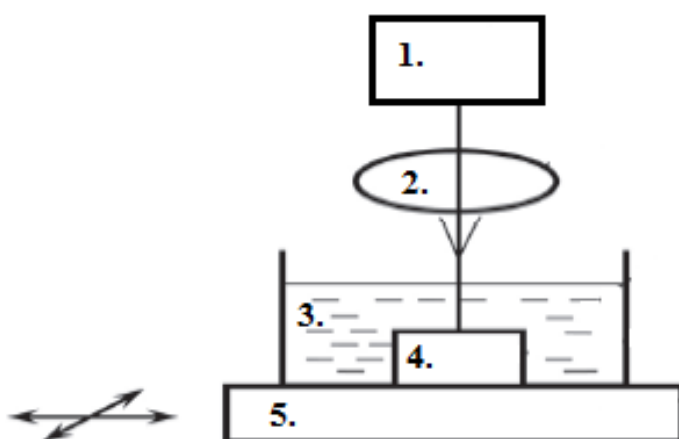
4.1. Eksperimentālas daļas apraksts

Eksperimentāla uzstādīšana MoS₂, WS₂ un ZrS₂ nanodaļiņu iegūšanai ir shematiski ilustrēta attēlā 4.1. Metālisko nanodaļiņu ģenerēšanai tika izmantota Nd:YAG lāzera otrā harmonika. Lāzera viļņa garums ir 532 nm, impulsa garums - 150 ps, enerģijas blīvums vienā impulsā – (42 ± 2) mJ un frekvence - 10 Hz. Lāzera starojuma impulsa enerģijas blīvums, kas ir vienāds ar (42 ± 2) mJ atbilst impulsa enerģijas blīvumam uz 1 cm². Eksperimenta gaitā ar lēcas palīdzību lāzera staru kūlis tika fokusēts uz punktu, kuras diametrs bija 50 μm. Tādējādi, lai precizētu rezultātus ir vērts aprēķināt, cik daudz džoulu sanāk uz punktu ar attiecīgo diametru. Punkta laukums tika atrasts pēc formulas:

$$S = \frac{1}{4} \pi d^2 \quad (4.1.)$$

Tādējādi, punkta laukuma skaitliskā vērtība ir 1,963·10⁻⁵cm². Reālos apstākļos sanāk, ka tāda pati enerģijas blīvuma vērtība tiek fokusēta uz 1,963·10⁻⁵cm² lielu laukumu. Pēc iepriekš aprakstītam var secināt, ka starojuma plūsmas blīvums, ņemot vērā fokusēšanu, ir ap 21,39 J/cm².

Lāzera starojums eksperimenta laikā vispirms tika fokusēts ar lēcu, kuras fokusa attālums ir 50 mm. Tālāk starojums nonāk kivetē ar 25 ml C₁₂H₂₅SH šķidrumu, kurā tika ielikts pētāmais mērķis.



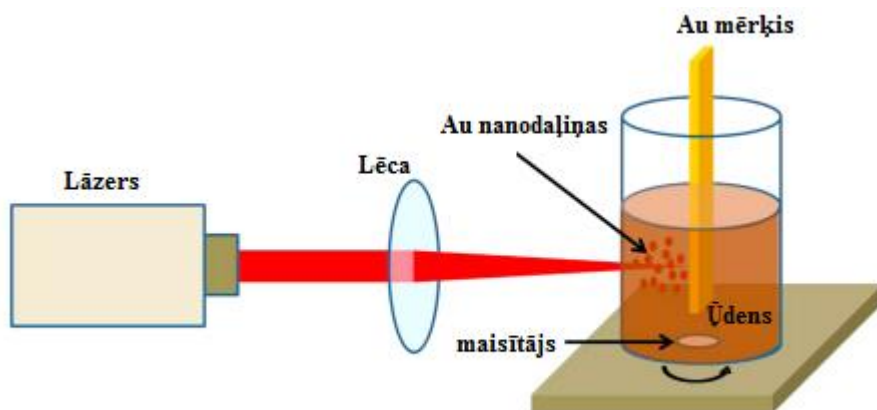
4.1.att. Eksperimenta shematiska ilustrācija. 1 - Nd:YAG lāzers, 2 – lēca, 3 – kivete ar šķidrumu, 4 – pētāmais mērķis, 5 – regulējamais galdiņš

C₁₂H₂₅SH šķidrums tika izvēlēts pēc vairākiem neveiksmīgiem mēģinājumiem ar citiem šķidrumiem. No sākuma nanodaļiņas tika sintezētas tiourīnvielas ūdens šķīdumā. Taču šajā

šķīdumā daļiņas ļoti ātri oksidējās. Cits mēģinājums bija ar etanolā izšķīdināto 2-merkaptoetanolu, kas tika izmantots kā sēra avots, bet tā īpašas smakas dēļ eksperimentu nebija iespējams veikt tūrtelpās, kur atrodas eksperimentālas sistēmas. Ir vērts atzīmēt, ka šāda veida šķīdumā nanodaļiņas tāpat nebija izveidojušies, visdrīzāk, nepareizas šķīdinātāja proporcijas dēļ, bet veikt papildus mērījumus un pārbaudīt to faktu nebija iespējams.

Mērķa vietā tika izvēlēti: MoS₂ plāksne (10x30x1 mm, tīrības koeficients 99,9%), ZrS₂ plāksne (10 x30x1 mm, tīrības koeficients 99,9%) un WS₂ plāksne (10x30x1 mm, tīrības koeficients 99,9%). Kivete tika novietota uz speciāla galdiņa, kuram ir iespēja pārvietoties gan vertikālā, gan horizontālā plaknē. Katrs paraugs tika pakļauts lāzera ablācijai aptuveni 25 minūtes. Jau pēc dažām minūtēm kopš lāzera ablācijas sākšanas šķidrums kļuvis duļķains. Šis faktors liecina par to, ka tika izveidota koloidāla sistēma ar nanodaļiņām. Pēc lāzera ablācijas nobeiguma iegūtā suspensija tika centrifūgēta un mazgāta 3 reizes ar etanolu, un beigās disperģēta etanolā. Tālākajai pētīšanai noteiktais parauga daudzums tika uzlikts uz SiO₂/Si pamatni. Iegūto produktu morfoloģija tika novērota ar Technai GF20 transmisijas elektronu mikroskopu, kas ir aprīkots ar lauka emisijas lielgabalu. Kompozīcijas Ramana spektrs tika konstatēts, izmantojot Nanofinder S konfokālo mikroskopu ar Ramana spektroskopiju.

Zelta nanodaļiņu iegūšanas ar lāzera ablācijas metodi shēmu var redzēt 4.2.attēlā. Lāzera ablācijas procesā nanodaļiņu ģenerēšanai tika izmantota Nd:YAG lāzera fundamentālā harmonika. Lāzera viļņa garums ir 1064 nm, impulsa garums - 150 ps, enerģija vienā impulsā – (100 ± 2) mJ un frekvence - 10 Hz. Lāzera ablācijas process tika veikts līdzīgi iepriekšēju nanodaļiņu iegūšanas procesam. Kā mērķis Au nanodaļiņu sintezēšanai tika izvēlēti zelta nanovadi un heksagonālās plāksnes. Paraugi tika ievietoti kivetē ar 20 ml ūdens un pakļauti 15 minūšu lāzera ablācijai. Šķidrums tika vienmērīgi maisīts ar magnētisko maisītāju. Iegūto nanodaļiņu raksturošanai tika izmantots Lyra skenējošais elektronu mikroskops (ražotājs Tescan).

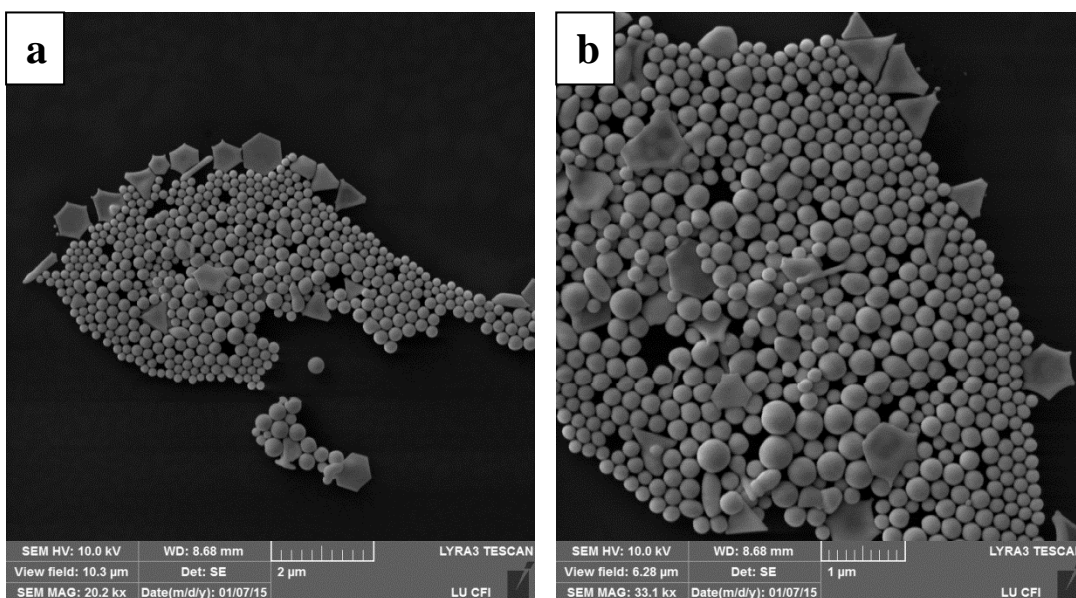


4.2.att. Au nanodaļiņu iegūšanas process ar lāzera ablācijas metodi [34]

4.2. Iegūto Au nanodaļiņu struktūra

Zelta nanodaļiņu struktūras pētīšana tika veikta ar skenējošā elektronu mikroskopa palīdzību. 4.3. (a), (b) attēlā var redzēt SEM uzņemtas trīsdimensiju Au nanodaļiņu bildes. Iegūtām Au nanodaļiņām pārsvarā piemīt sfēriskā forma. Salīdzinot iegūto rezultātu ar dažiem literatūras publikācijās aprakstītiem rezultātiem, var secināt, ka Au nanodaļiņas ir līdzīgas [34]. Tādējādi, lāzera ablācijas metode ūdeni ir veiksmīga, lai sintezētu nepieciešamās zelta nanodaļiņas. Heksagonālie elementi, kas ir redzami SEM uzņemtos attēlos, atbilst zelta plāksnītēm, kas tika pielietotas mērķa vietā.

Pēc 4.3. (a) attēlā ir redzams, ka vidējais zelta nanodaļiņu izmērs ir aptuveni 230 nm.

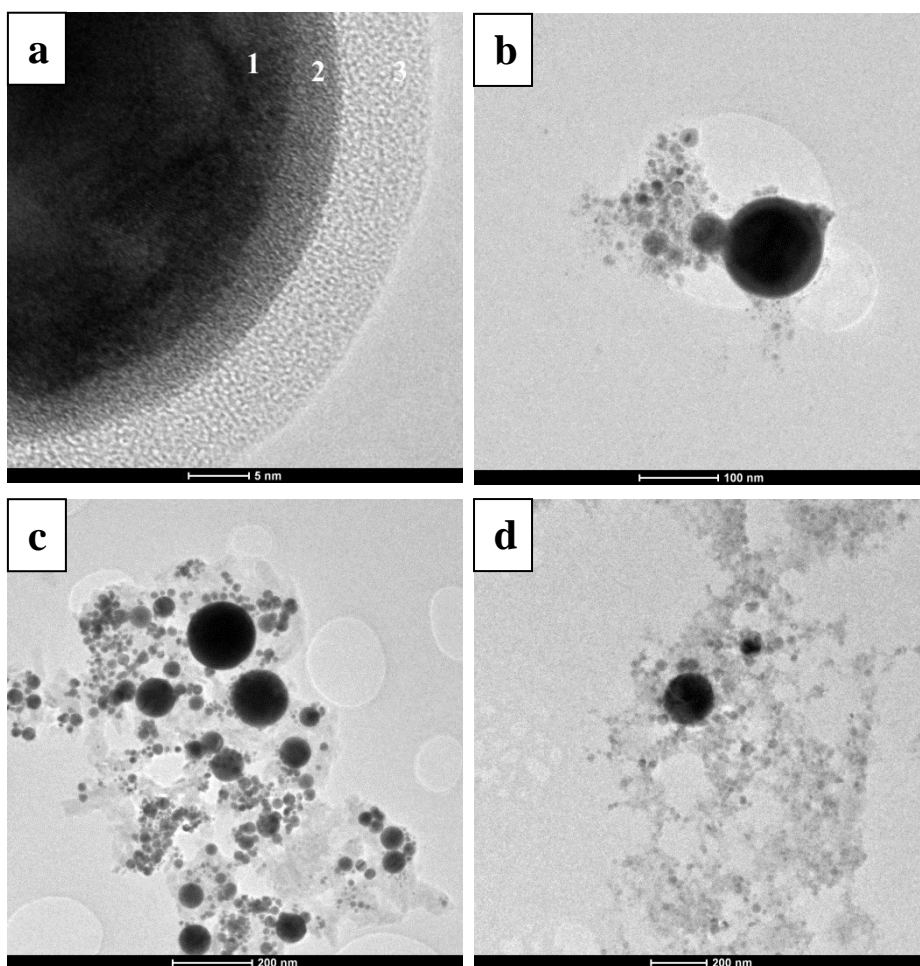


4.3.att. Ar SEM uzņemtas Au nanodaļiņas

4.3. Iegūto MoS₂, WS₂ un ZrS₂ nanodaļiņu struktūra

Lai pārliecinātos, ka impulsa lāzera starojuma ablācijas produktiem ir vajadzīga struktūra, tika veikta paraugu pētīšana ar TEM. No praktiskas izmantošanas viedokļa ir svarīgi iegūt nanodaļiņas, kurām ir vienas vielas kodols un citas vielas slāņa apvalks. Tādējādi, ir jāpārbauda lāzera ablācijas procesa nosacījumu un darbības režīma efektivitāti. Pēc dažādu materiālu nanodaļiņu vizuāla novērtējuma tika konstatēts, ka starojuma impulsa enerģijas blīvums ((42±2) mJ), impulsa garums un lēcas fokusa attālums bija pietiekoši, lai ģenerētu MoS₂, WS₂ un ZrS₂ nanodaļiņas ar impulsa lāzera ablācijas metodi. Iegūtie paraugi atbilst kodola - apvalka nanodaļiņām (skat. 4.4. attēlu). No 4.4. (b) attēla, kur ir redzama 4.4.

(a) attēla MoS_2 nanodaļiņa, seko, ka tā sastāv no aptuveni 110 nm liela metāliskā kodola (4.4. (a) attēlā tās ir apzīmēts kā 1) un 5 nm liela disulfīda slāņa apvalka (4.4. (a) attēlā tas ir apzīmēts kā 2). Pārējais slānis (4.4. (a) attēlā tas ir apzīmēts kā 3) ir organiskās vielas slānis, kas ir izveidojies dodekantiola klātbūtnes dēļ. Organiskām slānim nav nekādas fizikālas jēgas, taču izvairīties no tā ir diezgan grūti, tāpēc ka dodekantiolu ir grūti iztvaikot (to vārīšanas temperatūra ir aptuveni 500 K [35]), kā arī tāpēc, ka gan ūdenī, gan etanolā tās praktiski nešķīst.



4.4.att. Ar TEM uzņemtas MoS_2 (a), (b), WS_2 (c) un ZrS_2 (d) kodola-apvalka nanodaļiņas

Apskatot 4.4. attēlu, ir redzams, ka tika iegūtas aptuveni vienādas sfēriskas formas MoS_2 , WS_2 un ZrS_2 nanodaļiņas. Taču ir vērts pievērst uzmanību faktam, ka nanodaļiņām piemīt izteiktā atšķirība pēc to diametra izmēriem. To var izskaidrot ar dažām katra materiāla raksturīgām īpašībām. Lāzera ablācijas process sākas ar to, ka metāliska mērķa vadītspējas zonas elektroni absorbē lāzera impulsa enerģiju. Tālāk notiek siltuma enerģijas pārraide no elektroniem, kas ir absorbējuši lāzera starojuma fotonus, uz režģi. Dotais process raksturo uzsildītā materiāla apjomu, kā arī temperatūras sadalījumu visā materiāla tilpumā. Ja materiāls tiek uzsildīts vienmērīgi, tad tas arī tiks pakļauts vienmērīgam lāzera ablācijas procesam, līdz ar to veidojot viendabīgākas nanodaļiņas. Pēc nanoizmēra nanodaļiņu emisijas no materiāla, to siltumvadītspēja raksturo laika periodu, kurā daļiņas atrodas kausēta formā, t.i., periods,

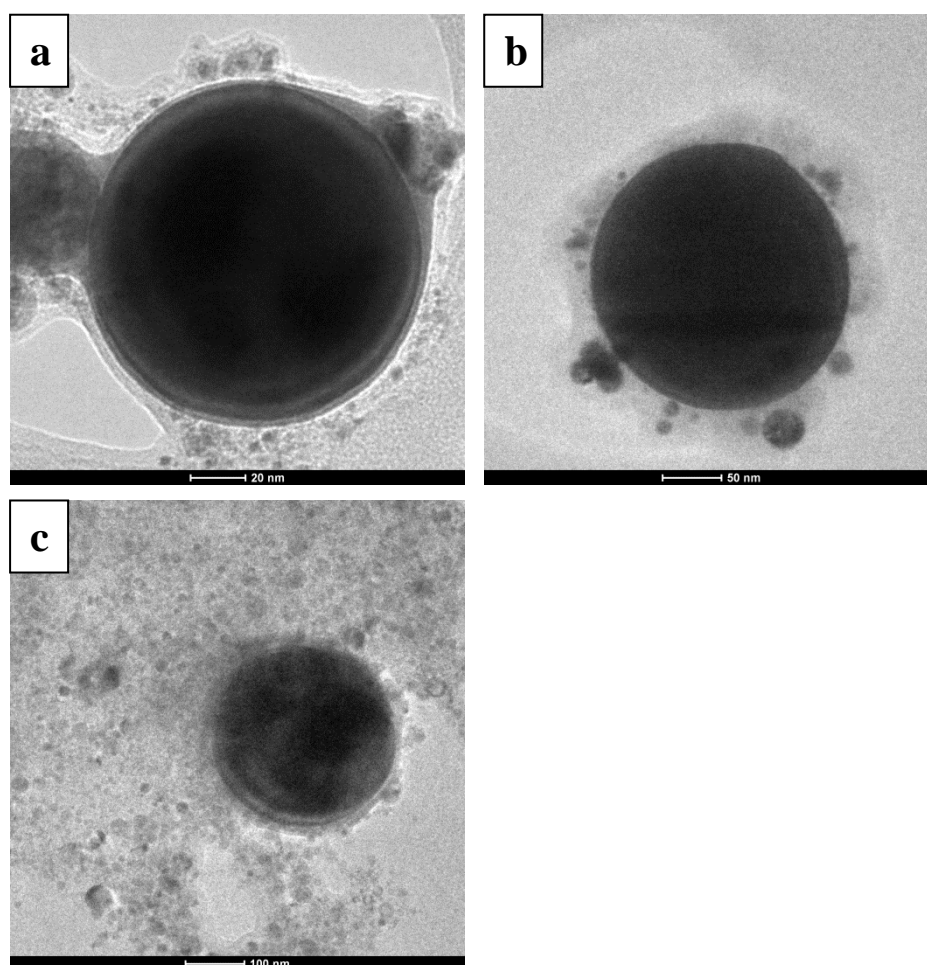
kurā nanodaļiņas ir spējīgas efektīvi palielināties [36]. Tā kā siltumvadītspēja raksturo nanodaļiņas izmēru, tad ir vērts salīdzināt katra parauga siltumvadītspējas koeficientus.

4.1.tabula. Materiālu siltumvadītspējas koeficienti

Paraugs	k, W/m·K
MoS ₂	34,5 [37]
WS ₂	32 [38]
ZrS ₂	20,96 [39]

Jo lielāks ir parauga materiāla siltumvadītspējas koeficients, jo mazākas ir iegūtās nanodaļiņas. Pēc 4.1. tabulas datiem var secināt, ka lielāka izmēra daļiņas sanāk cirkonija disulfīdam. Molibdēnu disulfīda un volframa disulfīda siltumvadītspējas koeficienti atšķiras nenozīmīgi, tādējādi, var teikt, ka to nanodaļiņas ir aptuveni vienādas pēc izmēra.

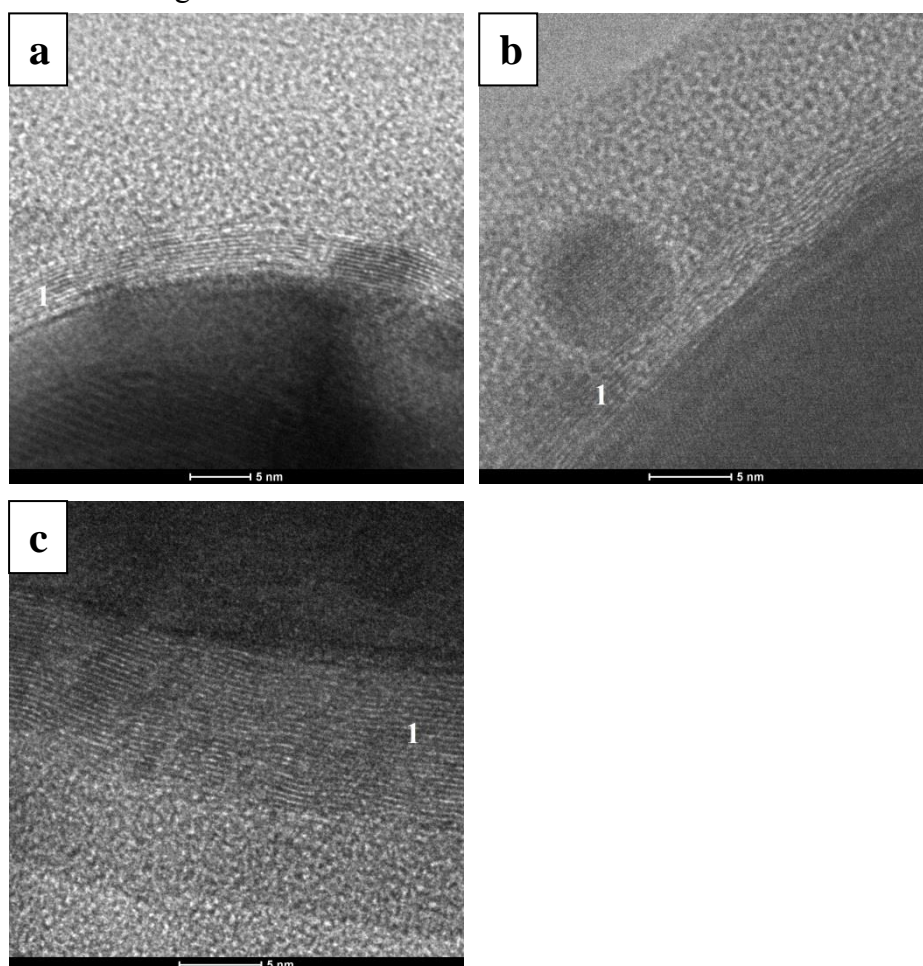
Katra metāla disulfīda vairāku nanodaļiņu izmērs ir no 10 līdz 150 nm. Veidojumu daudzums ar izmēriem mazākiem par 10 nm un lielākiem par 150 nm ir mazs. Konkrētības labad ir jāatzīmē, ka praktisko interesi iztēlo nanodaļiņas, kuru izmērs ir lielāks par 100 nm (skat. 4.5. attēlu).



4.5.att. MoS₂ (a), WS₂ (b) un ZrS₂ (c) kodola - apvalka nanodaļiņas lielākas par 100 nm

Tas ir izskaidrojams ar to, ka šāda izmēra nanodaļiņām pieaug disulfīda slānis, kas nosaka nanodaļiņas tipu. Tā kā paraugi TEM pētīšanai tika gatavoti uzreiz pēc lāzera iedarbības beigšanas, tad daļiņām, kuru izmērs ir mazāks par 100 nm, visdrīzāk, reakcijas norisei nebija pietiekami daudz laika vai reakcijas temperatūra bija par zemu, lai disulfīdu slānis paspētu izveidoties. Iegūto datu ticamākajai interpretācijai ir nepieciešami papildus pētījumi.

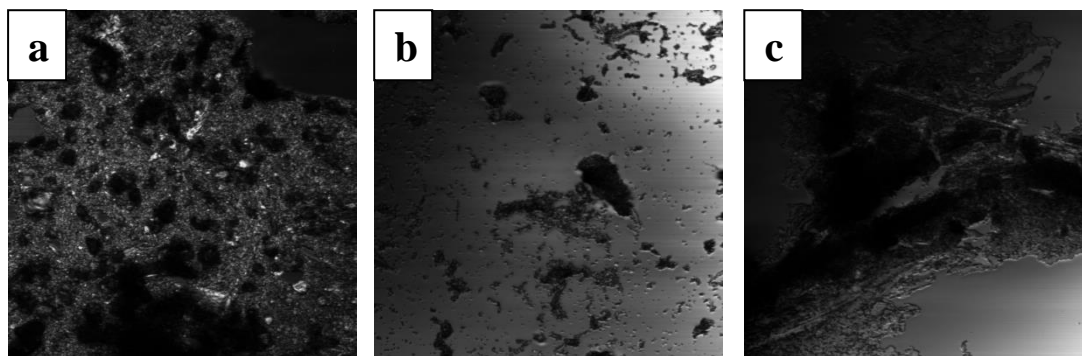
Pateicoties TEM augstai izšķirtspējai ir iespējams detalizētāk izpētīt iegūto nanodaļiņu disulfīda slāņa apvalku. Kodola – apvalka nanodaļiņu disulfīda slānis pats par sevi ir gredzenveida struktūra. Visiem materiāliem gredzenu uzvedība ir aptuveni vienāda, taču to skaits nanodaļiņu apvalkā var atšķirties. Tādējādi, MoS₂ nanodaļiņai, kas ir redzama 4.6. (a) attēlā, ir aptuveni 11 disulfīda slāņi (apzīmēts kā 1), WS₂ nanodaļiņai, kas ir redzama 4.6 (b) attēlā, ir aptuveni 9 disulfīda slāņi (apzīmēts ar 1) un ZrS₂ nanodaļiņai, kas ir redzama 4.6. (c) attēlā, ir aptuveni 23 disulfīda slāņi (apzīmēts ar 1). Slāņu skaits palielinās līdz ar laiku kopš lāzera iedarbības beigšanas.



4.6.att. MoS₂ (a), WS₂ (b) un ZrS₂ (c) kodola - apvalka nanodaļiņu disulfīdu slāņa apvalks

4.4. Iegūto MoS₂, WS₂ un ZrS₂ nanodaļiņu ķīmiskā forma

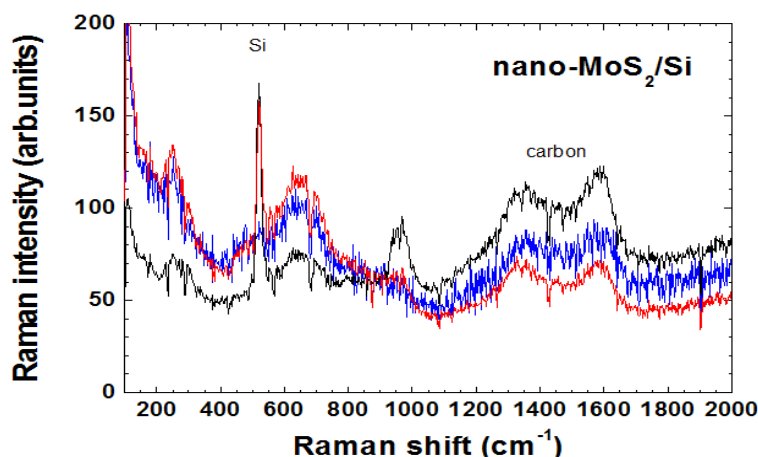
TEM mērījumi ir pierādījuši, ka MoS₂, WS₂ un ZrS₂ nanodaļiņu struktūra ir līdzīga vairākos zinātniskajos rakstos aprakstītām nanodaļiņu struktūrām, t.i., kodola-apvalka nanodaļiņas [3, 4]. Tomēr ir arī jāpārbauda, ka TEM uzņemtas struktūras tiešām atbilst MoS₂, WS₂ un ZrS₂ materiāliem. Šim nolūkam tika izmantots Nanofinder S konfokālais mikroskops ar Ramana spektroskopiju. Ramana mikro-spektrometros lāzera stars tiek fokusēts atsevišķā ļoti maza izmēra punktā, kas dod iespēju izpētīt pat nanoizmēra objektus. Signāla ekspozīcijas laiks katram paraugam bija 200 sekundes. 4.7. (a) attēlā ir parādīts MoS₂ materiālu virsmas (110x133) μm apgabals, izmantojot Ramana mikro-spektrometru. Savukārt, 4.7. (b) un (c) attēlā ir parādīti WS₂ un ZrS₂ attiecīgi materiālu virsmas (110x133) μm apgabali.



4.7.att. Materiālu virsmas apgabali ar Ramana mikro-spektrometru

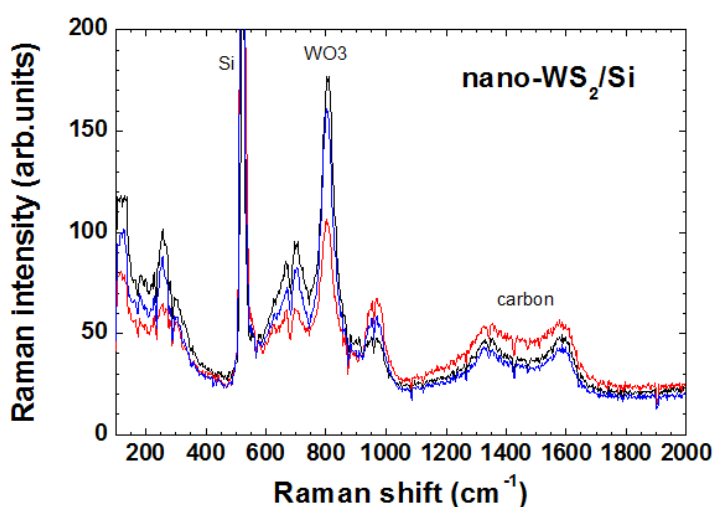
Tā kā pētāmie paraugi atrodas uz silīcija pamatnes, tad katra materiāla Ramana spektrā var redzēt spilgti izteikto silīcija pīķi pie aptuveni 530 cm⁻¹. Par to, ka dotais pīķis atbilst Si īstajam pīķim var pārliecināties, salīdzinot to ar zinātniskajos rakstos aprakstītiem rezultātiem [40]. Pateicoties iegūtam Si pīķim, ir iespējams graduēt Ramana nobīdi un noteikt citu materiālu klātbūtni Ramana spektrā.

Pirmais pētāmais paraugs ir MoS₂ nanostruktūra, kuras spektrs ir redzams 4.8. attēlā. Ir novērojami daži pīķi pie aptuveni 530 cm⁻¹, 1355 cm⁻¹ un 1590 cm⁻¹. Kā jau tika minēts, pīķis pie 530 cm⁻¹ atbilst Si struktūrai, taču pārējie pīķi ir izveidojušies organiskā slāņa klātbūtnes dēļ. Izpētot 4.8. attēla iegūto spektru, nav iespējams īsti pateikt, vai nanodaļiņu ķīmiskā forma atbilst molibdēna disulfīdam.



4.8.att. Ramana mikro-spektrometra rezultāts MoS₂ materiālam

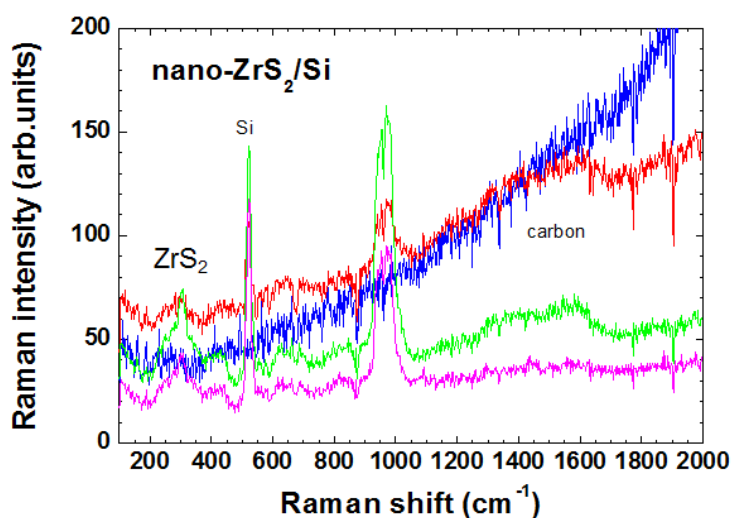
Otrais pētāmais paraugs ir WS₂ nanostruktūra. Tai atbilstošais spektrs ir piedāvāts 4.9.attēlā. Līdzīgi MoS₂ nanostruktūras gadījumam pēc iegūtā Ramana spektra ir grūti apgalvot, ka ķīmiska forma atbilst WS₂ materiālam. Daži pīķi, piemēram, pie aptuveni 1355 cm⁻¹ un 1580 cm⁻¹ pieder organiskai vielai. Spektra redzamais pīķis pie 825 cm⁻¹ atbilst nevis volframa disulfīdam, kā bija sagaidīts, bet volframa oksīdam, ko apstiprina vairākas zinātniskās publikācijas [41].



4.9.att. Ramana mikro-spektrometra rezultāts WS₂ materiālam

Trešais pētāmais paraugs ir ZrS₂ nanostruktūra, kuras Ramana spektrs ir ilustrēts 4.10.attēlā. Dotās nanostruktūras spektrā, bez jau zināma Si pīķa, ir redzams vēl viens izteikts pīķis pie aptuveni 990 cm⁻¹. Pēc zinātniskā raksta pētīšanas var pieņemt, ka dotais pīķis arī pieder Si materiālam [40]. Atšķirībā no diviem iepriekš minētiem pētāmiem paraugiem šajā Ramana spektrā var novērot ZrS₂ struktūrai atbilstošo pīķi pie aptuveni 310 cm⁻¹, kas sakrīt ar citu zinātnisko rakstu iegūtiem rezultātiem [42]. Tādējādi, pēc dotā ZrS₂ nanostruktūras Ramana

spektra var secināt, ka iegūtām Zr/ZrS₂ kodola – apvalka nanodaļiņām ir atbilstoša ķīmiskā forma.



4.10.att. Ramana mikro-spektrometra rezultāts ZrS₂ materiālam

No literatūras ir arī zināms, ka ZrS₂ Ramana signālu var iegūt, ja ap cirkonija kodolu ir izveidojušies vismaz 9 disulfīda slāņi. Pēc TEM iegūtiem datiem ir redzams, ka disulfīdu apvalkā ir aptuveni 23 disulfīda slāņi, kas ir saskaņā ar citu zinātnieku iegūtajiem rezultātiem [43].

Dažādu krāsu līknes, kurus var novērot 4.8., 4.9. un 4.10 attēlos, atbilst signālam no dažādām paraugu vietām. Piemēram, 4.10. attēla zila līkne nozīmē, ka spektrā ir novērojama luminiscence, taču to parādīšanos nevar izskaidrot.

SECINĀJUMI

Šajā darbā tika iegūta nozīmīga pieredze, darbojoties ar lāzera ablācijas metodes nanodaļiņu iegūšanu. Pateicoties literatūras pētīšanai tika iegūtas vērtīgas zināšanas par lāzera ablācijas metodes raksturojumu, īpašībām, priekšrocībām un pielietošanas iespējām, kā arī par elektronu mikroskopijas un Ramana spektroskopijas darbības principu un galvenajām īpašībām.

Darba gaitā tika uzstādīta eksperimentālā iekārta cieta mērķu lāzera ablācijai šķidrumā pie pikosekunžu režīma. Ar uzstādītās iekārtas palīdzību tika sintezētas molibdēna sulfīda, volframa sulfīda, cirkonija sulfīda, kā arī zelta nanodaļiņas. Pēc TEM un SEM uzņemtiem attēliem tika konstatēts, ka izvēlētās lāzera harmonikas ļauj veidot maksimālu starojuma jaudu, kas ir pietiekoša dažādu materiālu efektīvai lāzera ablācijas metodei. Tādējādi, var secināt, kā lāzera ablācijas metode šķidruma labi darbojas, lai ģenerētu metāliskās un heterogēnās nanodaļiņas.

Ar metodi, kurā tika izmantots dodekantinola šķidrums, tika iegūtas dažādu sulfīdu nanodaļiņas. Balstoties uz TEM pētījumiem var novērot, ka iegūtās nanodaļiņas sakrīt ar citu zinātnieku iegūtajiem rezultātiem un atbilst attiecīgām kodola – apvalka nanodaļiņām, kurām mūsdienās ir plašas pielietošanas iespējas. Praktiskā nozīme piemīt tiem nanodaļiņām, kuru diametrs ir lielāks par 100 nanometriem, jo šajā gadījumā ap vielas kodolu tiek izveidoti disulfīda gredzeni. Tieši disulfīda slāņa apvalks raksturo nanodaļiņu tipu un nozīmību. Tika konstatēts, ka iegūtās metālu disulfīda nanodaļiņas atšķiras pēc to diametra, kas ir izskaidrojams ar vielas siltumvadītspēju. Salīdzinot iegūtos datus ar literatūrā atrodamiem datiem, tika pierādīts, ka vislielākās ir cirkonija disulfīda nanodaļiņas, kurām ir aptuveni 23 disulfīda slāņi, taču molibdēna disulfīda un volframa disulfīda nanodaļiņas pēc izmēra praktiski neatšķiras, kā arī to siltumvadītspējas koeficienti ir aptuveni vienādi. Pēc visa iepriekš apskatīta var secināt, ka dodekantiols ir piemērots šķidrums, kurā var veidoties dažādu metālu disulfīda nanodaļiņas.

Metode, kuras procesā tika sintezētas zelta nanodaļiņas, arī uzrādīja labus rezultātus. Zelta nanovadi un heksagonālās plāksnes tika ievietoti ūdenī un apstaroti ar lāzera fundamentālās harmonikas starojumu. Rezultātā tika iegūtas zelta nanodaļiņas ar vidējo diametru aptuveni 270 nm. Ar skenējošo elektronu mikroskopijas palīdzību tika izpētīta iegūto daļiņu struktūra. Pēc SEM rezultātiem var teikt, ka lāzera ablācijas metode arī labi darbojas, lai ģenerētu zelta metāliskas nanodaļiņas ūdenī. Pētīt iegūto nanodaļiņu ķīmisko formu ar Ramana spektroskopiju šajā gadījumā nebija nepieciešams. Pateicoties tam, ka

lāzera ablācijas metodei tika izvēlēts ūdens šķidrums, tika iegūti produkti bez dažāda veida piemaisījumiem, līdz ar to nebija vajadzīga papildu attīrīšana.

Iegūtie MoS_2 , WS_2 un ZrS_2 paraugi tika uzlikti uz silīcija pamatni un pakļauti Ramana spektroskopijas analīzei, lai pārlicinātos, ka nanodaļiņu ķīmiska forma atbilst attiecīgajiem materiāliem. Ramana spektrs molibdēna disulfīdam parādīja, ka viela satur dažus piemaisījumus, kurus klātbūtnes dēļ Ramana spektrā var novērot izteiktos pīķus pie atbilstošās Ramana nobīdes. Tādējādi, ir grūti pateikt, vai iegūto nanodaļiņu ķīmiskā forma atbilst patiesajai. Līdzīga situācija tika konstatēta arī volframa disulfīda paraugam. Taču šajā gadījumā var novērot ne tikai pīķus, kas tika izveidojušies organiskā slāņa dēļ, bet arī pīķi, kurš attiecas uz volframa oksīdam, kas ir saskaņā ar dažiem zinātniskajiem rakstiem. Pēc cirkonija disulfīda Ramana spektroskopijas pētījumiem var secināt, ka iegūtām Zr/ZrS_2 kodola – apvalka nanodaļiņām ir atbilstoša ķīmiskā forma. Attiecīgajā Ramana spektrā var novērot izteikto pīķi pie aptuveni 310 cm^{-1} , kas pēc zinātniskajām publikācijām atbilst cirkonija disulfīda pīķim. Taču spektrā var arī novērot citas līknes, kas ir izveidojušies, jo signāls tika pētīts dažādās parauga vietās. Ramana spektrā ir arī luminiscences līkne, kuras parādīšanos nevar izskaidrot.

No eksperimenta rezultātiem seko, ka darba mērķis un uzdevumi tika sasniegti. Taču iegūto rezultātu efektivitātes un precizitātes paaugstināšanai ir jāveic dažādi uzlabojumi. Piemēram, lai iegūtu ticamākus Ramana spektrus, iegūtie paraugi ir labāk jāattīra no organiskās vielas u.t.t.

Iegūtie rezultāti apstiprina lāzera ablācijas metodes perspektīvas kā metodi metālisko un heterogēno nanodaļiņu sintezēšanai. Nanodaļiņas, kas tika iegūtas eksperimenta gaitā var tikt pielietotas dažādās jomās gan koloidālo šķīdumu, gan cieto materiālu veidā. Bez veiktiem eksperimentiem ir iespējami dažādi tālāki pētījumi, kurus var realizēt, piemēram, noteikt elektriskā un magnētiskā lauka iedarbību uz nanodaļiņām, izpētīt iegūto nanodaļiņu sadalījuma funkciju pēc izmēriem u.c.

PATEICĪBAS

Darba autore izsaka īpašu pateicību savai darba vadītājai Dr.phys. Jeļenai Butikovai par sniegtajām zināšanām, ieteikumiem, atbalstu darba veikšanas laikā, kā arī par vērtīgo pieredzi. Darba autore arī vēlas pateikties Dr.phys. Borisam Poļakovam par palīdzību ar SEM un TEM iegūtiem mērījumiem, kā arī Dr.phys. Aleksejam Kuzminam par palīdzību ar Ramana spektroskopijas mērījumiem.

IZMANTOTĀS LITERATŪRA UN AVOTI

- [1] **Krishnendu Chatterjee, Sreerupa Sarkar, K.Jagajjanani Rao, Santanu Paria:** Core/Shell Nanoparticles in Biomedical Applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, July 2014, Volume 209, p. 8-39
- [2] **Ж.И.Алферов, П.С.Копьев, Р.А.Сурис, А.Л.Асеев, С.В.Гапонов, В.И.Панов, Э.А.Полторацкий, Н.Н.Сибельдин:** Наноматериалы и нанотехнологии, [22.aprīlī, 2017.]:
<http://www.microsystems.ru/files/publ/601.htm>
- [3] **Shu-Tao Song, Lan Cui, Jing Yang, Xi-Wen Du:** Millisecond Laser Ablation of Molybdenum Target in Reactive Gas toward MoS₂ Fullerene-Like Nanoparticles with Thermally Stable Photoresponse. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, N7, p. 1949-1954
- [4] **Rahul Sen, A.Govindaraj, K.Suenaga, S.Suzuki, H.Kataura, S.Iijima, Y.Achiba:** Encapsulated and hollow closed-cage structures of WS₂ and MoS₂ prepared by laser ablation at 450-1050°C. *Chemical Physics Letters*, 1 June 2001, N340, p. 242-248
- [5] **В.А.Светличный, Т.И.Изаак, О.В.Бабкина, А.В.Шабалина:** Синтез наночастиц металлов при лазерной абляции твёрдых тел в жидкостях наносекундным излучением 2-й гармоники Nd-YAG лазера. *Известия высших учебных заведений*, 2009, № 12/2, стр. 110-115
- [6] Получение наночастиц золота, [23.aprīlī, 2017.]:
<https://sibac.info/studconf/natur/xiv/35218>
- [7] **L.A.Dykman and N.G.Khlebtsov:** Gold Nanoparticles in Biology and Medicine: Recent Advantages and Prospects. *Acta Naturae*, Apr-Jun 2011, v.3(2), p. 34-55
- [8] Gold Nanoparticles: Properties and Applications, [23.aprīlī, 2017.]:
<http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/gold-nanoparticles.html#ref>
- [9] Molybdenum Disulfide MoS₂ Nanoparticles, [23.aprīlī, 2017.]:
<http://www.us-nano.com/inc/sdetail/3821>
- [10] **Henrik Topsøe, Ramus G.Egeberg, and Kim G.Knudsen:** Future Challenges of Hydrotreating Catalyst Technology. *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel. Chem.*, 2004, N 49(2), p. 568-569
- [11] Tungsten Disulfide (WS₂) Nanopowder, [23.aprīlī, 2017.]:
<http://www.us-nano.com/inc/sdetail/1030>
- [12] **А.Н.Солдатов, А.В.Васильева:** Эффект лазерной резонансной абляции в микро- и нанотехнологиях, [25.aprīlī, 2017.]:

http://www.lib.tpu.ru/fulltext/v/Bulletin_TPU/2008/v312/i2/18.pdf

[13] **Jagdish Singh, Surya Thakur:** Laser – Induced Breakdown Spectroscopy, 1st Edition. Elsevier, 2007, page count: 454

[14] **Myungjoon Kim, Saho Ozone, Taesung Kim, Hidenori Higashi an Takafumi Seto:** Synthesis of Nanoparticles by Laser Ablation: A Review. *KONA Powder and Particle Journal*, 30 April 2016, p.1-11

[15] **Кузьмин Петр Геннадьевич:** Физические свойства, определяющие свойства наночастиц, полученных при лазерной абляции твердых тел в жидкости, [27.aprīlī, 2017.]:

http://gpi.ru/disser/ar_Kyzmin.pdf

[16] **А.В.Симакин, В.В.Воронов, Г.А.Шафеев:** Образование наночастиц при лазерной абляции твёрдых тел в жидкостях. *Труды института общей физики им.А.М.Прохорова*, 2004, Том 60, стр. 83-107

[17] **О.И.Вакулова, Г.А.Лукьянов:** Моделирование взрывного вскипания при импульсном лазерном воздействии на твердую мишень, [29.aprīlī, 2017.]:

<http://www.rnkt.ru/year/2006/lib/4-51.pdf>

[18] **А.А.Морозов:** Обратный поток частиц при импульсной лазерной абляции, [29.aprīlī, 2017.]:

http://www.itp.nsc.ru/LAB41/People/Morozov/Preprint03_Morozov.pdf

[19] **Л.В.Жигилей, Э.Левегль, Д.С.Иванов, Ж.Лин, А.Н.Волков:** Моделирование короткоимпульсной лазерной абляции методом молекулярной динамики: механизмы эжекции материала и формирования наночастиц, [29.aprīlī, 2017.]:

<http://faculty.virginia.edu/CompMat/articles/RussianBook10-Chapter7.pdf>

[20] **Г.Н.Макаров:** Применение лазеров в нанотехнологии: получение наночастиц и наноструктур методами лазерной абляции и лазерной нанолитографии. *Успехи физических наук*, Июль 2013 г., Том 183, № 7, стр. 673-718

[21] Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), [2.maijā, 2017.]:

<http://ftfsite.ru/wp-content/files/ProsvetEM.pdf>

[22] Scanning Electron Mikroskopy (SEM), [2.maijā, 2017.]:

http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html

[23] Виды aberrаций в электронных линзах, [2.maijā, 2017.]:

<http://boranbaeva.ru/wp-content/uploads/2015/10/d28d77224b66db1505251d3ef05ffdba.pdf>

[24] Transmission Electron Mikroskop (TEM), [2.maijā, 2017.]:

[http://renovationsremodeling.com/19/transmission-electron-microscope-\(tem\)](http://renovationsremodeling.com/19/transmission-electron-microscope-(tem))

[25] Hard – Core DIY Scanning Electron Mikroskop, [2.maijā, 2017.]:

<https://www.innerfidelity.com/content/hard-core-diy-scanning-electron-microscope>

[26] **Колин Бенуэлл:** Основы молекулярной спектроскопии. *Издательство Мир*, 1985, 384 с.

[27] Auto – correcting or self – calibrating dts temperature sensing systems and methods, [5.maijā, 2017.]:

<http://www.google.com/patents/EP2350587A2>

[28] Raman, [5.maijā, 2017.]:

<https://oceanoptics.com/measurementtechnique/raman/>

[29] Raman Spectroscopy Basics, [5.maijā, 2017.]:

http://content.piaction.com/Uploads/Princeton/Documents/Library/UpdatedLibrary/Raman_Spectroscopy_Basics.pdf

[30] Введение в Рамановскую Спектроскопию, [5.maijā, 2017.]:

http://www.bvr.by/kscms/uploads/editor/file/vvedenie_v_raman_spektroskopiyu.pdf

[31] Confocal Microscope, [5.maijā, 2017.]:

<http://www.cas.miamioh.edu/mbi-ws/microscopes/confocal.html>

[32] **Alan Fine:** Confocal Microscopy: Principles and Practice. *Cold Spring Harbor Laboratory Press*, 2005, Chapter 6, p.43-51

[33] Advantages of Raman Spectroscopy, [5.maijā, 2017.]:

<http://www.renishaw.com/en/why-we-use-raman-spectroscopy--25803>

[34] **Xiaoxia Xu, Guotao Duan, Yue Li, Guangqiang Liu, Jingjing Wang, Hongwen Zhang, Zhengfei Dai, Weiping Cai:** Fabrication of Golg Nanoparticles by Laser Ablation in Liquid and Their Application for Simultaneous Electrochemical Detection of Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} . *ACS Applied Materials&Interfaces*, 2014, N 6, p.65-71

[35] 1 – ДОДЕКАНТИОЛ, [19.maijā, 2017.]:

http://www.chemweek.ru/spravka/catalog/el_564.htm

[36] **N.Haustrop, G.M.O'Connor:** Nanoparticle Generation During Laser Ablation and Laser – Induced Liquefaction. *Physics Procedia*, 2011, N 12, p. 46-53

[37] **Rusen Yan, Jeffrey R.Simpson, Simone Bertolazzi, Jacopo Brivio, Michael Watson, Xufei Wu, Andras Kis, Tengfei Luo, Angela R.Hight Walker, Huili Grace Xing:** Thermal Conductivity of Monolayer Molybdenum Disulfide Obtained from Temperature – Dependent Raman Spectroscopy. *ACS Nano*, 2014, N 8(1), p. 986-993

[38] **Namphung Peimyoo, Jingzhi Shang, Weihuang Yang, Yanlong Wang, Chunxiao Cong, Ting Yu:** Thermal Conductivity Determination of Suspended Mono- and Bilayer WS_2 by Raman Spectroscopy. *Nano Research*, 2014, p.1-21

[39] Цирконий, [20.maijā, 2017.]:

<http://fx-commodities.ru/articles/cirkonij/>

[40] **Paul A.Temple, C.E.Hathaway**: Multiphonon Raman Spectrum of Silicon. *Physical Review*, 15 April 1973, Volume 7, Number 8, p. 3685-3697

[41] **J.Diaz – Reyes, V.Dorantes – Garcia, A.Perez – Benitez, J.A.Balderas – Lopez**: Obtaining of films of tungsten trioxide (WO_3) by resistive heating of a tungsten filament. *Superficies y Vacio*, 2008, N 21(2), p. 12-17

[42] **Samuel Manas – Valero, Victor Garcia – Lopez, Andres Cantarero and Marta Galbiati**: Raman Spectra of ZrS_2 and ZrSe_2 from Bulk to Atomically Thin Layers. *Applied Sciences*, 2016, N 264, p. 1-19

[43] **Larbi Roubi and Cosmo Carlone**: Resonance Raman spectrum of HfS_2 and ZrS_2 . *Physical Review*, 1988, Volume 37, Number 12, p. 6808-6811

Bakalaura darbs „Metālisko un heterogēno nanodaļiņu iegūšana ar lāzera ablācijas metodi šķidrumā” izstrādāts LU Cietvielu fizikas institūtā.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: Poļina Krivolapova _____
(paraksts)

Rekomendēju/nerekomendēju darbu aizstāvēšanai

Darba vadītāja: Dr.phys., LU CFI vadošā pētniece Jeļena Butikova: _____,
(paraksts)

Datums: _____._____.2017.

Recenzents: Dr.phys., LU FMF vadošais pētnieks Guntars Kitenbergs: _____
(paraksts)

Darbs iesniegts Fizikas un matemātikas fakultātē _____._____.2017.

Dekāna pilnvarotā persona: vecākā metodiķe Dzintra Holsta _____
(paraksts)

Darbs aizstāvēts Fizikas bakalaura pārbaudījumu komisijas sēdē

_____._____.2017. protokols Nr. _____, vērtējums _____

Komisijas sekretārs: _____
(vārds, uzvārds) (paraksts)