

На правах рукописи



ПАГАВА ЛЕОНИД ЛЕОНИДОВИЧ

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛАЗЕРНОГО МЕТОДА КОНТРОЛЯ
СОСТОЯНИЯ И ДИНАМИКИ ОБРАЗОВАНИЯ КЛАСТЕРОВ
НАНОЧАСТИЦ В КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРАХ**

Специальность

2.6.5. «Порошковая металлургия и композиционные материалы»
(технические науки)

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Москва, 2024 г.

Работа выполнена на кафедре 1203 «Технологии производства приборов и информационных систем управления летательных аппаратов» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»

Научный руководитель: – кандидат технических наук, старший научный сотрудник,
Могильная Татьяна Юрьевна

Официальные оппоненты: – **Попов Иван Иванович**
доктор физико-математических наук,
профессор, ФГБОУ ВО «Поволжский государственный технологический университет», профессор

– **Монахова Евгения Петровна**
кандидат технических наук,
ООО «Центр Сертификации», Главный специалист по коррозионной защите

Ведущая организация: – ФГБОУ ВО «Костромской государственный университет»

Защита диссертации состоится «19» декабря 2024 г. в 16 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.2.327.04 (Д 212.125.15) в ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» по адресу: 121552, г. Москва, ул. Оршанская, д. 3. ауд. 307Б. Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью организации, просим направлять по адресу: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3, МАИ, ученому секретарю диссертационного совета Скворцовой Светлане Владимировне и по электронной почте skvortsovasv@mai.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Университета

Автореферат разослан «___» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного Совета



Скворцова С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Одной из насущных задач современного материаловедения является разработка новых и совершенствование существующих методов анализа вещества. Связанно это с тем, что технологии производства любых материалов проходят быстрый процесс модификаций и улучшений, основанных на поисках новых концептуальных решений, технологических режимов, а также интеграций различных структур в рабочие области поверхностей материалов при осаждении покрытий из коллоидных растворов.

Такие исследования необходимы во многих областях как фундаментальной, так и прикладной науки, поскольку часто возникает задача определения качества композитных материалов и нанопокровов содержащих наночастицы металлов или полупроводников, которые на определенных этапах технологического процесса находятся в жидкой матрице, чаще всего в воде, и в виде особых свойств взаимодействия наночастиц с жидкой фазой образуют коллоидный раствор. Известно, что именно на этой стадии формируются параметры этих частиц и кластеров, которые потом определяют свойства покрытия или композиционного материала, что приводит к необходимости разработки новых методов контроля их параметров на этапе технологического процесса их получения.

В связи с развитием лазерной техники, особое место занимают методы активной лазерной спектроскопии (Фурье - спектроскопия, Рамановская спектроскопия, спектроскопия вынужденного рассеяния Мандельштам-Бриллюэна), поскольку эти методы обладают повышенной точностью, простой математической обработкой и возможностью экспресс - анализа исследуемого объекта. Поэтому они представляют интерес в области исследования наночастиц и нанокластеров.

Помимо принципиальной необходимости исследования физических процессов, происходящих при накачке исследуемой среды лазерным излучением, для практического применения этого метода необходимо разработать ряд новых методик, которые включают в себя методики исследования физических процессов и новые методики контроля, которые связывают оптические параметры спектральных распределений с основными параметрами исследуемого объекта и раствора, а также методику получения эталонных образцов для пополнения базы исследуемых объектов, поскольку все

вышеперечисленные оптические методы являются эталонными.

Такие методики представляют научный интерес с точки зрения установления общих закономерностей взаимодействия лазерного излучения с наночастицами металлов и полупроводников, а также имеют практическое значение для регулирования и контроля технологических режимов получения и интегрирования, а так же возможности получения новых свойств материалов, как, например присвоения антикоррозионных и других стойкостей, повышения радиоэлектронных параметров, получение возможности взаимодействия с электромагнитными полями, и другие не менее важные характеристики.

Цель и задачи

Цель диссертационной работы является разработка и исследование лазерного метода контроля состояния и динамики образования кластеров наночастиц металлов и полупроводников в жидких матрицах и определение их индивидуальных параметров, для повышения качества покрытий, сформированных в технологическом процессе оседания из раствора, содержащего наночастицы и нанокластеры.

Для достижения поставленной цели в работе необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Провести теоретическое исследование возможности реализации резонансных явлений при взаимодействии лазерного излучения с коллоидным раствором на водной основе, содержащим наночастицы металлов или полупроводников.

2. Разработать математические модели для определения принципиальной возможности возникновения резонансных явлений при взаимодействии лазерного излучения с наночастицами, и определения параметров лазерного излучения, для достижения данных эффектов.

3. Экспериментально доказать реализуемость разрабатываемого метода на примере материалов, часто используемых для создания модифицированных покрытий и композиционных материалов, таких как Ag, InP, GaAs и одностенных углеродных нанотрубок в инфракрасной области спектра.

4. Исследовать основные погрешности элементов разработанной установки контроля и разработать требования, при которых погрешность позволит контролировать исследуемые параметры с заданной точностью и

повторяемостью.

5. Разработать и апробировать методики определения основных параметров наночастиц по спектральным характеристикам вынужденного рассеяния Мандельштама-Бриллюэна и экспериментально определить диапазон концентраций и размеров частиц, возможных для контроля.

6. Разработать и апробировать методику создания оптических эталонных образцов на базе разрабатываемого метода контроля основанного на методе распознавания образов.

Научная новизна

1. Теоретически обоснована возможность реализации лазерного метода контроля на базе явления вынужденного рассеяния Мандельштама-Бриллюэна, и доказана возможность существования полосы поверхностного плазмонного и экситонного резонанса в инфракрасной области спектра для металлических и полупроводниковых наноструктур, на базе чего разработана математическая модель возникновения вынужденной люминесценции при воздействии когерентного лазерного излучения в приближении Друде – Лоренца для среды, представляющей собой жидкую матрицу с частицами в виде идеальных сфер соответствующих размеров. Проведены расчеты для ряда наноструктур перспективных при разработке новых типов материалов, показано, что для металлов Ag и Au возможна реализация плазмонного резонанса, для полупроводниковых материалов, GaAs и InP экситонного, а для TiO₂, Al₂O₃, MgO реализуются оба типа резонансных явлений.

2. Разработана и апробирована методика определения функциональных зависимостей параметров спектральных распределений вынужденного рассеяния Мандельштама-Бриллюэна с основными характеристиками наночастиц, таких, как средний размер наночастиц в растворе, концентрация раствора, тип частицы и условия термодинамической стабильности.

3. На базе разрабатываемого метода контроля предложен алгоритм получения оптического эталона спектральных распределений вынужденного рассеяния Мандельштама-Бриллюэна на основе метода распознавания образов. В результате чего разработан лазерный метод контроля параметров металлических и полупроводниковых наночастиц в жидкой матрице, при котором общее электромагнитное поле в среде становится выше порогового за счет явлений вынужденной резонансной люминесценции наночастиц и нанокластеров.

Теоретическая и практическая значимость

1. Теоретически и экспериментально установлена возможность достижения порогового значения явления вынужденного рассеяния Мандельштама–Бриллюэна в коллоидных растворах с наночастицами Ag, InP, GaAs и ОУНТ за счет реализации вынужденной резонансной люминесценции. Определены типы материалов, которые возможно подвергнуть разработанному методу контроля.

2. Определена связь между оптическими параметрами спектральных распределений вынужденного рассеяния Мандельштама–Бриллюэна и параметрами наночастиц и нанокластеров в жидкой матрице, позволяющая определять такие параметры, как тип частиц, концентрацию наночастиц в среде, средний размер наночастиц и условия термодинамической стабильности.

3. Разработана лабораторная установка, методики измерений основных параметров наночастиц и методика получения оптического эталона на основе метода распознавания образов для вынужденного рассеяния Мандельштама–Бриллюэна, определены основные технические параметры элементов установки.

4. Результаты работы совместно с ООО «СЭРВЭТ» внедрены для измерения остаточных примесей тяжелых металлов и микропластика после технологического процесса очистки питьевой воды. Разработанный метод контроля внедрен в технологический процесс нанесения покрытия из наносеребра на «ЭНЕРГОСПЕЦСТРОЙ», что позволило получить повышение энергетической эффективности экспериментального модуля на 15,8 % по сравнению с контрольным. Все результаты внедрения подтверждены соответствующим Актом.

Методология и методы исследования

Методологической основой исследования послужили работы ведущих российских и зарубежных учёных, государственные стандарты РФ. При выполнении работы значительную часть исследований проводились с применением самостоятельно разработанных оригинальных методик, апробированных на научных конференциях. Для решения поставленных задач в работе также были широко использованы конвенциональные современные экспериментальные и расчетные методы исследования и сертифицированное испытательное оборудование: оптическая и электронная микроскопия, измерение коэффициента обратного рассеяния и численные методы моделирования.

Положения, выносимые на защиту

1. Лазерный метод контроля, основанный на эффекте резонансного вынужденного рассеяния Мандельштама–Бриллюэна, параметров металлических и полупроводниковых наночастиц и кластеров в жидкой матрице.

2. Математические модели для определения возможности и условий реализации плазмонного и экситонного резонанса на поверхности наночастиц при воздействии когерентного лазерного излучения с металлическими и полупроводниковыми наночастицами в приближении Друде – Лоренца для среды, представляющей собой жидкую матрицу (например, физиологический раствор или воду). Наночастицы в модели представлены в виде идеальных сфер.

3. Методику измерений параметров наночастиц (тип частицы, концентрация раствора, средний размер наночастиц и условия термодинамической стабильности) на основе определения функциональных зависимостей спектральных распределений вынужденного рассеяния Мандельштама – Бриллюэна.

4. Методику для получения эталонных спектральных распределений вынужденного рассеяния Мандельштама–Бриллюэна, разработанную на базе теории распознавания образов.

Степень достоверности результатов

Все результаты получены на поверенном оборудовании с использованием лицензионного программного обеспечения. Стандартные испытания и исследования проводились в соответствии с требованиями научно-технической документации, действующей на территории Российской Федерации (ГОСТ и ISO).

Апробация результатов

Материалы диссертации доложены на 12 научно-технических конференциях и семинарах, в их числе: 29th Annual International Laser Physics Workshop (LPHYS'21) 18/07/2021 - 23/07/2021, International Scientific Conference "Metrological Support Of Innovative Technologies - ICMSIT-2020» 2020, Krasnoyarsk, Russia, 30th Annual International Laser Physics Workshop 2022 (LPHYS 2022) 18/07/2022 - 22/07/2022, «XV Международная Научная Школа-Семинар "Фундаментальные Исследования И Инновации: Нанооптика, Фотоника И Когерентная Спектроскопия"» (Йошкар-Ола, 2020); VIII Научно-Практическая Конференция Памяти О.В. Успенского (Москва, 2021)

Публикации. Результаты проведённых исследований опубликованы в 23 научных работах, из них 2 в изданиях, входящих в перечень ВАК и 8 в журналах, включённых в международные системы цитирования.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, общих выводов, списка цитируемой литературы и трёх приложений. Объем диссертации составляет 200 страниц, включая 82 рисунка, 8 таблиц и список литературы из 153 наименований.

Основное содержание работы

Глава 1. Анализ современного состояния и целесообразности разработки нового метода контроля наночастиц

В главе рассмотрены проблемы контроля металлических и полупроводниковых наночастиц в жидкой матрице, используемые в технологических процессах нанесения нанопокровов и создания композитных материалов.

Приведен краткий обзор технологических методов, в которых нанопокровы при формировании проходят через жидкую фазу, с помощью методов электрохимического осаждения, микроэлектронной литографии и химического осаждения, проведен анализ методов контроля наночастиц в жидкой матрице. Кратко перечислены методы контроля, основанные на регистрации электронов: дифракция электронов, полевые методы – полевая электронная и ионная спектроскопия, различные виды электронной микроскопии, электронная РФС, УФС и Оже-спектроскопия. Обосновано применение оптических методов контроля, характеристик как тип состав, концентрация. Особо выделен метод контроля наночастиц, основанный на вынужденном рассеянии Манделъштама – Бриллюэна показано, что он перспективен в жидких средах в связи с более низким порогом возникновения явления, что позволяет использовать куда менее мощные источники излучения. Однако этот метод реализован только для определения типа ДНК. В заключение на базе проведенного анализа сформулированы основные задачи, которые необходимо решить для разработки метода контроля металлических и полупроводниковых наночастиц в жидкой матрице.

Глава 2. Теоретическое исследование возможности контроля наночастиц и нанокластеров методом вынужденного рассеивания Мандельштама – Бриллюэна

В первом разделе второй главы проведен анализ резонансных явлений, возникающих при накачке лазерным излучением нанобъектов в жидкой матрице. Известно, что одночастичные резонансные эффекты при рассеянии и/или поглощении света дисперсными структурными элементами, которыми являются наночастицы и нанокластеры, оказывают значительное интегральное влияние на макро оптические характеристики всей системы в определенных частотных интервалах. В подобных системах имеет место возбуждение поверхностных плазмонных резонансов, аналогично металлическим наночастицам, а также экситонных резонансов в полупроводниках и диэлектриках. Подобно электромагнитной волне, поверхностные плазмоны задаются волновым вектором. Любое изменение показателя преломления в приграничной области ведет к изменению условий поверхностного плазмонного резонанса.

Механизм реализации экситонного резонанса куда сложнее так как в полупроводниковых и диэлектрических частицах возникают и другие типы резонансов. Простейшее возбуждение электронной системы полупроводника состоит в переходе электрона из валентной зоны в зону проводимости. При этом в валентной зоне образуется дырка. Она ведет себя как положительно заряженная частица, имеющие заряды противоположного знака. Электрон и дырка должны притягиваться за счет кулоновского взаимодействия, они образуют квазичастицу (квазиатом), похожую на атом водорода или, если быть точнее, на позитроний, так как обе частицы легкие.

Несмотря на эти различия для моделирования явлений вынужденной люминесценции применяется подход в приближении Друде – Лоренца.

Второй раздел посвящен разработке математической модели распределения поля вокруг наночастицы в жидкой матрице при воздействии лазерного излучения для определения предполагаемой существующей полосы ППР. Модель построена в двумерном приближении. Электромагнитная волна в приближении Гауссова пучка проходит через среду накачки и падает на массив сферических наночастиц.

Выражение, описывающее поле двумерного гауссова пучка в параксиальном приближении описано формулой (1).

$$E_G(x, y) = E_0 \sqrt{\frac{\omega_0}{\omega(y)}} \cdot e^{-(x/\omega(y))^2} \cdot \exp\left(-i \left(ky - \eta(y) + \frac{kx^2}{2R(y)}\right)\right) e \quad (1)$$

аппроксимируется расширением плоской волны (2):

$$E_{pw} = \sum_{j=-M}^M \sum_{k=0}^1 \alpha_{jk} \hat{u}_k(k_j) \cdot \exp\left(-i(k_j \cdot r)\right), \quad (2)$$

где каждый волновой вектор k_j указывает в разных направлениях значения индекса j ; α_{jk} – амплитуда, которая имеет различное значение для каждого волнового вектора, а также для каждого из двух возможных направлений поляризации на волновой вектор \hat{u}_{kkj} ; ω_0 – частота плазмы; e – заряд электрона. В рамках этого приближения отклик на оптическую волну, вне зависимости от типа резонанса, можно получить исходя из значения диэлектрической проницаемости, справедливой для модели Друде - Лоренца.

Условие как для плазмонного, так и для экситонного резонанса может быть записано следующим образом (3):

$$\text{Re}(\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_{rs}) = 0 \quad (3)$$

Адекватность модели подтверждалась для раствора, содержащего наночастицы Ag в воде, так как подобная система достаточно хорошо изучена, расчеты с высокой степенью достоверности согласовались с экспериментальными результатами других работ. Моделирование производилось в программном обеспечении COMSOL Multiphysics 6.1, где были выполнены численные расчёты интегрального распределения интенсивности электромагнитного поля, возникающего в результате люминесценции при плазмонных и экситонных резонансах, с входными параметрами для воды, и наночастицами металлов Ag, Ni, полупроводников InP, GaAs, ОУНТ и слабых диэлектриков MgO, Al₂O₃ с размерами от 10 нм до 100 нм, при длинах волн лазера диапазоне от 450 до 1017 нм. На рисунке 1 показано распределение напряженности электромагнитного поля для никеля и серебра, где (1) распределение напряженности электромагнитного поля наночастиц исследуемого материала, а (2) распределение напряженности электромагнитного

поля источника излучения. Видно, что для частиц никеля также наблюдается узкая резонансная полоса, что подтверждается как нашими экспериментами, так и другими авторами.

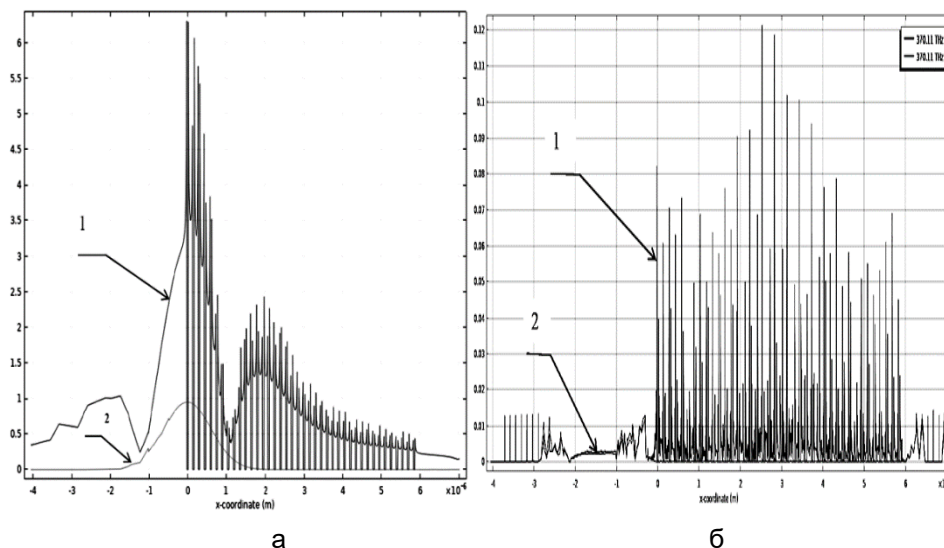


Рис.1 Распределение электромагнитного поля при наличии наночастиц в воде (1) и распределение электрического поля вдоль поверхности материала в воде, без наличия наноструктур (2): (а) для серебра; (б) никеля

Как видно увеличение напряженности поля вблизи поверхности наночастиц при возбуждении поверхностного плазмона для приводит к увеличению интенсивности спектров люминесценции в серебре и никеле. Однако в серебре напряженность электромагнитного поля в максимуме почти в три раза выше, для никеля интенсивность оказалась меньше, очевидно, что это происходит за счет поверхностных токов утечки, что не дает реализоваться резонансному эффекту. Расчеты с использованием данной модели были проведены для материалов наночастиц Ag, TiO₂, Al₂O₃, MgO, InP в воде применимых в различных областях технологии приборостроения, медицины и др.

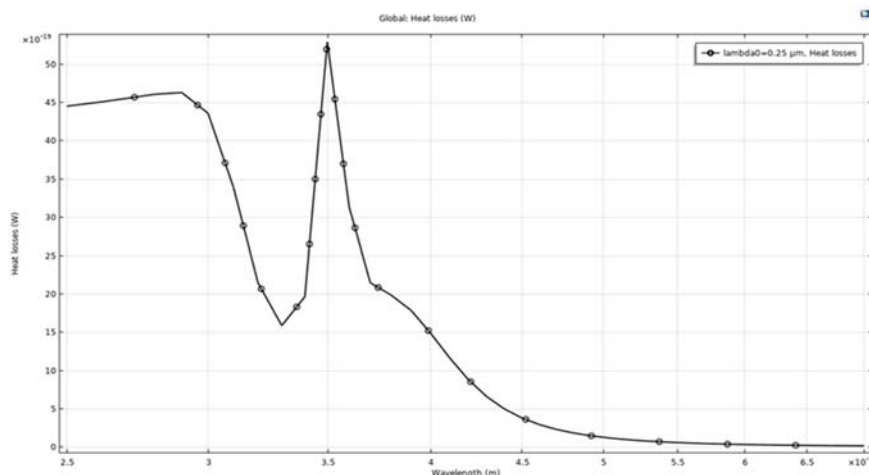


Рис.2 Зависимость потерь от длины волны падающего света

На рисунке 3 представлены зависимости действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости от длины волны падающего света.

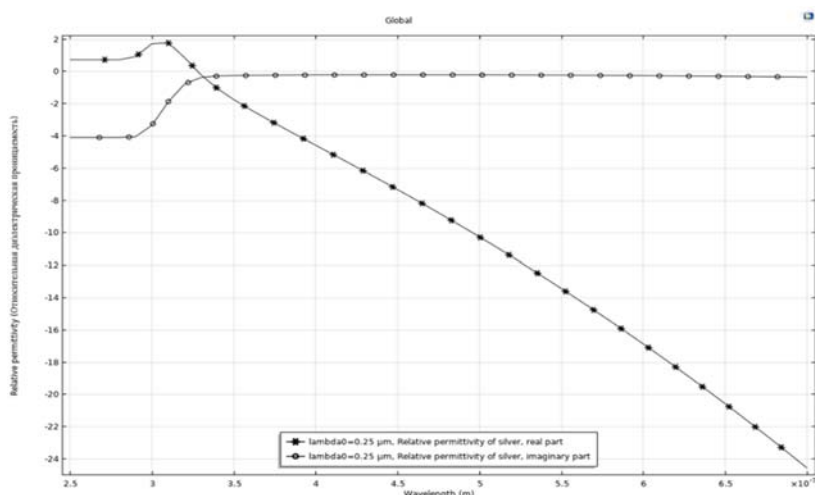


Рис.3 Зависимость действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости

Совпадение области длин волн максимальной глубины скин слоя и экстремумов на кривой потерь рисунок 2 показывает, что именно здесь реализуются условия для появления плазмонного резонанса.

Как упоминалось выше, необходимым условием появления плазмонного и экситонного резонанса (3) является требование того, чтобы мнимая часть диэлектрической проницаемости была меньше 0. Таким образом расчеты показывают, что в видимом и ближнем ИК диапазоне возможна реализация таких резонансов и, как следствие, возможно реализация метода контроля наночастиц с помощью ВРМБ.

Известно, что материал наночастиц, однозначно определяется разностью длин волн Лоренцевских составляющих основной лазерной моды и стоксовой составляющей возбужденной моды объекта, характеризующей объект исследования, а амплитуда интенсивности в пиковом значении стоксовой составляющей пропорциональна концентрации наночастиц в жидкой матрице наночастиц, однако зависимость напряженности электрического поля с оценкой размера наночастиц в заданном диапазоне длин волн требует дополнительного рассмотрения. Известно, что эта зависимость пропорциональна сечению рассеяния и экспериментально определяется через отношение полуширины спектрального распределения Лоренцевской составляющей стоксовой моды к полуширине спектра основной моды. На точность разрабатываемого метода, так же влияет увеличение напряженности электрического поля вокруг ансамбля частиц, которое приводит к уширению спектра. Особенно эта погрешность может сказываться при контроле наночастиц из полупроводниковых материалов.

С этой целью оценки этой погрешности проведены расчеты зависимости максимума напряженности электрического поля вокруг ансамбля частиц от размера наночастиц всех исследуемых материалов, которые показали, что в ИК области влияние размера частиц на напряженность электромагнитного поля слабая вплоть до размера 80 нм. Помимо этого, расчеты показали, что резонансные явления в металлах и полупроводниках реализуются только для частиц с радиусом менее 100 нм. Для диэлектриков верхняя граница применения метода не определена.

Глава 3. Экспериментальные исследования возможности реализации разрабатываемого лазерного метода контроля металлических и полупроводниковых наночастиц

Первый раздел посвящен серии экспериментов для выбора оптимальной рабочей области и погрешности измерений, в которой исследуемые информативные параметры с достаточной точностью отражают интересующие нас параметры наночастиц. На рисунке 4 представлена принципиальная схема экспериментальной установки для контроля параметров наночастиц.

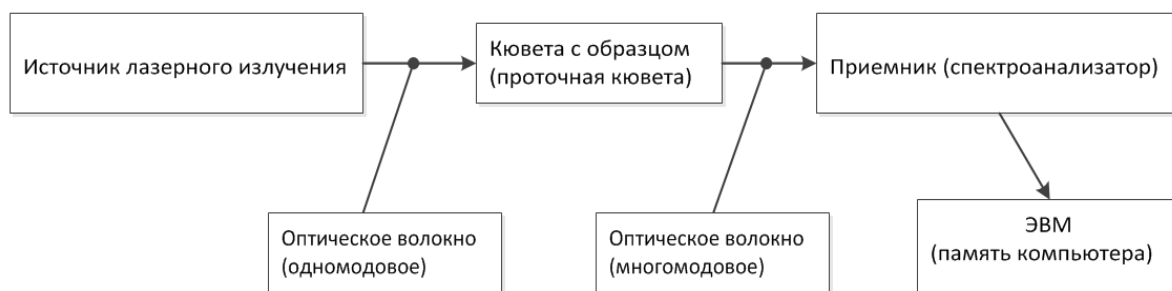


Рис.4 Принципиальная схема экспериментальной установки

В данной установке был использован лабораторный лазерный модуль (ИЛПН-246), представляющий собой устройство, состоящее из двух излучателей с длинами волн $\lambda = 810$ и 1017 нм, сопряженных с оптическим волокном.

Эксперимент проводился следующим образом: излучение от лазерного источника к кювете подводилось по одноимодовому оптоволокну. Для передачи излучения от кюветы к анализатору оптического спектра использовалось многоимодовое волокно (5), сигнал попадал на вход анализатора спектра Agilent 86140B. Разрешающая способность прибора составляет $0,5$ нм. Чувствительность – 69 dBm (3) и по входу LAN частично обработанные данные попадали на ЭВМ (4) для дальнейшей статистической обработки. Запись каждого результата производится два раза через промежуток времени не менее пяти минут, для стабилизации различных наводок и шумов в среде. Для стабильности результатов выбирается высокая степень усреднения (50), количество измерений более 150. Последующая обработка спектров проводится с помощью специализированного программного пакета статистической обработки экспериментальных данных OriginPro при этом выделялась Лоренцевская и Гауссова составляющая. Выделение гауссовой составляющей позволили выбрать оптимальное время проведения измерений для имеющегося оборудования, из полученных данных в среднем уже к 30 минуте начинало происходить изменение полуширины спектра, и сдвиг центральных пиков мод, а с достижением температуры выше 65 C° происходит появление паразитной моды, что может быть связано с изменением поляризации источника, связанным с изменениями характеристик материала, приводящим к изменению тока нагрузки системы. Учитывая все это, в дальнейшем при работе с данным блоком выбиралось рабочее время не более 20 минут. При этом смещение значения частоты основной лазерной моды остается в пределах ошибки дисперсии и отвечает по критерию Стьюдента - вероятности $0,95$.

Второй раздел посвящен разработке методики контроля параметров наночастиц металлов и полупроводников в водном растворе. Для разработки этой методики проведена серия экспериментальных исследований, включающая в себя возможность определения типа вещества, его концентрации, среднего размера частиц, и концентрации до момента начала термодинамической нестабильности в динамике. Исследования гранулометрического состава и распределение частиц по размерам проводили методом динамического рассеивания света (DLS) на приборе Photocor Compact-Z. Запись спектральных распределений проводилась в память компьютера каждую минуту.

В качестве объекта эксперимента использовались стандартизированные коллоидные растворы, полученные в различных технологических процессах. Параметры растворов, варьировались по концентрации от 10^{-12} до 10^{-2} мг/л, средний размер частиц от 20 – 100 нм, в качестве образцов использовались растворы с частицами Ag, InP и GaAs.

Для статистической достоверности было снято около 200 измерений спектров. На рисунках 5 - 6 представлены результаты измерения спектральных распределений ВРМБ с $\lambda_{\text{изл}} = 1017$ нм, для Ag и InP с фотографиями с атомно силового микроскопа.

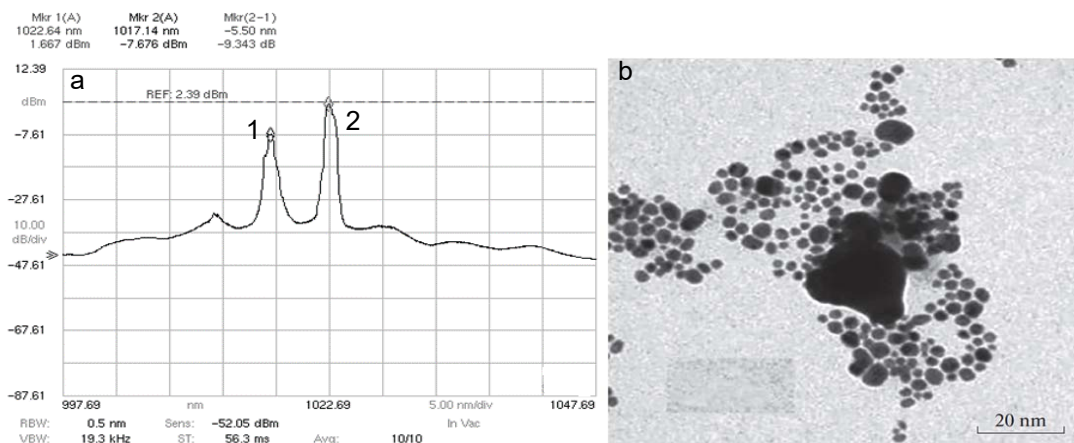


Рис.5 (а) - Спектральное распределение ВРМБ с коллоидным раствором Ag с концентрацией 0,01 мг/л. 1 – пик, соответствующий лазерной моде; 2 – объекту Ag. (b) - фотография наночастиц Ag из взятой пробы коллоидного раствора

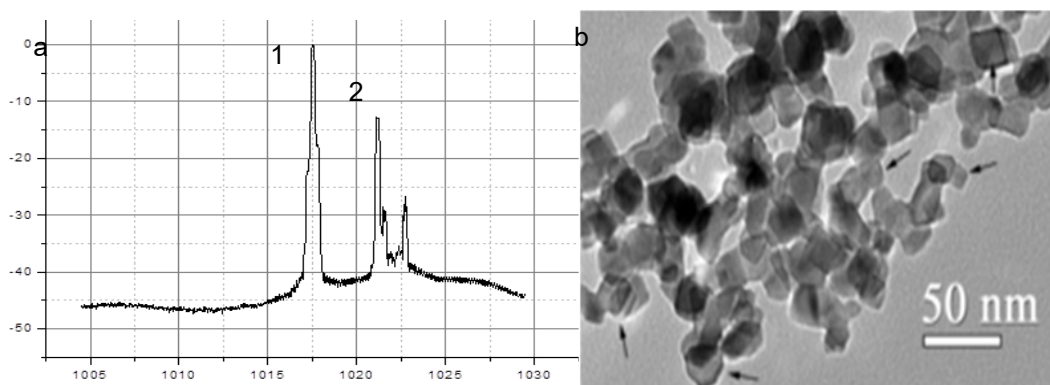


Рис.6 (а) - спектральное распределение ВРМБ с коллоидным раствором InP с концентрацией 0,01 мг/л. 1 – пик, соответствующий лазерной моде; 2 – объекту InP. (b) - фотография наночастиц InP из взятой пробы коллоидного раствора

Смещение значения разницы длин волн стоксовых составляющих основной лазерной моды и стоксовой составляющей, описывающей объект, остается в пределах ошибки дисперсии и отвечает по критерию Стьюдента - вероятности 0.95. Несмотря на наличие нескольких пиков в спектрах полупроводниковых нанокластеров, в спектральных распределениях всегда можно было выделить пик, характерный для данного типа вещества.

При оценке зависимости интенсивности от концентрации было выявлено, что при определенных концентрациях, индивидуальных для каждого вещества, интенсивность стоксовой составляющей изменяется за счет вытягивания энергии из лазерной моды. Поэтому эталонная калибровочная кривая должна записываться в абсолютных единицах и формироваться с использованием аналогичного оборудования.

Для Ag начиная с концентрации 10^{-3} начинается расщепление лазерной моды и стоксовой составляющей, однако в спектре остается пик с максимумом Лоренцевской составляющей, характеризующей тип материала. Наличие нескольких максимумов объясняется нарушением формы-частицы. Размер частиц определялся по отношению полуширины спектра моды объекта (Lв. мод.) к основной моде (Lo. мод.).

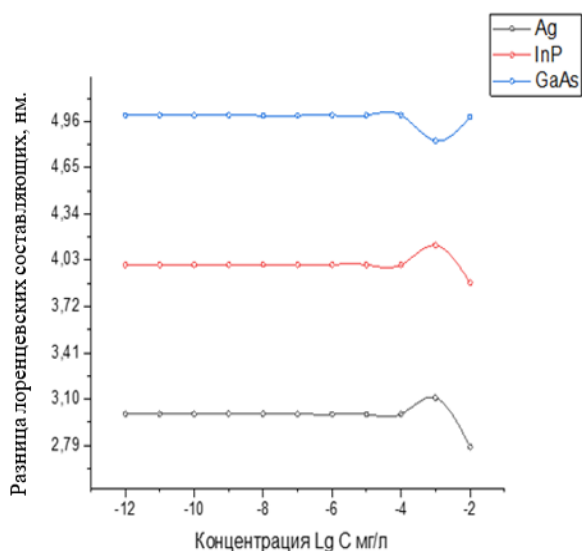


Рис. 7 Зависимость разницы длин волн между максимумами Лоренцевских составляющих мод от концентрации растворов

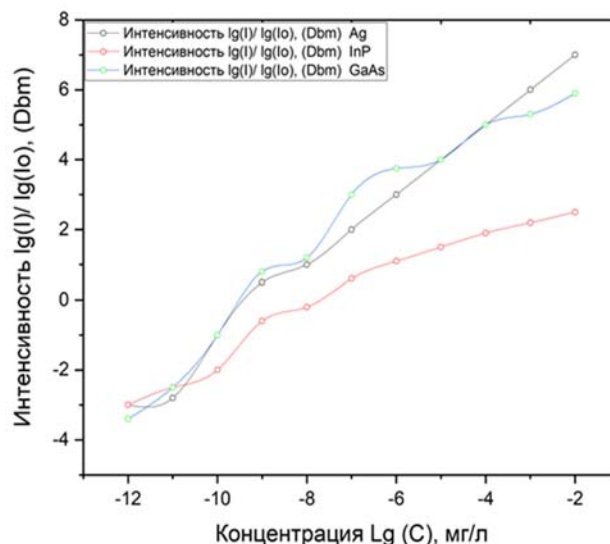


Рис. 8 Зависимость логарифма интенсивности от логарифма концентрации исследуемых частиц

Исследование динамики при изменении концентрации, показало рисунок 8, что спектральные распределения меняются резко, а количество максимумов увеличивается, рисунок 9.

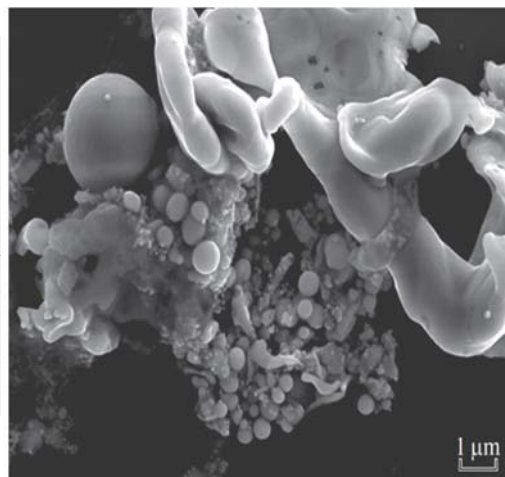
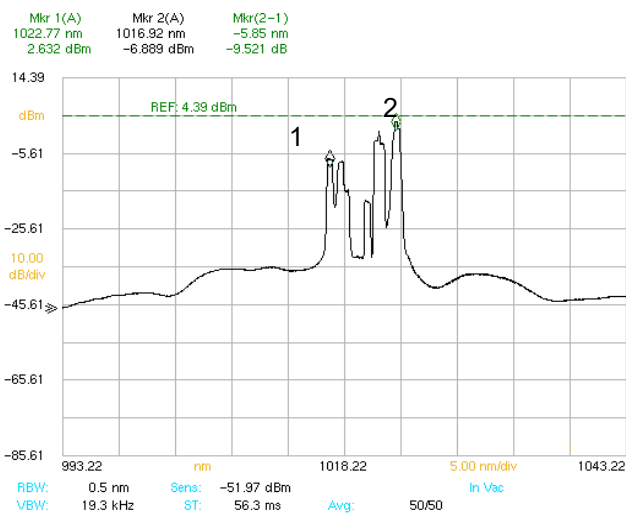


Рис.9 (а) – спектр Ag с концентрацией 0,1 мг/л. 1 – пик, соответствующий лазерной моде; 2 – объекту Ag. (b) - фотография наночастиц Ag

Таким образом экспериментальные исследования подтвердили теоретические расчеты о возможности реализации эталонного метода контроля параметров металлических и полупроводниковых наночастиц. С целью повышения разрешения и точности измерений было проведено дополнительное исследование спектров второй гармоники, более подробно данное исследование описано в нашей работе, что позволило увеличить расстояние между максимумами спектральных распределений стоксовой составляющей и основной лазерной модой, что может являться дополнительным информативным параметром при диагностике нанопримесей в коллоидных растворах. Разработанная методика экспериментальных исследований приведена в приложении к диссертации. Исследования показали, что для разработки методики измерений необходимо разработать методику создания эталонных образцов.

Глава 4. Разработка оптического эталона и практическое применение метода

Необходимым условием реализации любого оптического метода база данных эталонных образцов, содержащих как эталонные распределения информативные параметры и допустимые погрешности. Если исследуемые информативные параметры и погрешности просто заносятся в базу данных, то получение эталонного спектра основано на создании новой методики, специфичной для каждого вида спектральных распределений. Как правило, разрабатываемая методика основывается на алгоритмах регрессии, таких как линейная регрессия регрессионные деревья, нелинейная регрессия, байесовская линейная регрессия, полиномиальная регрессия

Методика создавалась на базе теории распознавания образов и методов машинного обучения. Для реализации этого процесса была разработана программа «Обработка спектров». В основе ее лежит программа SysfL, входящая в пакет программ предназначена для формирования эталонного спектрального распределения, используемого для последующего распознавания спектральных распределений того же типа путём вычисления среднего квадратического отклонения (СКО) интенсивностей текущего спектра от соответствующих интенсивностей эталонного. Эталонный спектр формируется путём нахождения среднего арифметического подобранных типовых спектров, характеризующих явление. Информативными параметрами являются:

координаты главного максимума; количество пиков; среднее квадратическое отклонение от эталонного спектрального распределения (СКО); распределения Лоренца, аппроксимирующие пики. Программа способна формировать эталонное спектральное распределение и корректировать его в процессе работы на основании поступающих спектров алгоритм представлен на рисунке 10.



Рис.10 Общий алгоритм работы программы

Методика апробирована на наночастицах одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) в физиологическом растворе для определения оптимальных режимов для нанесения серебра на поверхность ФЭП. Данный режим позволил получить наибольший прирост показателей мощности, без разрушения структуры пластины.

ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Теоретически доказана возможность реализации резонансных явлений ППР и ЭР при взаимодействии лазерного излучения с коллоидным раствором на основе воды с наночастицами металлов и полупроводников.

2. Разработаны математические модели, позволяющие определить параметры лазерного излучения, при которых, возможна реализация резонансных явлений ППР и ЭР и как следствие резонансной люминесценции, при которой общее поле системы достигает порога ВРМБ. Показано, что возможна реализация резонансных явлений ППР и ЭР в ближнем ИК диапазоне длин волн лазерного излучения. Проведены расчеты по определению зависимостей интенсивности поля люминесценции от длины волны и размера нанокластеров. Показано, что вплоть до размера частиц порядка 100 нм оптическая плотность исследуемого распределения поля в диапазоне длин волн 350-1200 нм является практически линейной функцией логарифма концентраций.

3. Экспериментально определены требования к оборудованию и условия, при которых параметры спектральных распределений: разницы между длинами волн, Лоренцевских составляющих лазерной моды и стоксовой составляющей, характеризующих объект, интенсивностью стоксовой составляющей, характеризующей концентрацию и шириной спектра, характеризующий средний размер кластера могут быть определены с точностью 0.95.

4. Экспериментально определены информативные параметры и построены калибровочные кривые позволяющие с вероятностью 0.95 определять концентрации размер и параметры термодинамической неустойчивости для растворов наночастиц в водной матрице Ag, InP, GaAs и одностенных углеродных нанотрубки (ОУНТ) в ИК области спектра, часто используемых для создания покрытий и композиционных материалов.

5. Разработаны и апробированы методики определения параметров по спектральным характеристикам ВРМБ и методика создания оптических эталонных образцов, позволяющая контролировать концентрацию, средний размер кластеров и концентрацию кластеров, при которых нарушается термодинамическое равновесие с погрешностью, не превышающей 1%.

6. Разработан неразрушающий лазерный метод экспресс-анализа наночастиц в коллоидном растворе, позволяющий определять тип материала, концентрацию, средний размер, а также условия термодинамической устойчивости наночастиц в растворе с вероятностью 0.95.

Список основных публикаций по теме работы в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК и Scopus

1. Могильная Т.Ю., Крит Б.Л., Морозова Н.В., Кувшинов В.В., Слепцов В.В., Федотикова М.В., Васильев А.М., Дителева А.О., Горожеев М.Ю., Пагава Л.Л. Evaluation the Influence of Impurities on the Occurrence of a Local Surface Plasmon Resonance Effect // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2021. – 57. 567-571. 10.3103/S1068375521050094.
2. Могильная Т.Ю., Крит Б.Л., Морозова Н.В., Кувшинов В.В., Слепцов В.В., Васильев А.М., Дителева А.О., Федотикова М.В., Горожеев М.Ю., Пагава Л. Л. Влияние неметаллических примесей на возникновение поверхностного плазмонного резонанса при осаждении нанокластерных покрытий на поверхность фотоэлектрических преобразователей // *Optics Communications*. — 2021. — Т. 494. — Ст. 127065. DOI: 10.1016/j.optcom.2021.127065.
3. Крит Б.Л., Пагава Л. Л., Федотикова М.В., Могильная Т.Ю., Горожеев М.Ю., Петелин Н.А., Бабенков И.А., Кувшинов В.В., Морозова Н.В. Разработка методики контроля параметров фотоэлектрических преобразователей // *Приборы*. — 2023. — № 2(272). — С. 42–46.
4. Mogilnaya T.Y., Vasiliev A.M., Botikov A.G., Pagava L. L. Research of surface plasmonic resonance at the silicon nano-silver interface in the information recording unit of the diagnostic complex // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2022. — Vol. 2249. — P. 012001. DOI: 10.1088/1742-6596/2249/1/012001.
5. Mogilnaya T.Y., Vasiliev A.M., Pagawa L.L., Kukushkin D.Y. The development of a mathematical model of the propagation of radiation in metal nanoclusters in order to determine the possibility of controlling their properties by the SBS method // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2020. — Vol. 1515. — P. 022020. DOI: 10.1088/1742-6596/1515/2/022020.
6. Mogilnaya T.Yu., Pagava L. L., Petelin N.A., Medvetskova V.N., Sagitova E.A., Krit B.L. Study of a laser method to control the condition of coatings of titanium and magnesium alloys for medical cryo instruments // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2023. — Vol. 2494. — P. 012006. DOI: 10.1088/1742-6596/2494/1/012006.
7. Крит Б.Л., Пагава Л. Л., Федотикова М.В., Могильная Т.Ю., Горожеев М.Ю., Петелин Н.А., Бабенков И.А., Кувшинов В.В., Морозова Н.В.

Development of a Method for Controlling the Parameters of Photovoltaic Converters // Optics and Spectroscopy. — 2024. — DOI: 10.1134/S0030400X24700346.

8. Могильная Т.Ю., Жуков А.А., Вялов А.И., Пагава Л.Л., и др. Влияние температурных изменений на адгезионные свойства структуры «кремний–эпоксидный компаунд» // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия: Радиотехнические и инфокоммуникационные системы. — 2022. — № 4(56). — С. 5–46. DOI: 10.25686/2306-2819.2022.4.51.
9. Могильная Т.Ю., Пагава Л.Л., Крит Б.Л., Морозова Н.В., Кувшинов В.В., Слепцов В.В., Федотикова М.В., Васильев А.М., Дителева А.О., Горожеев М.Ю. Оценка влияния примесей на возникновение эффекта локального поверхностного плазмонного резонанса // Поверхностная инженерия и прикладная электрохимия. — 2020. — Т. 56, № 5. — С. 567–571. DOI: 10.3103/S1068375520050094.
10. Могильная Т.Ю., Пагава Л.Л., и др. Assessment of the Impurities Impact on Achieving the Effect of Local Surface Plasmon Resonance // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. — 2021. — Т. 57, № 5. — С. 567–571. DOI: 10.3103/S1068375521050094.

