На правах рукописи

Тюрнина Анастасия Евгеньевна

Кинетика доменной структуры при переключении поляризации в ниобате лития и ниобате бария-стронция с использованием наночастиц серебра, золота и оксида меди, полученных лазерной абляцией в жидкости

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2014

Работа выполнена на кафедре компьютерной физики и в лаборатории сегнетоэлектриков отдела оптоэлектроники и полупроводниковой техники НИИ физики и прикладной математики Института естественных наук ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель – доктор физико-математических наук, профессор **Шур Владимир Яковлевич**

Официальные оппоненты – **Гельчинский Борис Рафаилович,** доктор физико-математических наук, профессор, ФГБУН Институт металлургии УрО РАН, лаборатория порошковых, композиционных и наноматериалов, заведующий;

Иванов Максим Геннадьевич, кандидат технических наук, ФГБУН Институт электрофизики УрО РАН, заместитель директора по научной работе

Ведущая организация – ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет»

Защита состоится «17» октября 2014 г. в 15 ч 00 мин на заседании диссертационного совета **Д 212.285.02** на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» по адресу: г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, ауд. I (зал заседания Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», http:/dissovet.science.urfu.ru/news2/

Автореферат разослан 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Пилипенко Геннадий Иванович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Исследование эволюции доменной структуры является фундаментальной проблемой физики конденсированного состояния, поскольку образование и рост доменов при переключении поляризации рассматривается как аналог фазового перехода первого рода. Кинетика доменной структуры существенно зависит от эффективности экранирования деполяризующего поля и, как следствие, от типа используемых электродов.

Разработка и усовершенствование методов создания стабильной доменной структуры является предметом «доменной инженерии» - современной области науки и технологии, основной задачей которой является получение сегнетоэлектрической регулярной доменной структуры с заданными геометрическими параметрами для улучшения нелинейно-оптических, электрооптических и акустических характеристик материалов, позволяющих создать устройства с рекордными характеристиками. Монокристаллы ниобата лития (LN) и ниобата бария-стронция (SBN) являются классическими объектами для создания регулярных доменных структур, а также могут быть использованы в качестве модельных кристаллов.

Вместе с тем большой интерес представляет исследование процессов циклического переключения поляризации, поскольку уменьшение величины переключаемого заряда при длительном циклическом переключении (эффект усталости) является существенным барьером для использования сегнетоэлектрической памяти. Известно, что эффект усталости существенно более выражен для металлических электродов по сравнению с жидким электролитом, поэтому использование в качестве электрода стабильного коллоидного раствора металлических наночастиц позволяет реализовать промежуточный случай и является актуальной задачей.

Одним из наиболее эффективных физических методов синтеза стабильных коллоидных растворов наночастиц Ag, Au и CuO является импульсная лазерная абляция в жидкости. Важно, что коллоидные растворы, полученные лазерной абляцией в жидкости, не содержат посторонних ионов. Использование лазерной абляции и фрагментации позволяет управлять размером наночастиц и стабильностью коллоидных растворов путем подбора технологических параметров, таких как длина волны, частота следования импульсов, плотность энергии, длительность импульса, время абляции и состояние поверхности мишени.

Особый интерес для развития методов доменной инженерии представляет управление кинетикой доменной структуры за счет контролируемого введения центров зародышеобразования, в качестве которых могут выступать кластеры проводящих наночастиц. Для решения этой задачи необходимо разработать методы нанесения наночастиц на поверхность сегнетоэлектрической пластины при высушивании капли коллоидного раствора. Следует отметить, что исследований влияния металлических наночастиц на кинетику доменной структуры LN и SBN до настоящего времени не проводилось.

Таким образом, проводимые исследования актуальны как для решения фундаментальных проблем физики твердого тела, так и для практических применений.

Целью работы являлось исследование кинетики доменной структуры при переключении поляризации в одноосных сегнетоэлектриках с нанесенными на поляр-

ную поверхность наночастицами серебра, золота и оксида меди CuO, полученными лазерной абляцией в жидкости, и при использовании коллоидного раствора с наночастицами серебра в качестве жидкого электрода.

Для реализации цели были сформулированы следующие **основные задачи**:

1) Разработать методики получения стабильных коллоидных растворов наночастиц серебра, золота и оксида меди с концентрацией до 0,5 г/л с помощью лазерной абляции металлических мишеней в воде, фрагментации и концентрирования.
2) Экспериментально и методом компьютерного моделирования изучить высушивание капель коллоидного раствора, приводящее к осаждению наночастиц.
3) Исследовать кинетику доменной структуры в пластинах конгруэнтного ниобата лития (CLN) с наночастицами серебра, золота и оксида меди, нанесенными на полярную поверхность.
4) Изучить переключение поляризации в SBN при использовании в качестве жидкого электрода коллоидного раствора наночастиц серебра.

Объекты исследования. Исследовалось переключение поляризации в монокристаллах CLN и SBN с наночастицами серебра, золота и оксида меди на полярной поверхности, полученными лазерной абляцией в жидкости, и при использовании жидкого электрода на основе коллоидного раствора.

Научная новизна работы заключается в следующем:

1) Формирование частиц субмикронных размеров при взрывном испарении отнесено за счет удаления образовавшегося при полировке поверхностного слоя, состоящего из нанокристаллов.
2) Разработана методика получения стабильных коллоидных растворов наночастиц серебра с концентрацией 0,5 г/л и размером наночастиц 49±5 нм с помощью лазерной абляции в воде и концентрирования.
3) Впервые разработаны методики получения стабильных коллоидных растворов с концентрацией 0,5 г/л наночастиц золота со средним диаметром от 32 до 52 нм и наночастиц CuO диаметром 23±3 нм с помощью лазерной абляции, двухстадийной фрагментации и концентрирования.
4) Изучен процесс формирования и роста наноструктур веретенообразной формы со средней длиной 300 нм и шириной 60 нм за счет объединения сферических наночастиц при нагреве коллоидного раствора наночастиц CuO.
5) Предложена оригинальная модель формирования кольцевых структур из наночастиц за счет скачкообразного движения контактной линии капли на подложке при высушивании.
6) Впервые выявлено влияние металлических наночастиц на эффект усталости при циклическом переключении SBN с использованием жидкого электрода на основе коллоидного раствора наночастиц серебра.
7) Обнаружено, что большая концентрация наночастиц на поверхности CLN приводит к росту шестиугольных доменов и возникновению импульсов тока, обусловленному детерминированным зародышеобразованием. Плавный рост бесформенных доменов при малой концентрации характерен для стохастического зародышеобразования.
8) Показано, что при увеличении концентрации наночастиц оксида меди на поверхности CLN заметно увеличивается количество образующихся доменов.

Практическая значимость.

1. Разработанные методики позволили создавать стабильные коллоидные растворы металлических наночастиц высокой концентрации для использования в нанотоксикологических и биомедицинских исследованиях.
2. Оригинальная модель формирования кольцевых структур из наночастиц при высушивании капли на подложке может быть использована для усиления сигнала комбинационного рассеяния света и создания биомедицинских сенсоров.
3. Формирование доменной структуры при использовании электродов на основе наночастиц может быть использовано для создания регулярной доменной структуры с улучшенными параметрами.

Положения, выносимые на защиту.

1) При лазерной абляции полированной металлической мишени на начальном этапе формируются частицы субмикронных размеров за счет взрывного испарения поверхностного нанокристаллического слоя, который необходимо удалить для получения наночастиц.
2) Лазерная абляция и фрагментация в воде с последующим частичным испарением позволяют получать стабильные коллоидные растворы наночастиц серебра, золота и оксида меди CuO с концентрацией 0,5 г/л и средним размером наночастиц от 20 до 50 нм.
3) При температуре коллоидного раствора CuO выше 60ºC формируются самоорганизованные наноструктуры веретенообразной формы со средней длиной 300 нм и шириной 60 нм.
4) Модель формирования на сегнетоэлектрическом кристалле кольцевых структур из наночастиц при высушивании капли коллоидного раствора за счет скачкообразного движения контактной линии.
5) Усиление эффекта усталости при циклическом переключении SBN с использованием в качестве электродов коллоидного раствора наночастиц серебра вместо жидкого электролита.
6) Зависимость характера переключения поляризации от концентрации наночастиц на поверхности CLN. При большой концентрации происходит рост шестиугольных доменов и скачки тока, обусловленные детерминированным зародышеобразованием, а при малой концентрации - рост бесформенных доменов с монотонным изменением тока, вызванный стохастическим зародышеобразованием.
7) Увеличение концентрации наночастиц оксида меди на полярной поверхности CLN приводит к заметному уменьшению порогового поля и увеличению количества образующихся доменов.

Достоверность полученных результатов обеспечивается применением поверенных и калиброванных средств измерений, аттестованных методик измерений, надежной статистикой экспериментов, применением современных и независимых методов обработки экспериментальных данных, согласием с результатами других авторов и непротиворечивостью известным физическим моделям. Достоверность расчетов подтверждается обоснованностью допущений, а также согласованностью с экспериментальными результатами.

Апробация результатов. Основные результаты были представлены на 14 Всероссийских и международных конференциях и симпозиумах: 19th International Symposium "Nanostructures: Physics and Technology" (Ekaterinburg, 2011), Всероссийской школе-семинаре по тематическому направлению деятельности национальной нанотехнологической сети «Наноинженерия» (Екатеринбург, 2011), XIX Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (Москва, 2011), XII Всероссийской молодёжной школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (Екатеринбург, 2011), 2nd Conference on Laser Ablation and Nanoparticle Generation in Liquids (Taormina, Italy, 2012), 5ой школе «Метрология и стандартизация в нанотехнологиях и наноиндустрии» (Черноголовка, 2012), 11th International Symposium on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures & 11th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity (Ekaterinburg, 2012), 7th International Seminar on Ferroelastics Physics (Voronezh, 2012), выставке-семинаре «Российские инновации» (Загреб, Хорватия, 2012), 1st International Conference on Enhanced Spectroscopy (Porquerolles island, France, 2012), конференции "Измерения. Качество. Безопасность-2012" (Екатеринбург, 2012), International Symposium «Fundamentals of Laser Assisted Micro-& Nanotechnologies» (St. Petersburg, 2013), 6ой школе «Метрология и стандартизация в нанотехнологиях и наноиндустрии» (Екатеринбург, 2013), 13th International Meeting on Ferroelectricity (Katowice, Poland, 2013).

Публикации и личный вклад автора.

Основные результаты исследований опубликованы в 22 печатных работах (в том числе в шести статьях в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК и в 16 тезисах Всероссийских и международных конференций).

Диссертационная работа выполнена в лаборатории сегнетоэлектриков отдела оптоэлектроники и полупроводниковой техники Института естественных наук с использованием оборудования Уральского ЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ в рамках исследований, проводимых при частичной поддержке РФФИ (грант 13-02-96041-р-Урал-а), Министерства образования и науки Российской федерации (грант рег. № 2.1984.2011), гранта Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере по программе У.М.Н.И.К. (договор № 64/11 от 06.06.2011 г.), грантов поддержки молодых ученых компании ОПТЭК (договор № 46/11 КЦ от 10.05.2012 г., договор № 67/2013 от 19.06.2013 г.).

Стендовый доклад был признан лучшим на 6-ой школе «Метрология и стандартизация в нанотехнологиях и наноиндустрии», Екатеринбург, 4-7.06.2013 г.

Основные результаты работы были получены лично автором. Выбор направления исследований, обсуждение результатов и формулировка задач проводились с научным руководителем профессором В.Я. Шуром и с.н.с. Д.К. Кузнецовым. Эксперименты по синтезу наночастиц, исследованию кинетики доменной структуры, анализ и обработка результатов проводились автором лично. Визуализация наночастиц методом сканирующей электронной микроскопии проводилась совместно с с.н.с. Д.К. Кузнецовым и м.н.с. Д.С. Чезгановым. Исследование наночастиц методом сканирующей лазерной конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния проводилось совместно с с.н.с. П.С. Зеленовским и с.н.с. Д.О. Аликиным. Моделирование высушивания капель проводилось совместно с программистом Д.А. Быковым. Соавторы публикаций Л.И. Ивлева и J. Dec предоставили монокристаллы SBN.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 7 глав, заключения, списков сокращений и условных обозначений и цитируемой литературы. Общий объем работы составляет 163 страницы, включая 84 рисунка, 2 таблицы, список сокращений и условных обозначений и список литературы из 216 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы основные цели и задачи работы, определен объект исследований, показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов. Кратко изложены основные научные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации работы, личном вкладе автора, структуре и объеме диссертации.

Первая глава является обзорной. В ней представлены основные свойства сегнетоэлектриков, обзор современных представлений о переключении поляризации, кинетике доменной структуры и методах исследования. Приведены основные физические свойства и особенности доменной структуры в LN и SBN. Показано, что переключение поляризации рассматривается как аналог фазового перехода первого рода. Рост доменов происходит за счет генерации и роста ступеней на доменной стенке. Вероятность зародышеобразования определяется локальным значением неоднородного электрического поля [1]. Стабилизация доменной структуры осуществляется за счет медленных процессов объемного экранирования. Для полного экранирования гексагональная форма доменов в LN обусловлена детерминированным зародышеобразованием. При неполном экранировании растут домены неправильной формы. При неэффективном экранировании растут структуры, состоящие из изолированных микро- и нанодоменов. Кинетика доменной структуры определяется эффективностью экранирования и зависит от типа используемых электродов. Для анализа токов переключения используют формулу Колмогорова-Аврами, модифицированную для ограниченного объема с учетом изменения размерности роста. Для визуализации доменов используют оптическую микроскопию и сканирующую микроскопию пьезоэлектрического отклика.

Лазерная абляция в жидкости позволяет синтезировать стабильные коллоидные растворы и происходит за счет генерации плазменного облака и конденсации с образованием заряженных наночастиц, для которых характерно наличие поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Увеличение плотности энергии и длительности абляции приводит к агрегации наночастиц. Фрагментация коллоидного раствора может приводить к изменению его стабильности, а также размера и формы частиц. Уменьшение размера частиц при фрагментации может происходить за счет эффекта кулоновского взрыва или абляционного механизма. Отмечено, что исследований влияния металлических наночастиц на кинетику доменной структуры ранее не проводилось.

Вторая глава является методической и содержит параметры образцов, описание экспериментальных установок и методик.

Синтез коллоидных растворов наночастиц производился с помощью лазерной системы для обработки материалов Fmark-20 RL на основе импульсного Yb волоконного лазера: длина волны 1064 нм, длительность импульса 100 нс, энергия в

импульсе 1 мДж, частота 21 кГц. В качестве мишеней использовались полированные пластины серебра, золота и меди чистотой 99,99 % и толщиной 1-3 мм. Проводилось сканирование поверхности мишени сфокусированным лазерным лучом (диаметр 40 мкм) по площади от 25 до 2100 мм^2 со скоростью 270 мм/с. Толщина слоя воды над мишенью от 2 до 5 мм. Максимальная плотность энергии 53 Дж/см^2. Длительность абляции от 6 с до 60 мин. Испарение воды для концентрирования коллоидного раствора при 50ºС. Концентрация коллоидного раствора определялась взвешиванием мишени на весах Sartorius ME 235 S. Для получения коллоидного раствора из суспензии использовался нанопорошок Cu+CuO (Alfa Aesar) с размером частиц 30±10 нм с ядром из Cu и оболочкой CuO толщиной 9 нм. Суспензия порошка в воде была получена ультразвуковым диспергированием.

Фрагментация коллоидного раствора проводилась после удаления мишени. Объем раствора при фрагментации составлял 4 или 45 мл, толщина слоя от 10 до 20 мм. Луч фокусировался в объеме раствора. Длительность фрагментации составляла от 1 до 30 мин, плотность энергии - от 10 до 53 Дж/см^2. Фрагментация суспензии нанопорошка Cu+CuO проводилась тем же лазером.

Исследование влияния наночастиц на переключение поляризации проводилось в монокристаллах ниобата бария-стронция $Sr_{0.61}Ba_{0.39}Nb_2O_6$ (SBN61) и конгруэнтного ниобата лития $LiNbO_3$ (CLN). Кристаллы SBN61 были выращены из расплава модифицированным способом Степанова. Температура перехода в релаксорную фазу 72°С. Пластины толщиной 0,5 мм были вырезаны перпендикулярно полярной оси и отполированы. Перед переключением поляризации проводилась термическая деполяризация нагревом до 210ºС и охлаждением без поля. Кристаллы CLN были выращены по методу Чохральского. Пластины толщиной 0,5 мм, вырезанные перпендикулярно полярной оси, были распилены на образцы размерами 10x15 мм^2.

Переключение поляризации. Визуализация доменной структуры при переключении поляризации осуществлялась с помощью поляризационного микроскопа в проходящем свете в скрещенных поляризаторах. Для регистрации изображений использовалась видеокамера Logitech iREZ i1300c с разрешением 1280x1024. Импульсы переключения генерировались с помощью программного обеспечения при использовании ЦАП платы PCI-6251, усиливались высоковольтным усилителем TREK 20/20c и подавались на образец через измерительный блок. Ток переключения определялся по падению напряжения на последовательном сопротивлении с помощью измерительного блока, основанного на модифицированной схеме Мерца. В качестве традиционного электролита использовалась неочищенная вода.

Для переключения поляризации в SBN61 прикладывали биполярные прямоугольные импульсы поля с амплитудой от 320 до 400 В/мм, а в CLN – однополярные импульсы трапециевидной формы (рисунок 1) с нарастанием поля до 15-21 кВ/мм со скоростью 1,9-4,1 кВ/(мм·с), медленным увеличением на 1-5 кВ/мм со скоростью 0,02-0,10 кВ/(мм·с) и быстрым спадом со скоростью 2,1-4,4 кВ/(мм·с).

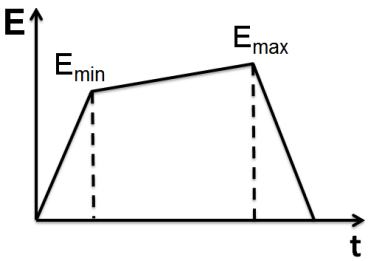

Рисунок 1 – Трапециевидная форма импульса поля.

Для визуализации статической доменной структуры использовались оптическая микроскопия (ОМ) и силовая микроскопия пьезоэлектрического отклика (СМПО).

Контраст доменных стенок и доменов в проходящем свете обусловлен электрооптическим эффектом. Измерения методом СМПО проводились с помощью зондовой нанолаборатории NTEGRA Aura (NT-MDT) при модулирующем напряжении частотой 17,4 кГц и амплитудой 5 В.

Определение размера, формы, элементного состава наночастиц и стабильности коллоидного раствора осуществлялось с помощью: 1) динамического рассеяния света (ДРС), 2) сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), 3) оптической спектроскопии (ОС) и 4) комбинационного рассеяния света (КРС).

Метод ДРС является экспрессным и позволяет усреднять данные по большому ансамблю частиц, но размер может быть существенно завышен [2]. С помощью анализатора размера частиц Zetasizer Nano ZS определяли размер наночастиц из распределения по числу частиц d_N или как средний гидродинамический диаметр z_{av}, а также дзета-потенциал ζ. Для стабильных коллоидных растворов $|\zeta| > 30$ мВ.

Рабочая станция Auriga Crossbeam (Carl Zeiss NTS) использовалась для определения размера наночастиц, элементного анализа, структуры поверхности мишени и наночастиц и локального травления. Средний размер соответствовал положению пика в логнормальном распределении, полученном при анализе изображений около 1000 наночастиц. Для элементного анализа наночастиц рентгеноспектральным микроанализом (РСМА) использовался энергодисперсионный рентгеновский спектрометр Inca Energy 350X-MAX (Oxford Instruments). Измерения проводились при ускоряющем напряжении от 5 до 20 кВ и апертуре 30 мкм. Использование фокусированного ионного пучка (ФИП) позволило с помощью ионно-лучевого травления исследовать кристаллическую структуру поверхности и приповерхностного слоя мишени, а также получить срезы микронных частиц. Травление поверхности проводилось при напряжении 30 кВ и токе ионного пучка 120-240 пА, а получение изображений структуры поверхности - при токе 20-50 пА. Структура поверхности мишени исследовалась методом дифракции отраженных электронов (EBSD), а наночастиц в просвечивающем режиме (t-EBSD).

Спектры поглощения растворов регистрировались спектрофотометром Agilent Cary 5000 (Agilent) в диапазоне от 200 до 800 нм. Химический состав поверхности наночастиц определялся регистрацией спектров комбинационного рассеяния света с помощью системы конфокальной микроскопии Alpha 300 AR+ (WiTec).

<u>Третья глава</u> посвящена исследованию синтеза стабильного коллоидного раствора наночастиц серебра. Изучено влияние на размер частиц и стабильность коллоидного раствора основных параметров синтеза: (1) состояния поверхности мишени,

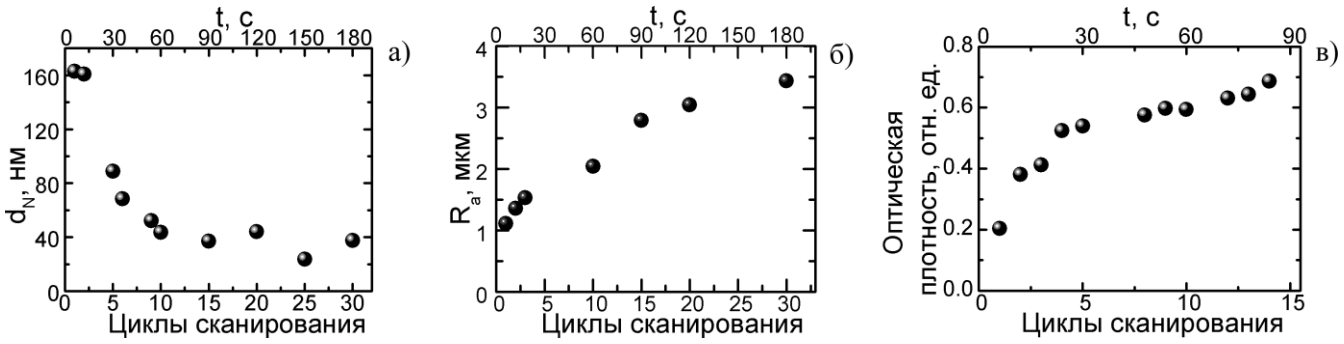

Рисунок 2 – Зависимости от номера цикла сканирования: (а) d_N, (б) R_a, (в) оптической плотности коллоидного раствора Ag. Плотность энергии излучения 53 Дж/см^2.

(2) толщины слоя воды над мишенью, (3) длительности фрагментации.

Влияние состояния поверхности мишени. Для того, чтобы уменьшить влияние фрагментации проводилось сравнение параметров наночастиц, полученных после одного цикла сканирования. Сканировалась одна и та же область мишени, а перед очередным циклом обновлялась вода в кювете. Показано, что до десятого цикла размер наночастиц существенно уменьшался, а при последующих сканированиях практически не изменялся (рисунок 2а). Кроме того, увеличивалась эффективность абляции, которая определялась по изменению оптической плотности, соответствующей ППР, и шероховатость поверхности мишени Ra, измеренная методом оптической профилометрии (рисунок 2).

Проведенное изучение полированной мишени с помощью СЭМ и ФИП позволило выявить поверхностный слой толщиной 1- 2 мкм, состоящий из нанокристаллов с нанопорами (рисунок 3). Абляция этого слоя приводит к образованию частиц субмикронных размеров. При используемых режимах сканирования для полного удаления слоя необходимо около 10 циклов, после чего образуются коллоидные растворы с воспроизводимым размером наночастиц.

Влияние толщины слоя воды. Уменьшение толщины слоя воды над мишенью до 2 мм увеличивало стабильность раствора (|ζ| > 30 мВ), что обусловлено увеличением плотности энергии на мишени. Этот эффект можно отнести за счет увеличения количества окисленных поверхностных атомов [3]. При уменьшении толщины слоя от 5 до 2 мм концентрация коллоидного раствора увеличивалась с 0,04 до 0,12 г/л без заметных изменений размера наночастиц. Дальнейшее уменьшение толщины слоя приводило к частичной абляции мишени на воздухе из-за кавитации, поэтому при синтезе толщина слоя воды составляла 2 мм.

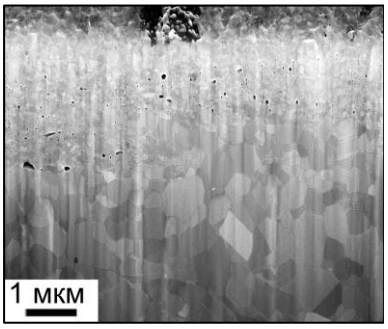

Рисунок 3 – СЭМ изображение поперечного среза пластины Ag, полученного с помощью ФИП.

Параметры коллоидного раствора. Средний диаметр наночастиц, полученный путем анализа СЭМ изображений, составил 34±5 нм, а с помощью ДРС – 44±4 нм (рисунок 4). Концентрация коллоидного раствора составила около 0,12 г/л. В спектре поглощения наблюдался пик ППР с длиной волны около 398 нм. Методом рентгеноструктурного анализа определено, что полученные наночастицы серебра имеют ГЦК решетку.

Фрагментация коллоидных растворов наночастиц серебра приводила к уменьшению |ζ|, агрегации наночастиц и существенному изменению цвета. После фрагментации в течение 12 минут для объема раствора 30 мл («удельная длитель-

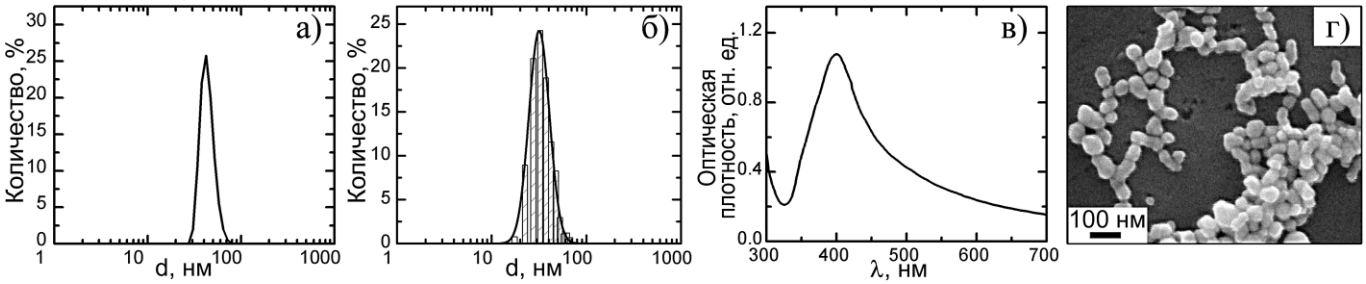

Рисунок 4 – Функции распределения размеров наночастиц Ag, полученные: (а) ДРС в распределении по числу частиц и (б) СЭМ. (в) Спектр поглощения коллоидного раствора Ag. (г) СЭМ изображение наночастиц Ag.

ность» 24 с/мл) ζ = - 18 мВ. Увеличение длительности фрагментации приводило к дальнейшему уменьшению |ζ|. Подобный эффект можно объяснить за счет агрегации наночастиц [4].

Увеличение концентрации Стабильность полученного с помощью абляции раствора была достаточной для увеличения концентрации до 0,5 г/л за счет частичного испарения воды. Основные параметры полученного коллоидного раствора: размер наночастиц по анализу СЭМ изображений 49±5 нм, по ДРС в распределении по числу частиц 57±10 нм, ζ =- 30 мВ.

В четвертой главе приводятся результаты создания стабильного коллоидного раствора с повышенной концентрацией наночастиц золота. Для получения коллоидного раствора с концентрацией 0,5 г/л использовалось четыре последовательных стадии синтеза. (1) Лазерная абляция золотой мишени в воде. (2) Первичная фрагментация коллоидного раствора для повышения стабильности. (3) Увеличение концентрации за счет частичного испарения воды. (4) Вторичная фрагментация для уменьшения размеров наночастиц.

Лазерная абляция. Для исследования влияния состояния поверхности были измерены зависимости d_N и оптической плотности коллоидного раствора от количества циклов сканирования мишени по той же методике, что и для серебра. Исходная шероховатость мишени около 150 нм. Длительность цикла сканирования 70 с. Измерения методом ДРС показали значительные изменения d_N до восьмого цикла и воспроизводимость параметров при последующем сканировании. Были измерены средний диаметр наночастиц и ζ (Таблица 1). СЭМ изображения позволили выявить также наличие наночастиц с размером менее 20 нм. Последующие исследования проводились при абляции поверхности мишени, подготовленной восемью циклами лазерного сканирования. Коллоидные растворы, полученные абляцией, были недостаточно стабильны (ζ = - 20 мВ) для дальнейшего концентрирования.

Первичная фрагментация. Для повышения стабильности коллоидный раствор фрагментировался при тех же параметрах излучения. Фрагментация проводилась для объемов раствора 4 и 45 мл. Было показано, что фрагментация длительностью 18 минут для объема 45 мл («удельная длительность» 15 с/мл) приводила к существенному увеличению стабильности и уменьшению размеров и дисперсии (Таблица 1) даже для растворов после значительной агрегации наночастиц.

Исследования влияния длительности первичной фрагментации на размер наночастиц и стабильность коллоидного раствора (4 мл) показали, что d_N существенно уменьшался при увеличении длительности до 5 мин и не изменялся при последующем воздействии. Диаметр наночастиц при плотности энергии 53 Дж/см^2, полученный из СЭМ изображений, 20±6 нм, а d_N = 30±5 нм (рисунок 5).

Значение ζ после фрагментации в течение 1 мин -30 мВ, а более длительная фрагментация приводила к ζ = -40 мВ. Оптимальная «удельная длительность» первичной фрагментации 75 с/мл.

Таблица 1 - Параметры коллоидных растворов Au

Стадии	**d_N, нм**	**σ, нм**	**ζ, мВ**
1. Лазерная абляция	68	20	-20
2. Первичная фрагментация	49	13	-38
3. Концентрирование	52	15	-42
4. Вторичная фрагментация	32	9	-45

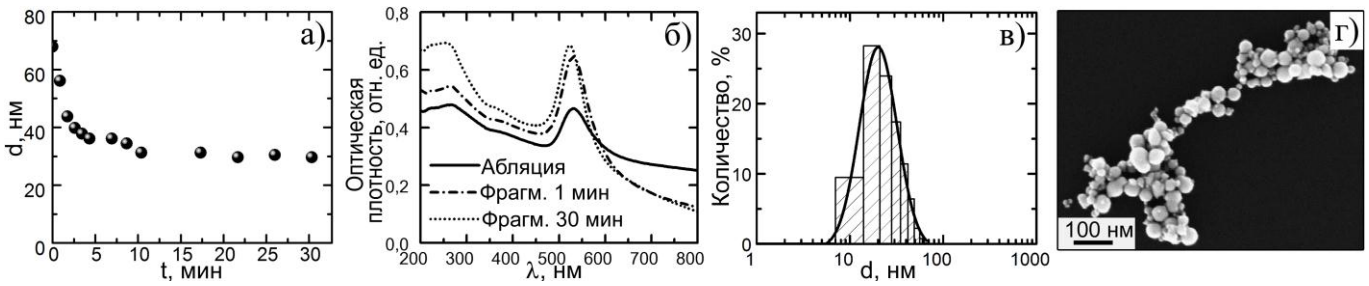

Рисунок 5 – (а) Зависимость d_N от длительности фрагментации. (б) Спектры поглощения коллоидных растворов наночастиц Au. (в) Функция распределения размеров - анализ СЭМ изображений. (г) СЭМ изображение наночастиц Au. Длительность первичной фрагментации 30 мин.

Были выявлены изменения спектра поглощения при увеличении длительности фрагментации. Уменьшение поглощения в длинноволновой области вызвано уменьшением количества агрегатов. Уменьшение длины волны пика ППР обусловлено уменьшением размера наночастиц. Увеличение интенсивности пика ППР и поглощения в области межзонного перехода Au около 260 нм вызвано увеличением концентрации наночастиц [5] (рисунок 5б).

СЭМ визуализация наночастиц Au непосредственно после первичной фрагментации позволила выявить среди сферических наночастиц небольшое количество частиц в форме «земляного ореха» (рисунок 6). Эти частицы не наблюдались после старения раствора. Образование таких частиц было объяснено сплавлением сферических наночастиц при лазерном нагреве, при котором область соединения имеет аморфную структуру [6]. В течение двух дней после образования эти частицы полностью распадались, что обусловлено диффузией атомов золота из аморфной области на поверхность сферических частиц [6].

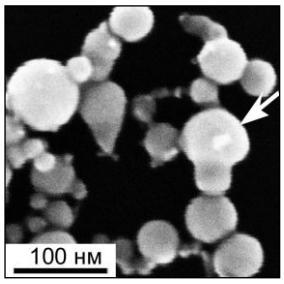

Рисунок 6 – СЭМ изображения наночастиц Au после 18 мин первичной фрагментации 45 мл раствора.

Увеличение концентрации стабильного коллоидного раствора после первичной фрагментации в 5 раз сопровождается незначительным увеличением d_N до 52±8 нм (Таблица 1), что близко к среднему размеру, полученному анализом СЭМ изображений 50±10 нм. При этом сохраняется высокое значение ζ. Отсутствие изменений спектра поглощения и ζ через 30 дней после синтеза выявило высокую стабильность полученного коллоидного раствора.

Вторичная фрагментация. Для уменьшения размеров и их дисперсии проводилась вторичная фрагментация концентрированного коллоидного раствора наночастиц. Показано, что эффективная вторичная фрагментация проходила при максимальной плотности энергии. Оптимальное время вторичной фрагментации составляло 7 мин (удельная длительность 105 с/мл). Более длительная фрагментация не изменяла размера наночастиц (Таблица 1) и ζ = -45 мВ (рисунок 7). СЭМ визуализация показала, что все наночастицы имели сферическую форму.

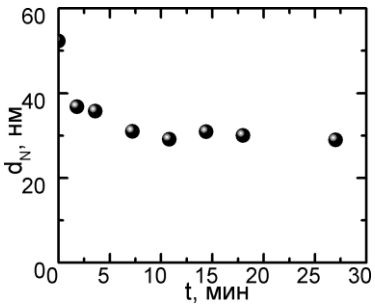

Рисунок 7 – Зависимость d_N наночастиц Au от длительности вторичной фрагментации при максимальной плотности энергии излучения.

Анализ спектров поглощения на разных стадиях синтеза позволил выявить: (1) уменьшение ширины пика ППР после первичной и вторичной фрагментации, обусловленное уменьшением дисперсии размеров наночастиц, (2) уменьшение длинноволнового поглощения после фраг-

ментации и концентрирования, вызванное уменьшением количества агрегатов [5], в частности, за счет распада сплавных частиц, образовавшихся при первичной фрагментации [6] (рисунок 8).

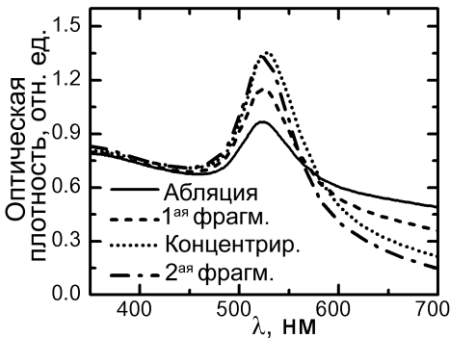

Рисунок 8 – Спектры поглощения коллоидных растворов Au, разбавленных в 5 раз после концентрирования и вторичной фрагментации.

<u>Пятая глава</u> посвящена исследованию создания стабильного коллоидного раствора наночастиц CuO.

Влияние состояния поверхности мишени. Зависимости z_{av} и оптической плотности коллоидного раствора от количества циклов сканирования были измерены для полированной мишени с шероховатостью 600 нм. Длительность цикла сканирования 1,8 мин (площадь сканирования 484 мм^2). z_{av} существенно изменялся до восьмого цикла и в последующем оставался неизменным. Монотонное увеличение оптической плотности обусловлено увеличением концентрации наночастиц [5].

При уменьшении плотности энергии лазерного излучения наблюдалось существенное уменьшение z_{av} и ζ в диапазоне от 27 до 21 Дж/см^2. Концентрация раствора при уменьшении плотности энергии от 53 до 21 Дж/см^2 уменьшалась в 4 раза.

Параметры коллоидного раствора. При оптимальных параметрах абляции был получен стабильный коллоидный раствор с концентрацией 0,1 г/л и ζ = 42 мВ. Размер наночастиц, полученный из СЭМ изображений, 23±3 нм (рисунок 9а,б). Исследования методом дифракции отраженных электронов t-EBSD выявили кристаллическую структуру наночастиц. Методом РСМА установлено, что усредненный по объему состав близок к CuO. Длинноволновый сдвиг пика ППР (620 нм) по отношению к ППР меди (от 560 до 580 нм) (рисунок 9в) вызван окислением меди [7]. Наблюдаемое уширение пика типично для наночастиц CuO и Cu_2O.

При фрагментации коллоидных растворов размеры наночастиц существенно уменьшались, причем скорость процесса увеличивалась с ростом плотности энергии (рисунок 10а). Уменьшался и ζ, но и после фрагментации в течение 22 мин раствор оставался стабильным (ζ = 32 мВ). СЭМ изображения показали (рисунок 10б), что наночастицы имеют сферическую форму и размер 12±2 нм. Уменьшение размера привело к заметному сдвигу пика ППР в коротковолновую область.

Увеличение концентрации. Высокая стабильность полученного коллоидного раствора позволила использовать частичное испарение воды для увеличения концентрации без первичной фрагментации. Раствор оставался стабильным с концентрацией 0,5 г/л (ζ = 35 мВ). При этом z_{av} и размер наночастиц, а также спектр поглощения и химический состав не изменялись (рисунок 9в).

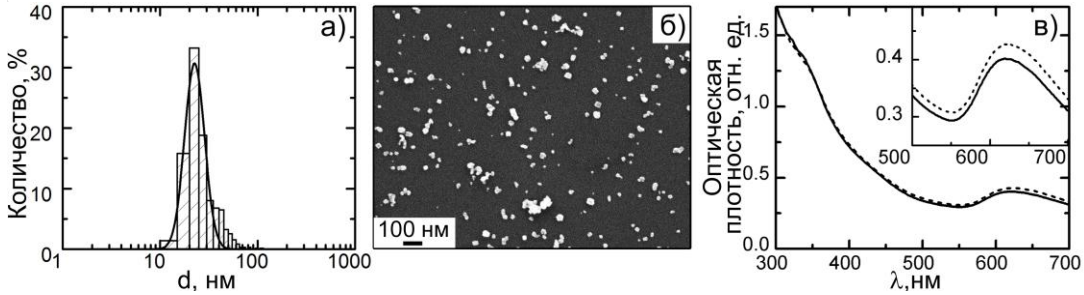

Рисунок 9 – (а) Функция распределения размеров (анализ СЭМ изображений) наночастиц CuO, полученных лазерной абляцией. (б) СЭМ изображение. (в) Спектры поглощения коллоидных растворов. Сплошная линия – после абляции, пунктирная линия - после разбавления в 5 раз концентрированного коллоидного раствора.

Вторичная фрагментация до 4 мин коллоидного раствора с концентрацией 0,5 г/л приводила к уменьшению z_{av}, а более длительная - к резкому увеличению размера. ζ при этом не изменялся. При длительности фрагментации более 9 мин уменьшались интенсивность пика ППР и оптическая плотность в области межзонного перехода (около 220 нм), что свидетельствовало об уменьшении концентрации наночастиц [8]. Было показано, что раствор нагревался до 60ºС и в нем появлялись нанокластеры необычной формы - «нановеретена» (рисунок 11).

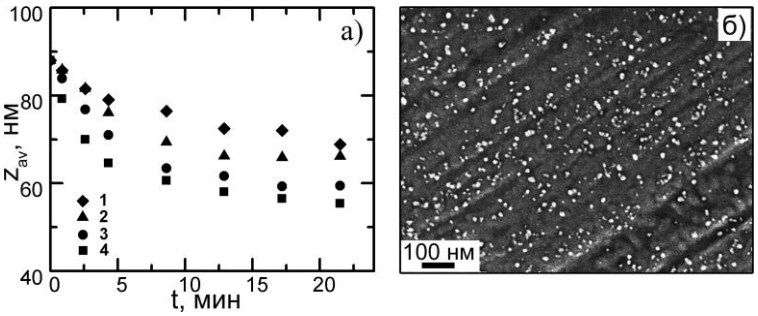

Рисунок 10 – (а) Зависимости от длительности фрагментации z_{av} при плотности энергии (1) 16 Дж/см^2, (2) 27 Дж/см^2, (3) 37 Дж/см^2, (4) 53 Дж/см^2. (б) СЭМ изображение наночастиц CuO после 22 мин фрагментации.

Синтез нановеретен. При нагреве коллоидного раствора с концентрацией 0,1 г/л появление нановеретен начиналось при 68ºС. Для измерения параметров раствора при нагреве через каждые 5 минут извлекалась часть раствора. При T>68ºС наблюдалось уменьшение интенсивности пика ППР около 620 нм и пика около 220 нм, использованного в качестве меры концентрации сферических наночастиц. Рост поглощения в области 400-500 нм вызван появлением нановеретен (рисунок 12). С помощью КРС и РСМА было показано, что состав нановеретен близок к CuO. Анализ спектра поглощения нановеретен [9] позволил оценить величину ширины запрещенной зоны 2,5 эВ.

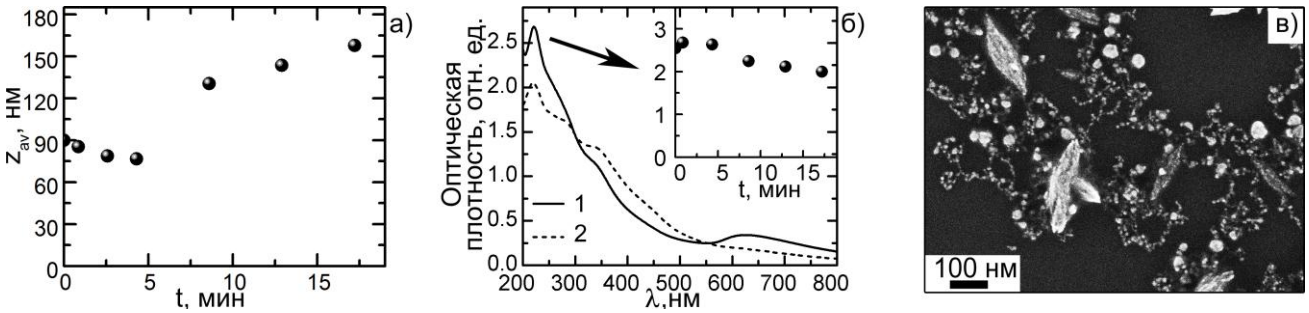

Рисунок 11 – (а) Зависимость z_{av} от длительности вторичной фрагментации. (б) Спектры поглощения коллоидных растворов CuO после вторичной фрагментации длительностью: (1) 1 мин, (2) 17 мин, на вставке - оптическая плотность на длине волны 220 нм. (в) СЭМ изображение наночастиц, полученных после вторичной фрагментации длительностью 9 мин.

СЭМ изображения (рисунок 13) показали, что нановеретена укрупнялись за счет присоединения сферических наночастиц. Процесс завершался после нагрева до 83ºС. Средняя длина нановеретен - 300 нм, а ширина – 60 нм. Образование нановеретен при нагреве происходило за счет ориентированной самосборки. Размеры нановеретен хорошо воспроизводились и не изменялись при фрагментации.

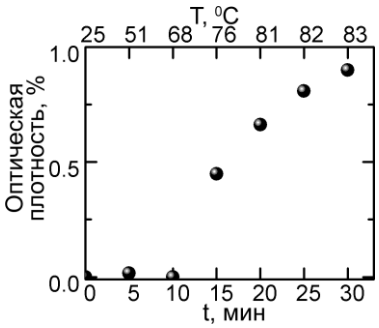

Рисунок 12 – Изменение поглощения на длине волны 450 нм при нагреве относительно поглощения исходного коллоидного раствора CuO до нагрева.

Фрагментация нанопорошка Cu+CuO. Альтернативным методом получения коллоидного раствора являлась фрагментация нанопорошка Cu+CuO, диспергированного в воде. Она проводилась при фокусировании излучения в

объем и на дно кюветы в течение 60 мин и приводила к формированию стабильного коллоидного раствора с концентрацией 0,5 г/л, ζ=38 мВ, размером наночастиц 23±12 нм и пиком ППР при 625 нм. Измерения элементного состава методом РСМА показали, что усредненный по объему состав наночастиц близок к CuO.

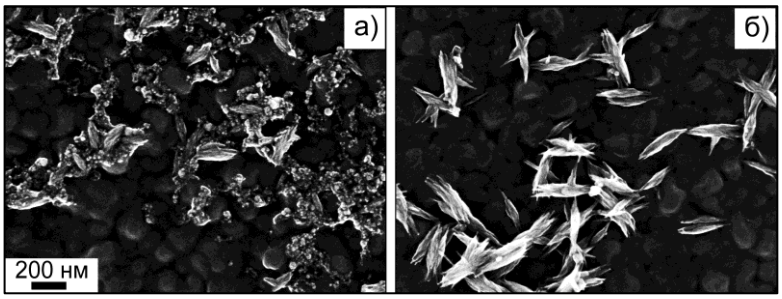

Рисунок 13 – СЭМ изображения наночастиц CuO на кремниевой пластине для различных стадий процесса с нормированным изменением поглощения на длине волны 450 нм : (а) 0.45, (б) 0.9.

<u>Шестая глава</u> посвящена исследованию циклического переключения поляризации в релаксорном сегнетоэлектрике SBN61 с использованием в качестве электродов коллоидного раствора наночастиц Ag. Выбранный тип электрода должен был служить промежуточным между жидким электролитом и металлом. При переключении поляризации регистрировались мгновенные изображения доменной структуры и ток переключения. Для сравнения проводилось переключение поляризации в той же области образца с помощью традиционного жидкого электролита.

Измерения проводились при комнатной температуре, ниже температуры замерзания, соответствующей переходу в релаксорную фазу. Поля прикладывались с помощью специальной ячейки [10] с традиционным электролитом и коллоидным раствором наночастиц Ag с концентрацией 0,1 г/л, полученным лазерной абляцией (рисунок 4).

Для изучения влияния начального доменного состояния переключение проводилось в области кристалла, состоящей из двух частей: (1) монодоменной и (2) полидоменной (после термической деполяризации). Монодоменное состояние было получено приложением 40 биполярных прямоугольных импульсов поля с амплитудой 400 В/мм и последующей стабилизацией в течение 70 часов. Для переключения образец был перевернут и электрод был сдвинут на расстояние равное радиусу электрода. Таким образом, переключение проводилось в эквивалентных условиях в исходно монодоменной и исходно нанодоменной частях (рисунок 14а).

Регистрация мгновенных изображений доменной структуры производилась с помощью видеокамеры FastCamera13 при переключении поляризации прямоугольными биполярными импульсами поля амплитудой от 320 до 400 В/мм, длительностью 2,5 с с паузой между импульсами около 30 с (рисунок 14б). Статистическая обработка серии мгновенных изображений доменной структуры части образца, покрытой электродом, позволяла получить «оптический ток» [11]. Для анализа уровня оптической неоднородности были использованы гистограммы интенсивности отдельных пикселей изображения f(I). Анализ гистограмм позволил определить долю площади, интенсивность которой отличается от фона. Для определения вклада фона гистограмма интенсивности была аппроксимирована функцией Гаусса:

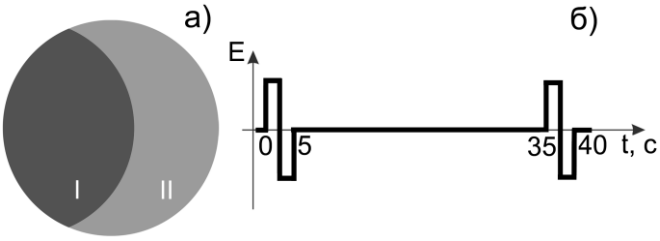

Рисунок 14 – (а) Схема области переключения: (I) монодоменная («старая») часть, (II) часть с исходной нанодоменной структурой («новая»); (б) форма переключающего импульса.

$$f(I) = f_0 + A \cdot \exp\left[-\frac{(I-I_c)^2}{(2\sigma)^2}\right], \quad (1)$$

где f_0 и A – параметры, I_c – положение максимума, σ – дисперсия.

Кроме того для фона была определена полуширина $\Delta I = \sigma \cdot (2\ln 2)^{0.5}$ функции распределения. Величина оптического тока $j_o(t)$ определялась как доля площади изображения, интенсивность которой меньше $I_c - \Delta I$ и больше $I_c + \Delta I$.

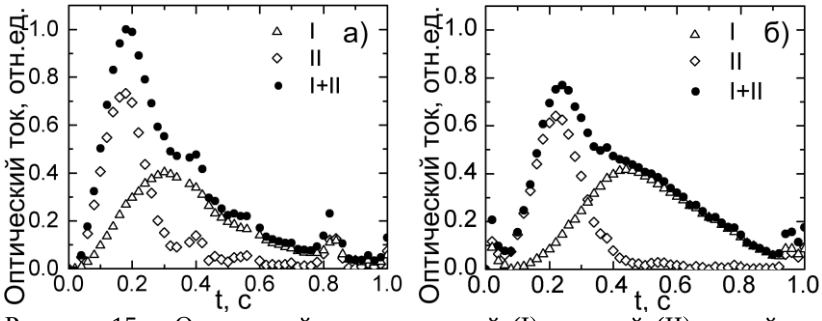

Рисунок 15 – Оптический ток для старой (I) и новой (II) частей и общий (I+II) для: (а) традиционного электролита, (б) коллоидного раствора наночастиц Ag. Амплитуда поля 350 В/мм.

Контраст доменной структуры при приложении поля был обусловлен электрооптическим эффектом. Области, в которых происходило переключение, находились в полидоменном состоянии и, следовательно, были оптически неоднородными, а области в монодоменном состоянии - однородными. При переключении поляризации происходил переход из исходного оптически однородного монодоменного состояния через оптически неоднородное полидоменное состояние в конечное оптически однородное монодоменное состояние с противоположным направлением спонтанной поляризации. Исходное и конечное состояния оптически эквивалентны. Для сравнения традиционный $j_s(t)$ и оптический $j_o(t)$ токи переключения были нормированы.

Таблица 2 - Константы t_0, связанные со временем переключения, для различных электродов, полученные при аппроксимации j(t) для прямого и обратного переключения. Амплитуда поля 350 В/мм.

	Вода		**Коллоидный раствор Ag**	
	Прямое	Обратное	Прямое	Обратное
t_{01}, мс	457	212	518	213
t_{02}, мс	240	458	249	453

Кинетика доменной структуры и ток переключения существенно изменялись при циклическом переключении, поэтому для получения воспроизводимого переключения производилась подготовка 30 импульсами поля.

Мгновенные изображения доменной структуры в области, покрытой электродом, при переключении поляризации с коллоидным раствором и традиционным электролитом показывали, что предварительная подготовка формировала монодоменное состояние. В результате кинетика доменов в обеих частях была подобной с заметной разницей во времени переключения. Монодоменные части были обозначены как «старая» и «новая» (рисунок 14а). Оптические токи для старой, новой части и общий ток показаны на рисунке 15.

Полученное соответствие традиционного и оптического тока для различных электродов (рисунок 16) показывает, что переключение за границами электрода незначительно. Ток переключения был аппроксимирован формулой

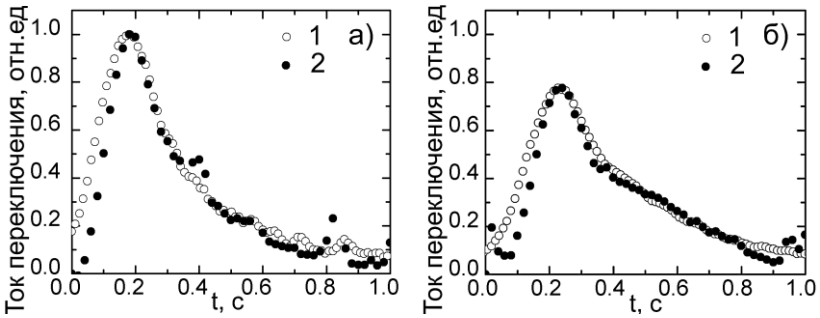

Рисунок 16 – Сравнение нормированных (1) тока переключения и (2) оптического тока для: (а) традиционного электролита и (б) коллоидного раствора наночастиц Ag. Амплитуда поля 350 В/мм.

Колмогорова-Аврами (α-модель) для непрерывного зародышеобразования, подтвержденного визуализацией доменной структуры и двумерного роста доменов [12]:

$$j(t) = 2 \cdot P_s \cdot A \cdot (\frac{3t^2}{{t_0}^3}) \cdot \exp\left[-\left(\frac{t}{t_0}\right)^3\right], \quad (2)$$

где t_0 – константа, P_s – спонтанная поляризация, A – площадь области, покрытой электродом.

Аппроксимация полученных экспериментальных данных, учитывая неоднородное переключение, производилась выражением [11]:

$$j(t) = j_c + a_1 \cdot k_1 \cdot t^2 \cdot \exp(-(\frac{t}{t_{01}})^3) + a_2 \cdot k_2 \cdot t^2 \cdot \exp(-(\frac{t}{t_{02}})^3), \quad (3)$$

где j_c – ток проводимости, a_1 и a_2 – доли старой и новой частей (a_1 =0,48; a_2 =0,52), k_1 и k_2 – константы, t_{01} и t_{02} – константы.

Успешная аппроксимация тока переключения подтверждала применимость предложенной модели (рисунок 17). Показано, что использование электродов на основе коллоидного раствора существенно замедлило переключение, что привело к увеличению t_0 и уменьшению максимального тока. При аппроксимации тока переключения получены константы, характеризующие время переключения, для старой t_{01} и новой t_{02} частей (Таблица 2). Полевые зависимости констант t_0 были аппроксимированы выражением, учитывающим наличие поля смещения:

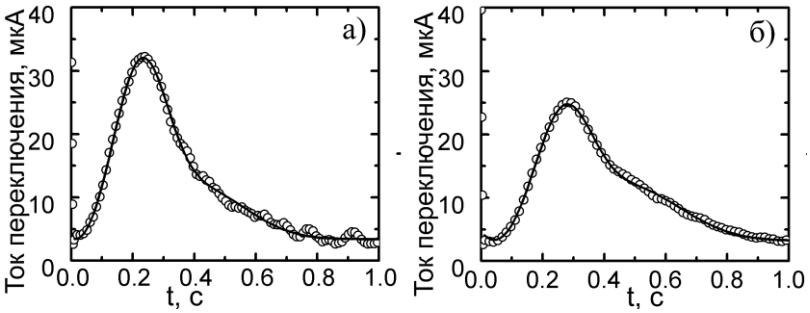

Рисунок 17 – Ток переключения, аппроксимированный выражением 3, для различных электродов: (а) традиционный электролит, (б) коллоидный раствор наночастиц Ag. Амплитуда поля 350 В/мм.

$$\frac{1}{t_0}(E_{ex}) \sim \exp\left[-\frac{E_{ac}}{E_{ex}+E_b}\right], \quad (4)$$

где E_{ex} – внешнее поле, E_{ac} – поле активации, E_b – поле смещения.

Зависимости от времени поля смещения в старой и новой частях были аппроксимированы релаксационными формулами (рисунок 18):

$$E_{b1}(t) = E_{bmax1} \cdot (1 - \exp(-t/\tau)), \quad (5)$$

$$E_{b2}(t) = E_{bmax2} \cdot (1 - 2\exp(-t/\tau)), \quad (6)$$

где $E_{b\,max}$ – максимальное значение поля смещения,
τ – постоянная времени релаксации.

Принималось во внимание, что поля смещения в старой и новой части имели разный знак. Полученное различие зависимостей E_b от времени может быть объяснено, учитывая предысторию образца. В начале циклического переключения в старой части E_b имело максимальное значение, благодаря длительной выдержке в монодоменном состоянии. Напротив, в новой части из-за наличия исходной нанодоменной структуры E_b отсутствовало. При циклическом переключении новое направление и значение E_b определялись направлением спонтанной поляризации в паузах между им-

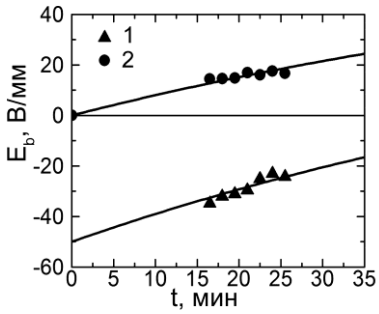

Рисунок 18 – Зависимость от времени поля смещения для (1) старой и (2) новой части. Экспериментальные данные аппроксимированы функциями (5) и (6).

пульсами, длительность которых намного превышала длительность импульса. В результате E_b в старой части изменяло знак с отрицательного на положительный, а E_b в новой части имело тенденцию к увеличению положительного значения. После достаточно долгого времени полное объемное экранирование привело к формированию E_b с положительным значением в обеих частях. Аппроксимация данных была проведена с одинаковой постоянной времени релаксации для обеих частей (τ=86 мин).

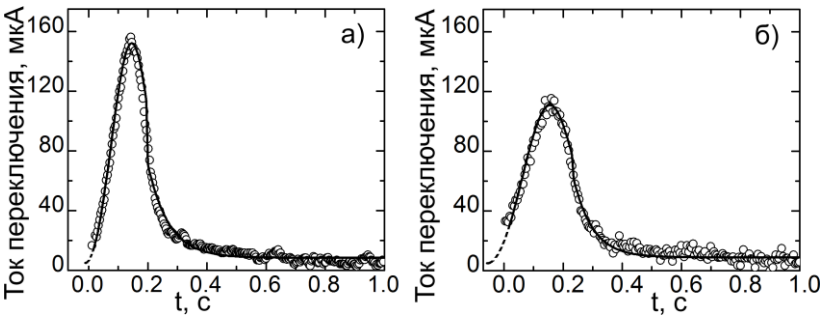

Рисунок 19 – Токи переключения, аппроксимированные выражением (7), для различных электродов: (а) традиционный электролит, (б) коллоидный раствор наночастиц Ag. Амплитуда поля 350 В/мм.

Эффект усталости исследовался путем анализа тока переключения и мгновенных оптических изображений доменной структуры. Сравнение тока переключения и кинетики доменной структуры для традиционного электролита и коллоидного раствора Ag с концентрацией 0,1 г/л (рисунок 4) проводилось при переключении поляризации биполярными импульсами амплитудой 350 В/мм и длительностью 2,5 с с паузами между импульсами около 30 с. Предварительно осуществлялась «формовка» доменной структуры приложением тридцати прямоугольных знакопеременных импульсов поля той же амплитуды при использовании традиционного электролита.

Для аппроксимации измеренных токов переключения была использована модифицированная формула Колмогорова-Аврами с учетом перехода от двумерного роста по α–модели к одномерному росту по β–модели:

$$j(t) = \begin{cases} j_{c1} + 3k_1((t - dt_1)^2/{t_{01}}^3)\exp[-((t - dt_1)/t_{01})^3], & t < t_{cat} \\ j_{c2} + (k_2/t_{02})\exp[-((t - t_{cat})/t_{02})], & t \geq t_{cat}, \end{cases} \quad (7)$$

где j_{c1}, j_{c2} – токи проводимости, k_1 и k_2 – константы, dt_1 – время начала переключения, t_{01} и t_{02} – константы, t_{cat} - время геометрической катастрофы.

Начальная стадия процесса была аппроксимирована α(2D)-моделью, поскольку наблюдение кинетики доменной структуры позволило выявить образование новых доменов. На второй стадии была использована β(1D)-модель, поскольку преобладал одномерный рост доменов. Достоверность используемой модели была подтверждена успешной аппроксимацией экспериментальных данных (рисунок 19).

Сравнение токов переключения для различных электродов позволило выявить при использовании коллоидного раствора наночастиц серебра существенное замедление переключения и заметное увеличение времени катастрофы. Кроме того аппроксимация токов переключения позволила выявить эффект усталости - образование и рост площади не переключающихся областей [13]. При использовании традиционного электролита переключение начиналось с образования доменов, и полученное аппроксимацией начальное значение тока близко к нулю (рисунок 19). При переключении с коллоидным раствором начальное значение тока было отлично от нуля, то есть переключение начиналось из полидоменного состояния. Аппроксимация токов переключения позволила определить, что для традиционного электролита переключенный заряд в исходном состоянии составлял 0,2%, а для коллоидного рас-

твора наночастиц серебра - более 2%. Полученные особенности подтверждались наблюдением кинетики доменной структуры.

<u>В седьмой главе</u> проведено исследование влияния наночастиц, нанесенных на полярную поверхность высушиванием капли коллоидного раствора, на кинетику доменной структуры в ниобате лития.

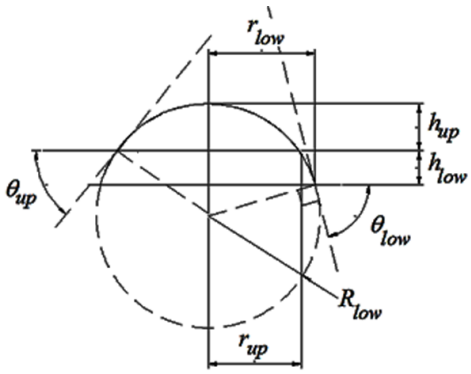

Рисунок 20 – Форма испаряющейся капли.

Исследовалось **пространственное распределение** наночастиц при высушивании капли. Выявлен скачкообразный режим изменения диаметра капли коллоидного раствора наночастиц серебра с концентрацией 0,1 г/л, приводящий к формированию колец из наночастиц. Для изучения процесса было проведено компьютерное моделирование. В предложенной модели рассматривалось два механизма изменения размеров капли при высушивании: (1) уменьшение высоты капли при фиксированном положении контактной линии с поверхностью и (2) движение контактной линии при восстановлении равновесной формы капли. В качестве процесса испарения принималась диффузия паров жидкости с поверхности капли в атмосферу. Скорость изменения объема капли V определялась в соответствии с выражением [14]:

$$dV / dt = -Q / n_L , \qquad (8)$$

где n_L – концентрация молекул в жидкой фазе.

Для интегрального потока Q, определяемого законом Фика [14]:

$$Q = Q_0(1 + \frac{r_{low}}{\sqrt{\pi D t}}), \qquad (9)$$

где $Q_0 = 4\pi r_{low} D(n_s - n_0)$, r_{low} – радиус капли, D – коэффициент диффузии паров воды, n_s – концентрация паров воды в газовой фазе на поверхности капли, n_0 – начальная концентрация паров растворителя в газовой фазе.

Была рассмотрена капля радиуса r_{low} высоты h_{total} на подложке (рисунок 20). Предполагалось, что угол смачивания при высушивании θ_{low} не изменялся. Поверхность капли рассматривалась как часть сферы радиуса R_{low}. Для описания изменения формы капли было выделено два слоя – нижний и верхний (высотой h_{low} и h_{up}, соответственно) таким образом, что $h_{low} = h_{total} \times \Delta H$, $h_{up} = h_{total} - h_{low}$, ΔH находился в диапазоне от 0 до 1. Верхний слой образовывал с плоскостью, параллельной подложке, на высоте h_{low} угол θ_{up}, радиус слоя - r_{up}. Объем нижнего слоя равен V_{low}, верхнего – V_{up}. В процессе испарения r_{up} постоянен и изменяется угол θ_{up}. В качестве критерия использовалась величина $\delta h = h_{up}(t)/h_{up}(t_0)$, где δh находился в интервале от 0 до 1. Пока δh превышал порог δh_{tr} капля испарялась без смещения контактной линии, а после - смещалась контактная линия и изменялся радиус нижнего слоя r_{low}.

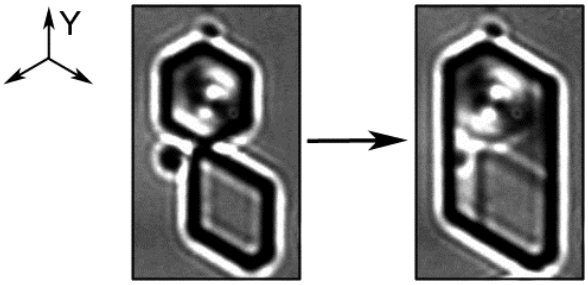

Рисунок 21 – Быстрая реконструкция формы доменов после слияния в CLN. Интервал времени между изображениями 67 мс.

При испарении радиус нижнего слоя r_{low} уменьшался с увеличением высоты h_{up} верхнего слоя при постоянном угле смачивания θ_{low} и постоянной высоте нижнего слоя h_{low}. Уменьшение объема капли происходило за счет испарения нижнего слоя. В случае, если нижний и верхний слои составляли единый шаровой сегмент, тогда $R_{low} \geq R_{up}$, испарение происходило без движения контактной линии, испарялся лишь верхний слой при фиксированном положении контактной линии и постоянном угле смачивания. Согласие зависимостей радиусов колец от номера, полученных в эксперименте и при моделировании, подтвердило применимость предложенной модели.

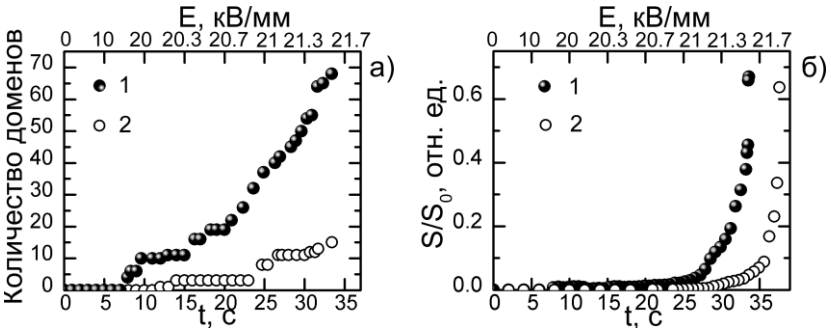

Рисунок 22 – Зависимость (а) количества доменов и (б) доли переключенной области от поля и времени в CLN: (1) с наночастицами Ag и (2) без наночастиц.

Исследовалось переключение поляризации в пластинах CLN, на поверхность которых были нанесены наночастицы. Была выявлена существенная зависимость тока переключения и формы доменов от концентрации наночастиц на полярной поверхности. При большой концентрации наночастиц, полученной высушиванием раствора с концентрацией 0,5 г/л, были обнаружены скачкообразная перестройка доменной структуры после слияния доменов (рисунок 21) и увеличение количества доменов (рисунок 22), обусловленные преобладанием детерминированного зародышеобразования. При малой концентрации наночастиц (высушивании раствора с концентрацией 0,1 г/л) доменные стенки двигались безостановочно и отсутствовали скачки тока переключения. Образование бесформенных доменов и их независимый рост после слияния вызваны стохастическим зародышеобразованием. Островки металлических наночастиц играют роль концентраторов поля, приводящих к формированию изолированных нанодоменов, слияние с которыми эквивалентно стохастической генерации ступеней на стенке.

Формирование колец с высокой концентрацией наночастиц позволяет создавать кольцевые электроды, с помощью которых можно исследовать особенности формирования и роста доменов в поле, создаваемом полосовыми электродами с различными отклонениями от кристаллографических направлений.

При исследовании влияния концентрации наночастиц CuO область переключения состояла из трех зон: (I) без наночастиц и двух зон с наночастицами, нанесенными на поверхность при высушивании (II) одной и (III) двух капель раствора с концентрацией 0,1 г/л (рисунок 23). Наличие наночастиц CuO на полярной поверхности заметно уменьшало пороговое поле и увеличивало количество образующихся доменов. Эффект усиливался при увеличении концентрации наночастиц.

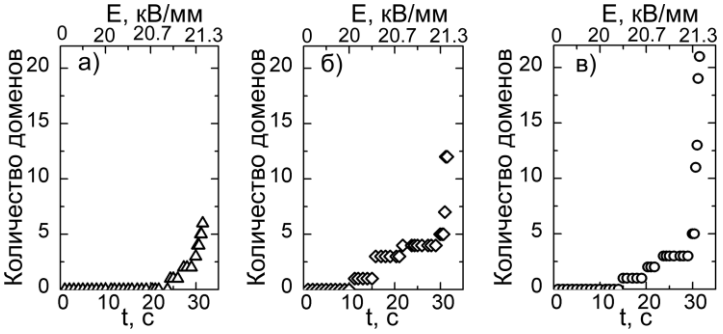

Рисунок 23 – Зависимости количества доменов от поля и времени в (а) I, (б) II, (в) III зонах области переключения в CLN.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

Проведенные систематические исследования переключения поляризации с использованием наночастиц серебра, золота и оксида меди, полученных лазерной абляцией в жидкости, позволили сделать следующие основные выводы:

1) Впервые с использованием лазерной абляции, двухстадийной фрагментации и концентрирования получены стабильные коллоидные растворы наночастиц золота, серебра и оксида меди с концентрацией 0,5 г/л с контролируемыми средними размерами в диапазоне от 20 до 50 нм.
2) Впервые выявлено, что формирование частиц субмикронных размеров за счет взрывного испарения при абляции металлической мишени обусловлено удалением созданного при полировке нанокристаллического поверхностного слоя.
3) Показано, что при нагреве коллоидного раствора наночастиц CuO формируются и растут наноструктуры веретенообразной формы со средней длиной 300 нм и шириной 60 нм за счет объединения сферических наночастиц.
4) Предложен и изучен методом компьютерного моделирования механизм скачкообразного движения контактной линии капли коллоидного раствора при высушивании, приводящий к контролируемому нанесению наночастиц на подложку и формированию кольцевых структур. Результаты моделирования согласуются с экспериментом.
5) Сравнение кинетики доменной структуры и формы тока при циклическом переключении SBN с использованием коллоидного раствора наночастиц серебра и жидкого электролита позволило выявить влияние металлических наночастиц на эффект усталости.
6) Обнаружено, что при переключении поляризации большая концентрация наночастиц на поверхности CLN приводит к росту шестиугольных доменов и возникновению импульсов тока, что обусловлено детерминированным зародышеобразованием. Плавный рост бесформенных доменов при малой концентрации свидетельствует о стохастическом зародышеобразовании за счет слияния доменной стенки с нанодоменами.
7) Обнаружено, что увеличение концентрации наночастиц оксида меди на полярной поверхности CLN приводит к заметному уменьшению порогового поля и увеличению количества образующихся доменов.

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Shur, V.Ya. Kinetics of ferroelectric domains: Application of general approach to $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$ / V.Ya. Shur // J. Mat. Science. – 2006. – Vol. 41. – P. 199-210.
2. Investigation of Ag nanoparticles produced by nanosecond pulsed laser ablation in water / A.S. Nikolov, N.N. Nedyalkov, R.G. Nikov, P.A. Atanasov, M.T. Alexandrov, D.B. Karashanova // Appl. Phys. A. – 2012. – Vol. 109. – P. 315–322.
3. Amendola, V. Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticle / V. Amendola, M. Meneghetti // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2009.– Vol. 11.– P. 3805–3821.
4. Tsuji, T. Laser induced morphology change of silver colloids: formation of nano-size wires / T. Tsuji, N. Watanabe, M. Tsuji // Appl. Surf. Sci. – 2003. – Vol. 211. – P. 189–193.
5. Synthesis of nanosized particles during laser ablation of gold in water / N.V. Tarasenko, A.V. Butsen, E.A. Nevar, N.A. Savastenko // Appl. Surf. Sci. – 2006. – Vol. 252. – P. 4439-4444.

6. Laser-induced formation and disintegration of gold nanopeanuts and nanowires / J.S. Park, J.H. Yoon, H.J. Kim, Y.-D. Huh, S. Yoon // Bull. Korean Chem. Soc. – 2010. – Vol. 31. – № 2. – P. 819-824.
7. Nath, A. Size induced structural modifications in copper oxide nanoparticles synthesized via laser ablation in liquids / A. Nath, A. Khare // J. Appl. Phys. – 2011. – Vol. 110. – № 4. – P. 043111-1-6.
8. Desarkar, H.S. Effect of ablation time and laser fluence on the optical properties of copper nano colloids prepared by laser ablation technique / H.S. Desarkar, P. Kumbhakar, A.K. Mitra // Appl. Nanosci. – 2012. – Vol. 2. – № 3. – P. 285–291.
9. Self-Assembled CuO monocrystalline nanoarchitectures with controlled dimensionality and morphology / J. Liu, X. Huang, Y. Li, K.M. Sulieman, X. He, F. Sun // Cryst. Growth Des. – 2006. – Vol. 6. – № 7. – P. 1690–1696.
10. Study of domain structure kinetics in SBN crystals using optical methods / V.Ya. Shur, D.V. Pelegov, V.A. Shikhova, D.K. Kuznetsov, E.V. Nikolaeva, E.L. Rumyantsev, O.V. Yakutova, T. Granzow // Ferroelectrics. – 2008. – Vol. 374. – № 1. – P. 33-40.
11. Study of the domain structure evolution in single crystals of relaxor ferroelectric $Sr_{0.61}Ba_{0.39}Nb_2O_6$:Ce / V.Y. Shur, D.V. Pelegov, V.A. Shikhova, D.K. Kuznetsov, E.V. Nikolaeva, E.L. Rumyantsev, T. Granzow // Phys. Solid State. – 2010. – Vol. 52. – № 2. – P. 346–351.
12. Shur, V.Ya. Kinetics of phase transformations in real finite systems: Application to switching in ferroelectrics / V.Ya. Shur, E.L. Rumyantsev, S.A. Makarov // J. Appl. Phys. – 1998. – Vol. 84. – № 1. – P. 445-451.
13. Shur, V.Ya. Fatigue effect in ferroelectric crystals. growth of the frozen domains / V.Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov, I.S. Baturin // J. Appl. Phys. – 2012. – Vol. 111. – P. 124111-1-8.
14. Самосборка наночастиц в микрообъеме коллоидного раствора: физика, моделирование, эксперимент / П.В. Лебедев-Степанов, Р.М. Кадушников, С.П. Молчанов, А.А. Иванов, В.П. Митрохин, К.О. Власов, Н.И. Рубин, Г.А. Юрасик, В.Г. Назаров, М.В. Алфимов // Рос. нанотехнологии. – 2013. – Т. 8. – № 3-4.-С. 5-23.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК:

1. Tyurnina, A.E. Study of domain kinetics in SBN single crystals in electric field applied by suspension of silver nanoparticles /A.E. Tyurnina, V.Ya. Shur, R.V. Kozin, E.V. Shikhova, D.K. Kuznetsov, E.A. Mingaliev, D.V. Pelegov, O.A. Pinegina, L.I. Ivleva // Ferroelectrics. – 2013. – Vol.443. – P.45-53 (0,5 п.л./ 0,2 п.л.).
2. Tyurnina, A.E. Synthesis of stable silver colloids by laser ablation in water / A.E. Tyurnina, V.Ya. Shur, R.V. Kozin, D.K. Kuznetsov, E.A. Mingaliev // Proc. of SPIE. – 2013. – Vol. 9065. – P. 90650D-1-8 (0,6 п.л./ 0,3 п.л.).
3. Тюрнина, А.Е. Синтез и исследование стабильных коллоидных растворов наночастиц меди / А.Е. Тюрнина, В.Я. Шур, Р.В. Козин, Д.К. Кузнецов, В.И. Пряхина, Г.В. Бурбан // ФТТ.– 2014. – Т. 56. – № 7. – С. 1379-1385 (0,4 п.л./ 0,15 п.л.).
4. Tyurnina, A.E. Comparative *in vivo* assessment of some adverse bio-effects of equidimensional gold and silver nanoparticles and the attenuation of nanosilver's effects with a complex of innocuous bioprotectors / B.A. Katsnelson, L.I. Privalova, V.B. Gurvich, O.H. Makeyev, V.Ya. Shur, Ya.B. Beikin, M.P. Sutunkova, E.P Kireyeva, I.A. Minigalieva, N.V Loginova, M.S. Vasilyeva, A.V. Korotkov, E.A. Shuman, L.A. Vlasova, E.V. Shishkina, A.E. Tyurnina, R.V. Kozin, I.E. Valamina, S.V. Pichugova, L.G. Tulakina // Int. J. Mol. Sci. – 2013. – Vol.14. – P.2449-2483 (2,1 п.л./ 0,1 п.л.).
5. Tyurnina, A.E. Plasmonics for treatment of atherosclerosis: results of NANOM-FIM trial / A.N. Kharlamov, A.E. Tyurnina, V.S. Veselova, O.S. Novoselova, A.S. Filatova, O.P. Kovtun, V.Ya. Shur, J.L. Gabinsky // J. Nanomed. Nanotechol. – 2013. – Vol.4. – P.1000160-1-13 (0,8 п.л./ 0,1 п.л.).
6. Тюрнина, А.Е. О сравнительной генотоксичности наносеребра и нанозолота и возможности её снижения комплексом биопротекторов / Б.А. Кацнельсон, О.Г. Макеев, Л.И. Привалова, В.Б. Гурвич, М.П. Сутункова, Е.П. Киреева, И.А. Минигалиева, Н.В. Логинова, А.В. Коротков, М.С. Васильева, Е.А. Шуман, Л.А. Власова, В.Я. Шур, А.Е. Тюрнина, Р.В. Козин // Токсикол. вестник.– 2013. – Т. 2. – № 119. – С. 20-25 (0,3 п.л./ 0,05 п.л.).

Другие публикации:

1. Synthesis of silver nanoparticles by laser ablation in liquid / A.E. Tyurnina, V.Ya. Shur, D.K. Kuznetsov, E.A. Mingaliev, R.V. Kozin // Abstracts of 19th Int. Symp. “Nanostructures: Physics and Technology”. – Ekaterinburg, Russia. – June 20-25, 2011. – P. 111-112.
2. Синтез наночастиц серебра / А.Е. Тюрнина, В.Я. Шур, Д.К. Кузнецов, Е.А. Мингалиев, Р.В. Козин // Тезисы докл. Всерос. школы-семинара по направлению «Наноинженерия». – Казань, Россия. – 24-26 октября, 2011. – С. 43.
3. Кинетика доменной структуры в монокристаллах ниобата бария-стронция при использовании электродов на основе коллоидного раствора наночастиц серебра / А.Е. Тюрнина, В.Я. Шур, В.А. Шихова, Д.К. Кузнецов, Е.А. Мингалиев, Д.В. Пелегов, Р.В. Козин, А.В. Иевлев, Л.И. Ивлева, J. Dec // Тезисы докл. ВКС19. - Москва, Россия. – 20-23 июня, 2011. – С. 132.
4. Синтез коллоидных растворов наночастиц серебра с помощью лазерной абляции в жидкости / Р.В. Козин, В.Я. Шур, А.Е. Тюрнина, Д.К. Кузнецов // Тезисы докл. СПФКС-12. – Екатеринбург, Россия. – 14-20 ноября, 2011. – С. 169.
5. Silver and gold nanoparticles for toxicological research / V.Ya. Shur, A.E. Tyurnina, E.V. Shishkina, D.K. Kuznetsov, E.A. Mingaliev, R.V. Kozin, B.A. Katsnelson, L.I. Privalova, M.P. Sutunkova // Abstracts of ANGEL 2012. – Taormina, Italy. – May 22-24, 2012. – P. 34.
6. Synthesis of gold and silver nanoparticles by nanosecond laser ablation / A.E. Tyurnina, V.Ya. Shur, D.K. Kuznetsov, E.A. Mingaliev, R.V. Kozin, D.S. Chezganov // Abstracts of ANGEL 2012. – Taormina, Italy. – May 22-24, 2012. – P. 44.
7. Production of the stable suspension of the gold nanoparticles with required sizes using laser fragmentation / V.Ya. Shur, A.E. Tyurnina, R.V. Kozin, D.K. Kuznetsov, E.A. Mingaliev // Abstracts of ANGEL 2012. – Taormina, Italy. – May 22-24, 2012. – P. 45.
8. Измерение размеров наночастиц золота, полученных методом лазерной абляции в жидкости / А.Е. Тюрнина, В.Я. Шур, Р.В. Козин, Д.К. Кузнецов, Е.А. Мингалиев // Метрология и стандартизация в нанотехнологиях и наноиндустрии: тезисы докл. 5-й школы. – Черноголовка, Россия. – 4-7 июня, 2012. – С. 67-68.
9. Domain kinetics in SBN single crystals in electric field applied by colloid of silver nanoparticles / A.E. Tyurnina, R.V. Kozin, V.Ya. Shur, V.A. Shikhova, D.K. Kuznetsov, E.A. Mingaliev, D.V. Pelegov, A.V. Ievlev, L.I. Ivleva, J. Dec // Abstracts of ISFD-11-RCBJSF. – Ekaterinburg, Russia. – August 20-24, 2012. – P. 250.
10. Kinetics of domain structure in SBN single crystals using electrodes based on stable suspension of silver nanoparticles / A.E. Tyurnina, R.V. Kozin, V.Ya. Shur, V.A. Shikhova, D.K. Kuznetsov, E.A. Mingaliev, D.V. Pelegov, A.V. Ievlev, L.I. Ivleva, J. Dec // Abstracts of ISFP-7. – Voronezh, Russia. – September 10-13, 2012. – P. 117.
11. Синтез стабильных суспензий наночастиц золота и серебра методом лазерной абляции в жидкости / В.Я. Шур, А.Е. Тюрнина, Е.В. Шишкина, Д.К. Кузнецов, Е.А. Мингалиев, Р.В. Козин // Российские инновации: тезисы докл. выставки-семинара. – Загреб, Хорватия. – 5-7 сентября, 2012. – С. 43.
12. Synthesis of gold and silver nanoparticles by laser ablation in liquid and fragmentation / V.Ya. Shur, A.E. Tyurnina, E.V. Shishkina, D.K. Kuznetsov, E.A. Mingaliev, R.V. Kozin // Abstracts of ICES 2012. – Porquerolles island, France. – October 3-5, 2012. – P. CP-22.
13. Измерение размеров наночастиц, полученных методом лазерной абляции в жидкости / А.Е. Тюрнина, В.Я. Шур, Р.В. Козин, Д.К. Кузнецов, Е.А. Мингалиев // ИЗМЕРЕНИЯ. КАЧЕСТВО. БЕЗОПАСНОСТЬ-2012: тезисы докл. конференции. – Екатеринбург, Россия. – 14-16 ноября, 2012. – С. 130.
14. Synthesis of copper nanoparticle colloid by laser ablation in liquid and fragmentation / A.E. Tyurnina, V.Ya. Shur, R.V. Kozin, D.K. Kuznetsov, E.A. Mingaliev // Abstracts of FLAMN 2013. – St. Petersburg, Russia. – June 24-28, 2013. – P. 112-113.
15. Измерение размеров наночастиц серебра, полученных методом лазерной абляции в жидкости / А.Е. Тюрнина, В.Я. Шур, Р.В. Козин, Д.К. Кузнецов, Е.А. Мингалиев // Метрология и стандартизация в нанотехнологиях и наноиндустрии: тезисы докл. 6-й школы. – Екатеринбург, Россия. – 4-7 июня, 2013. – С. 60-61.
16. Influence of metal nanoparticles on domain structure evolution in lithium niobate crystals / A.E. Tyurnina, V.Ya. Shur, R.V. Kozin, V.I. Pryakhina, D.K. Kuznetsov, E.A. Mingaliev // Abstracts of IMF-13. – Katowice, Poland. – September 2-6, 2013. – P. 315-316.