

СРАВНЕНИЕ ФОТОТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДНЫХ БРОНЗ

П.Ю. Гуляев¹, А.И. Омельченко²

¹Югорский государственный университет
г. Ханты-Мансийск

²Институт фотонных технологий ФНЦ "Кристаллография и Фотоника" РАН
г. Москва

Приведены результаты сравнения фототермического эффекта при облучении эрбиевым лазером фантома биологической ткани после импрегнирования наночастицами оксидных бронз H_xMoO_3 , Na_xTiO_2 , K_xMoO_3 и K_xWO_3 .

Ключевые слова: лазер, наночастицы, фототермический эффект, оксидные бронзы, СВС.

Введение

Синтез биофункциональных наночастиц, для развития методов гипертермии в области лазерной медицины [1,2], наиболее эффективно осуществляется методами СВС [3,4]. Обнаруженный у оксидных бронз [5,6] аномально высокий фототермический эффект (ФТЭ), в сочетании с возможностью получения ферромагнитных свойств [7], для удержания наночастиц в локальной области биологической ткани, вызывают интерес к их практическому применению [8] и объяснению физической природы явления [9-11].

Цель исследования: определение химического соединения из четырех типов оксидных бронз H_xMoO_3 , Na_xTiO_2 , K_xMoO_3 , K_xWO_3 , обладающего наиболее выраженным фототермическим эффектом.

Методы исследования

ФТЭ наночастиц бронз оксидов переходных металлов измерялся по тепловому эффекту воздействия лазерного излучения равной интенсивности на капельные пробы растворов равной концентрации. Капли растворов бронз концентрации 10 мг/мл наносились по кругу на фантом биологической ткани из ацетата целлюлозы, находящейся между двух защитных пленок из проникаемого полипропилена с микропорами 0,22 мкм. Предварительно бумажный фантом был высушен в вакуумном сушильном шкафу. Затем капли на бумаге высушивались на воздухе и далее одновременно облучались излучением Er-волоконного лазера с кольцевым распределением интенсивности $\sim 1 \text{ Вт/см}^2$. Общий вид стенда, с фантомом и эрбиевым лазером, приведен на рисунке 1.

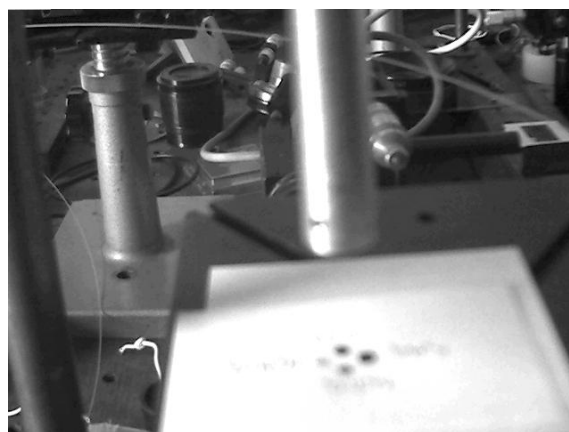


Рисунок 1 – Измерительная установка с фантомом биологической ткани после импрегнирования наночастицами оксидных бронз H_xMoO_3 , Na_xTiO_2 , K_xMoO_3 и K_xWO_3

ФТЭ лазерного воздействия оценивался по температуре в каждом пятне. Температура регистрировалась с помощью тепловизора Testo 875-1. Схема проведения эксперимента и тепловизионное ИК-изображение области фантома приведено на рисунке 2.

Оптическая плотность и дисперсионный состав водных взвесей наночастиц определялся методами рассеяния лазерного излучения [12], автоматизация процедуры контроля теплофизических параметров поверхности бумажных фантомов осуществлялась по методике [13], а разрешающая способность тепловизионного прибора контроля температуры оценивалась с учетом спектральных поправок и влияния аддитивных и мультипликативных помех фонового излучения в суммарном тепловом спектре [14].

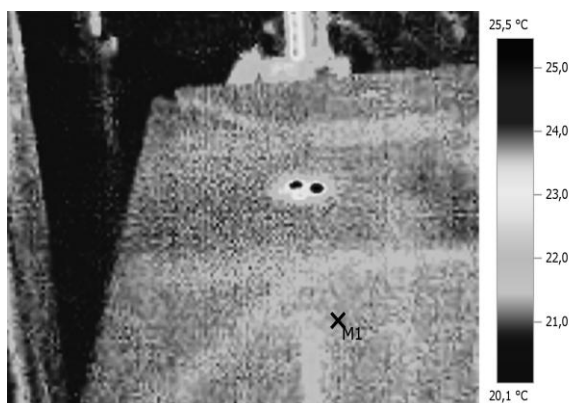


Рисунок 2 – ИК-фотография облучения образцов эрбий- диодным ($\lambda=1.45 \mu\text{m}$) лазером

Обсуждение результатов

В работе выполнены экспериментальные исследования четырех образцов бумажных фантомов биологической ткани после их пропитки водными суспензиями наночастиц оксидных бронз H_xMoO_3 , Na_xTiO_2 , K_xMoO_3 и K_xWO_3 . Схема расположения образцов в кольцевом пятне облучения эрбиевого лазера приведена на рисунке 3.

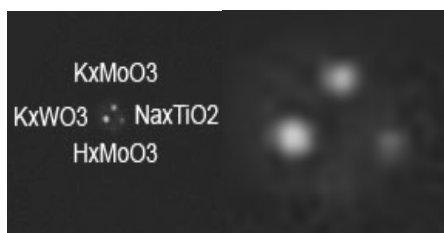


Рисунок 3 – Схема импрегнации бумажного фантома водными суспензиями наночастиц

Учитывая методики введения поправок при микропирометрии [15], а также особенности температурного анализа при ограниченном числе различных градаций сигнала на фоне помех [16], были получены относительные величины распределения температуры в соответствующих четырех областях поверхности бумажного фантома, приведенные на рисунке 4.

Установлено, что все использованные в опыте наночастицы оксидных бронз имеют различный ФЭТ при лазерном облучении. Наночастицы K_xWO_3 -бронзы показали максимальный ФЭТ. Меньшим ФЭТ обладают калий молибденовые (K_xMoO_3) и натрий титановые (Na_xTiO_2) оксидные бронзы. Водородно-молибденовая бронза показала наименьший ФЭТ.

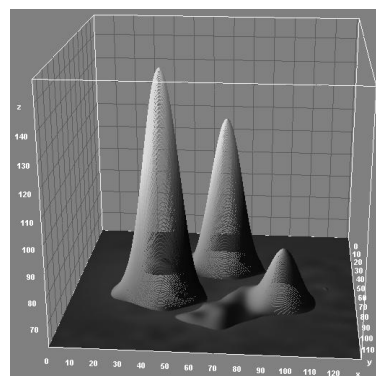


Рисунок 4 – Термограмма относительной величины ФЭТ для 4-х образцов оксидных бронз

Следует отметить, что наблюдаемое изменение степени проявления ФТЭ коррелирует не столько со структурой оксида, а сколько с атомной массой интеркалированного в него иона. Так видно, что для оксида молибдена его калийная бронза обладает большим ФЭТ, чем водородная.

Учитывая результаты исследований электропроводности оксидных бронз переходных металлов [8], можно заключить, что многие из них обладают полупроводниковыми свойствами [9]. Наличие участка низкотемпературной активации проводимости свидетельствует о не большой величине запрещенной зоны. Наблюдаемый высокий фототермический эффект этих бронз по-видимому связан с полупроводниковыми свойствами бронз и высокой плотностью электронных состояний, локализованных на поверхности наночастиц [10].

Основные выводы

Новизна обнаруженного эффекта объясняется тем, что ранее механоактивации обычно подвергались только исходные продукты синтеза для уменьшения энергетического порога активации процесса горения, обычно в низкотемпературных смесях или при разбавлении инертном, а в данной работе обработке подвергались конечные продукты СВ-синтеза. Это позволило получить наночастицы с новыми физико-химическими свойствами. Методами химического, лазеро-химического и СВС-синтеза получены новые биофункциональные наночастицы сложных оксидов металлов и оксидных бронз, обладающие магнитными свойствами. Наночастицы оксидных бронз переходных металлов обладают высоким фототермическим эффектом поглощения квантов света нанокристаллами. Такие

наноразмерные кристаллы сложных оксидов и оксидных бронз, имеющие свойства полупроводников с малой энергией активации проводимости имеют высокое поглощение в ИК-области спектра. Результаты разработки предполагается использовать в нанотехнологии создания биофункциональных наночастиц с высоким фототермическим эффектом при лазерном облучении. Такие наночастицы могут использоваться при лазерно-индуцированном оттаивании замороженных биологических тканей]. Кроме того, предложенные технологии позволяют получить качественные защитные покрытия на металле, органических материалах и импрегнирование наночастицами поверхности вязкоупругих биологических тканей. Они достаточно просты в исполнении, не требуют дорогостоящего оборудования.

Сведения о финансовой поддержке

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-42-00106.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Metal oxide nanoparticles as novel contrast agents for optical diagnostics and laser treatment of arthritis /E.N. Sobol, Y.M. Soshnikova, A.I. Omelchenko et al//В сборнике: Optics InfoBase Conference Papers Сер. "Optical Tomography and Spectroscopy, OTS 2016" 2016. – С. 3.
2. Материалы на основе оксидов переходных металлов для лазерной медицины /С.С. Павлова, М.К. Котванова, П.Ю. Гуляев, А.И. Омельченко//В книге: Новые материалы Сборник материалов. – 2016. – С. 196-197.
3. Microstructure and evolution of (TiB₂+Al₂O₃)/NiAl composites prepared by self-propagation high-temperature synthesis/X.-J. Song, H.-Z. Cui, L.-L. Cao, P.Y. Gulyaev// Transactions of Nonferrous Metals Society of China.- 2016. – Т. 26. № 7. – С. 1878-1884.
4. Гуляев П.Ю., Котванова М.К., Омельченко А.И. Нанотехнологии обработки и получения сложных оксидов переходных металлов с высоким фототермическим эффектом // Физика и химия обработки материалов. – 2017.- № 4. – С. 74-82.
5. Photothermal effects of laser heating iron oxide and oxide bronze nanoparticles in cartilaginous tissues/ P.Y. Gulyaev, M.K. Kotvanova, S.S. Pavlova, E.N. Sobol, A.I. Omelchenko//Nanotechnologies in Russia.- 2012. – Т. 7. № 3-4. – С. 127-131.
6. Гуляев П.Ю., Котванова М.К., Омельченко А.И. Биофункциональные наночастицы сложных оксидов переходных металлов с высоким фототермическим эффектом //В сборнике: Функциональные наноматериалы и высокочистые веществ-

ва Сборник материалов. – 2016.- С. 308-309.

7. Gulyaev P.Yu. Plasma spraying of protective coatings from ferromagnetic SHS-materials //Международный научно-исследовательский журнал. – 2013. – № 12-1 (19). – С. 74-77.
8. Gulyaev P.Y., Omelchenko A.I. Laser activation of repair processes in viscously elastic biological tissues after impregnation by nanoparticles with abnormal high photothermal effect // Международный научно-исследовательский журнал. – 2016. – № 11-4 (53).- С. 146-152.
9. Gulyaev P., Kotvanova M., Omelchenko A. Abnormal photothermal effect of laser radiation on highly defect oxide bronze nanoparticles at the subthreshold // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conference Series.- 2017.- Volume 830(1). - 012153.
10. ПЭМ-анализ степени дефектности кристаллической структуры наночастиц оксидных бронз с высоким фототермическим эффектом /М.К. Котванова, М.П. Бороненко, П.Ю. Гуляев, А.И. Омельченко//В книге: От конвергенции наук к природным технологиям. Первый Российский кристаллографический Конгресс (РКК-2016) 2016.- С. 316.
11. Cui H.Zh., Gulyaev P.Yu. Fourier analysis of the microstructure and defects evolution in oxide bronze Na_xTiO₂ and K_xTiO₂ prepared by Self-propagation High-temperature Synthesis //Многоядерные процессоры, параллельное программирование, ПЛИС, системы обработки сигналов.- 2017. № 7. – С. 160-166.
12. Гуляев П.Ю., Долматов А.В. Автоматизация контроля теплофизических параметров в технологиях детонационного напыления //Системы управления и информационные технологии.- 2009. Т. 35. № 1.2.- С. 230-233.
13. Свистула А.Е., Матиевский Д.Д., Гуляев П.Ю. Экспериментальное исследование характеристик топливных струй дизельных форсунок //Двигателестроение. – 1999. – №1. – С. 29-31.
14. Гуляев И.П., Гуляев П.Ю., Иордан В.И. Разрешающая способность виртуальных приборов контроля температуры частиц в плазменных потоках по суммарному спектру //Ползуновский альманах. – 2008. – № 2. – С. 13-14.
15. Boronenko M. P., Gulyaev P. Yu., Seregin A. E., Bebiya A. G. Increasing accuracy of high temperature and speed processes micropycrometry //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2015. Т. 93. No 1. - 012021.
16. Байесовское восстановление цвета цифровых изображений/П.Ю. Гуляев, Ю.П. Гуляев, А.В. Долматов//Вестник СГУГиТ. – 1997. – № 2. – С. 114-115.

Гуляев Павел Юрьевич – д.т.н., проф., тел.: 83467357795, e-mail: P_Gulyaev@ugrasu.ru; Омельченко Александр Иванович – к.ф.-м.н., с.н.с., тел.: 84957793569, e-mail: omelch@laser.ru.