

УДК 621.375.826

DOI: 10.30987/article_5d9dc9b8784ec3.62540837

А.В. Богданов, к.т.н.,
Ю.В. Голубенко, к.т.н.,
М.В. Таксанц, ст.преподаватель
(ФГАОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана
(национальный исследовательский университет)»,
105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1)
E-mail: mt12@bmstu.ru

Особенности свойств наночастиц Cu, полученных методом лазерной абляции в различных жидкостях

Приведены результаты экспериментальных исследований влияния свойств воды (дистиллированной, высокой очистки, прошедшей промывку гелием), этилового спирта и ацетона на процесс получения наночастиц Cu методом лазерной абляции. Установлены различия в спектрах поглощения коллоидных растворов Cu наночастиц, а также в формах и размерах наночастиц, полученных в различных жидкостях.

Ключевые слова: лазерная абляция; медь; наночастицы; коллоидные растворы; спектры поглощения.

A.V. Bogdanov, Can. Sc. Tech.,
Yu.V. Golubenko, Can. Sc. Tech.,
M.V. Taxants, Senior Lecturer
(FSAEI HE “Bauman State Technical University of Moscow (National research University)”,
Build.1, 5, 2d Baumanskaya Str., Moscow, 105005)

Property peculiarities of Cu nano-particles obtained by method of laser ablation in different liquids

The results of the experimental investigations of water properties impact (distilled thorough treated water washed with helium), ethyl alcohol and acetone upon a process of Cu nano-particle obtaining by a laser ablation method are shown. Differences are defined in the spectra of the absorption of Cu nano-particle colloidal solutions, and also in the forms and dimensions of nano-particles obtained in different liquids.

Keywords: laser ablation; copper; nano-particles; colloidal solutions; spectra of absorption.

Лазерная абляция твердых тел в жидкостях является одним из современных направлений исследований в области нанотехнологий. Лазерная абляция твердых тел в жидкостях представляет собой неравновесный процесс, включающий в себя локальный импульсный нагрев вещества на границе «твердое тело – жидкость», образование зоны расплава материала мишени, парогазового облака продуктов абляции, совокупность гидродинамических процессов, сублимацию и кристаллизацию.

Взаимодействие уже сформировавшихся наночастиц со структурированным лазерным излучением приводит к фрагментации частиц и может использоваться как один из способов управления их свойствами.

На процесс образования наночастиц методом лазерной абляции оказывают влияние: длина волны и плотность мощности лазерного излучения, длительность импульсов и частота их следования, а также тип жидкости. При этом используются оптически прозрачные

жидкости: дистиллированная вода, этиловый спирт, ацетон, глицерин и др. [1].

В работе [2] абляция медной мишени в этаноле, ацетоне и воде осуществлялась излучением импульсно-периодического Nd:YAG лазера с длиной волны $\lambda = 1,06$ мкм и длительностью импульсов $\tau_{\text{имп}} \approx 13$ нс; и лазера на парах меди с $\lambda = 0,51$ мкм и $\tau_{\text{имп}} = 20$ нс. При этом в этаноле и ацетоне наблюдалось окрашивание жидкости в красноватый цвет. Этой окраске соответствует широкая полоса поглощения в синей области спектра с пиком поглощения вблизи 590 нм (рис. 1). Спектр поглощения водного коллоидного раствора Cu выглядит иначе. Пик вблизи 590 нм отсутствует, а широкая полоса поглощения наблюдается между 600 и 700 нм, что типично для акваиона одновалентной меди. Следовательно, наночастицы меди при лазерной абляции медной мишени в воде не образуются, а сама медь реагирует с водой, образуя соединения одновалентной меди.

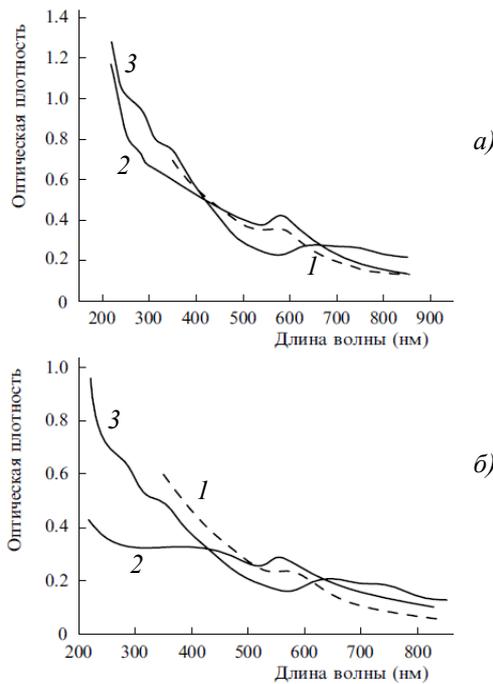


Рис. 1. Спектры поглощения водного коллоидного раствора наночастиц, полученные абляцией медной мишени излучением лазера на парах меди при плотности энергии лазерного пучка на мишени 30 Дж/см^2 (а) и излучением Nd:YAG лазера при плотности энергии 200 Дж/см^2 (б): 1 – ацетон; 2 – этанол; 3 – вода

Коллоидный раствор наночастиц Cu в этаноле с течением времени меняет свой спектр. Пик плазменного резонанса практически ис-

чезает, и поглощение раствора плавно нарастает в сторону коротких волн (рис. 2).

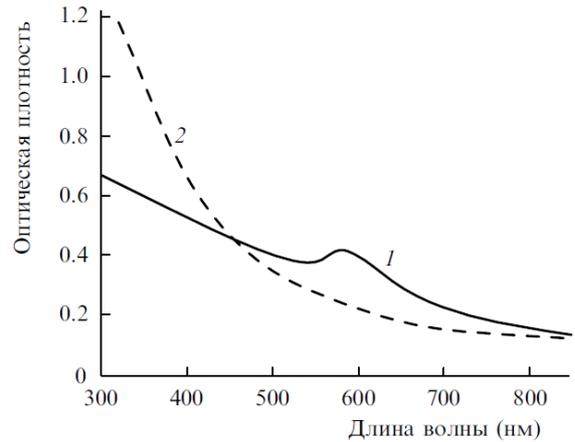


Рис. 2. Спектр поглощения коллоидного раствора наночастиц, полученных абляцией медной мишени в этаноле излучением лазера на парах меди: 1 – свежеприготовленный раствор; 2 – раствор через 6 месяцев

Коллоидный раствор наночастиц Cu в ацетоне имеет большую стабильность спектра во времени.

Эти различия можно связать с различием химического взаимодействия наночастиц Cu на этапе лазерной абляции медной мишени.

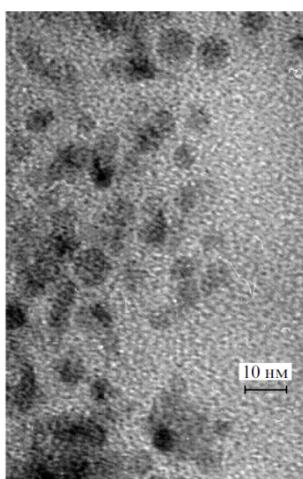
На рис. 3 приведены фотографии наночастиц Cu, полученные лазерной абляцией мишени в этаноле и ацетоне (использован просвечивающий электронный микроскоп). Наночастицы в этаноле малоконтрастные и, по видимому, состоят в основном из оксида меди. Их средний размер составляет $5 \dots 10$ нм.

Наночастицы Cu в ацетоне имеют высокий контраст и заключены в некоторое диффузное облако.

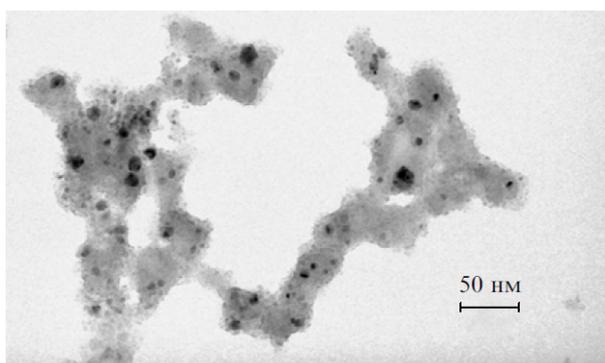
Для дальнейшего изучения процесса лазерной абляции меди в жидкости была выбрана вторая гармоника Nd:YAG лазера с длиной волны 532 нм. Длительность импульса составляла 10 нс, энергия импульса – 500 мДж. Образцом являлась металлическая медная пластинка, помещенная в жидкость, на глубину 1,0 см. Образец в стационарном состоянии подвергался воздействию импульсного лазерного излучения при варьировании количества импульсов в каждой точке от 1 до 3500. Описание исследовательского комплекса приведено в [3].

Несомненно, имеет место влияние рельефа поверхности образца на размер наночастиц, что связано с более эффективным поглощением

ем лазерного излучения материалом с увеличенной шероховатостью. Предварительная полировка поверхности мишени приводит к снижению вероятности появления частиц различной формы в одном рабочем объеме, поэтому с целью обеспечения равномерного снятия материала в ходе воздействия лазерного луча, поверхность каждого из образцов предварительно полировалась до значения шероховатости Ra равного 3 мкм. В качестве жидкой среды использовались этанол и вода. Для исследования коллоидных растворов наночастиц Си использовался метод динамического рассеяния света (ДРС) [4]. Метод ДРС не вносит возмущения в среду при измерении, не требует специальной подготовки образцов.



а)



б)

Рис. 3. Изображение наночастиц меди, полученных при абляции медной мишени в этаноле (а) (см. спектр 2 на рис. 1, а) и ацетоне (б) излучением лазера на парах меди

При использовании метода ДРС диапазон размеров наночастиц определяется за счет анализа спектра или временной корреляционной функции рассеянного света. Путем анализа корреляционной функции флуктуаций ин-

тенсивности рассеянного света определяется коэффициент диффузии дисперсных частиц. Далее, на основе коэффициента диффузии рассчитывается радиус наночастиц, при этом делается допущение, что частицы имеют сферическую форму. Расчет диаметра производится по формуле Стокса–Эйнштейна:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$$

где k_B – константа Больцмана; T – абсолютная температура; η – сдвиговая вязкость среды, в которой взвешены частицы радиусом R . Диапазон, в котором данный метод эффективно работает, составляет от 0,5 нм до нескольких мкм.

Результатом процесса лазерной абляции является коллоидный раствор, представляющий смесь наночастиц с широким диапазоном размеров. При осуществлении процесса лазерной абляции необходимо учитывать ряд технологических особенностей, влияющих на качество получаемых коллоидных растворов. Под качеством коллоидного раствора понимают набор параметров полученной коллоидной системы. Среди них: чистота полученного раствора (отсутствие микрочастиц посторонних веществ); диапазон размеров наночастиц; скорость коагуляции наночастиц (скорость образования кластеров размером несколько микрометров).

Контроль диапазона размеров наночастиц коллоидной системы меди (до диспергирования) посредством метода ДРС показал, что средний размер агрегатов был около 600 нм. Присутствует бимодальное распределение частиц по размерам. Основной вклад в рассеяние происходит от частиц размера (радиуса) около 200 нм (рис. 4).

Образец подвергался диспергированию и измерялась скорость коагуляции наночастиц. Таким образом, определялась устойчивость коллоидной системы. Первые 23 часа измерения проходили каждую минуту, затем, измерения делались один раз в час. Фиксировалось изменение корреляционной функции, зависящей от изменения интенсивности рассеяния на наночастицах.

Полученные результаты показали, что образец после диспергирования достаточно устойчив во времени и имеет средний размер частиц около 200 нм (рис. 5).

Бимодальности не наблюдается. Вероятно, ультразвук разрушил крупные агрегаты. Система перешла в устойчивое состояние.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что полученная лазерной абляцией коллоидная система представляет

собой полидисперсную гетерогенную структуру, обладающую высокой степенью неустойчивости и способностью к быстрой коагу-

ляции частиц. Широкий диапазон размеров частиц говорит о низком качестве полученного коллоидного раствора.

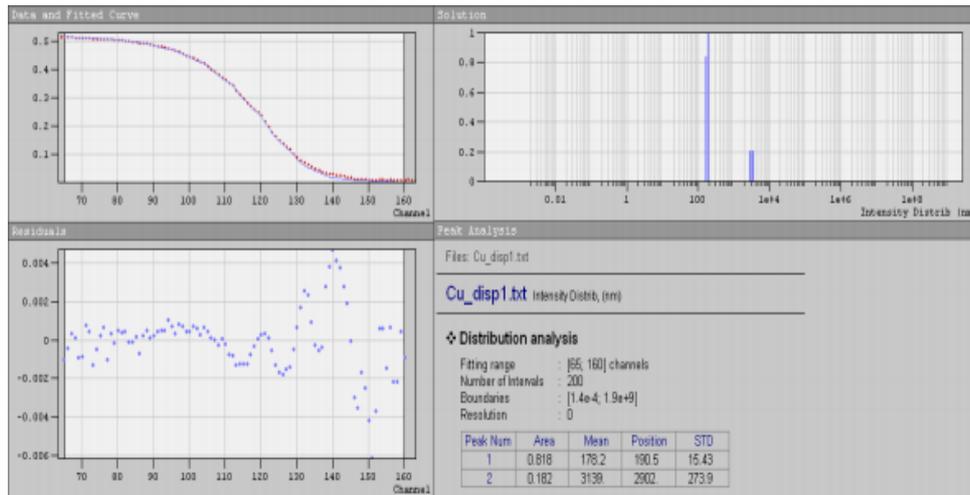


Рис. 4. График корреляционной функции, график изменения интенсивности рассеяния на частицах меди и некоторые параметры изучаемого образца

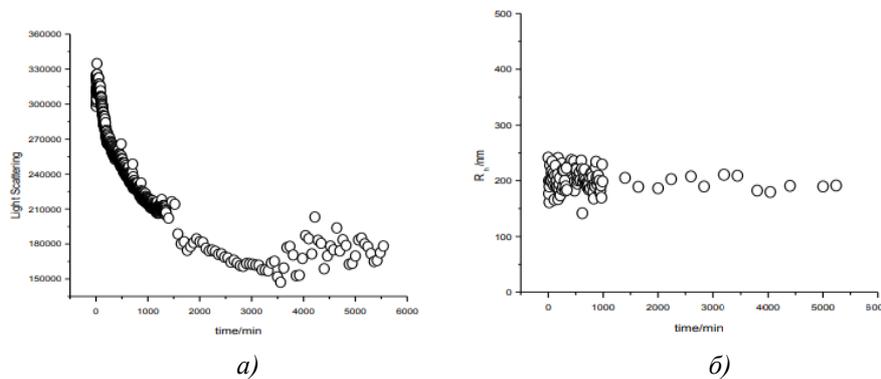


Рис. 5. Характеристики наночастиц меди:

a – зависимость интенсивности рассеяния от времени; *б* – зависимость среднего размера частиц от времени

Проблему большого разброса частиц по размерам можно решить варьированием параметров лазерного излучения и обеспечением равномерности снятия материала с поверхности мишени, что зависит от состояния поверхности и распределения энергии по пятну воздействия. Если поверхность мишени расположена в перетяжке, то луч фокусируется в точку малого диаметра, что приводит к увеличению плотности мощности. Происходит интенсивное удаление материала на малой площади воздействия и быстрое заглабление луча в объем металла, вследствие этого могут быть получены частицы меньшего размера.

Для предотвращения повторного попадания выбитых наночастиц в лазерный луч необходимо внедрить схему с проточной кюветой, оснащённую дозирующим насосом с возможностью регулировки скорости потока. Это позволит сформировать коллоидный раствор,

состоящий из частиц, максимально приближенных друг к другу по форме.

После диспергирования размер наночастиц меди стремится к значению 200 нм и остается таким в течение длительного периода. Результаты измерений методом ДРС показали, что коллоидный раствор меди в этаноле является достаточно устойчивой средой. Агрегация частиц с течением времени происходит медленно.

При проведении исследований была выявлена зависимость свойств образующихся наночастиц меди при импульсной лазерной абляции от параметров используемой жидкой среды.

Наночастицы меди синтезировались в двух различных средах при помощи второй гармоники Nd:YAG-лазера с длиной волны 532 нм. В качестве метода контроля применялась просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). В качестве основы первой жидкой среды была выбрана вода, полученная при

помощи системы очистки Synergy UV-R фирмы Millipore (вода высокой очистки). Второй основой являлась вода, прошедшая промывку гелием.

Как видно из рис. 6, наночастицы меди в обычной очищенной воде имеют форму близкую к сферической, при этом наблюдается достаточно широкий разброс размеров. Исследование образцов проводилось на базе лаборатории НИИ Сельскохозяйственной технологии.

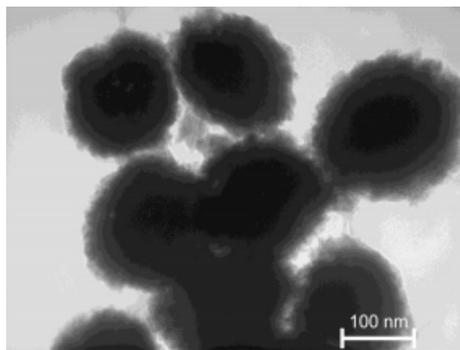


Рис. 6. Изображение с ПЭМ наночастиц меди, полученных в воде высокой очистки

Диапазон размеров полученных наночастиц был оценен при помощи метода динамического рассеяния света на базе лаборатории оптико-спектральных приборов ВНИИОФИ и для воды высокой очистки составил от 95 до 155 нм.

Полученные коллоидные системы на основе воды, промытой гелием, являлись наиболее стабильными (имели меньшую скорость коагуляции) и наиболее насыщенный оттенок. Атомы гелия эффективно «выталкивают» из матрицы молекул воды частицы исходно растворенного газа, при этом происходит замещение атмосферного воздуха, исходно растворенного в жидкости, на гелий. Наночастицы меди, синтезированные в воде, промытой гелием, имеют характерную зерновидную форму (рис. 7). Исследование образцов проводилось на базе лаборатории НИИ Сельскохозяйственной технологии.

Наблюдается стабильность размеров, как в продольном, так и в поперечном сечении. Размер продольного сечения составил порядка 300 нм, поперечного – 100 нм. Также зафиксирована волокнистая структура наночастиц (каждая наночастица меди состоит из нескольких продольных волокон). Появление данной структуры и изменение формы возможно связано с наличием кислорода, растворенного в жидкости, используемой в качестве основы для коллоидной системы.

Таким образом, можно сделать вывод о влиянии качества жидкой среды и количества растворенного в ней газа на параметры обра-

зуемой коллоидной системы.

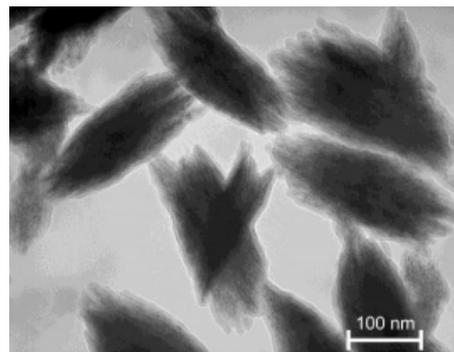


Рис. 7. Изображение с ПЭМ наночастиц меди, полученных в воде, промытой гелием

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Тюльпанова, Е.М., Мельников, Д.М., Кавешникова, Н.А., Голубенко, Ю.В., Калёнова, Е.А. Влияние условий облучения на параметры наночастиц, получаемых методом лазерной абляции в жидкости // *Научно-технические технологии в машиностроении*. – 2018. – № 6(84). – С. 3-6.
2. Казакевич, П.В., Воронов, В.В., Симакин, А.В., Шафеев, Г.А. Образование наночастиц меди и латуни при лазерной абляции в жидкости // *Квантовая электроника*. – 2004. – №10. – С. 951-956.
3. Богданов, А.В., Голубенко, Ю.В., Тимошенко, В.А. Лазерный научно-исследовательский и учебный комплекс на базе лазера фирмы «Солар ЛС» // *Научно-технические технологии в машиностроении*. – 2015. – № 12(54). – С. 17-21.
4. Голубенко, Ю.В., Савкин, А.Н., Сидоровнина, Т.Ю., Тимошенко, В.А. Применимость метода динамического рассеяния света для анализа диапазона размеров наночастиц золота и меди, полученных при помощи лазерной абляции твердых тел в жидкости // *Наука и образование: научное издание МГТУ им. Н.Э. Баумана*. – 2014. – № 10. – С.15-28. DOI: [10.7463/1014.0730527](https://doi.org/10.7463/1014.0730527).

REFERENCES

1. Tyulpanova, E.M., Melnikov, D.M., Kaveshnikova, N.A., Golubenko, Yu.V., Kalyonova, E.A. Irradiation conditions impact upon parameters of nano-particles obtained by method of laser ablation in liquid // *Science Intensive Technologies in Mechanical Engineering*. – 2018. – No. 6(84). – pp. 3-6.
2. Kazakevich, P.V., Voronov, V.V., Simakin, A.V., Shafeev, G.A. Nano-particle formation of copper and brass in liquid at laser ablation // *Quantum Electronics*. – 2004. – No.10. – pp. 951-956.
3. Bogdanov, A.V., Golubenko, Yu.V., Timoshenko, V.A. Laser research and training complex based on laser of “Solar LS” Co. // *Science Intensive Technologies in Mechanical Engineering*. – 2015. – No.12 (54). – pp. 17-21.
4. Golubenko, Yu.V., Savkin, A.N., Sidorovnina, T.Yu., Timoshenko, V.A. Applicability of method of light dynamic dispersion for dimension range analysis of gold and copper nano-particles obtained at use of laser ablation of solids in liquid // *Science and Education: Scientific Edition of Bauman STU*. – 2014. – No.10. – pp. 15-28. DOI: [10.7463/1014.0730527](https://doi.org/10.7463/1014.0730527).

Рецензент д.т.н. В.В. Васильцов