

УДК 621.375.826

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ МЕТОДОМ
ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ**

Светлана Леонидовна Пономаренко ⁽¹⁾, Андрей Борисович Садков ⁽²⁾, Дмитрий Андреевич Форостяный ⁽²⁾

Студентка 3 курса ⁽¹⁾, студент 5 курса ⁽²⁾, студент 5 курса ⁽²⁾
кафедра «Лазерные технологии»

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

Научный руководитель: А.В. Богданов,
кандидат технических наук, доцент кафедры «Лазерные технологии»

Введение

Импульсная лазерная абляция твердых мишеней в жидкости, газе или вакууме является наиболее приоритетным способом получения наночастиц с помощью лазерного излучения.

Параметры лазерного излучения влияют на плотность, толщину и однородность получаемых пленок (форму, размер, состав и структуру наночастиц). Используя различные материалы и газы, можно получить большой набор тонких пленок на подложках.

По сравнению с остальными методами, метод лазерной абляции имеет такие преимущества, как получение беспримесных конечных продуктов; возможность формирования метастабильных фаз в условиях высокого давления плазменного факела в области воздействия лазерного излучения; возможность конгруэнтного испарения многокомпонентных мишеней; агрегация в кластеры различного размера, заряда и кинетической энергии (10 — 500 эВ), позволяющая селективировать и упорядочивать их с помощью электрического поля для получения определённой структуры осаждаемой плёнки.

1. Техника эксперимента

Исследования проводились на лазерном комплексе, созданном в МГТУ им.Н.Э.Баумана на кафедре «Лазерные технологии в машиностроении». Основой комплекса является лазерная твердотельная импульсная система LQ829, произведенная фирмой Solar LS.

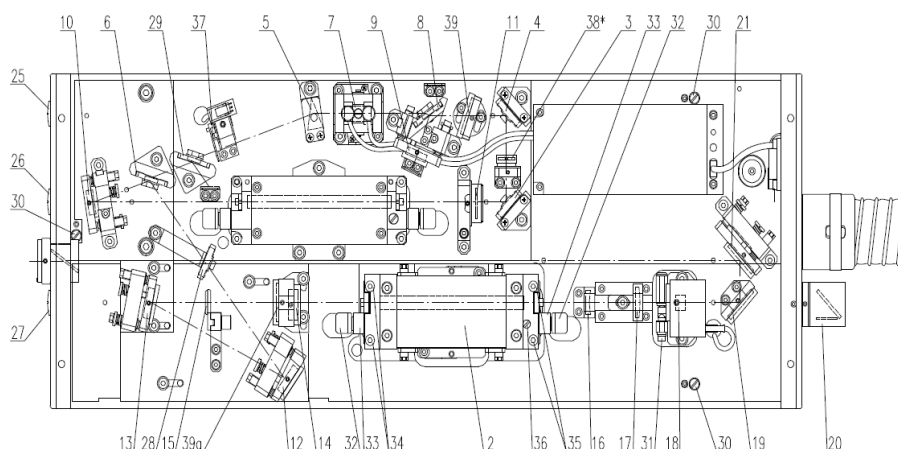


Рисунок 1. 1.1, 2.1 - стержни Nd:YAG; 1.2, 2.2 - лампы накачки; 1.3, 2.3 - отражатели; 1.4, 2.4 - УФ фильтры; 3, 4, 10, 12, 13 - поворотные зеркала; 5 - призма; 6, 8 - поляризаторы; 7 - ячейка Поккельса; 9 - возвратное зеркало; 11 - фазовая пластина; 14 - фазовращатель; 15, 38*

- диафрагмы; 16, 17 - линзы телескопа; 18 - кристалл КТР; 19, 21 - сепараторы генератора второй гармоники; 20 - ловушка излучения; 22, 23, 29 - стеклянные пластины; 24 - защитное окно; 28 - технологическое зеркало.

2. Результаты

2.1. Получение наночастиц латуни

В первом эксперименте для изучения абляции использовалась вторая гармоника Nd:YAG-лазера с длиной волны 532 нм. Частота следования импульсов составляла 10 Гц. Длительность импульса - 10 нс. Энергия импульса – 0,05 Дж. Фокусное расстояние 100 мм.

На поверхность мишени направлялось расфокусированное излучение, диаметр пятна составлял 460 мкм. В качестве жидкой среды использовались: дистиллированная вода, этанол, объемом 100 мл. Количество импульсов в каждой точке мишени задавалось в интервале от 1 до 3500. Перемещение мишени после завершения импульсного воздействия осуществлялось при помощи двух координатной системы перемещения. Схема обработки представляла собой испарение определенного объема материала в воду, впоследствии отводимого потоком на мишень.

При воздействии лазерного излучения на латунную мишень были получены коллоидные растворы желтого оттенка в дистиллированной воде и бурого оттенка в этаноле. С течением времени наночастицы начали коагулировать и оседать на дне пробирки в виде гелеобразной субстанции, называемой золь гелем. Вдобавок, в этаноле часть коагулировавших частиц осталась во взвешенном состоянии. При изменении внешних условий начинается интенсивное образование контактов между частицами и образование монолитного геля. В монолитном геле молекулы растворителя заключены в гибкую, образованную частицами гидроксидов, довольно устойчивую трехмерную сетку.

Во время опыта было выяснено, что при механическом воздействии (перемешивании) распадается гибкая связь в коллоидном растворе и происходит растворение геля. Однако с течением некоторого времени, связи в коллоидной системе возобновляются.

2.2. Получение наночастиц меди

Абляция медной мишени в этаноле и ацетоне излучением как видимого, так и ИК лазерных источников приводит к окрашиванию жидкости в красноватый цвет. Этой окраске соответствуют пик поглощения вблизи 590 нм и широкая полоса поглощения в синей области. В то время как спектр воды, в которой производилась абляция медной мишени, не имеет пика вблизи 590 нм, а наблюдается широкая полоса поглощения между 600 и 700 нм. Эта полоса поглощения характерна для акваиона одновалентной меди, так же, как и для водного раствора CuCl . Таким образом, было выяснено, что медь реагирует с водой, образуя соединения одновалентной меди, а процесс лазерной абляции не происходит.

Спектры жидкостей, в которых абляция меди проводилась Nd:YAG-лазером, аналогичны, однако идентификация соединений, образующихся в процессе лазерной абляции в этаноле, по спектрам поглощения является затруднительной и требует отдельных исследований, например с помощью хроматографии.

Наночастицы меди в этаноле малококонтрастные и, вероятно, состоят в основном из оксида меди. Их средний размер составляет 5-10 нм. Напротив, наночастицы в ацетоне имеют высокий контраст и окружены некоторым диффузным облаком, которое, как показывает спектроскопия комбинационного рассеяния, состоит из стеклоглерида.

2.3. Исследование размеров наночастиц латуни и меди

Размеры наночастиц латуни и меди исследовались на Nd:YAG-лазере с параметрами: длина волны 1.06 мкм, длительность импульса 130 нс. Частота повторения импульсов от 1000 до 5000 Гц. Излучение фокусировалось на поверхность металлической мишени в пятно диаметром 60 либо 90 мкм, а плотность энергии на мишени составляла 200 - 500 Дж/см², в зависимости от выбранной линзы.

В качестве жидкостей, в которых осуществлялась абляция мишеней, применялись дистиллированная вода, этанол (95%) и ацетон (ОСЧ). Спектры коллоидных растворов, регистрировались с помощью волоконно-оптического спектрометра в диапазоне длин волн 200-850 нм. Рентгеновские дифрактограммы наночастиц записывались после выпаривания коллоидного раствора на стеклянной подложке. Идентификация кристаллографических фаз производилась на основе базы данных JCPDS-ICDD. Морфология наночастиц исследовалась с помощью просвечивающего электронного микроскопа с энергией электронов 100 кэВ. С этой целью коллоидный раствор разбавлялся этанолом до нужной концентрации наночастиц и высушивался на медной сетке, покрытой углеродной мембраной. В ряде случаев состав наночастиц исследовался с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (длина волны возбуждения 514 нм).

Было выяснено, что пики спектров поглощения коллоидного раствора наночастиц латуни, полученных абляцией латунной мишени излучением лазера Nd:YAG в этаноле и ацетоне вблизи 515 и 564 нм соответственно.

В случае абляции латунной мишени в воде пик плазмонного резонанса наблюдается, хотя и слабо выражен. Максимум пика плазмонного резонанса лежит около 560 нм при инициировании абляции излучением Nd:YAG-лазера. Для абляции латунной мишени в воде имеет место химическое взаимодействие воды с материалом мишени при высокой температуре, и раствор кроме наночастиц содержит оксид меди Cu₂O и гидроксид цинка Zn(OH)₂. Пик Zn(OH)₂ практически совпадает с пиком оксида цинка ZnO, поэтому дифрактограмма не позволяет судить об отношении концентраций этих соединений. В пользу наличия ZnO свидетельствует пик поглощения в районе 360 нм, соответствующий ширине запрещенной зоны ZnO.

Так же было выяснено, что при абляции в воде, а так же этаноле имеется заметная доля частиц латуни, однако с несколько различными относительными интенсивностями. Положение максимума пика дифракции наночастиц соответствует положению максимума пика дифракции исходной латуни. Таким образом, можно заключить, что образующиеся в результате абляции латунной мишени наночастицы являются наночастицами латуни.

При абляции латунной мишени в этаноле образуются наночастицы с замкнутой оболочкой. Ее изображение менее контрастно, чем ядро, а толщина соразмерна ядру.

Наблюдение плазмонного резонанса при абляции латунной мишени в воде косвенно подтверждает то, что наночастицы являются оболочечными структурами. В отличие от наночастиц, полученных в этаноле и ацетоне, эти оболочки могут состоять из продуктов химической реакции цинка с водой, например Zn(OH)₂.

В целом спектры коллоидных растворов, полученных абляцией в жидкостях обоих металлов, зависят скорее от природы жидкости, нежели от длины волны лазерного излучения. Это указывает о несущественности фотохимических процессов, которые могли бы давать вклад в образование наночастиц, например в результате генерации электронно-дырочных пар в оксиде меди Cu₂O квантом лазера на парах меди.

Положение плазмонного резонанса наночастиц латуни (около 515 нм). Пик находится между плазмонными резонансами меди и цинка.

Заключение

Научно-исследовательский комплекс, созданный на базе импульсного Nd:YAG-лазера LQ829B фирмы СоларЛС, подходит для проведения научно-исследовательских работ по получению наночастиц методом лазерной абляции. Плотность мощности на поверхности мишени достигает такого значения, что позволяет испарять материал без наличия жидкой фазы. Выяснено, что спектры коллоидных растворов сильнее зависят от природы жидкости, чем от длины волны лазерного излучения. Выделены особенности процесса образования наночастиц меди и латуни.

Литература

1. Лазерный научно-исследовательский и учебный комплекс на базе лазера фирмы СоларЛС/ *Богданов А. В., Голубенко Ю. В., Тимошенко В. А., Гулевич А. Е., Кондратюк Н. В.* М.: Научное издание технологий в машиностроении. – 2015 - № 12. - С. 17-21
2. Импульсная лазерная абляция в жидкости фемто- и нано-секундными источниками. Особенности процесса / *Голубенко Ю. В., Сидоровича Т. Ю., Тимошенко В. А., Савкин А. Н.* М.: наука и инновации. - 2015 - № 10(46)
3. Образование наночастиц меди и латуни при лазерной абляции в жидкости / *П.В.Казакевич, В.В.Воронов, А.В.Симакин, Г.А.Шафеев.* М.: Квантовая электроника. – 2004 - 34, № 10