

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-9-41-45

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ НАНОЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ В ЖИДКОСТИ

© Евгений Иванович Гырылов<sup>1</sup>, Андрей Валерьевич Номоев<sup>1, 2</sup><sup>1</sup> Институт физического материаловедения СО РАН, г. Улан-Удэ, Россия; e-mail: evivgyr.bsc@mail.ru<sup>2</sup> Бурятский государственный университет, г. Улан-Удэ, Россия; e-mail: nomoevav@mail.ru*Статья поступила 4 декабря 2017 г.*

Представлены результаты исследований коллоидных растворов наночастиц, полученных при лазерной абляции твердых тел в жидкости. Экспериментальная установка включала иттербиевый импульсный волоконный лазер YLP (Россия) с длиной волны излучения 1064 нм и длительностью импульса 100 нс, блок управления мощностью излучения (до 20 Вт) и частотой следования импульсов (20 – 60 кГц), автоматизированную систему перемещения мишени на базе моторизованного двухосного линейного транслятора 8MTF (Литва) и контроллера CNC USB TB6560 (КНР). Последняя позволяла равномерно испарять материал с поверхности мишени, уменьшая изменения по размерам образующихся кратеров и повышая тем самым эффективность абляции при продолжительном облучении, а также сужать разброс по размерам получаемых наночастиц. Параметры сканирования задавали и контролировали через компьютер, процесс сканирования отображался на мониторе. Размер частиц определяли на лазерном анализаторе SALD-7500nano (Япония). Исследования проводили методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, для чего использовали сканирующий электронный микроскоп JSM-6000 (Япония). На экспериментальной установке при лазерной абляции объемных металлических и полупроводниковых мишеней в жидкости получали коллоидные растворы наночастиц, в нашем случае — серебра и кремния, в этиловом спирте (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) со средним размером 45 и 33 нм соответственно. При этом раствор коагулированных частиц кремния диспергировали в ультразвуковой ванне. Оптические свойства растворов исследовали с помощью спектрофотометра СФ-56 (Россия) с кварцевыми кюветами (длина оптического пути — 10 мм). В качестве образца сравнения использовали этанол. Для раствора наночастиц серебра минимум пропускания света фиксировали на 390 нм, что связано с поглощением излучения на этой длине волны в результате поверхностного плазмонного резонанса. Раствор наночастиц кремния пропускал излучение начиная с 300 нм. Он был практически полностью (до 95 %) прозрачен в видимой красной и инфракрасной областях спектра.

**Ключевые слова:** экспериментальная установка; нанотехнологии; наночастицы; коллоидный раствор; лазерная абляция.

## A FACILITY FOR THE PRODUCTION NANOPARTICLES BY LASER ABLATION IN LIQUID

© Evgeniy I. Gyrylov<sup>1</sup>, Andrey V. Nomoev<sup>1, 2</sup><sup>1</sup> Institute of Physical Materials Science, RAS Siberian Branch, Ulan-Ude, Russia; e-mail: evivgyr.bsc@mail.ru<sup>2</sup> Buryat State University, Ulan-Ude, Russia; e-mail: nomoevav@mail.ru*Submitted December 4, 2017.*

The results of studies of obtaining nanoparticles in laser ablation of solids in liquids are presented, an experimental facility for obtaining nanoparticles has been developed. The facility uses a ytterbium pulse fiber laser YLP (Russia) with a radiation wavelength of 1064 nm, a pulse duration of 100 ns, a separate radiation power control unit (up to 20 W) and pulse repetition rate (20 – 60 kHz), as well as an automated target transfer system based on the motorized biaxial linear translator 8MTF (Lithuania) and controller CNC USB TB6560 (China), allowing uniform evaporation of the material from the target surface, reducing the size changes of the formed craters, thereby increasing effect the ablation efficiency with prolonged irradiation and the narrowing of the scatter in the sizes of the nanoparticles obtained. The scanning parameters are set and controlled via the computer, the scanning process is displayed on the monitor. The particle size was studied on a laser particle size analyzer SALD-7500nano (Japan). The obtained materials were studied by scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray

spectroscopy using a scanning electron microscope JCM-6000 (Japan). The facility allows produce colloidal solutions of nanoparticles, for example Ag and Si in ethyl alcohol ( $C_2H_5OH$ ) with an average size of 45 and 33 nm, respectively, to be obtained by laser ablation of volumetric metal and semiconductor targets in liquid, respectively, and the resulting solution of coagulated Si particles was dispersed in an ultrasonic bath. To study the optical properties of the obtained colloidal solutions of Ag and Si, a spectrophotometer SF-56 (Russia) and quartz cuvettes with an optical path length of 10 mm was used, ethanol was used as a comparison. For a solution of silver nanoparticles, a minimum of light transmission at a wavelength of 390 nm is observed, this is due to the absorption of radiation at this wavelength as a result of surface plasmon resonance. A solution of silicon nanoparticles transmits radiation starting at a wavelength of more than 300 nm, and is almost completely (up to 95% in the 600 – 1100 nm region) transparent in the visible red and infrared regions of the spectrum.

**Keywords:** experimental facility; nanotechnology; nanoparticles; colloidal solution; laser ablation.

Как известно, лазерная абляция — испарение вещества с поверхности под действием лазерного импульса. При мощности импульса, превышающей порог режима абляции, происходит микровзрыв с образованием на поверхности образца кратера и светящейся плазмы вместе с разлетающимися частицами. При лазерной абляции твердых тел в жидкостях вырвавшееся пароплазменное облако быстро остывает с формированием частиц малого размера. При этом наночастицы остаются в жидкости, образуя коллоидный раствор.

По сравнению с другими физическими (парофазного осаждения, ионно-плазменного или дугового напыления и др.) и химическими (химического осаждения, в том числе гидротермального, с применением поверхностно-активных веществ и слабого осаждения) методами лазерная абляция имеет несколько преимуществ. К ним относятся: химически чистый синтез конечных продуктов без включения побочных примесей, что исключает дополнительную очистку; простота контроля процесса абляции; возможность формирования метастабильных фаз за счет быстрого нагрева и охлаждения аблированного вещества (до  $10^{10}$  K/c) в условиях высокого давления плазменного факела в области воздействия лазерного

излучения; возможность конгруэнтного испарения многокомпонентных мишеней; строгая дозировка подачи материала, в том числе многокомпонентного с высокой температурой испарения; агрегация в кластеры или наночастицы различного размера, аблирующие с кинетической энергией 10 – 500 эВ.

Свойства частиц нанометрового диапазона и микрочастиц (тем более макроскопических тел) отличаются [1]. Импульсную лазерную абляцию веществ в жидкости применяют как для неметаллов, так и для металлов и сплавов [2 – 7]. Помещая мишень в различные среды и управляя технологическими параметрами процесса, можно варьировать размер, морфологию и состав генерируемых наноструктур [8 – 9]. Абляция твердых тел в жидкости также позволяет получать готовые наносuspensions, свободные от остатков реагентов в конечном продукте, в отличие, например, от химического синтеза.

Цель работы — исследование коллоидных растворов наночастиц серебра и кремния, распределения частиц по размерам, их форм при лазерной абляции объемных мишеней серебра и кремния в жидкости.

Для получения наночастиц Ag и Si в растворах этанола ( $C_2H_5OH$ ) методом лазерной абляции объемных металлических и полупроводниковых мишеней использовали установку (рис. 1), включающую иттербиевый импульсный волоконный лазер YLP (Россия) (длина волны излучения — 1064 нм, длительность импульса — 100 нс, энергия в импульсе — 1 мДж, пиковая мощность в импульсе — до 10 кВт, средняя выходная мощность — 20 Вт, частота повторения импульсов — 20 – 100 кГц), подвижный столик — моторизованный двухосный линейный транслятор 8MTF (Литва) (диапазон перемещения —  $75 \times 75$  мм, шаг деления — 2,5 мкм, максимальная скорость — 10 мм/с, максимальная нагрузка — 6 кг). Выходную мощность и частоту повторения импульсов регулировали с помощью блока управления.

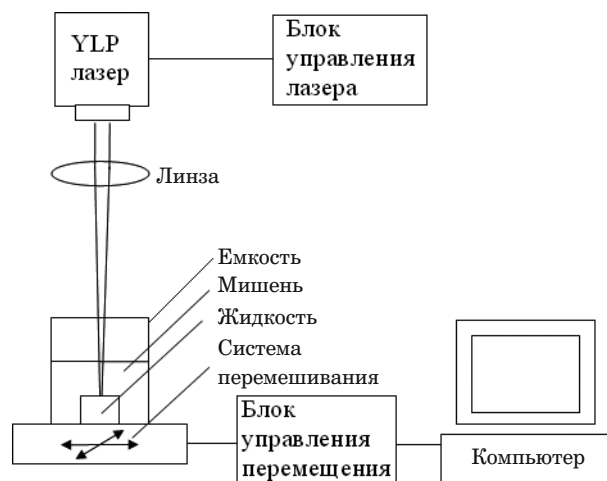


Рис. 1. Схема экспериментальной установки

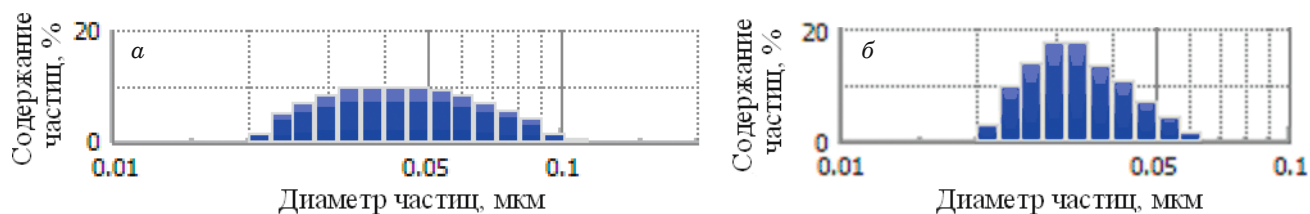


Рис. 2. Распределение частиц Ag (а) и Si (б) по размерам

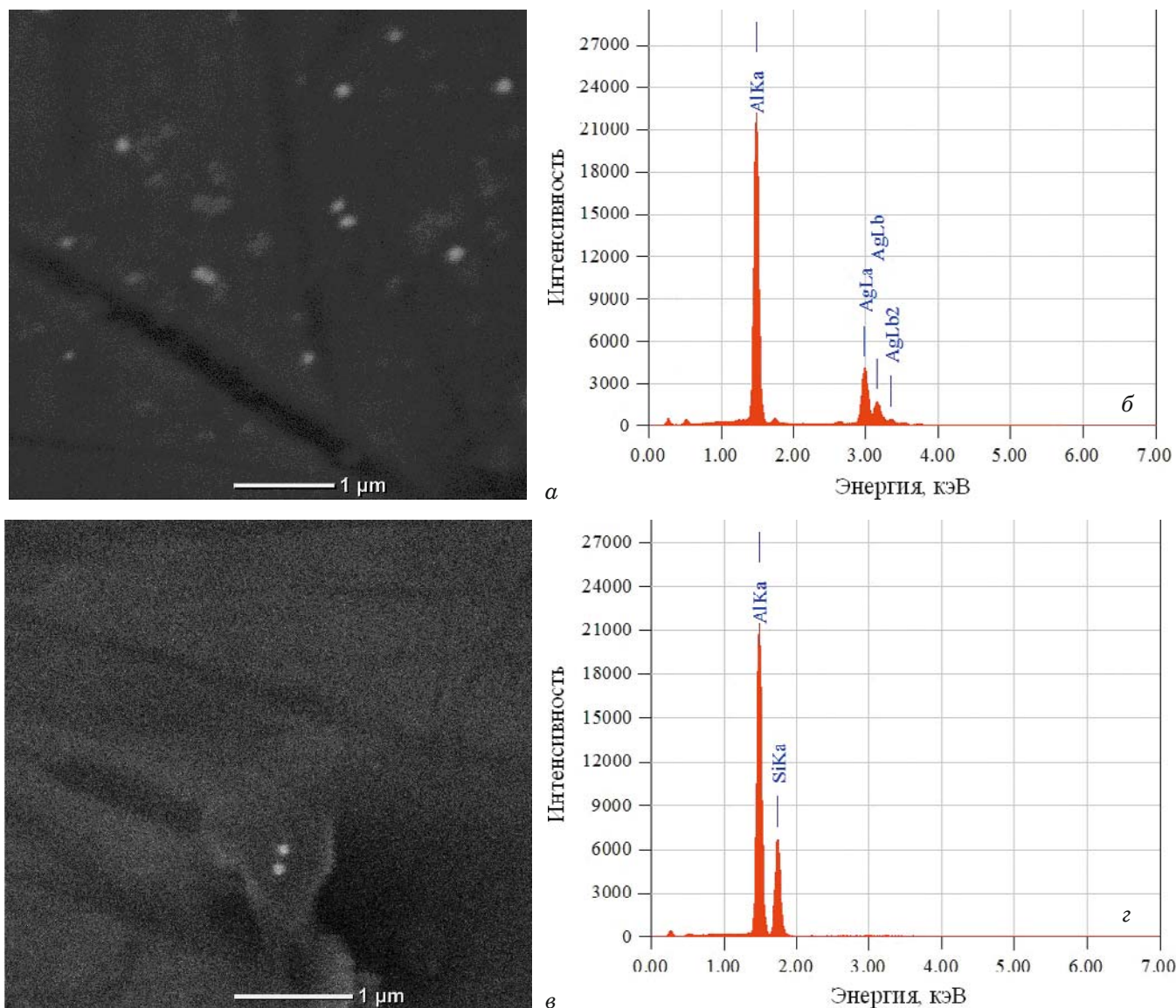


Рис. 3. Микрофотографии и энергодисперсионные рентгеновские спектры наночастиц Ag (а, б) и Si (в, г) на алюминиевой подложке

В качестве мишеней использовали объемные пластины Ag и Si (дисперсионная среда — этиловый спирт). Процесс абляции протекал в цилиндрических стеклянных емкостях.

Излучение лазера фокусировали собирающей линзой на мишени, которую размещали на дне цилиндрической емкости с жидкостью. Для равномерного облучения мишени применяли авто-

матическую систему перемещения образца с использованием столика и контроллера CNC USB ТВ6560 (Китай). Сканирование образца в горизонтальной плоскости (перпендикулярно оптической оси) относительно лазерного пучка осуществляли со скоростью 0,3–0,5 мм/с (шаг между линиями сканирования — 0,2–0,3 мм, продолжительность — 10–30 мин). Сканирование по-

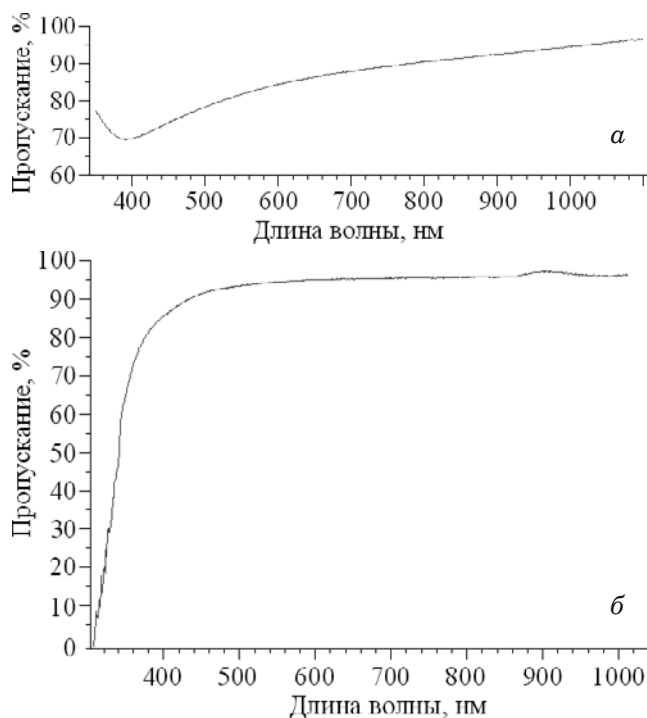


Рис. 4. Спектры пропускания для коллоидных растворов частиц Ag (а) и Si (б)

звояло равномерно проводить испарение материала с поверхности мишени, уменьшая изменения по размерам образующихся кратеров и повышая тем самым эффективность абляции при продолжительном облучении, а также сузить разброс по размерам исследуемых наночастиц.

Получаемые коллоидные растворы исследовали на лазерном анализаторе SALD-7500nano (Япония). При плотности мощности в импульсе  $4 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup> и частоте импульсов 60 кГц средний размер частиц составил 45 нм (для Ag) и 16 мкм (для агломератов коагулированных частиц Si). Раствор Si дальше обрабатывали в ультразвуковой ванне (частота — 40 кГц, мощность — 30 Вт) в течение 3 – 5 мин и затем вновь анализировали на SALD-7500nano. В итоге средний размер частиц Si составил 33 нм.

На рис. 2 представлено распределение наночастиц Ag и Si по размерам. Видно, что для Ag размеры в основном располагаются в диапазоне 20 – 100, а для Si — 20 – 60 нм.

Далее растворы исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (SEM) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS). Результаты приведены на рис. 3.

Для исследования оптических свойств коллоидных растворов Ag и Si использовали спектрофотометр СФ-56 (Россия) с кварцевыми кюветами (длина оптического пути — 10 мм), в качестве образца сравнения — этанол. На рис. 4 представлены соответствующие спектры пропускания.

Видно, что для раствора наночастиц Ag минимум пропускания света приходится на 390 нм. Это связано с поглощением излучения на этой длине волны в результате поверхностного плазмонного резонанса, при котором частота колебаний падающего излучения совпадает с собственной частотой колебаний свободных электронов вблизи поверхности металлической частицы. При этом наблюдается резкое увеличение амплитуды колебания «электронной плазмы», квантовый аналог которой — плазмон. Раствор наночастиц Si пропускает излучение начиная с 300 нм и практически полностью (до 95 %) прозрачен в видимой красной и инфракрасной областях спектра.

Таким образом, проведенные исследования показали, что с помощью разработанной экспериментальной установки можно получать коллоидные растворы наночастиц (Ag и Si) по форме, близкой к сферической, со средним размером 45 и 33 нм. Анализ оптических свойств растворов выявил, что минимум пропускания света для раствора наночастиц серебра приходится на 390 нм. Это связано с поглощением излучения на этой длине волны в результате поверхностного плазмонного резонанса. Раствор наночастиц кремния прозрачен (до 95 %) в видимой красной и инфракрасной частях спектра. Синтезированные с использованием установки дисперсии могут использоваться в материаловедении, медицине и других областях.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Пячин С. А., Пугачевский М. А. Новые технологии получения функциональных наноматериалов. — Хабаровск, 2013. — 38 с.
2. Гракович П. Н. Лазерная абляция политетрафторэтилена / Журнал Российского химического общества имени Д. И. Менделеева. 2008. Т. LI. № 3. С. 97 – 105.
3. Лещик С. Д., Зноско К. Ф., Сергиенко И. Г. Получение наночастиц лазерной абляцией твердых тел в жидкости в режиме наносекундных импульсов / Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения: материалы междунар. науч.-техн. конф. INTERMATIC-2014. Ч. 2. — М.: МГТУ МИРЭА, 2014. С. 84 – 87.
4. Смагулов А. А., Лапин И. Н., Светличный В. А. Разработка автоматизированной установки для синтеза наночастиц благородных металлов методом лазерной абляции объемных мишеней в жидкости / Известия Томского политехнического университета. 2013. Т. 323. № 2. С. 152 – 155.
5. 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. Т. 34. № 10. С. 951 – 956.
6. Симакин А. В., Воронов В. В., Шафеев Г. А. Образование наночастиц при лазерной абляции твердых тел в жидкостях / Труды института общей физики имени А. М. Прохорова. 2004. Т. 64. С. 83 – 107.
7. Казакевич В. С., Казакевич П. В., Ярьско П. С., Нестеров И. Г. Влияние физико-химических свойств жидкости на процессы лазерной абляции и фрагментации наночастиц Au в изолированном объеме / Известия Самарского научного центра РАН. 2012. Т. 14. № 4. С. 64 – 69.

8. **Лещик С. Д., Зноско К. Ф., Калугин Ю. К.** Исследование частиц, генерированных лазерной абляцией твердых тел в жидкости / Вестник Брестского государственного технического университета. 2014. № 4. С. 6 – 10.
9. **Макаров Г. Н.** Применение лазеров в нанотехнологии: получение наночастиц и наноструктур методами лазерной абляции и лазерной нанолитографии / Успехи физических наук. 2013. Т. 183. № 7. С. 673 – 718.

## REFERENCES

1. **Pyachin S. A., Pugachevskiy M. A.** New technologies for the production of functional nanomaterials. — Khabarovsk, 2013. — 38 p. [in Russian].
2. **Grakovich P. N.** Laser ablation of polytetrafluoroethylene / Zh. Ross. Khim. Obshch. im. D. I. Mendeleeva. 2008. Vol. LII. N 3. P. 97 – 105 [in Russian].
3. **Leshchik S. D., Znosko K. F., Sergienko I. G.** Obtaining nanoparticles by laser ablation of solids in a liquid in nanosecond pulse mode / Fundamental problems of radio electronic instrument making: materials of international. scientific-techn. conf. INTERMATIC-2014. Part 2. — Moscow: MGTU MIREA, 2014. P. 84 – 87 [in Russian].
4. **Smagulov A. A., Lapin I. N., Svetlichnyy V. A.** Development of an automated installation for the synthesis of noble metal nanoparticles by laser ablation of bulk targets in a liquid / Izv. Tom. Politekh. Univ. 2013. Vol. 323. N 2. P. 152 – 155 [in Russian].
5. **Kazakevich P. V., Voronov V. V., Simakin A. V., Shafeev G. A.** Formation of copper and brass nanoparticles during laser ablation in a liquid / Kvant. Élektron. 2004. Vol. 34. N 10. P. 951 – 956 [in Russian].
6. **Simakin A. V., Voronov V. V., Shafeev G. A.** Formation of nanoparticles during laser ablation of solids in liquids / Tr. Inst. Obshch. Fiz. im. A. M. Prokhorova. 2004. Vol. 64. P. 83 – 107 [in Russian].
7. **Kazakevich V. S., Kazakevich P. V., Yaresko P. S., Nesterov I. G.** Influence of physicochemical properties of a liquid on the processes of laser ablation and fragmentation of Au nanoparticles in an isolated volume / Izv. Samar. Nauch. Tsentra RAN. 2012. Vol. 14. N 4. P. 64 – 69 [in Russian].
8. **Leshchik S. D., Znosko K. F., Kalugin Yu. K.** Investigation of particles generated by laser ablation of solids in a liquid / Vestn. Brest. Gos. Tekh. Univ. 2014. N 4. P. 6 – 10 [in Russian].
9. **Makarov G. N.** Application of lasers in nanotechnology: obtaining nanoparticles and nanostructures by laser ablation and laser nanolithography / Usp. Fiz. Nauk. 2013. Vol. 183. N 7. P. 673 – 718 [in Russian].