

ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДНЫХ НАНОСТРУКТУР МЕДИ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

Н.Н. Тарасенко¹⁾, С.Т. Пашаян²⁾, В.М. Анищик³⁾,
А.В. Буцень^{1), 4)}, В. Корнев¹⁾, Н.В. Тарасенко¹⁾

¹⁾Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,
пр. Независимости 68, 220072 Минск, Беларусь, n.tarasenko@ifanbel.bas-net.by

²⁾Институт физических исследований НАН Армении,
0204, Аштарак-2, Армения, stpashayan@gmail.com

³⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, anishchik@bsu.by

⁴⁾Белорусский государственный технологический университет,
ул. Свердлова 13а, Минск 220006, Беларусь

В данной работе методом наносекундной лазерной абляции металлической медной мишени и спрессованной керамической мишени оксида меди получены коллоидные растворы наночастиц в различных жидкофазных средах. Формирование наночастиц (НЧ) проводилось при воздействии излучения основной гармоники Nd³⁺:YAG лазера (LOTIS TII, LS 2134D, частота 10 Гц, энергия 80 мДж/импульс, длительность импульса 10 нс) на мишени. Исследованы структурные, морфологические и оптические характеристики сформированных НЧ. Показано, что составом и морфологией наночастиц можно управлять, варьируя состав и свойства мишени и жидкой среды, в которой осуществляется синтез. Установлено, что лазерная абляция в ацетоне приводит к формированию НЧ металлической меди, измененные же растворителя на дистиллированную воду позволяет формировать преимущественно оксидные НЧ. Однако при абляции мишени CuO в воде наблюдается слабая широкая плазменная полоса с максимумом около 633 нм (1.96 эВ), которая позволяет сделать вывод о формировании НЧ металлической меди наряду с оксидными наноструктурами. Кроме того, дополнительная лазерная обработка полученных НЧ может служить инструментом для управления не только морфологией НЧ, но также составом и внутренней структурой.

Ключевые слова: лазерная абляция; наночастицы; наноструктуры; оксид меди; коллоидные растворы; спектр поглощения; плазменная полоса.

FORMATION OF COPPER OXIDE NANOSTRUCTURES BY LASER ABLATION IN LIQUID MEDIA

N. Tarasenko¹⁾, S. Pashayan²⁾, V. Anishchik³⁾,
A. Butsen^{1), 4)}, V. Kornev¹⁾, N. Tarasenko¹⁾

¹⁾B.I. Stepanov Institute of Physics, NAS of Belarus,
68 Nezavisimosti Ave., 220072 Minsk, Belarus, n.tarasenko@ifanbel.bas-net.by

²⁾Institute for Physical Research, NAS of Armenia,
0203 Ashtarak-2, Armenia, stpashayan@gmail.com

³⁾Belarusian State University,
4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus, anishchik@bsu.by

⁴⁾Belarusian State Technological University, 13a Sverdlov Str., 220006 Minsk, Belarus

In this work, colloidal solutions in various liquid-phase media are produced by nanosecond laser ablation of a metal copper target and a compressed ceramic copper oxide target. Nanoparticles (NPs) of copper oxides are considered as objects of study. Laser ablation experiments were carried out by focusing the radiation of the Nd³⁺:YAG laser (LOTIS TII, LS2134D), operating in a double-pulse mode at 1064 nm (energy 80 mJ/pulse, repetition rate 10 Hz, pulse duration 8 ns), on a surface of Cu or CuO target placed in the cell filled with a liquid (the distilled water, acetone or isopropyl alcohol). Quasi spherical nanoparticles (NPs) with similar morphology were obtained by laser ablation (LA) process. Structural, morphological and optical properties of the formed NPs have been investigated by SEM, EDX, TEM, UV-Vis and Raman spectroscopy. It is shown that the composition and morphology of nanoparticles can be controlled by varying the composition and properties of the target and the liquid medium in which synthesis process takes place. As can be seen from the absorption spectra, the presence of copper plasmon resonance peak at 600 nm

indicates that after laser ablation of CuO target in isopropyl alcohol metallic copper NPs are formed opposite to the LA in water, where the particles composition most probably corresponds to the CuO target composition. This result was also confirmed by X-ray microanalysis. It has been established that laser ablation in acetone also leads to the formation of the NPs of metallic copper, but the change of the solvent to distilled water allows forming mainly oxide NPs. However, when the CuO target is ablated, a weak broad plasmon band with a peak of about 633 nm (1.96 eV) is observed in water, which leads to the conclusion that copper metal NPs are formed alongside oxide nanostructures. Besides, additional laser processing can serve as a tool for controlling not only the morphology of NPs, but also the composition and internal structure.

Keywords: laser ablation; nanoparticles; nanostructures; copper oxide; colloids; absorption spectra; plasmon band.

Введение

В последние годы большой научный и практический интерес представляют наноструктурные и нанокompозитные материалы, наночастицы оксидов переходных металлов и полупроводниковые металл – оксидные наноструктуры, которые имеют широкий спектр применения в новейшей оптоэлектронной и лазерной технике, в устройстве солнечных элементов, сенсоров и детекторов, в биомедицине и катализе и т.д. [1-3]. Среди новых технологий получения наночастиц (НЧ) важными преимуществами обладает метод лазерной абляции в жидкости (ЛАЖ) [1, 2]. Это универсальный метод, который может применяться как в случае металлов, так и полупроводников, и диэлектриков различного состава. При этом метод ЛАЖ позволяет получать НЧ металлов и их оксидов в большинстве случаев [2, 3].

В настоящей работе методом двухимпульсной ЛАЖ твердотельных мишеней в различных жидкофазных средах без использования каких-либо поверхностно-активных веществ или стабилизаторов были получены НЧ меди (Cu) и ее оксида (CuO) при вариации параметров лазерного излучения и свойств жидкости.

Методика эксперимента

Для проведения эксперимента использовался импульсный наносекундный Nd³⁺:YAG лазер (LOTIS III, LS 2134D, Беларусь), работающий в двухимпульсном режиме. Основные лазерные параметры были одинаковы для всех серий экспериментов: длина волны 1064 нм, энергия 80 мДж/импульс, длительность импульса 10 нс, частота повторения импульсов 10 Гц

[2]. Задержку между сдвоенными импульсами устанавливали равной 10 мкс, при которой, как показали предыдущие исследования, происходит наиболее эффективная абляция и формирование коллоидного раствора с максимальной концентрацией НЧ.

В качестве мишеней использовались металлическая медная пластина и прессованная керамическая мишень из порошка CuO (99.9%). Абляцию мишеней проводили в течение 15 минут в дистиллированной воде, ацетоне и изопропиловом спирте. Плотность мощности лазерного излучения на поверхности мишени составляла 10^8 - 10^9 Вт/см². Морфология, размер и структура полученных НЧ и осажденных пленок были проанализированы с использованием рентгеноструктурного анализа, сканирующей электронной (СЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), также абсорбционной (UV-vis) и рамановской спектроскопии (КРС).

Результаты и их обсуждение

На рисунках 1 и 2 представлены СЭМ- и ПЭМ-изображения полученных НЧ после ЛА в изопропиловом спирте и ацетоне. Анализ изображений показывает, что получены квазисферические НЧ меди и оксида меди со схожей морфологией во всех растворах. Размеры их лежат в интервале от 5 до 50 нм, хотя наблюдаются и небольшие агломерации с размерами в пределах от 50 до 100 нм.

Как видно из приведенных на рис. 3 спектров поглощения, лазерная абляция в ацетоне приводит к формированию НЧ Cu, причем вид спектра практически не зависит от типа используемой исходной мишени (кривые 1 и 2).

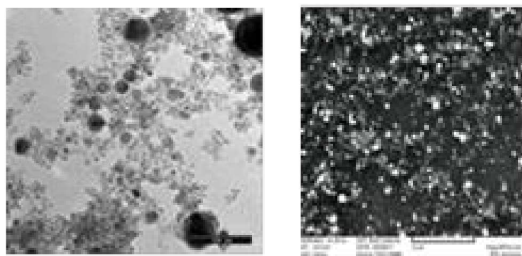


Рис. 1. ПЭМ (слева) и СЭМ (справа) изображения НЧ оксида меди (ЛА в изопропиловом спирте)

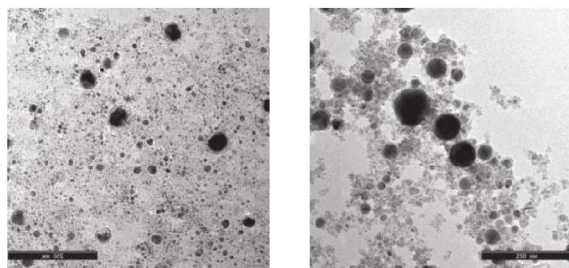


Рис. 2. ПЭМ- изображения НЧ Cu (слева) и CuO (справа), полученных ЛА мишеней в ацетоне

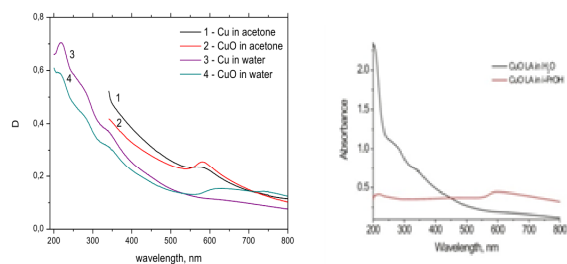


Рис. 3. Спектры поглощения НЧ, полученных ЛА в дистиллированной воде и ацетоне (слева) и в изопропиловом спирте (справа)

Так, в обоих случаях наблюдается полоса с максимумом около 581 нм, что может быть отнесено к полосе плазмонного поглощения НЧ Cu, связанного с коллективным возбуждением электронов проводимости металла. Изменение растворителя на дистиллированную воду позволяет формировать преимущественно оксидные НЧ (кривые 3 и 4). В зависимости от аблируемой мишени в спектрах коллоидных растворов, полученных при использовании медной мишени, отсутствует плазмонное поглощение частиц металлической меди, что позволяет сделать вывод, что НЧ меди в растворах после лазерного облучения отсутствуют. Однако при абляции мишени

CuO в воде наблюдается слабая широкая полоса с максимумом около 633 нм (1.96 эВ), которая позволяет сделать вывод о формировании НЧ металлической меди наряду с оксидными наноструктурами.

Отметим, что после дополнительного лазерного облучения полученных коллоидов несфокусированным пучком второй гармоники (длина волны 532 нм) Nd:YAG-лазера во всех коллоидах наблюдалось полное исчезновение полосы поверхностного плазмона, свидетельствующее об окислении металлических частиц независимо от используемой мишени (Cu или CuO) и состава жидкости.

Наличие пика медного плазмонного резонанса при 600 нм (рис. 3) указывает на то, что после лазерной абляции мишени CuO в i-PrOH образуются НЧ металлической меди в отличие от ЛА в воде, где состав частиц, скорее всего, соответствует CuO. Этот результат был также подтвержден данными рентгеновского микроанализа EDX-анализа и рамановской спектроскопии.

Заключение

Таким образом, ЛА в жидкости может служить инструментом для получения НЧ управляемой морфологии, состава и внутренней структуры.

Авторы выражают благодарность Г.Р. Бадалян, О.В. Королик за помощь в проведении эксперимента.

Библиографические ссылки

1. Zeng H., Du X.W., Singh S.C., Kulinich S.A., Yang S., He J., Cai W./Nanomaterials via laser ablation/irradiation in liquid: A review. *Adv. Funct. Mat.* 2012; 22: P.1333.
2. Tarasenko N. V., Butsen A. V. Laser synthesis and modification of composite nanoparticles in liquids. *Quant. Electron.* 2010; 40: P. 986-1003.
3. N. N. Tarasenko, A.V. Butsen, N.V. Tarasenko, S.T. Pashayan. Laser assisted fabrication and modification of metal oxides nanostructures. «Armenia in focus SPIE: Optics-2016», (25-28 July, 2016), Armenia, Yerevan: P. 91.