# ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ТИТАНОВОЙ МИШЕНЬЮ В РЕЖИМЕ НАНОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ

С.Д. Лещик, П.И. Шупан, М.Ю. Серенко Гродненский государственный университет имени Янки Купалы, ул. Ожешко 22, 230023 Гродно, Беларусь, s.lesh@grsu.by

Методом атомно-силовой микроскопии изучены размерные характеристики и габитус частиц, полученных при взаимодействии импульсного лазерного излучения с титаном. Установлено, что при этом образуются частицы округлой формы с размером преимущественно до 80 нм. С привлечением метода оптической микроскопии исследована поверхность мишени после серии импульсов лазерного воздействия. Выявлено, что поверхность титановой мишени вокруг кратера, полученного импульсной лазерной абляцией, структурируется.

#### Введение

Наночастицы представляют большой интерес в химии, биологии, физике, медицине в связи с тем, что открылись новые перспективные возможности синтеза и исследования их характеристик. Спектр применения наночастиц весьма широк [1-4]. Известно, что наночастицы металлов используются как красители, оптические сенсоры, контрастные вещества в медицине. Наночастицы оксидов металлов и различные полупроводниковые наночастицы применяют как фотокатализаторы, флуоресцентные метки, агенты при очистке воды. Самые разнообразные наночастицы применяются как ультрадисперсные модификаторы гальванических покрытий, присадки к маслам и другим техническим жидкостям [4-6]. В пищевой промышленности насчитывается сотни продуктов питания с нанодобавками [2]. Таким образом, номенклатура востребованных ультрадисперсных частиц весьма широка. При этом распространенным случаем является использование наночастиц в жидких средах, и, соответственно, удобно иметь универсальные способы получения наносуспензий. Одним из таких способов является импульсная лазерная абляция (ИЛА) твердофазных материалов в жидкости. При этом, варьируя технологические режимы лазерного воздействия, материал мишени и жидкую среду можно получать различные по составу, размеру и свойствам нанодисперсные продукты в жидкости [7-9]. В связи с этим, формирование теоретических и технологическим основ использования метода ИЛА для синтеза наночастиц и наносуспензий путем накопления и систематизации экспериментальных данных представляется весьма актуальным. Целью данной работы явилось изучение характеристик продуктов импульсной лазерной абляции титана в жидких средах.

#### Методика и техника эксперимента

Абляцию проводили излучением второй гармоники неодимового лазера LS-2147 с длиной волны 532 нм. Принципиальная схема экспериментальной установки для проведения лазерной абляции твердофазных веществ в жидких средах, состоящая из лазера, работающего в импульсном режиме, оптической фокусирующей системы и кюветы, описана в литературе [7, 8]. Для исключения излучения лазера на основной частоте используется светофильтр C3C-23 при работе на

второй гармонике излучения. Экспозиция при частоте следования лазерных импульсов 10 Гц составляла 30 минут, что соответствует 18000 импульсам. Плотность мощности излучения порядка 108 Вт/см². Длительность импульса составляла 16 нс. Лазерное излучение фокусировалось на мишень, находящуюся в жидкости, в пятно диаметром до 0.5 мм.

В качестве материала мишени использовали титан. В качестве жидкой среды использовали дистиллированную воду и этанол (95%).

Исследования габитуса и размерных характеристик частиц, генерированных лазерной абляцией твердых тел в жидкости осуществляли с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). Подготовка образцов представляла собой нанесение полученной при абляции суспензии на поверхность кварцевого стекла с последующим высушиванием.

#### Результать

Нами исследован габитус и размерные характеристики частиц, генерированных методом импульсной лазерной абляции титана в воде и этаноле. Установлено, что при абляции титана в этаноле и воде формируются частицы по форме близкие к сферическим с размером преимущественно до 80 нм. Характерный вид частиц, полученных при абляции титана, приведен на рисунке

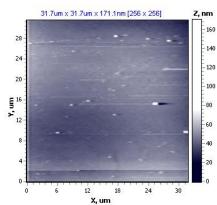


Рис. 1. АСМ-изображение частиц, полученных при ИЛА титана в жидкой среде

Продукты абляции титана образуют суспензию, достаточно устойчивую к агрегатированию, что подтверждается практически неизменным размерным распределением взвешенных в жидкости частиц (рис. 2) на протяжении длительного промежутка времени.

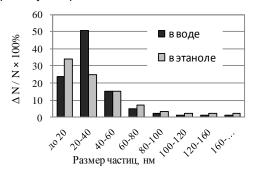


Рис. 2. Гистограмма распределения по размерам частиц, полученных при абляции титана в жидкой среде лазерными импульсами с длиной волны 532 нм и плотностью мощности излучения 2,9×10<sup>8</sup> Вт/см<sup>2</sup>

Из представленных результатов видно, что при абляции титана наносекундными импульсами в водной среде при прочих равных условиях образуются более крупные частицы, чем при абляции в среде этанола. Так, например, спиртовая наносуспензия содержит почти 35 % частиц с размером до 20 нм, в то время как водная – около 25 %. При этом пик на гистограмме распределения частиц по размеру для водной наносуспензии наблюдается в диапазоне размеров частиц от 20 до 40 нм. При абляции же в спирте доля частиц с размером до 20 нм самая большая. Различия в размерных характеристиках продуктов абляции титановой мишени могут быть следствием влияния жидкой среды на протекание процесса формирования частиц. Формирующиеся при абляции в жидкой среде металлические частицы, обладая большой удельной поверхностью, в условиях высоких температур могут активно взаимодействовать с парами жидкости. При абляции в воде формируются частицы нестехиометрического оксида титана [10], характеризующиеся большим размером, чем частицы металлические частицы. При абляции титана в этаноле преимущественно образуются металлические частицы с меньшим средним размером. Содержание оксидов при этом невелико [10]. Не исключено образование карбидов титана. Таким образом, проведение абляции в различных жидкостях дает возможность управления химическим составом образующихся частиц, однако, с точки зрения отработки технологии, процесс требует более детального исследования. Полученные нами данные по размерным характеристикам частиц согласуются с данными других авторов [10-12], изучающих продукты абляции различных веществ в вакууме, газообразных и жидких средах. В тоже время нами не получено бимодального распределения продуктов абляции титана в жидких средах, как описано в работе [10].

При абляции металлов в водной среде могут активно образовываться оксиды, размер частиц которых больше, чем размер металлических продуктов абляции. Экспериментальные данные подтверждают это. На гистограммах размерного

распределения продуктов абляции в водной среде всех исследованных нами металлов пик распределения смещен в сторону больших частиц по сравнению с аналогичным распределением продуков абляции в этаноле.

Поверхности мишеней после воздействия лазерного излучения исследовали методом оптической микроскопии. На рисунке 3 приведено характерное изображение кратера, образовавшегося на поверхности титановой мишени под воздействием серии из 500 импульсов лазерного излучения.

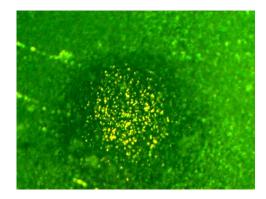


Рис. 3. Изображения кратера, полученного воздействием серии наносекудных импульсов лазерного излучения на поверхность титана

Лазерная абляция титана не вызывает образования капель расплава вокруг кратера, термических трещин на поверхности мишени, что наблюдались авторами [13] при абляции никеля. Форма кратера на титановой мишени близка к окружности, дно — неровное. Выявлено, что вокруг кратера поверхность мишени структурируется (рис. 4), начальный рельеф поверхности не просматривается.

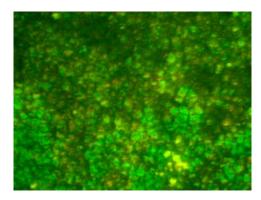


Рис. 4. Микрофотография поверхности титана вблизи кратера, полученного воздействием серии лазерных импульсов

Вокруг кратера поверхность меняет окраску, что может быть обусловлено как образованием тонкой пленки оксида титана — рутила  $TiO_2$ , так и плазмонными колебаниями в сформировавшихся структурах [14]. Полученные данные согласуются с результатами других авторов [14].

#### Заключение

Изучены размерные характеристики и габитус частиц, полученных при взаимодействии импульсного лазерного излучения с титаном в жидкой среде. Установлено, что при этом образуются частицы округлой формы с размером преимущественно до 80 нм. Показано, что при прочих равных условиях методом ИЛА титана в этаноле формируются частицы меньшего размера, чем при абляции в дистиллированной воде. Выявлено, что поверхность титановой мишени вокруг кратера, полученного после серии импульсов лазерного излучения, структурируется.

Работа выполнена в рамках задания 2.25 Государственной программы научных исследований «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии».

### Список литературы

- 1. *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.
- Абаева Л.Ф., Шумский В.И., Петрицкая Д.Н., Рогаткин Д.А. Наночастицы и нанотехнологгии в медицине сегодня и завтра // Альманах клинической медицины. 2010. № 22. С. 10-16.
- 3. *Поул Ч., Оуэнс Ф.* Нанотехнологии. М: Техносфера, 2006. 336 с.
- Лещик С.Д. Кинетика кристаллизации композиционного покрытия для режущего и бурильного инструмента на основе электролитического хрома и ультрадисперсных наполнителей // Горная механика. 2006.
  № 3. С. 16-20.
- Лещик С.Д. Структура электролитического хрома, модифицированного дисперсными порошками // Материалы, технологии, инструменты. 2000. Т. 5. № 2. С. 52-55.
- 6. Лещик С.Д., Шупан П.И., Лежава А.Г. Электроосаждение хрома из наноэлектролитов, полученных с

- использованием технологий лазерной абляции твердофазных материалов в водной среде // Весн. ГрДУ імя Я. Купалы. Сер. 6. Тэхніка. 2015. № 1. С. 13-19.
- 7. 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.
- 8. Лещик С.Д., Зноско К.Ф., Сергиенко И.Г., Серенко М.Ю. Получение наночастиц лазерной абляцией твердых тел в жидкости в режиме наносекундных импульсов // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения: материалы междунар. науч.-техн. конф. Москва, МГТУ МИРЭА, 2014. Ч. 2. С. 84-87.
- 9. *Казакевич В.С., Казакевич П.В., Яресько П.С.* Нестеров И.Г. Влияние физико-химических свойств жидкости на процессы лазерной абляции и фрагментации наночастиц Аи в изолированном объеме // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2012. Т. 14. № 4. С. 64-69.
- Симакин А.В., Воронов В.В., Шафеев Г.А. Образование наночастиц при лазерной абляции твердых тел в жидкостях // Труды института общей физики им. А.М. Прохорова. 2004. Т. 64. С. 83-107.
- Казакевич П.В. и др. Образование наночастиц меди и латуни при лазерной абляции в жидкости // Квантовая электроника. 2004. Т. 34. № 10. С. 951-956.
- 12. Barmina E.V. et al. Laser-assisted generation of gold nanoparticles and nanostructures in liquid and their plasmonic luminescence // Applied Physics A. 2014. № 2. P. 747 -752.
- 13. Лещик С.Д. и др. Синтез наночастиц методом лазерной абляции металлических материалов в жидкости в режиме наносекундных импульсов // Весн. ГрДУ імя Я. Купалы. Сер. 6. Тэхніка. 2016. Т. 6. № 2. С. 44— 53.
- 14. Бармина Е.В. и др. Генерация наноструктур при лазерной абляции металлов в жидкостях: новые результаты // Квантовая электроника. 2010. Т. 40. № 11. С. 1012-1020.

## FORMATION OF NANOSTRUCTURES IN THE INTERACTION OF LASER RADIATION WITH A TITANIUM TARGET IN THE MODE OF NANOSECOND PULSES

S. Leshchyk<sup>1)</sup>, P. Shupan<sup>1)</sup>, M. Serenko<sup>1)</sup>

1) Yanka Kupala State University of Grodno, 22 Ozheshko str., 230023 Grodno, Belarus, s.lesh@grsu.by

The purpose of this work was to study the characteristics of the structures obtained by pulsed laser ablation of titanium in liquid media. Titanium was used as the target material. Distilled water and ethanol were used as a liquid medium. The size characteristics and the habitus of particles obtained by the interaction of pulsed laser radiation with titanium were studied by atomic-force microscopy. It was found that in this case, round-shaped particles with a size predominantly up to 80 nm are formed. Using the method of optical microsaopia, the target surface was studied after a series of pulses of laser action. It was revealed that the surface of a titanium target around a crater obtained by pulsed laser ablation is structured.