

ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ И ЕЕ ОКСИДОВ В ЖИДКОСТЯХ

Е. А. Шустова

ВВЕДЕНИЕ

Синтез наноразмерных структур в растворах и осаждение их на поверхность различных материалов является одним из перспективных направлений разработок современных нанотехнологий. Особые свойства материалов, созданных из наноразмерных структур, позволяют использовать их в различных областях науки и техники – в оптике, электронике, фотоэлектрохимии, биомедицине и др. [1].

Среди новых методов одним из методов получения наноразмерных коллоидных систем особый интерес представляет импульсная лазерная абляция твердотельных мишеней в жидкостях. Наиболее важными преимуществами указанного метода являются его универсальность по отношению к материалу мишени – метод может применяться для различных материалов, включая металлы и сплавы, полупроводники и диэлектрики, возможность управления параметрами синтезированных частиц при вариации параметров лазерного излучения и свойств жидкости, а также относительная химическая чистота конечного продукта.

Целью данной работы является получение коллоидных систем наночастиц меди и ее оксидов, исследование их морфологии и оптических свойств. Выбор меди и ее оксида обусловлен фотопроводящими, фотохимическими и антиферромагнитными свойствами наноструктурированных материалов на основе меди, подходящими для различных применений, например изготовление фотовольтаических элементов и солнечных батарей.

УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Коллоидный раствор, содержащий наночастицы, получали при лазерной абляции медной пластинки и пресованной таблетки из оксида меди (CuO), помещенных в жидкость (вода или ацетон). В качестве источника излучения использовался Nd: YAG лазер LOTIS LS 2131D, работающий в режиме сдвоенных импульсов на основной частоте (1064 нм) с длительностью импульсов 10 нс, задержкой между импульсами $\tau=10$ мкс при частоте следования пар импульсов 10 Гц. Лазерное излучение фокусировалось на поверхности исследуемой мишени, абляция мишеней проводилась в течение 5 минут. Плотность мощности лазерного излучения на поверхности мишени составляла 10^{10} Вт/см². В процессе абляции наблюдалось окрашивание растворов в результате образования наночастиц.

С целью модификации морфологии и состава наночастиц, полученных при лазерной абляции, применяли дооблучение растворов излучением второй гармоники Nd: YAG лазера со следующими параметрами: длина волны 532 нм, плотность энергии 400 мДж/см², время воздействия 5 мин. Лазерно-индуцированная модификация проводилась непосредственно после окончания процесса синтеза.

Для исследования спектров поглощения полученных коллоидных растворов использовались методы абсорбционной спектроскопии. Измерения проводились на спектрофотометре (Cary 500 Scan) при комнатной температуре в диапазоне длин волн от 200 до 800 нм в кварцевой кювете толщиной 1 см. Форма и размеры наночастиц оценивались по результатам просвечивающей электронной микроскопии (LEO 906E).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены абсорбционные спектры растворов, полученных при абляции медной мишени и мишени из оксида меди (CuO) в ацетоне и после дополнительного облучения растворов. В обоих случаях до облучения на длине волны ~ 581 нм наблюдался максимум поглощения, связанный с коллективным возбуждением электронов проводимости металла (так называемый плазмонный резонанс). Это указывает на образование в результате абляции наноразмерных металлических частиц меди. Известно, что в видимой области спектра такого рода полоса имеется у металлических наночастиц – меди, золота и серебра. У остальных металлов этот плазмонный пик находится в ультрафиолетовой области спектра.

Известно, что облучение металлических наночастиц лазерным излучением может приводить к изменению их морфологии. Как видно из спектра (кривая 2, рис.1), дооблучение приводит к полному исчезновению плазмонной полосы, что скорее всего связано с фотостимулированным окислением частиц. Указанный эффект наблюдался и для растворов, полученных при лазерной абляции Cu и CuO мишеней в воде.

Повторные исследования поглощения, проведенные спустя неделю, показали, что полоса плазмонного поглощения присутствует в растворе, хотя общее поглощение несколько снизилось. Наличие плазмонного резонанса меди позволяет утверждать, что медные наночастицы не окислились, а по-прежнему присутствуют в растворе. Возможным механизмом стабилизирующего действия ацетона является взаимодействие карбонильной группы молекулы ацетона с поверхностью частиц, приводящее к появлению защитного дипольного слоя на поверхности частицы, препятствующего проникновению кислорода и окислению частиц.

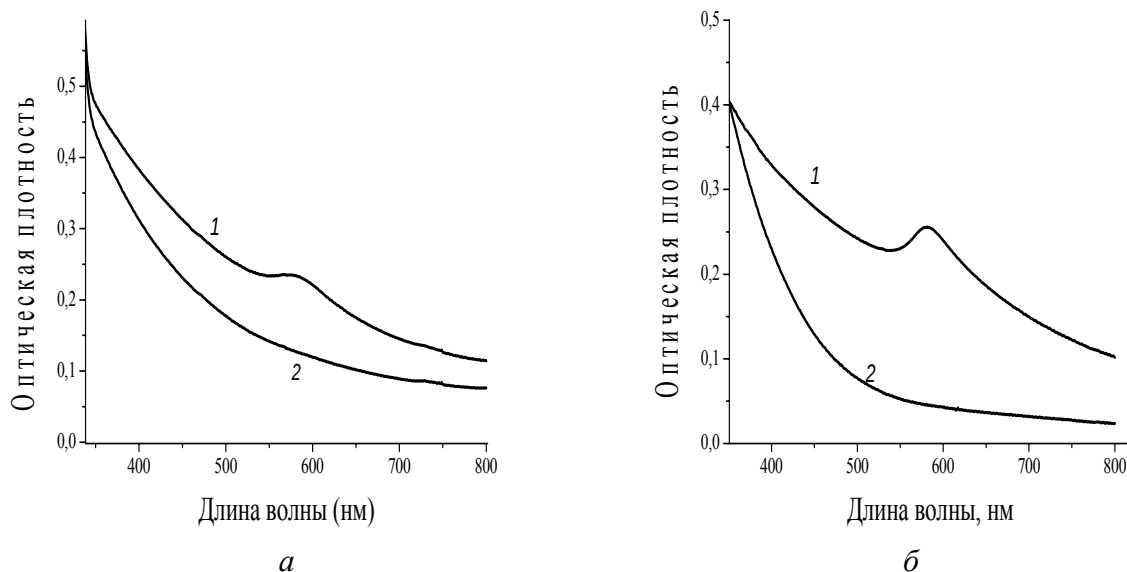


Рис. 1. Абсорбционные спектры растворов, полученных лазерной абляцией в ацетоне медной мишени (а) и мишени CuO (б) до облучения (1) и после (2)

Анализ изображений частиц, полученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа, показал, что частицы меди, приготовленные в ацетоне, имеют форму, близкую к сферической. Согласно подсчетам по совокупности фотографий, в свежеприготовленных образцах более 85% наночастиц имеют размеры в диапазоне от 3 до 15 нм, хотя при этом наблюдаются отдельные частицы с размерами от 50 до 100 нм (рис. 2).

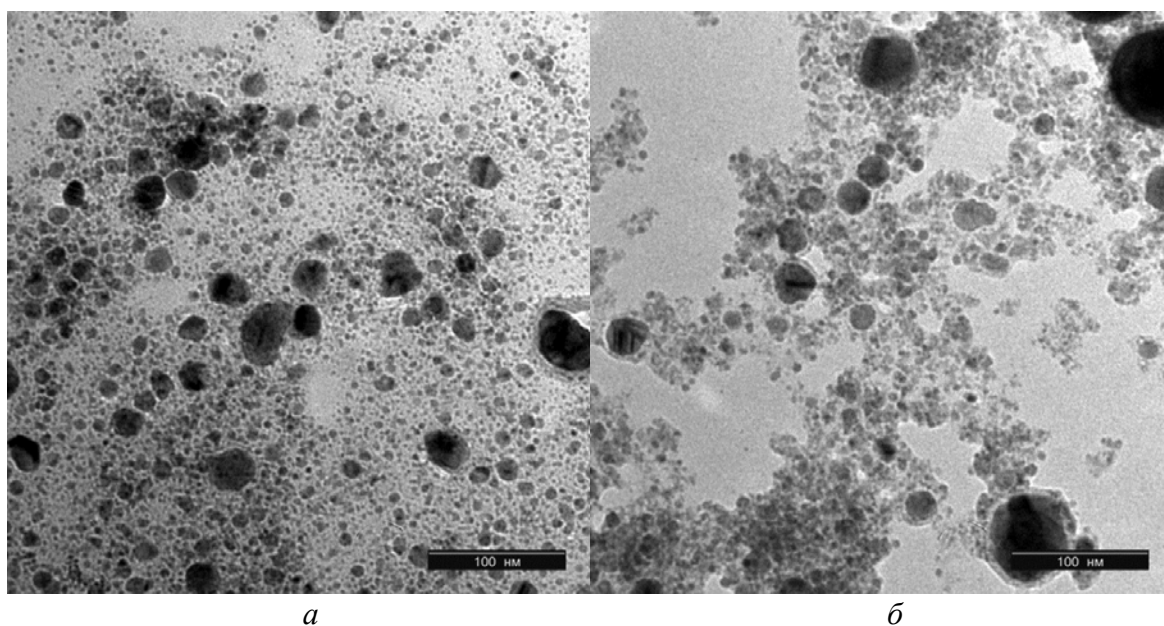


Рис. 2. Микрофотографии наночастиц, полученных при лазерной абляции медной (а) и CuO (б) мишеней в ацетоне

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе экспериментально синтезированы наночастицы методом двухимпульсной лазерной абляции Cu и CuO мишеней в дистиллированной воде и ацетоне. Результаты абсорбционной спектроскопии показали, что происходит формирование металлических медных наноразмерных частиц в ацетоне при абляции как медной мишени, так и мишени из оксида меди.

Обработка результатов просвечивающей электронной микроскопии показала, что метод лазерной абляции в ацетоне позволяет получать наноразмерные частицы с размерами в диапазоне от 3 до 15 нм. Методами абсорбционной спектроскопии установлено, что растворы наночастиц, полученных в ацетоне, стабильны по крайней мере в течение одной недели. Дополнительное облучение растворов наночастиц независимо от природы растворителя приводит к фотостимулированному окислению Cu частиц, сопровождающемуся полным исчезновением плазмонного пика, отвечающего за наличие наночастиц меди в растворе.

Литература

1. *Макаров, Г.Н.* Применение лазеров в нанотехнологии: получение наночастиц методами лазерной абляции // Усп. физ. наук. 2013. Т. 183., №7. с. 688.
2. *N.V. Tarasenko, A.V. Butsen, E.A. Nevar.* Laser-induced modification of metal nanoparticles formed by laser ablation technique in liquids // Appl. Surf. Sci. 2005. Vol. 247, № 1–4. P. 418–422.