

Особенности формирования наноструктур свинца

С. С. Ануфрик¹⁾, С. В. Васильев¹⁾, Н. Н. Курьян¹⁾, В. А. Шуленкова²⁾

¹⁾Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Гродно, Беларусь
e-mail: kurian90@mail.ru

²⁾Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, Минск, Беларусь
e-mail: i.nikanchuk@ifanbel.bas-net.by

Методом лазерной абляции в дистиллированной воде проведен синтез наночастиц свинца. Исходная мишень представляла собой поликристаллический образец, основным компонентом которого является оксид свинца (PbO) с примесями алюмосиликатов. В результате анализа снимков СЭМ установлено, что синтезированные наночастицы имеют преимущественно игольчатую и неправильную форму с узким распределением по размерам в диапазоне 100–150 нм. Наблюдается иерархическая структура покрытия: первичные наночастицы агрегируют в более крупные кластеры размером ~0,5 мкм, формируя макропористую поверхность. Полученные результаты демонстрируют эффективность метода лазерной абляции в жидкости для синтеза наноструктур свинца с контролируемой морфологией.

Ключевые слова: лазерная абляция в жидкости; наночастицы свинца; синтез наночастиц; сканирующая электронная микроскопия; морфология наночастиц; оксид свинца.

Features of the formation of lead nanostructures

S. S. Anufrik¹⁾, S. V. Vasiliev¹⁾, N. N. Kuryan¹⁾, V. A. Shulenkova²⁾

¹⁾Yanka Kupala State University of Grodno, Grodno, Belarus
e-mail: kurian90@mail.ru

²⁾ B. I. Stepanov Institute of Physics of the NAS of Belarus, " Minsk, Belarus
e-mail: i.nikanchuk@ifanbel.bas-net.by

Lead nanoparticles were synthesized using laser ablation in distilled water. The initial target was a polycrystalline sample, the main component of which was lead oxide (PbO) with aluminosilicate impurities. Analysis of SEM images revealed that the synthesized nanoparticles are predominantly needle-shaped and irregular in shape with a narrow size distribution in the range of 100–150 nm. A hierarchical coating structure is observed: primary nanoparticles aggregate into larger clusters measuring ~0.5 μm , forming a macroporous surface. The obtained results demonstrate the effectiveness of liquid laser ablation for the synthesis of lead nanostructures with controlled morphology.

Keywords: Laser ablation in liquid; lead nanoparticles; nanoparticle synthesis; scanning electron microscopy; nanoparticle morphology; lead oxide.

Введение

Метод лазерной абляции в жидкости (ЛАЖ) является перспективной технологией синтеза наночастиц (НЧ) металлов благодаря простоте реализации, отсутствию токсичных реагентов и возможности получения наночастиц с чистой поверхностью [1]. Ключевой задачей современных исследований является установление корреляции между параметрами синтеза и характеристиками НЧ.

При получении наночастиц в жидкости, методом лазерной абляции, следует учитывать: длину волны, длительность импульса, энергию импульса и параметры

используемой жидкости. УФ-лазеры обеспечивают меньший размер НЧ по сравнению с ИК-лазерами более эффективного поглощения энергии [2]. Лазеры фемтосекундной длительности дают узкое размерное распределение, наносекундные – более высокий выход облученных наночастиц [3], а рост энергии приводит к увеличению среднего размера НЧ и выхода абляции [4]

Также следует учитывать и параметры жидкости, используемой в качестве стабилизатора. Как отмечают авторы работы [5] стабилизаторы (поливинилпирролидон (ПВП), сульфат триметила аммония (СТАВ)) предотвращает агрегацию НЧ. Авторами работы [6] показано, что pH и ионный состав жидкости влияют на ζ -потенциал и стабильность коллоида.

Для исследования наночастиц обычно используют методы: УФ-видимая спектроскопия (плазмонный резонанс); ПЭМ/СЭМ (размер, морфология); DLS (гидродинамический размер); XRD (кристаллическая структура) [7]. Перспективным направлениями является: синтез гибридных и биметаллических НЧ, контроль морфологии (нанопластины, наностержни) и использование "зеленых" растворителей [8].

1. Экспериментальная установка

В качестве объектов исследования были выбраны наночастицы свинца. Элементный химический состав образца свинца представлен в таблице.

Элементный химический состав исследуемого образца Pb

Элемент	Тип линии	Вес %	Сигма вес %	Атом. %
Ti	К-серия	0,01	0,02	0,01
Al	К-серия	0,34	0,02	0,56
O	К-серия	25,53	0,13	70,29
W	L-серия	0,05	0,16	0,01
Na	К-серия	2,89	0,04	5,54
Cl	К-серия	1,61	0,03	2,00
Ca	К-серия	3,14	0,03	3,45
Pb	М-серия	61,65	0,16	13,10
K	К-серия	0,98	0,02	1,10
Zn	К-серия	1,88	0,07	1,27
Si	К-серия	1,48	0,02	2,32
Fe	К-серия	0,44	0,03	0,35
Всего		100,00		100,00

Анализ результатов, представленных в таблице, показывает, что, исследуемый образец содержит в основном соединения свинца. Соотношение массовых и атомных процентов по массе составляет ~62 %, а по атомам ~13 %. Кислород представлен ~25 % по массе, а по атомам ~70 %), что является типичным для оксида свинца (PbO) или другого кислородсодержащего соединения свинца. В образце присутствует широкий спектр примесей (Al, Na, Cl, Ca, K, Zn, Si, Fe) в малых количествах (0,01-2,89) %.

Синтез наночастиц свинца проводили в водной среде согласно схеме установки представленной на рис. 1.

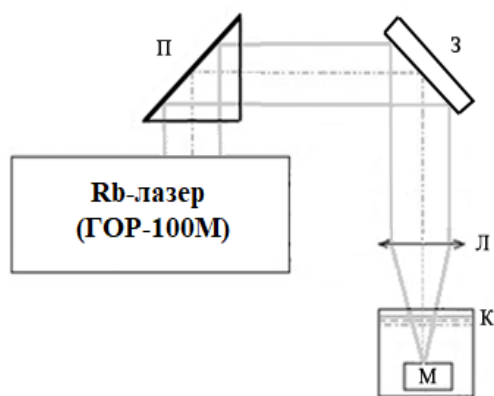


Рис. 1. Общие схемы экспериментальной установки получения наночастиц в водной среде: П - поворотная призма; З - поворотное зеркало; Л - фокусирующая линза ($f = 614$ мм); М - мишень (металл); К - кювета.

Синтез наночастиц свинца осуществлялся рубиновым лазером, работающем в режиме свободной генерации с энергией в импульсе 20 Дж. Образец свинца, в водной среде, облучался серией из 10 сфокусированных лазерных импульсов в пятно диаметром 3 мм. Коллоидный раствор, содержащий наночастицы свинца выпаривался. Сухой остаток, в виде мелкодисперсного порошка свинца наносился на диэлектрическую подложку и исследовался с использованием метода сканирующей электронной микроскопии, прибор «TESCAN VEGA 3».

2. Результаты и обсуждение

Результаты сканирующей электронной микроскопии полученного порошка свинца, при различном увеличении, представлены на рис. 2.

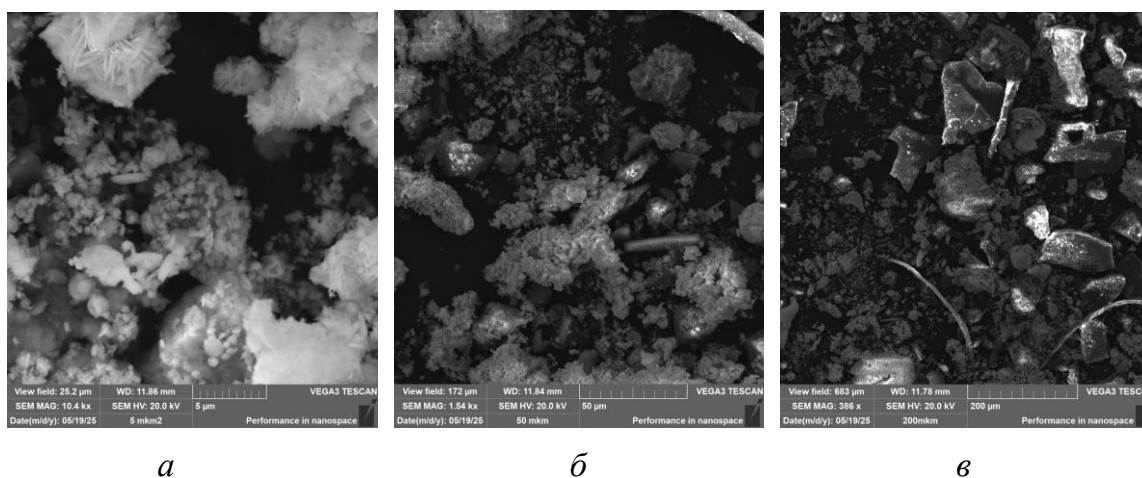


Рис. 2. Оптические изображения коллоидных растворов наночастиц свинца, полученные при увеличении: а - 5 мкм; б - 50 мкм и в - 200 мкм

Анализ изображений (рис 2, а – в), полученных при последовательном увеличении, позволил выявить многоуровневую структуру поверхности. При малом увеличении (рис. 1, а) наблюдается, что основной каркас материала формируют крупные кристаллы оксида свинца. Они определяют механические свойства образца. Фоновая фаза представлена мелкими алюмосиликатными частицы, которые заполняют пространство между крупными конгломератами. Они могут выступать в роли связующего компонента или представлять собой другую минеральную примесь, сросшуюся с оксидом свинца. Следует отметить, что поверхность является неоднородной, с наличием крупных агрегатов размером $\sim 0,5$ мкм

и участков с различной контрастностью. Формирование макропористой структуры и крупных агрегатов может быть связано с быстрыми процессами кристаллизации и агрегации первичных наночастиц Pb в ходе синтеза. Неоднородность контраста указывает на ориентации кристаллитов или локальные различия в химическом составе поверхности.

При среднем увеличении (рис. 1, б) отчетливо проявляется зернистость материала. Можно видеть, что поверхность состоит из отдельных кристаллитов, средний размер которых составляет приблизительно 50–100 нм. Наблюдаемая зернистая структура является следствием поликристаллической природы осажденного свинца. Размер кристаллитов в диапазоне 50–100 нм типичен для процессов, где рост кристаллов был ограничен либо скоростью охлаждения, либо наличием примесей, тормозящих рекристаллизацию.

При максимальном увеличении (рис. 1, в) становится возможным детально охарактеризовать форму и размер первичных частиц. Большинство наночастиц имеет неправильную и игольчатую форму и демонстрирует узкое распределение по размерам в диапазоне от 100 нм до 150 нм. Игольчатая и неправильная форма наночастиц свидетельствует об анизотропном росте кристаллов, который характерен для гексагональной или ромбоэдрической кристаллической решетки свинца в определенных условиях синтеза. Узкое распределение по размерам указывает на относительно однородные кинетические условия образования частиц.

Заключение

Полученные данные свидетельствуют о том, что морфология исследуемого образца является многоуровневой: от макропор и агрегатов на микроуровне до отдельных нанокристаллитов с выраженной анизотропией формы на наноуровне. Данная иерархическая структура, вероятно, сформировалась в результате двухстадийного процесса: первоначального быстрого образования зародышей с последующей их ориентированной агрегацией и ростом в условиях контролируемой кинетики.

Библиографические ссылки

1. Amendola V., Meneghetti M. Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2009. Vol. 11, № 20. P. 3805–3821.
2. Surface chemistry of gold nanoparticles produced by laser ablation in aqueous media / J. P. Sylvestre [et al.] // *Journal of Physical Chemistry B*. 2004. Vol. 108, № 43. P. 16864–16869.
3. Nanomaterials via laser ablation/irradiation in liquid: A review / H. Zeng [et al.] // *Advanced Functional Materials*. 2012. Vol. 22, № 7. P. 1333–1353.
4. Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: Influence of laser wavelength on particle size / T. Tsuji [et al.] // *Applied Surface Science*. 2002. Vol. 202, № 1–2. P. 80–85.
5. Formation and size control of silver nanoparticles by laser ablation in aqueous solution/ F. Mafuné [et al.] // *Journal of Physical Chemistry B*. 2000. Vol. 104, № 39. P. 9111–9117.
6. Barcikowski S., Compagnini G. Advanced nanoparticle generation and excitation by lasers in liquids // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013. Vol. 15, № 9. P. 3022–3026.
7. Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals / D. Zhang [et al.] // *Progress in Materials Science*. 2007. Vol. 52, № 4. P. 648–698.
8. Current state of laser synthesis of metal and alloy nanoparticles as ligand-free reference materials for nano-toxicological assays / S. Reichenberger [et al.] // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2019. Vol. 10, P. 1413–1420.