

Свойства наночастиц лазерно-абляционного и электровзрывного синтеза осажженных на поверхность подложки

А. В. Зеленко

*Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Гродно, Беларусь,
e-mail: anastasiya.zelenko.91@mail.ru*

Проведено исследование наночастиц меди и графита, осаждённых на поверхность кварцевых подложек. Показана возможность образования тонких пленок плотно упакованными наночастицами, синтезированными в лазерно-абляционной плазме и плазме электрического взрыва материалов, электрофоретическим их осаждением на подложку под действием электрического поля. Это может способствовать внедрению нанопленок и нанопокровов в производство.

Ключевые слова: наночастица, нанопленка, электрофоретическое осаждение, электровзрывная плазма, лазерно-абляционная плазма.

Properties of nanoparticles deposited on a substrate surface by laser-ablation and electroexplosive synthesis

A. V. Zelianko

*Yanka Kupala State University of Grodno, Grodno, Belarus,
e-mail: anastasiya.zelenko.91@mail.ru*

A study of copper and graphite nanoparticles deposited on the surface of quartz substrates was conducted. The possibility of forming thin films of densely packed nanoparticles synthesized in laser-ablation plasma and electrical explosion plasma of materials by electrophoretic deposition on the substrate under the influence of an electric field was demonstrated. This may facilitate the introduction of nanofilms and nanocoatings into industrial production.

Keywords: nanoparticles, nanofilms, electrophoretic deposition, electroexplosive plasma, laser-ablative plasma.

Введение

Наночастицы обладают уникальными физико-химическими свойствами, кардинально отличающимися от свойств макро-материалов, благодаря квантовым эффектам, высокой удельной поверхности и повышенной реакционной способности [1, 2]. Одним из методов получения наночастиц является их синтез в лазерно-абляционной плазме [3]. Он основан на воздействии на материал сфокусированного лазерного излучения, что приводит к образованию над ним высокотемпературного плазменного факела [4, 5]. Исследование спектрального состава его излучения лежит в основе LIBS анализа химического состава материала [6]. Синтез наночастиц происходит на стадии охлаждения факела. Более продуктивным методом получения наночастиц является их синтез в плазме электрического взрыва [7, 8]. Под действием сильноточного импульса тонкий проводник испаряется и превращается в паро-плазменный канал – происходит его электрический взрыв.

После прекращения электрического тока происходит его остывание и конденсация паро-плазменной фазы в нано- и микроструктуры.

Важным направлением применения наночастиц является осаждение их на поверхность материалов и изделий. Исследование наночастиц, осажденных на поверхность различных материалов, представляет собой одну из динамично развивающихся областей нанотехнологий, материаловедения, физикохимии поверхности. Их осаждение на поверхности подложек из металлов, полимеров, керамики, углеродных наноматериалов и даже биологических тканей позволяет создавать функциональные поверхности с заданными характеристиками: антикоррозионными, антимикробными, каталитическими, сенсорными, гидрофобными или фотокаталитическими. В последние десятилетия разработаны многочисленные методы осаждения наночастиц от физического и химического напыления до электроосаждения, лазерной абляции, золь-гель метода и самоорганизующихся процессов каждый из которых обеспечивает контроль над размером, формой, распределением и адгезией наноструктур.

Одним из перспективных методов формирования тонких пленок и композитных покрытий является электрофоретическое осаждение наночастиц под действием электрического поля. При приложении электрического поля наночастицы двигаются к электроду (подложке), на который осаждаются, образуя плотный, равномерный слой. Электрофоретическое осаждение наночастиц металлов из наносuspensions применяется для получения проводящих, антикоррозионных и каталитических пленок. Важным преимуществом электрофоретического осаждения является возможность получения многослойных и градиентных структур за счет последовательного осаждения разных материалов – чередования слоев. Такие покрытия находят применение в солнечных батареях, суперконденсаторах и катализаторах. Перспективными направлениями будущих исследований являются создание «умных» поверхностей, способных к самоочищению, самовосстановлению и адаптивному изменению свойств под воздействием внешних факторов – температуры, света, влажности или кислотности.

1. Экспериментальная установка и методика проведения исследований

Синтез наночастиц осуществлялся в лазерно-абляционной плазме и плазме электрического взрыва материалов в дистиллированной воде. Схема установки для синтеза наночастиц в лазерно-абляционной плазме описана в [3]. В ее основе лежал лазер LS-2147, работающий на длине волны 1064 нм в режиме наносекундных импульсов с частотой их следования до 10 Гц. Аблируемый материал находился в кювете с дистиллированной водой. Излучение лазера фокусировалось линзой на поверхность аблируемого материала. Диаметр пятна лазерного излучения на аблируемом материале составлял ~ 0,5 мм. Энергия лазерного импульса изменялась от десятков до сотен мДж в зависимости от режима абляции.

Электровзрывной синтез наночастиц осуществлялся на установке, подобной описанной в [9] которая создана на концептуальной основе систем возбуждения электроразрядных эксимерных лазеров и ламп [10, 11]. В процессе создания установки проводилось моделирование ее электрофизических параметров на основе подходов, описанных в [12–14]. Нагрузкой генератора являлись образцы меди и

графита диаметром 0,4 мм и 0,6 мм и длиной 80 мм, погруженные в дистиллированную воду объемом 700 см³, которая аккумулировала синтезированные наночастицы. Используемое в установке напряжение могло изменяться от 8 до 18 кВ.

Осаждение наночастиц из полученных наносuspensions проводилось в электрофорезной ячейке на кварцевые подложки. Перед экспериментами подложки тщательно обезжиривались и высушивались. В электрофорезную ячейку вводились электроды из нержавеющей стали, на одном из которых была закреплена кварцевая подложка. Она являлись барьером для наночастиц. Для осаждения наночастиц к электродам прикладывалось постоянное напряжение. Его величина была такой, что электролиз воды еще не происходил. Величина напряжения зависела от межэлектродного расстояния. Вначале определялось напряжение, при котором начинался электролиз воды, после чего оно снижалось. Осаждение наночастиц велось при токах в электрофорезной ячейке в доли и единицы миллиампер. Наночастицы двигаясь в электрическом поле, осаждались на кварцевой подложке и образовывали тонкую пленку.

Исследование осажденных на поверхности подложек наночастиц проводилось путем визуального наблюдения, наблюдения в оптический микроскоп и методами атомно-силовой микроскопии. Методами атомно-силовой микроскопии проводились исследования топографии поверхности кварцевых подложек с осажденными на них наночастицами.

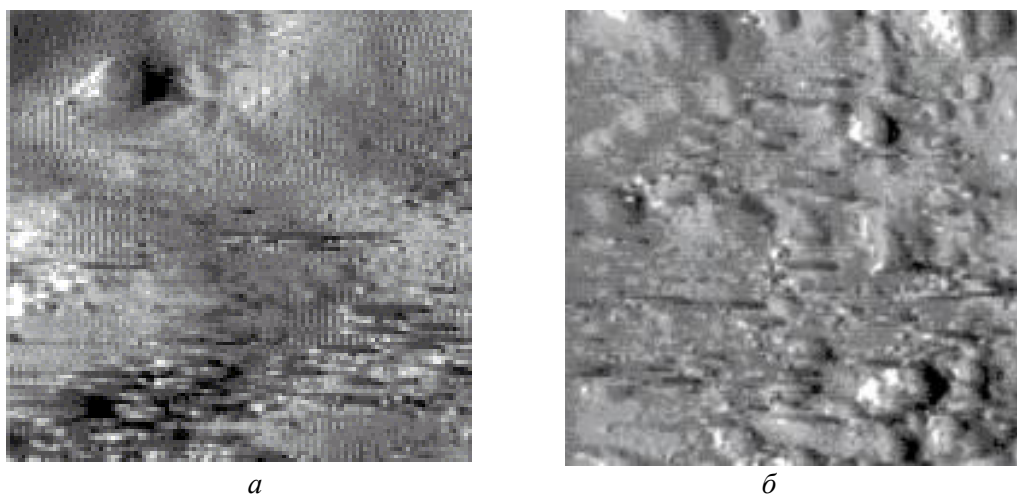
2. Результаты исследования и их обсуждение

Визуальное наблюдение поверхности кварцевых подложек при малых временах осаждения (малой толщине полученных пленок) не позволяло определить их наличие. Для невооруженного глаза подложки сохраняли прозрачность. При длительных временах осаждения наночастиц графита (больше 1 часа) на кварцевых подложках наблюдалась легкая матовость поверхности, «затуманивание». При длительном осаждении наночастиц меди прозрачность подложки незначительно снижалась, создавался эффект наличия тонкой пленки.

В оптическом микроскопе при высоком разрешении тонкие пленки, образованные осажденными наночастицами графита и меди на кварцевой подложке, выглядят как неравномерно распределенные структуры, напоминающие «островки» плавающие на прозрачном фоне подложки. Сами наночастицы в оптический микроскоп не видны. Вместо них наблюдается их совокупное светорассеивающее и светопоглощающее действие, они проявляются как темные или цветные пятна, контрастирующие относительно прозрачной подложки.

При малых временах осаждения пленка не образует сплошного покрова на подложке и выглядит состоящей из мелких островков, разделенных прозрачными участками подложки. При больших временах осаждения она выглядит сплошной, матовой (перламутровой) с локальными областями усиленного рассеяния света. Материал наночастиц влияет на цветовой отлив. В целом, оптическое изображение напоминает мозаичный узор, с переходами между прозрачными и оптически активными зонами, каждая из которых представляет скопление сотен и тысяч наночастиц, невидимых по отдельности, но коллективно создающих цветной след на поверхности подложки.

АСМ-изображения пленок, образованных наночастицами позволяют визуализировать отдельные наночастицы, их распределение, форму, размер и степень агрегации. В отличие от оптического микроскопа, АСМ не ограничен дифракционным пределом, поэтому наночастицы графита и меди наблюдаются как отдельные «бугорки» или «пики» на фоне гладкой кварцевой подложки. На рисунке представлены фронтальные АСМ изображения наночастиц меди (*а*) и графита (*б*) осажденных на подложку. Сама подложка, будучи аморфной и химически инертной, имеет очень низкую шероховатость. Ее топография выглядит как ровная, однородная плоскость. Наночастицы проявляются как сфероподобные, эллипсоидальные или пирамидальные выпуклости.



Фронтальные АСМ изображения наночастиц на кварцевой подложке:
а – меди; *б* – графита

При малых временах осаждения, исследуемые наночастицы, случайным образом распределены по поверхности подложки, образуя островки или однослойные поверхностные кластеры с четкими границами. При больших временах осаждения поверхностные кластеры сливаются, происходит значительная их агрегация, наночастицы сливаются в сплошные, неровные, «коралловые» структуры покрывая полностью поверхность подложки. Отдельные наночастицы становятся не различимы, но сохраняется выраженная текстура с характерными возвышениями и углублениями, которая сформирована плотно упакованными наночастицами. На АСМ изображениях иногда можно наблюдать следы движения частиц во время осаждения – линии, цепочки или «дорожки». Это результат капиллярного эффекта при высыхании раствора или поверхностной диффузии.

Заключение

Таким образом, исследование наночастиц меди и графита, осаждённых на поверхность кварцевой подложки, показывает возможность образования тонких пленок плотно упакованными наночастицами, является основой для создания технологий следующего поколения, определяющих развитие медицины, энергетики, электроники и производства. Контроль над составом и морфологией наноструктур во время их получения, понимания механизмов адгезии и разработка технологий

их осаждения на материалы и изделия позволит преодолеть существующие технологические барьеры и вывести нанопленки, нанопокрывтия из лабораторий в производство, сделав их неотъемлемой частью повседневной жизни.

Библиографические ссылки

1. Особенности физико-химических свойств нанопорошков и наноматериалов / А. П. Ильин [и др.], – Томск : Изд-во ПТУ, 2017. – 212 с.
2. Наноматериалы и нанотехнологии в машиностроении : учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / В. А. Струк [и др.] ; под ред. В. А. Струка, В. А. Гольдаде. – Минск : РИВШ 2021. – 512 с.
3. Получение наночастиц лазерной абляцией твердых тел в жидкости в режиме наносекундных импульсов / С. Д. Лещик [и др.] // INTERMATIC–2014 : материалы Междунар. науч.-техн. конф., Москва, 1–5 дек. 2014 г. : в 5 ч. / МИРЭА. – М., 2014. Ч. 2. С. 84–87. (Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2014. Т. 14, № 2).
4. Курьян Н. Н. Временная динамика свечения лазерно-эмиссионного факела глины / Н. Н. Курьян, К. Ф. Зноско, В. В. Григуть // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, выліч. тэхніка і кіраванне. 2018. Т. 8, № 2. С. 101–110.
5. Зноско, К. Ф. Механизмы усиления интенсивности спектральных линий плазмы и роста выноса материала из эрозионного кратера при двухимпульсной лазерной абляции // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальна тэхніка і кіраванне. 2023. Т. 13, № 1. С. 116–132.
6. Исследование микроэлементного химического состава строительного песка методами спектрального анализа / С. С. Ануфрик [и др.] // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальна тэхніка і кіраванне. 2016. Т. 6, № 2. С. 57–63.
7. Электрический взрыв проводников для получения наноразмерных карбидов и нанесения функциональных нанопокрывтий / Л. З. Богуславский [и др.] // Электронная обработка материалов. 2019. Т. 55, № 5. С. 10–23.
8. Зноско, К. Ф. Размерные характеристики наночастиц, синтезированных в плазме электровзрывного разряда // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, выліч. тэхніка і кіраванне. 2024. Т. 14, № 1. С. 81–92.
9. Ануфрик, С. С., Энергетические характеристики ХеСl-лазера с возбуждением LC-инвертором / С. С. Ануфрик, А. П. Володенков К. Ф. Зноско // Журнал прикладной спектроскопии. 1999. Т. 66, № 5. С. 702–707.
10. Зноско, К. Ф., Белаиш В. Ч. Коаксиальные ХеСl-эксилампы барьерного и емкостного разрядов // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Серыя 2. Матэматыка. Фізіка. Інфарматыка, вылічальна тэхніка і кіраванне. 2019. Т. 9, № 3. С. 74–85.
11. Зноско, К. Ф. Белаиш В. Ч. Системы высокочастотного возбуждения ХеСl-эксиламп барьерного и емкостного разрядов // Веснік ГрДУ імя Янкі Купалы. Серыя 6. Тэхніка. 2019. Т. 9, № 1. С. 28–39.
12. Volodenkov, A. Modeling of emission characteristics of ХеСl excilamps in pulse-periodic mode of work / A. Volodenkov, S. Anufrik, K. Znosko // High Temperature Material Processes. 2014. Vol. 18, No. 3. P. 181–196.
13. Anufrik, S. S. Kinetic model for ХеСl-lasers / S. S. Anufrik, A. P. Volodenkov, K. F. Znosko // LFNМ 2006 : proceedings of the 8th Int. conference on laser and fiber-optical networks modeling, Kharkiv, Ukraine, June 29 – July 1, 2006 / Kharkiv State University of Radio Electronics, ed. by I. A. Sukhoivanov. – [S. l.] : IEEE, 2006. P. 80–83.
14. Anufrik, S. Simulation of active medium of ХеСl lasers / S. Anufrik, A. Volodenkov, K. Znosko // Advanced Lasers and Systems 2007 : proceedings of the Int. conf. on lasers, applications, and technologies, Minsk, Belarus, May 28 – June 1, 2007 / Eds.: V. A. Orlovich, V. Panchenko, I. A. Scherbakov. – Minsk : Society of Photo Optical, 2007. Art. 673106. – (Proceedings of SPIE ; vol. 6731).