

Физико-химические свойства субмикронных и наночастиц Ga и AlGa сплава, полученных методом лазерной абляции в жидкости

В.С. Казакевич^а, П.В. Казакевич^а, П.С. Ярьсько^а, Д.А. Камынина^{а,б}

^а Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, 443011, ул. Ново-Садовая, 221, Самара, Россия

^б Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, 443086, Московское шоссе, 34, Самара, Россия

Аннотация

Получены оптические спектры поглощения наночастиц галлия, синтезированных методом лазерной абляции в 2-пропанол, тетрагидрофуране, этиловом спирте, жидком азоте и аргоне. При замещении криогенной жидкости в коллоиде на жидкость, находящуюся при комнатной температуре, зарегистрировано смещение максимума и уширение полосы поглощения наночастиц Ga, Al и сплава AlGa, связанные с быстрой агрегацией в процессе замещения. При перемещении наночастиц AlGa из среды жидкого аргона в дистиллированную воду наблюдалась химическая реакция с выделением газообразного водорода. Построена зависимость объема выделившегося газа от процентного соотношения металлов в аблируемой пленке AlGa, полученной методом вакуумного напыления. В случае лазерной абляции Ga в этиловом спирте зафиксировано образование галлиевых наночастиц типа ядро/оболочка.

Ключевые слова: лазерная абляция; наночастицы; оптические спектры поглощения; галлий; тонкие плёнки; криогенная жидкость; водород

1. Введение

В настоящее время интерес к галлию обусловлен его особыми химическими и физическими свойствами, такими как сильная тенденция к образованию Ga-Ga связи в твердых телах и в молекулах, низкой температура плавления 303 К (29,8 °С), расширение объема при замерзании, а также возможность создания на его основе многочисленных технологически значимых сплавов и соединений [1]. Переход от макро размеров к наночастицам приводит к зависимости температуры плавления от размеров частицы – с уменьшением диаметра уменьшается и температура плавления [2]. Использование данных свойств может привести к созданию логических элементов записи информации на основе межфазных переходов, индуцированных оптическим излучением внутри галлиевой наночастицы [3]. Галлиевые наночастицы представляют собой оптимальный вариант с точки зрения энергии, требуемой для изменения фазового состояния. Помимо этого галлий может найти применение в альтернативных источниках энергии, как составляющая сплава AlGa, предотвращающая окисление алюминия в воздушной среде. Известно, что взаимодействие алюминия с водой приводит к выделению газообразного водорода, однако в условиях атмосферы такая реакция невозможна, поскольку происходит окисление поверхности алюминия. Использование устойчивого к окислению AlGa сплава является одним из способов решения данной проблемы [4]. Переход к сплавным наночастицам может привести к росту полезного выхода реакции выделения водорода за счёт увеличения эффективной площади взаимодействия алюминия с дистиллированной водой.

Одним из способов получения подобных нанообъектов является метод лазерной абляции в жидких средах. В отличие от химических, данным методом возможно получать частицы, полностью свободные от продуктов реакций с широким распределением по размерам. В случае химического взаимодействия мишени с окружающей средой лазерное излучение может инициировать химические процессы. Поэтому перспективным является использование инертных криогенных жидкостей.

Изменение одного из параметров лазерной абляции (источника лазерного излучения, мишени или жидкости, в которой происходит процесс), будет влиять на конечные продукты. Формирование наночастиц и различия в их форме, размерах и степени агрегации возможно регистрировать с помощью спектров поглощения.

Поэтому целью данной работы было определение влияния жидкой среды, в которой происходит абляция, на оптические свойства наночастиц галлия, а также рассмотрение изменений в оптических спектрах, связанных с быстрой агрегацией наночастиц Ga, Al и сплава AlGa в процессе замещения в коллоиде криогенной жидкости (жидкий азот) на жидкость комнатной температуры.

2. Техника эксперимента

Для синтеза наночастиц была использована стандартная схема метода лазерной абляции в жидкости, дополненная специальной кюветой для работы с жидким азотом или аргоном, предотвращающей кипение жидкости вокруг мишени [5]. Излучение Nd:YAG лазера с длиной волны 1064 нм, частотой следования импульсов 20 Гц и длительностью импульса 250 пс фокусировалось на поверхности мишени. В качестве жидкостей использовались: глицерин, этиловый спирт, 2-пропанол, тетрагидрофуран, жидкий азот и жидкий аргон. Толщина слоя жидкости над поверхностью мишени составляла 5 мм. Обработка поверхности происходила как в стационарном – излучение лазера фокусировалось в одну точку мишени, так и в сканирующем режиме – кювета с образцом, посредством моторизированных столиков Standa

перемещалась относительно неподвижного лазерного пучка. Для анализа методом сканирующей электронной микроскопии в кювету с мишенью во время облучения помещалась титановая фольга для осаждения продуктов абляции.

Анализ полученных коллоидов осуществлялся спектрофотометром ЛОМО Спектр СФ-56. Диапазон измерений 190-1100 нм, спектральное разрешение 0.3 нм. Поскольку конструкцией данного прибора не предусмотрен анализ криогенных жидкостей, в обеих частях эксперимента была использована методика замещения криогенной жидкости в коллоиде на жидкость комнатной температуры [6].

Первая серия экспериментов заключалась в получении коллоидов частиц галлия для дальнейшего определения оптических спектров поглощения, связанных с плазмонным резонансом. В качестве мишени была использована пластинка галлия (99.99%) толщиной 2 мм. Энергия лазерного излучения в импульсе составляла 15 мДж, а плотность энергии варьировалась от 20 до 400 Дж/см². Облучение производилось в стационарном режиме в течение 30 минут.

Для сравнения оптических характеристик наночастиц Ga, полученных методом лазерной абляции, с оптическими характеристиками частиц галлия, синтезированными другими методами [7, 8], в качестве жидких сред были использованы глицерин, дистиллированная вода, этиловый и изопропиловый спирты. Однако при лазерной абляции в жидкостях комнатной температуры повышается вероятность формирования микроагрегатов из наночастиц галлия. Это связано тем, что температура плавления мишени достаточно близка к комнатной и удаляемый материал не успевает кристаллизоваться. Поэтому следующим этапом было использование жидкого азота. В работе [6] были показаны отличия в формировании капли коллоида жидкого азота в процессе перелива в кюветы, наполненные отличными друг от друга жидкостями. Поэтому в данной работе коллоид наночастиц Ga разделялся на два равных объема, после чего одна часть перемещалась в этиловый спирт а другая для сравнения – в изопропиловый.

Во второй серии экспериментов осуществлялась абляция тонкой AlGa плёнки в средах жидкого азота и жидкого аргона. Изготовление данной плёнки проводилось с использованием вакуумного универсального поста (ВУП-5), путем напыления алюминия (99.99%) и галлия (99.99%) на поверхность предметного стекла. В качестве испарителей были выбраны графитовые стержни. На испарители помещался алюминий и галлий в пропорциях, определяемых с помощью лабораторных весов Electronic balance В 2104:

- 99% Al, 1% Ga
- 97% Al, 3% Ga
- 95% Al, 5% Ga
- 93% Al, 7% Ga
- 90% Al, 10% Ga

Энергия лазерного излучения в единичном импульсе составляла 0.3 мДж, а плотность энергии на поверхности образцов – 0.11 Дж/см²: она подбиралась таким образом, чтобы не происходило разрушения стеклянной подложки. Облучение происходило в сканирующем режиме. Площадь обработки составляла 30 мм². Для сравнения оптических спектров поглощения сплавных AlGa наночастиц, полученных в жидком азоте или жидком аргоне, частицы перемещались в дистиллированную воду.

Таким же образом были подготовлены и облучены в среде жидкого аргона тонкая плёнка алюминия и тонкая пленка галлия с последующим замещением аргона в коллоиде на H₂O.

Визуализация и элементный анализ продуктов абляции, осевших на титановую фольгу из коллоида, осуществлялись с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss Evo 50, оснащенного безазотным энергодисперсионным детектором X-Max 80 (EDX).

3. Результаты и обсуждение

На рисунке 1а представлены спектры поглощения наночастиц галлия, полученных методом лазерной абляции в этиловом и изопропиловом спиртах. Видно, что спектры имеют одинаковую полосу поглощения в области от 262 до 280 нм с локальными максимумами, приходящимися на 267 и 275 нм. Это можно связать с тем, что обе жидкости имеют практически одинаковую плотность – 789 и 786 кг/м³ соответственно. Согласно литературным данным [7], этот параметр среды оказывает существенное влияние на оптические свойства металлических наночастиц. Важно отметить, что линии поглощения галлиевых частиц, синтезированных в изопропиловом спирте, в представленной работе смещены в длинноволновую область спектра по сравнению с данными, полученными в работе [7].

Спектры наночастиц, полученных в глицерине и воде, характеризуются широкой полосой поглощения. В случае глицерина это может быть связано с формированием агрегатов наночастиц в вязкой среде. А процесс абляции в воде характеризуется формированием оксидов. В спиртах полоса поглощения значительно уже. Подобное различие можно объяснить тем, что за счёт высокой активности поверхности металлических частиц, они связываются с молекулами растворителя. Это приводит к уменьшению вероятности агрегации частиц. В глицерине полоса поглощения 220-300 нм характеризуется двумя максимумами поглощения на 224 нм и 260 нм соответственно. В воде полоса поглощения из-за окисления смещена на 245-307 нм и имеет максимум на 272 нм.

При исследовании методом сканирующей электронной микроскопии частиц галлия, полученных в этиловом спирте, были обнаружены сферические структуры с характерными размерами от 80 до 800 нм. В ряде случаев на поверхности титановой фольги обнаружены галлиевые структуры вытянутой формы толщиной от 50 до 100 нм, повторяющие контуры частиц. По всей видимости, подобные структуры являются фрагментами оболочки наночастиц. Формирование

подобных структур чаще всего связывают с образованием пузырей в результате взаимодействия лазерного излучения с мишенью [9, 10].

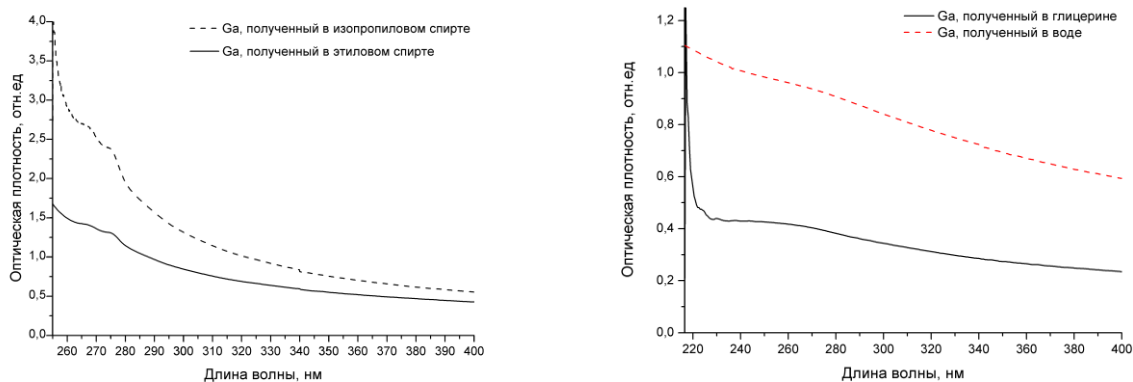


Рис.1. Спектры поглощения наночастиц галлия, полученных а) в изопропиловом и этиловом спирте; б) в глицерине и дистиллированной воде.

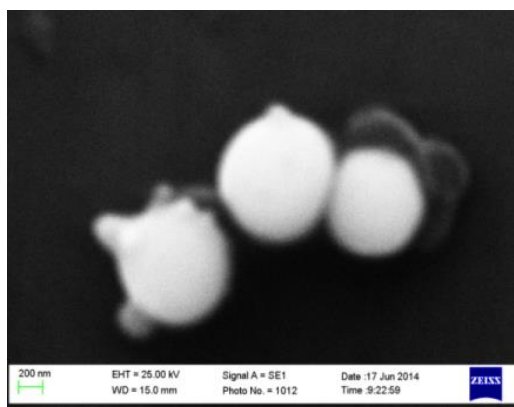


Рис.2. СЭМ-изображение частиц галлия, полученных методом лазерной абляции в этиловом спирте.

На рисунке 3 представлены спектры поглощения наночастиц Ga, полученных в жидком азоте. Коллоид разделялся на два объёма. В первом объёме криожидкость замещалась на изопропиловый спирт, а во второй - на этиловый. При этом в случае замены на изопропиловый спирт полоса поглощения приходится на интервал 215-290 нм с максимумами на 231 и 280 нм. А при замене на этанол, полоса поглощения (205-280 нм) и её максимумы (212 и 248 нм) смещаются в коротковолновую область спектра.

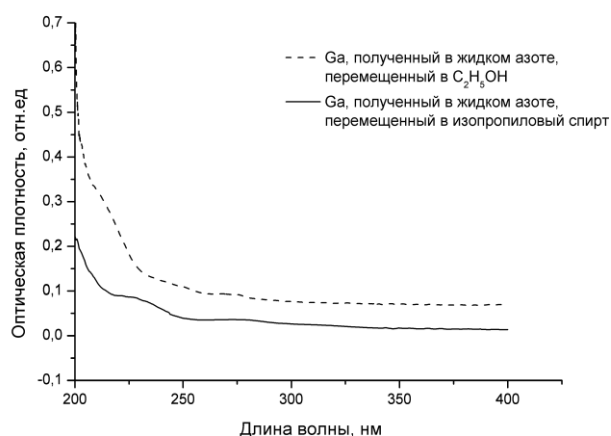


Рис.3. Спектры поглощения наночастиц Ga, полученных в жидком азоте и перемещенных в изопропиловый и этиловый спирты.

СЭМ - анализ исходной мишени в виде тонкой AlGa плёнки, полученной методом вакуумного напыления приведён на рисунке 4. Толщина плёнки составила 600 нм. Температура испарения Ga 2420°C, а температура испарения Al 2380°C. Однако стоит отметить что в начальный момент нанесения металлов на подложку на поверхности стекла

концентрация галлия превышает концентрацию алюминия. На процесс испарения может оказывать влияние наличие на Al оксидной пленки, температура испарения которой 3000°C.

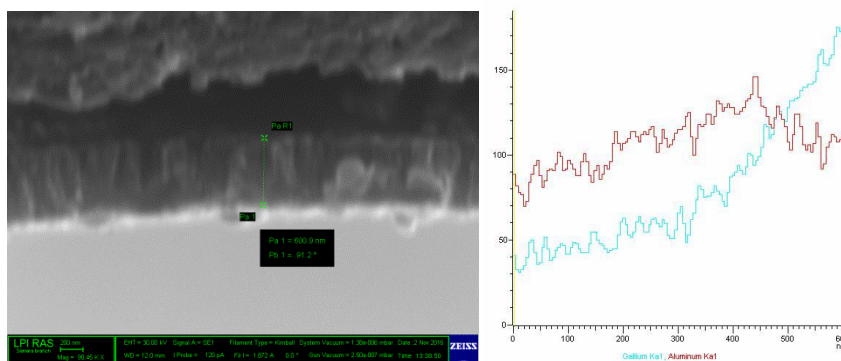


Рис.4. СЭМ- изображение и элементный анализ по толщине тонкой AlGa пленки.

Сравнение оптических спектров поглощения сплавных AlGa наночастиц, полученных в жидком азоте и жидком аргоне, представлено на рисунке 5. Для этого криожидкости в коллоидах были замещены на дистиллированную воду. В обоих случаях наблюдается полоса поглощения от 210 до 300 нм с максимумами на 224 и 267 нм. Различие спектров заключается в том, что частицы, полученные в среде жидкого азота, имеют ещё одну, широкую, полосу поглощения в интервале от 300 до 700 нм.

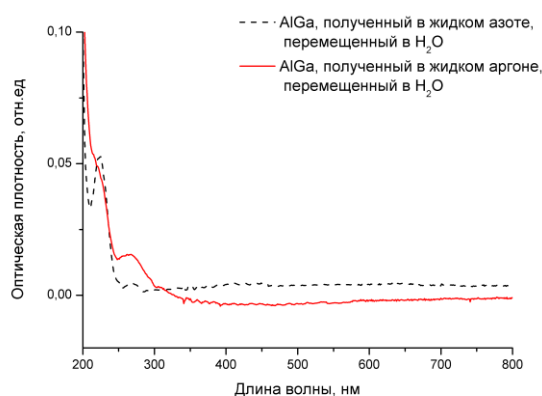


Рис.5. Спектры поглощения наночастиц AlGa, полученных в жидком азоте и жидком аргоне, перемещенных в воду.

В процессе перемещения AlGa наночастиц из жидкого аргона в воду наблюдалось активное выделение газа. При поднесении открытого пламени происходило быстрое воспламенение газа с характерным хлопком. Поэтому можно утверждать, что происходит выделение газообразного водорода в результате химической реакции $2Al + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2$. Наночастицы Al, синтезированные в среде жидкого азота и перемещенные в воду, не вступают в данную реакцию, т.к., по всей видимости, происходит образование нитрида алюминия.

На рисунке 6а представлено сравнение спектров поглощения AlGa наночастиц, полученных в жидком аргоне в процессе абляции тонких плёнок с различным процентным соотношением металлов, после замещения на воду. С изменением состава плёнки, полосы поглощения и их максимумы остаются прежними, наблюдаются лишь незначительные изменения оптической плотности. Максимальное значение оптической плотности зарегистрировано для соотношения 95% Al и 5% Ga. Зависимость объёма выделившегося газа от процентного содержания металлов в мишени представлена на рисунке 6б. Наибольший объём выхода газа, 8 миллилитров, приходится на соотношение 95 процентов алюминия и 5 процентов галлия.

Спектры поглощения наночастиц Al и Ga, полученных в среде жидкого аргона с последующим замещением аргона в коллоиде на H₂O представлены на рисунке 7. Алюминиевые наночастицы имеют полосу поглощения от 210 до 250 нм, а галлиевые - от 250 до 300 нм.

С использованием сканирующего электронного микроскопа были получены изображения и проведён элементный анализ микронных и субмикронных частиц, синтезированных в жидком аргоне и жидком азоте в процессе абляции тонких AlGa плёнок с последующим замещением криожидкости в коллоиде на воду. Согласно элементному анализу в составе наночастиц (рисунок 8а,б) обнаружено наличие как галлия, так и алюминия. Наличие азота на спектре в случае абляции в жидком азоте свидетельствует о возможном образовании нитридов используемых металлов.

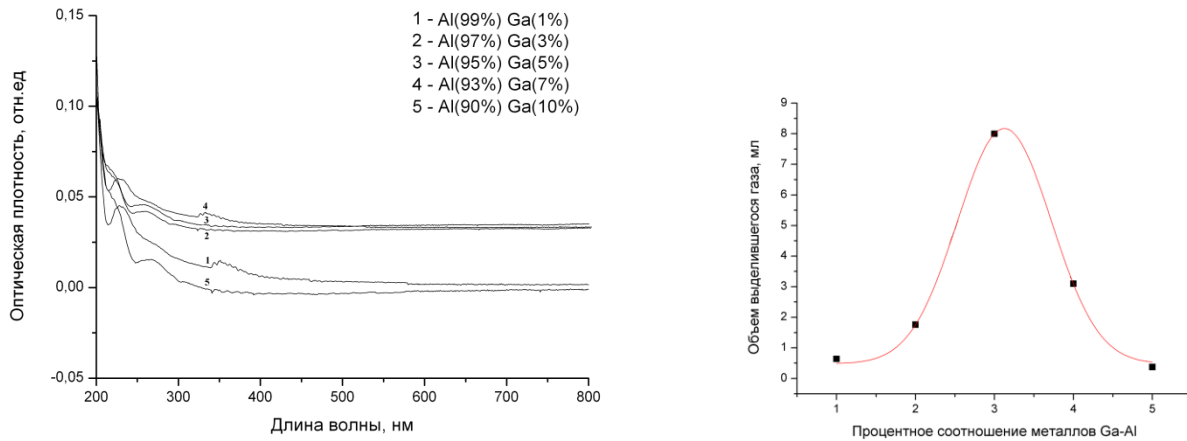


Рис.6. а) Спектры поглощения AlGa наночастиц, полученных в жидком аргоне в процессе абляции тонких плёнок с различным процентным соотношением металлов, после замещения аргона на воду; б) График зависимости объёма, выделившегося водорода от процентного соотношения металлов в аблируемой мишени.

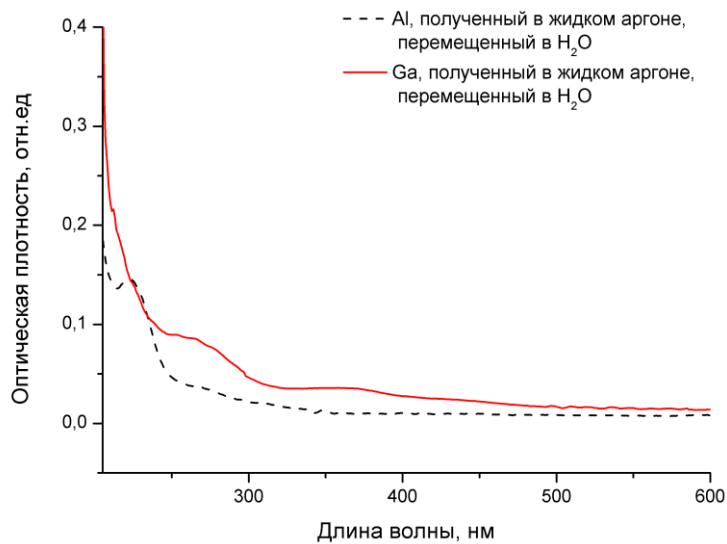


Рис.7. Оптические спектры поглощения наночастиц Al и Ga, полученных в среде жидкого аргона с последующим замещением аргона в коллоиде на H_2O .

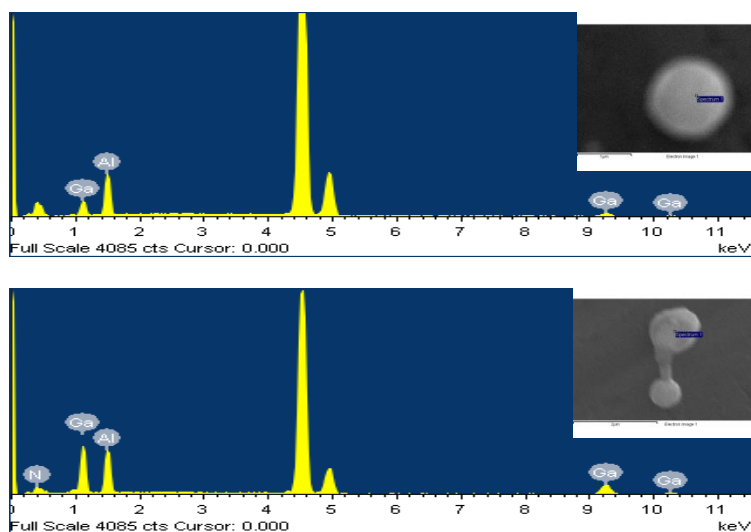


Рис.8. Данные энерго-дисперсионного анализа микронных и субмикронных наночастиц, полученных при лазерной абляции AlGa мишени а) в среде жидкого аргона, б) в среде жидкого азота, с последующим замещением в коллоиде криожидкости на воду.

4. Заключение

В работе были синтезированы микро- и наночастицы Ga, Al, AlGa методом лазерной абляции в жидких средах. Обнаружены фрагменты оболочечных частиц галлия. Показаны оптические спектры поглощения Ga наночастиц, полученных в глицерине, воде, изопропиловом спирте, этаноле и жидком азоте. В случае жидкого азота спектры поглощения частиц были получены после замещения криожидкости на изопропиловый и этиловый спирты. Также были получены спектры поглощения AlGa частиц, синтезированных в среде жидкого аргона и жидкого азота. Сведения об оптических спектрах поглощения Ga наночастиц, полученных при различных параметрах, являются перспективными с точки зрения создания галлиевых логических элементов записи информации [3].

Предложенная в работе техника нанесения не окисляющихся на воздухе тонких AlGa плёнок и их дальнейшей лазерной абляции в инертной криожидкости, может быть использована в развитии альтернативных методов получения водорода. Было подобрано оптимальное процентное соотношение Al и Ga в составе данных плёнок (19:1), при котором после облучения в жидком аргоне и его замещении на воду наблюдался максимальный выход газообразного водорода.

Литература

- [1] Hunderi, O. Band structure and optical properties of gallium/ O. Hunderi, R. Ryberg // *Phys. F: Met. Phys.* – 1974. – Vol. 4. - P. 2084 – 2095.
- [2] Бандин, А.Е. Зависимость температуры плавления наночастиц от ее формы на примере наночастиц титана / А.Е. Бандин, С.А. Безносюк // *Известия Алтайского государственного университета.* - 2011. - вып. 3-2. - С. 127-130.
- [3] Soares, B.F. All-Optical Phase-Change Memory in a Single Gallium Nanoparticle / B.F. Soares, F. Jonsson, N.I. Zheludev // *Physical review letters.*- 2007.- PRL 98. – P. 153905. DOI: 10.1103/PhysRevLett.98.153905.
- [4] Woodall, M.J. Power Generation from Solid Aluminium / M.J. Woodall, T.Z. Jeffrey, R.A. Charles // *United States Patent Application.* - 2008.
- [5] Казакевич, В.С. Лазерная абляция золота в жидком аргоне / В.С. Казакевич, П.В. Казакевич, П.С. Ярьсько, Д.А. Камынина // *Физическое образование в вузах.* – 2016. – Т. 22. – №1. - С. 23-28.
- [6] Казакевич, В.С. Получение коллоидного золота в различных жидкостях при использовании техники лазерной абляции в жидком азоте / В.С. Казакевич, П.В. Казакевич, П.С. Ярьсько, И.Г. Нестеров // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук.* – 2012. - Т.14. - №. 6. – С. 268-272.
- [7] Meléndrez, M.F. Synthesis and characterization of gallium colloidal nanoparticles / M.F. Meléndrez, G. Cárdenas, J. Arbiol // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2010. - Vol.346. - P. 279–287.
- [8] Kang, M. Surface plasmon resonances of Ga nanoparticle arrays / M. Kang, T. W. Saucer, M. V. Warren, J. H. Wu, H. Sun // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – Vol. 101. – P. 081905. doi: 10.1063/1.4742328.
- [9] Yan, Z.J. Hollow nanoparticle generation on laser-induced cavitation bubbles via bubble interface pinning / Z.J. Yan, R.Q. Bao, R.N. Wright, D.B. Chrisey // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 97. – P. 124106.
- [10] Yan, Z.J. Structural evolution of hollow Al₂O₃ particles formed on excimer laser-induced bubbles / Z.J. Yan, Q. Zhao, D.B. Chrisey // *Mater. Chem. Phys.* - 2011. - Vol. 130. – P. 403-408.