

**ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА НАНОКОМПОЗИТОВ ЦИНКА, МЕДИ, ЦИРКОНИЯ
ИЗЛУЧЕНИЕМ МОЩНОГО ЛАЗЕРА НА ПАРАХ МЕДИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПАВ**

© 2015 О.А. Гололобова

Объединенный институт высоких температур РАН, г.Москва

Поступила в редакцию 05.02.2015

Приведены данные экспериментального исследования оптических характеристик коллоидных растворов цинка, меди и циркония, состава и морфологии дисперсных фаз, полученных в результате лазерной абляции металлов в водных растворах ПАВ. Методами абсорбционной спектроскопии растворов, рентгеновской дифрактометрии, атомно-силовой микроскопии твердой фазы прослежена особенность образования органо-неорганических композитов в зависимости от продолжительности излучения, времени старения коллоида, концентрации ПАВ.

Ключевые слова: лазерная абляция в жидкости, ПАВ, микро и нано структуры, спектр поглощения.

ВВЕДЕНИЕ

Слоистые органо-неорганические гибридные наноконпозиты представляют значительный интерес для исследователей с точки зрения их применения в науке и технологии. К ним относится широкий класс таких химических соединений как двойные металл-гидроксиды, гидроксиды двойных солей металлов, гидроксиды отдельных металлов, в которых в пространство между слоями гидроксидов интеркалированы различные органические анионы.

Структурная изменчивость этих материалов ведет к появлению новых химических и физических свойств, таких, как переменный магнетизм, эффективная каталитическая и высокая ионно-обменная способности [1]. Использование подобных наноконпозитов обещает улучшение механической и термической стабильности полимеров, в которые внедрены композиты [2], а также открывает возможности создания новых оптоэлектронных устройств – стохастических лазеров, светодиодов [3], сенсоров [4] и т.д.

Получению химическим путем слоистых наноконпозитов и анализу их свойств посвящен целый ряд работ (см., например, [1, 5]). В последнее десятилетие для синтеза наноструктур применяется метод лазерной абляции металлов в жидкой среде, обладающий рядом достоинств в сравнении с химическими способами [6, 7]. Абсолютное большинство экспериментальных работ, опубликованных к настоящему времени по проблеме синтеза наночастиц методом лазерной абляции, было выполнено с использованием Nd:YAG и эксимерных лазеров с относительно малой мощностью (~ 1 Вт) и низкой частотой следования импульсов излучения (~ 10 Гц).

Как известно [7], при воздействии лазерного импульса на мишень, при плотности мощ-

Гололобова Олеся Александровна, младший научный сотрудник. E-mail: ol.gololobova@gmail.com

ности в пятне облучения свыше 10^8 – 10^9 Вт/см² происходит абляция мишени с образованием плазменно-парового объема, окруженного жидкостью. Внутри этого объема в условиях высоких температур и давлений идет генерация наноструктур из материала мишени и продуктов его химического взаимодействия с жидкостью. Время существования плазменно-парового объема – около 100 мкс, а размеры его достигают сотен микрон. Отсюда следует, что в экспериментах с лазерами с частотой генерации импульсов 10 – 100 Гц и малой мощностью излучения каждый следующий импульс не испытывал возмущений среды, которые могли бы увеличить поглощение и рассеяние луча, дефокусировать его и снизить эффективность взаимодействия с мишенью. Однако производительность процесса образования наночастиц в этих экспериментах из-за малых вкладов энергии была очень низкая. Рост производительности возможен за счет повышения средней мощности облучения мишени и увеличения частоты следования импульсов излучения лазера. Например, в работе [8] изучена эффективность процесса абляции. Показано, что при перекрытии зон взаимодействия луча с мишенью следующими друг за другом импульсами излучения эффективность абляции может уменьшиться на десятки процентов. Производительность процесса увеличивается линейно с ростом частоты следования импульсов и становится практически постоянной при частотах, когда начинают перекрываться их зоны взаимодействия.

Целью работы стало исследование характера изменения коллоида и его дисперсной фазы под воздействием излучения с высокой частотой следования импульсов и значительной средней мощностью. В качестве источника излучения был выбран импульсно-периодический лазер на парах меди (ЛПМ) со средней мощностью излучения около 20 Вт, длительностью импульса – 20 нс и частотой следования импульсов – 10 – 15 кГц.

Таким образом, время пребывания мишени и коллоида под воздействием излучения за период экспозиции в сотни – тысячу раз превышает аналогичное время, приведенное в указанных выше работах с применением Nd:YAG - лазеров.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Техника лазерной абляции металлов в жидкой среде была описана ряде статей и обзоров [7]. Генерация ЛПМ осуществлялась на двух длинах волн – 510 и 578 нм, соотношение мощностей излучения составляло соответственно 2:1. Лазерный пучок фокусировался на поверхность мишени ахроматическим объективом с фокусным расстоянием $f = 280$ мм, что обеспечивало размер пятна менее 100 мкм и плотность мощности порядка 10^8 Вт/см². Мишень помещалась в кювету с водными растворами ПАВ – додецилсульфат натрия $C_{12}H_{25}SO_4Na$ (SDS). Кювета находилась в сосуде с охлаждающей водой, температура которой поддерживалась на уровне 330 К. Сосуд монтировался на подвижном столике, что позволяло непрерывно перемещать фокальное пятно на поверхности мишени.

Оптические характеристики полученных коллоидных растворов, содержащих наноконкомпозиты меди, цинка, циркония и другие соединения, анализировались абсорбционно-спектральным методом на спектрофотометре СФ-46. Структура и состав твердой фазы, выделенной из коллоидного раствора центрифугированием и высушенной при температуре 320 – 330 К, исследовались на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 (линия K_{α} меди) по стандартной методике. Определение

формы и размеров наноструктур проводилось с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver P47-PRO полуконтактным методом в режиме Semicontact topography.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На рис. 1, 2 приведены спектры поглощения $A(\lambda)$ (в абс. ед.) коллоидных растворов цинка и меди, полученных при различных концентрациях ПАВ в исходном растворе, времени облучения (экспозиции) τ_3 и времени старения коллоида τ_{cr} при комнатной температуре. Из анализа спектров следует, что рост концентрации ПАВ в растворе выше критической, определяющей начало мицеллообразования в коллоиде (для SDS это 0.0008 М) сильно изменяет оптические характеристики коллоида.

В большинстве случаев в свежеприготовленном коллоиде поглощение в ультрафиолетовом диапазоне спектров увеличивается в полтора – два раза, а в видимой области в два и более раз. Аналогичный результат получается и при увеличении времени экспозиции, т.е. при возрастании количества наночастиц в коллоиде. Многочасовая выдержка коллоидов после окончания облучения, как правило заметно снижает уровень поглощения прежде всего в длинноволновой части спектра.

Пики плазмонных резонансов наночастиц цинка ($\lambda = 232, 242$ нм), видимые на кривых в случае абляции цинка при концентрации SDS в исходном растворе равной 0.001 М, практически исчезают при молярности растворов SDS в воде более 0.01 М (рис. 1). Известная полоса экситонного поглощения ZnO ($E_g \approx 3.37$ эВ при комнатной

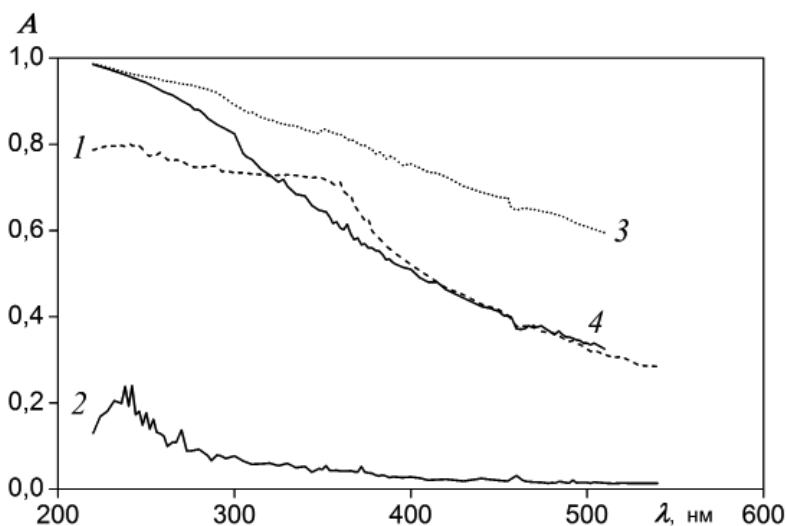


Рис. 1. Спектры поглощения $A(\lambda)$ коллоидного раствора цинка в зависимости от концентрации (М) SDS и времени старения при $\tau_3 = 30$ мин:

$M = 0.001, \tau_{cr} = 7$ мин (1), $M = 0.001, \tau_{cr} = 23$ часа (2),
 $M = 0.01, \tau_{cr} = 10$ мин (3), $M = 0.01, \tau_{cr} = 22$ часа (4)

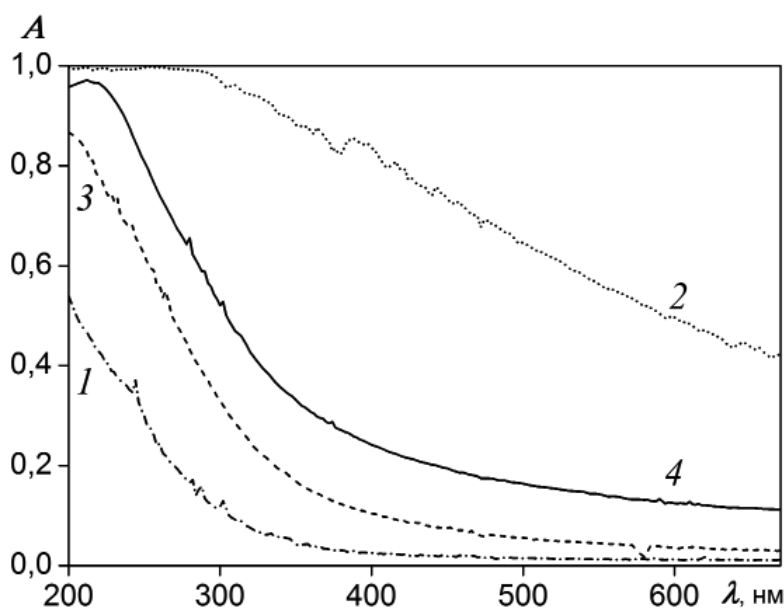


Рис. 2. Спектры поглощения $A(\lambda)$ коллоидных растворов меди в зависимости от концентрации SDS при $\tau_3 = 3$ часа, $\tau_{ст} = 10$ мин: $M = 0.001$ (1), $M = 0.01$ (2), $M = 0.05$ (3), $M = 0.1$ (4)

температуре), начало которой в спектре коллоида обычно определяют по углу наклона кривой $A(\lambda)$ в диапазоне длин волн 280 – 380 нм [9-10], хорошо заметная для случаев абляции цинка в воде, появляется только при абляции с добавлением SDS с концентрацией 0.001 М. Начало полосы в указанных случаях находится около 380 нм.

На общем фоне заметно выделяются спектры коллоида, содержащего 0.01 М SDS (рис. 1 кривые 3, 4, рис. 2 кривая 2). Степень снижения поглощения на длинах волн более 350 нм существенно меньше, чем у остальных коллоидов, что характерно при наличии крупных фрактальных структур в коллоиде [11]. Этот факт подтверждается значительным просветлением коллоида по мере его старения. Пики плазмонного резонанса наночастиц меди и межполосовых переходов ионов меди, видимые при абляции меди в чистой воде [12], практически не видны в присутствии SDS.

Аналогичный результат показывают исследования спектров поглощения для циркония, при этом особое поведение проявляется у коллоидных растворов с концентрацией SDS 0.1 М. Из анализа оптических спектров следует вывод о формировании в коллоидах фрактальных агрегатов различного состава и формы. Это подтверждается при рассмотрении рентгеновских спектров и АСМ-снимков выделенной из коллоидов твердой фазы.

Рентгеновские спектры, а также АСМ-снимки показывают, что твердая фаза, выделенная из коллоида с 0.01 М SDS для цинка и меди, и 0.1 М для циркония являются слоистым органо-неорганическим композитом, содержащим между слоями гидроксида анионы SDS. Для цинка структурная формула полученного комплекса $ZnNC - [(\beta)Zn(OH)_2 + DS]$. Природа этого композита –

химическая связь гидроксида цинка $(\beta)\text{-Zn(OH)}_2$ с ионами SDS.

Формула комплекса для меди – $[Cu_2(OH)_3DS - Cu_2(OH)_5CH_3(CH_2)_{11}OSO_3]$. Из дифрактограмм следует, что существует две модификации структуры с межслоевым расстоянием $d = 3.887$ нм и $d = 3.27$ нм (рис. 3). Размеры межслоевого пространства указывают на наличие двух слоев анионов DS, расположенных между слоями гидроксида. Этот результат не является неожиданным. В ряде работ по исследованию синтезированных химически органо-неорганических наноконкомпозитов, таких, как двойные гидроксиды, гидроксиды двойных солей и металл-гидроксиды, показано, что С-Н цепи, из которых состоят интеркалированные анионы (алкилсульфаты, сульфататы и др.) могут располагаться между слоями гидроксидов как перпендикулярно слоям, так и под наклоном. Существуют монослойные и двухслойные структуры, а также структуры, у которых цепи не стыкуются концами (варианты двухслойных структур), а частично заходят в пространство между соседними цепями.

Рентгеновские дифрактограммы осадка для циркония показывают, что повышение концентрации SDS в растворе до $M = 0.1$ проявляется в виде спектра, хорошо кристаллизованного SDS, значительная часть которого ориентирована вдоль поверхности стекла (плоскости 00L), меньшая часть – хаотически (рис. 4).

Дифракционный спектр наряду с линиями, принадлежащими SDS и ZrO_2 , содержит линии гидрата $SDS \cdot H_2O$ и слоистой структуры, имеющей межслоевое расстояние $d = 5.165$ нм.

Рентгеноструктурные исследования, выполненные в настоящей работе и данные других

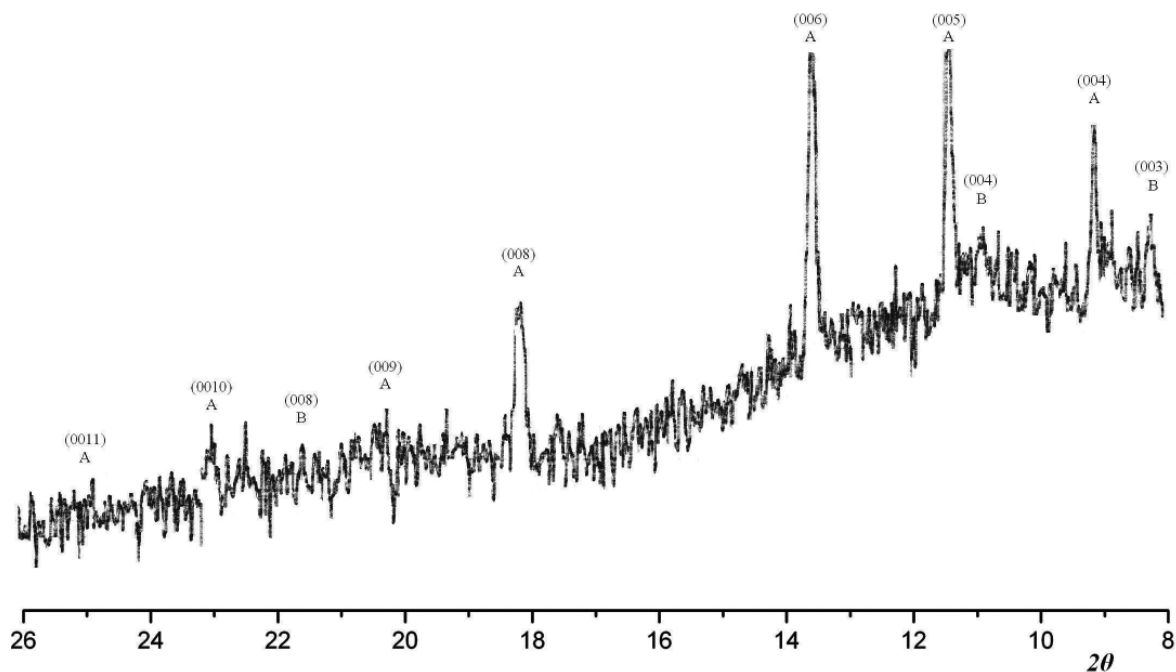


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма осадка, выделенного из коллоидного раствора, полученного при лазерной абляции мишени из меди в 0.01 М растворе SDS.
Фазы: А - межслоевое расстояние $d = 3.887$ нм, В - $d = 3.27$ нм

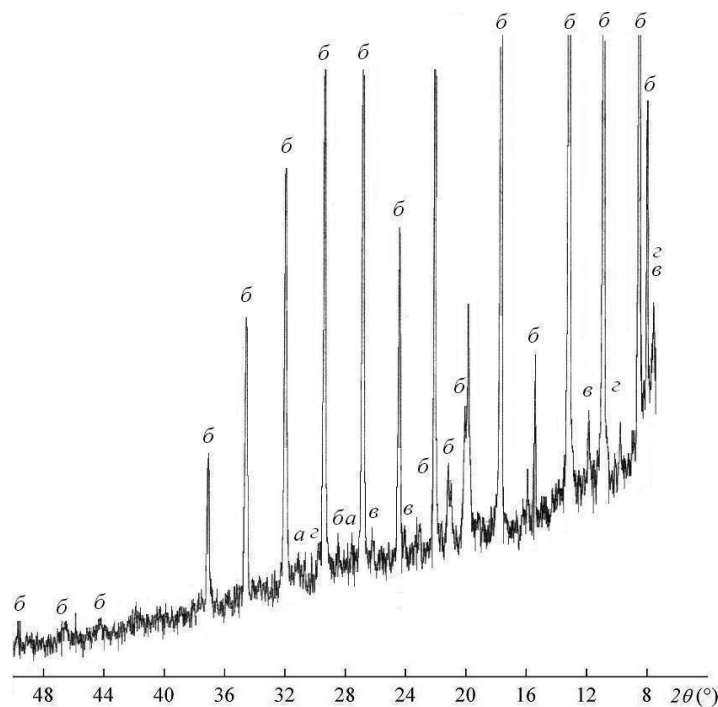


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма осадка, полученного при лазерной абляции мишени из циркония в 0.1 М растворе SDS.
Фазы: а – моноклинная, б – SDS, в – $\text{SDS} \cdot \text{H}_2\text{O}$, г – комплекс на основе Zr и SDS

экспериментов [13] демонстрируют следующую динамику синтеза наноструктур на основе цинка в зависимости от концентрации SDS. В деионизованной воде при абляции образуются только Zn и ZnO. При концентрациях существенно меньших критических (0.001 М SDS) в условиях мощного облучения при помощи ЛПМ получен гидроксид. При достижении концентрации SDS около 0.01 М в экспериментах с ЛПМ формируется сло-

истый органо-неорганический композит. Дальнейшее повышение концентрации SDS приводит к образованию, в основном, мелкодисперсных рентгеноаморфных состояний продуктов абляции, что свидетельствует о проявлении свойств ПАВ как ограничителей роста наночастиц. В тоже время повышение концентрации ПАВ в растворе способствует росту и объединению мицелл во фрактальные структуры.

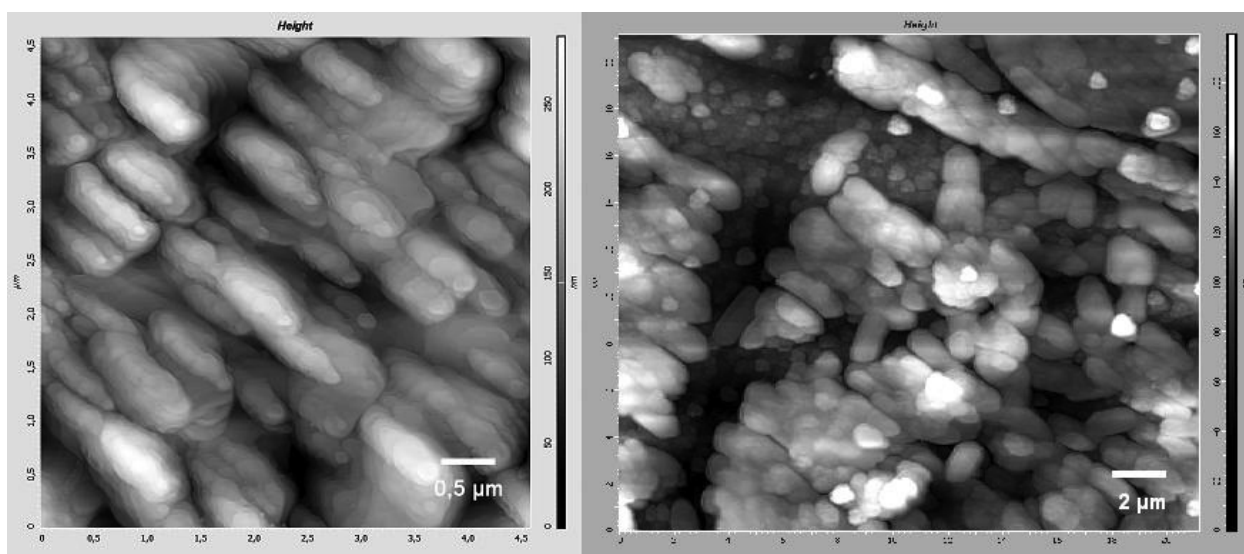


Рис. 5. АСМ-картина осадка, полученного после лазерной абляции мишени из (а)цинка, (б) меди в водном растворе SDS с $M = 0.01$

На рис. 5 представлены АСМ- снимки осадков коллоидов, полученных, соответственно, при обработке растворов с 0.01 М SDS цинка и меди. Рассмотрение этих снимков подтверждает выводы, сделанные на основе анализа оптических спектров коллоидов и рентгеновских спектров их твердой фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованные оптические спектры, рентгеновские дифрактограммы, АСМ-снимки отражают особенности формирования наноструктур, обусловленные применением в эксперименте мощного лазера на парах меди. Увеличение суммарного времени абляции, длительности воздействия излучения на коллоид при повышенной частоте следования импульсов приводят к интенсивной наработке наночастиц, композитов, возникновению их кластеров и крупных комплексов различной структуры и формы – фрактальных агрегатов. Специфика использования ПАВ в процессе абляции проявляется в образовании мицелл, состоящих из молекул ПАВ и наночастиц металла. С одной стороны, молекулы ПАВ, окружая наночастицы, ограничивают их рост и агрегацию, с другой – возникает возможность синтеза разнообразных химических соединений на основе ПАВ, воды и металла.

В настоящих экспериментах впервые методом лазерной абляции меди в водных растворах SDS получен двухслойный органо-неорганический нанокompозит меди в виде двух структурных модификаций. Как следует из литературных данных, полученный органо-неорганический композит $[(\beta) - \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{DS}]$ представляет интерес как перспективная рабочая среда для УФ стохастических лазеров [14].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Newman S.P., Jones W. Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. // *New J. Chem.* 1998. Vol. 22. P. 105-115.
2. Kandare E., Chigwada G., Wang D., Wilkie C.A., Hossenlopp J.M. Nanostructured layered copper hydroxy dodecyl sulfate: A potential fire retardant for poly(vinyl ester) (PVE) // *Polymer Degradation and Stability.* 2006. Vol. 91. P. 1781-1804.
3. Usui H., Sasaki T., Koshizaki N. Ultraviolet emission from layered nanocomposites of $\text{Zn}(\text{OH})_2$ and sodium dodecyl sulfate prepared by laser ablation in liquid // *Appl. Phys. Lett.* 2005. Vol. 87. P. 063105-063105-3.
4. Kumar N., Dorfman A., Hahn J. Ultrasensitive DNA Sequence Detection of Bacillus anthracis using nanoscale ZnO sensor arrays // *Nanotechnology.* 2006. Vol. 17. P. 2875.
5. Nalawade P., Aware B., Kadam V.J., Hirlekar R.S. Layered double hydroxides: A review // *Journal of Scientific & Industrial Research.* 2009. Vol. 68. P. 267-272.
6. Бозон-Вердюра Ф., Брайнер Р., Воронов В.В., Кириченко Н.А., Симакин А.В., Шафеев Г.А. Образование наночастиц при лазерной абляции металлов в жидкостях // *Квантовая электроника.* 2003. Т. 33. № 8. С. 714-720.
7. Yang G.W. Laser Ablation in Liquids: Applications in the Synthesis of Nanocrystals // *Progress in Material Science.* 2007. Vol. 52. P. 648-698.
8. Wagener P., Schwenke A., Chichkov B., Barcikowski S. Pulsed Laser Ablation of Zinc in Tetrahydrofuran: Bypassing the Cavitation Bubble // *J. Phys. Chem. C.* 2010. Vol. 114. P. 7618.
9. Pesika N.S., Stebe K.J., Searson P.C. Determination of Particle Size Distribution of Quantum Nanocrystals from Absorbance Spectra // *Advanced Materials.* 2003. V. 15. № 15. P.1289-1291.
10. Hale P.S., Maddox L.M., Shapter J.G., Vollker N.H. Growth Kinetics and modeling of ZnO Nanoparticles // *J. Chem. Edu.* 2005. Vol. 82. № 5. P. 775.
11. Карнов С.В., Слабко В.В. Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных

- золей металлов. Новосибирск: СО РАН, 2003. 265 с.
12. Карпухин В.Т., Маликов М.М., Бородин Т.И., Вальяно Г.Е., Гололобова О.А. Синтез слоистого органо-неорганического нанокompозита меди методом лазерной абляции в жидкости // ТВТ. 2013. Т. 51. №. 2. С. 311–314.
13. Zeng H., Cai W., Li Y., Hu J., Liu P. Composition/ Structural Evolution and Optical Properties of ZnO/Zn Nanoparticles by Laser Ablation in Liquid Media // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. P. 18260-18266.
14. Kalt H., Fallert J., Dietz R J. B., Sartor J., Schneider D., Klingshirn C. Random Lasing in Nanocrystalline ZnO Powders // Phys. Status Solidi (B). 2010. Vol. 247. №6. P. 1448-1452.

THE FEATURES OF THE SYNTHESIS OF ZINC, COPPER, ZIRCONIUM NANOCOMPOSITE BY RADIATION OF HIGH-POWER COPPER VAPOR LASER IN AQUEOUS SURFACTANT SOLUTIONS

© 2015 O.A. Gololobova

Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences, Moscow

The data of experimental investigation of the optical characteristics of the colloidal solutions of zinc, copper and zirconium, the composition and morphology of the dispersed phase obtained by laser ablation of metals in aqueous solutions of surfactants are presented. By absorption spectroscopy solutions, X-ray diffraction, atomic force microscopy solids traced feature formation of organic-inorganic composites depending on the duration of the radiation, the aging time of the colloid, surfactant concentration.