

Формирование наночастиц ZnS различной стехиометрии при воздействии нано- и фемтосекундного лазерного излучения в электростатическом поле

© А.С. Черников, Д.А. Кочуев, А.А. Вознесенская, Д.В. Абрамов, К.С. Хорьков

Владимирский государственный университет им. Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, 600000 Владимир, Россия

E-mail: khorkov@vlsu.ru

Поступила в Редакцию 19 мая 2023 г.

В окончательной редакции 11 июля 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Приведены результаты экспериментов по лазерной абляции ZnS в среде атмосферного воздуха при использовании лазерных импульсов с различной энергией и длительностью. В процессе абляционной обработки получены наночастицы сульфида цинка с различным стехиометрическим отношением элементов. Варьируя параметрами воздействия, возможно осуществлять управляемое изменение размеров наночастиц и их состава. Результаты исследований основаны на спектрах комбинационного рассеяния света, данных энергодисперсионного анализа и изображениях синтезируемых наночастиц.

Ключевые слова: лазерная абляция, наночастицы, коллоидный раствор, стехиометрия, сульфид цинка.

DOI: 10.61011/FTP.2023.07.56786.5178C

В настоящее время активно ведутся исследования в направлении синтеза и применения сферических наночастиц халькогенидов металлов в биомедицинских приложениях [1]. Наночастицы этой группы могут быть успешно использованы в биомедицине. Они применяются в биовизуализации, биозондировании, доставке лекарств, фототермической терапии [2,3]. В перечисленных направлениях наночастицы используются в виде коллоидных растворов. Коллоидные растворы возможно получать как посредством лазерной абляции в жидкостях, так и путем добавления наночастиц в различные дисперсионные среды. Фемтосекундная лазерная абляция в жидкости (FLAL) привлекла значительное внимание, поскольку продемонстрировала большой потенциал в синтезе наноструктур, таких как квантовые точки, наночастицы [4,5], нанопроволоки [6,7], нанопластинки [8] и др. В процессе синтеза коллоидных наночастиц наблюдаются явления фрагментации наночастиц, коагуляции продуктов абляции, изменение химического и фазового состава получаемых наноматериалов.

В данной работе рассмотрен метод синтеза коллоидного раствора сульфида цинка (ZnS). Данный материал является одним из широко используемых полупроводников и демонстрирует хорошие свойства для различных применений [9]. Большая ширина запрещенной зоны ZnS (2.6–4.6 эВ) сделала его пригодным для устройств, работающих в видимом и ультрафиолетовом диапазонах, таких как сенсоры и биоустройства [10–14].

В экспериментах по лазерной абляции использовались объемные образцы поликристаллического ZnS. В качестве источников лазерного излучения в данном эксперименте использовались фемтосекундный лазерный комплекс ТЕТА-10 (длительность импульса 280 фс, энергия в импульсе до 150 мкДж, частота повторения импульсов

10 кГц, длина волны 1030 нм) и наносекундная лазерная установка (длительность импульса 100 нс, энергия в импульсе до 1 мДж, частота повторения импульсов 10 кГц, длина волны 1064 нм). Экспериментальная схема получения наночастиц ZnS методом лазерной абляции представлена на рис. 1. Сканирование лазерным лучом, генерируемым лазерным источником (1), по поверхности обрабатываемого материала ZnS (2), расположенного на держателе образца с электроизоляционным основанием (3), осуществлялось гальваносканиатором (4), оснащенным объективом плоского поля с фокусным расстоянием 200 мм. Скорость сканирования лазерного луча составляла 100 мм/с. Излучение фокусировалось на поверхность мишени в пятно с диаметром 50 мкм.

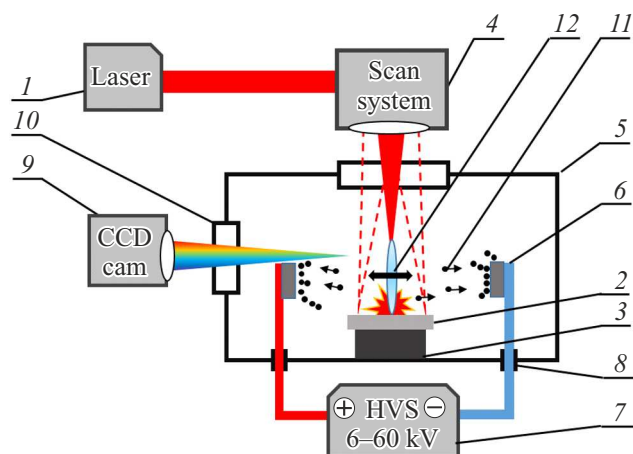


Рис. 1. Экспериментальная схема получения наночастиц ZnS методом лазерной абляции. (Цветной вариант рисунка представлен в электронной версии статьи).

Процесс лазерной абляции происходил в рабочем сосуде (5). В нем создавалось электростатическое поле путем подачи высокого напряжения (6–60 кВ) от источника (7) на электроды (6) через высоковольтные электрические вводы (8), расположенные на стенке рабочего сосуда. Процесс лазерной абляции в электростатическом поле регистрировался CCD-камерой (9) через смотровое окно (10). В результате лазерного воздействия наблюдалось образование аблированных частиц (11). Под действием электростатического поля аблированные частицы осаждались на поверхность подложек, за которыми были расположены электроды. Наночастицы ZnS осаждались на поверхность электродов в виде слабо агломерированных нитей, состоящих из сферических наночастиц с размерами 5–150 нм. Интенсивность свечения лазерно-индуцированного плазменного факела (12) при отключении источника высокого напряжения увеличивалась, что говорит о повторном попадании аблированных частиц в область распространения лазерного луча.

В результате лазерного абляционного синтеза в среде атмосферного воздуха были получены наночастицы сульфида цинка при воздействии фемтосекундного лазерного излучения (образцы А и В) и наносекундного лазерного излучения (образец С). В таблице представлены параметры эксперимента и весовое соотношение веществ в результирующих пробах. Коллоидные растворы были приготовлены путем переноса полученных при лазерном синтезе наночастиц ZnS в деионизированную воду. Далее пробирки с раствором подвергались ультразвуковой обработке. Стабильность раствора проверялась путем выявления осадка на дне пробирки. Наличие оксида цинка способствует формированию гидроксида цинка при взаимодействии с водой, который в свою очередь способствует коагуляции наночастиц в хлопьевидную массу.

Изображения синтезированных наночастиц, полученные с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ), представлены на рис. 2. Исследуемая поверхность представляет собой совокупность слабо агломерированных наночастиц сферической формы. Среди полученных наночастиц выражено бимодальное распределение. Синтезированные частицы имеют разброс размеров 5–40 и 100–500 нм. Наличие больших частиц вызвано термическими и акустическими процессами, способствующими разрушению поверхности поликристаллического материала в результате циклических нагрузок следования лазерных импульсов [15]. В процессе разлета крупные „горячие“ осколки приобретают сферическую форму. Прохождение аблированных частиц через стадию плавления подтверждается изменением фазы вюрцита на фазу сфалерита [16].

На рис. 3 представлены спектры комбинационного рассеяния света (КРС) полученных образцов. Пик на частоте 219 см^{-1} соответствует продольному акустическому фону 2-го порядка (2LA) ZnS. Широкий отклик с центром на частоте 280 см^{-1} состоит из неразделяемых фонных мод $A_1(\text{TO})$ и $E_1(\text{TO})$ на 272 см^{-1} и

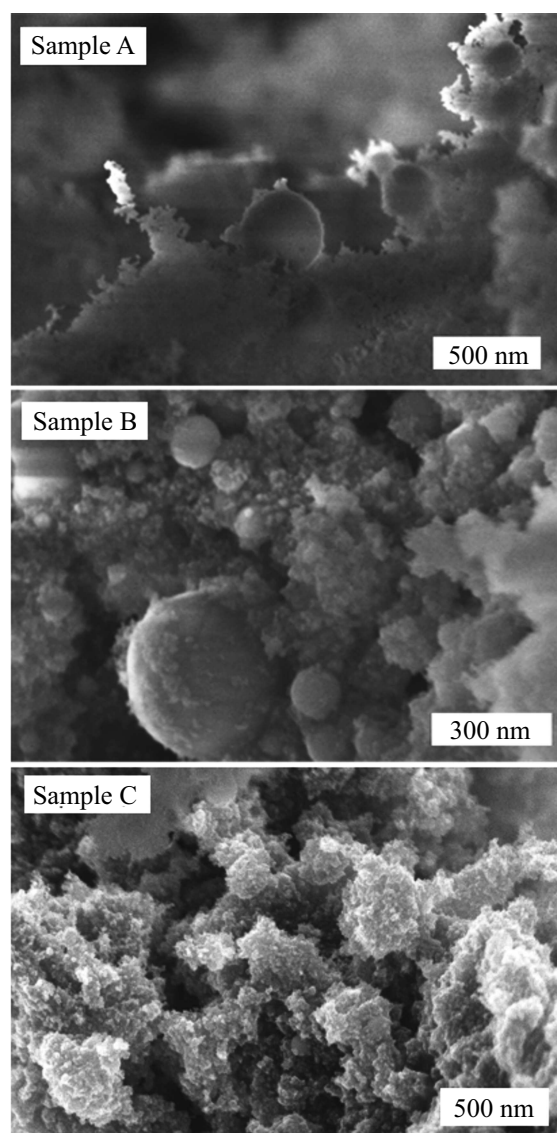


Рис. 2. РЭМ-изображения наночастиц ZnS, полученных при разных условиях.

фонной моды $E_2(\text{TO})$ на 284 см^{-1} . Пики на частотах 336 и 350 см^{-1} соответствуют поверхностной оптической моде (SO) и неразделяемым фонным модам $A_1(\text{LO})$ и $E_1(\text{LO})$. В спектрах также наблюдаются полосы в диапазоне $380\text{--}450\text{ см}^{-1}$, связанные со спектрами 2-го порядка, а также слабый отклик в диапазоне $600\text{--}700\text{ см}^{-1}$. Присутствие пика на 1000 см^{-1} и слабой полосы $\sim 500\text{ см}^{-1}$ можно объяснить появлением на поверхности продуктов абляции некоторого количества сульфата цинка и гидрата сульфата цинка [17] вследствие окисления ZnS при взаимодействии с водяными парами, содержащимися в воздухе.

Результаты энергодисперсионного анализа наночастиц ZnS показывают присутствие кислорода (образцы А и В) и свидетельствуют об изменении фазового и химического состава изначального материала (см. таблицу).

Параметры эксперимента по получению наночастиц ZnS

Образец	Длительность импульса	Средняя мощность, Вт	Плотность мощности, Вт/см ²	Стабильность раствора	Содержание компонентов, %		
					ZnS	ZnO	S
A	280 фс	1	$3.6 \cdot 10^{13}$	Нет	14.01	81.35	4.6
B	280 фс	0.3	$1.1 \cdot 10^{13}$	Да	72.23	16.53	10.21
C	100 нс	20	$2.0 \cdot 10^9$	Нет	30.53	68	1.4

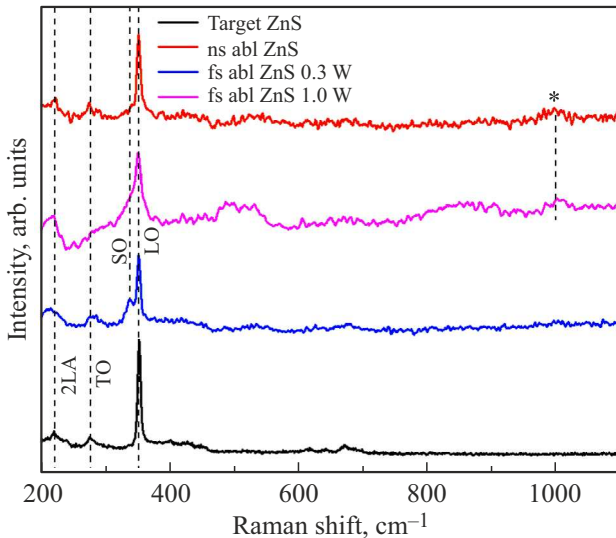


Рис. 3. Спектры КРС наночастиц ZnS.

Регистрация кислорода связана с окислением цинка кислородом воздуха в течение абляционных процессов. Окислительные процессы могут наблюдаться в результате диссоциации сульфида цинка при лазерном воздействии, а также вследствие температурного воздействия лазерно-индуцированного плазменного канала. В случае образца А при воздействии лазерного излучения наблюдался интенсивный лазерно-эрозионный факел и протяженный лазерно-индуцированный плазменный канал. В случае образца В энергия лазерного излучения не превышала порог пробоя воздуха. В процессе обработки лазерный эрозионный факел был менее выражен, а лазерно-индуцированный плазменный канал регистрировался строго над поверхностью аблируемой мишени. Присутствие кислорода (образец В) может быть вызвано окислением разогретой поверхности наночастицы при взаимодействии с кислородом воздуха.

Присутствие кислорода также проявляется в образце С. Здесь образование оксида цинка в процессе абляции исходного материала наблюдается в результате тепловых процессов, характерных для обработки материалов наносекундными лазерными импульсами. Меньшее содержание оксида цинка относительно образца А вызвано меньшей интенсивностью лазерного излучения. Вероятно, при данных условиях преобладают процессы термического окисления продуктов абляции. Цепочка

процессов лазерной абляции и температурного испарения сульфида цинка, вероятно, сопровождается диссоциацией данного соединения и образованием оксида цинка и свободной серы. В том числе не исключается образование оболочки из оксида цинка на поверхности наночастиц из сульфида цинка в случае образцов А и С, которые близки по своим свойствам, несмотря на различия режимов синтеза. Получение стабильных коллоидных систем достигается при использовании нанопорошков сульфида цинка с минимальным содержанием оксида цинка. Снижение нагрева обрабатываемого материала и использование инертных газов позволяет уменьшить окисление наночастиц ZnS.

Финансирование работы

Исследование процессов формирования наночастиц выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-10348. Подготовка и анализ образцов выполнен в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, тема FZUN-2020-0013.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.S. Chernikov, G.I. Tselikov, M.Yu. Gubin, A.V. Shesterikov, K.S. Khorkov, A.V. Syuy, G.A. Ermolaev, I.S. Kazantsev, R.I. Romanov, A.M. Markeev, A.A. Popov, G.V. Tikhonovsk, O.O. Kapitanova, D.A. Kochuev, A.Yu. Leksin, D.I. Tselikov, A.V. Arsenin, A.V. Kabashin, V.S. Volkov, A.V. Prokhorov. *J. Mater. Chem.*, **11** (10), 3493 (2023).
- [2] M. Ensoylu, H. Atmaca, A.M. Deliormanl. *J. Aust. Ceram. Soc.*, **58** (2), 397 (2022).
- [3] K. Manzoor, S. Johny, D. Thomas, S. Setua, D. Menon, S. Nair. *Nanotechnol.*, **20** (6), 065102 (2009).
- [4] L. Liao, Q. Zhang, Z. Su, Z. Zhao, Y. Wang, Y. Li, X. Lu, D. Wei, G. Feng, Q. Yu, X. Cai, J. Zhao, Z. Ren, H. Fang, F. Robles-Hernandez, S. Baldelli, J. Bao. *Nature Nanotechnol.*, **9**, 69 (2014).
- [5] Z. Ye, L. Kong, F. Chen, Z. Chen, Y. Lin, C. Liu. *Optik*, **164**, 345 (2018).
- [6] G. Feng, C. Yang, S. Zhou. *Nano Lett.*, **13** (1), 272 (2013).
- [7] C. Yang, J. Yin, J. Dai, S. Wang, H. Zhang, G. Feng, S. Zhou. *Chem. Lett.*, **45** (7), 755 (2016).

- [8] H. Zhang, G. Duan, Yu. Li, X. Xu, Z. Dai, W. Cai. *Cryst. Growth Des.*, **12** (5), 2646 (2012).
- [9] X. Fang, T. Zhai, U.K. Gautam, L. Li, L. Wu, Y. Bando, D. Golberg. *Progr. Mater. Sci.*, **56** (2), 175 (2011).
- [10] H. Azimi, M. Ghoranneviss, S. Elahi, R. Yousefi. *Ceram. Int.*, **42** (12), 14094 (2016).
- [11] T.W. Sung, Y.L. Lo. *Sensors Actuators B: Chem.*, **165** (1), 119 (2012).
- [12] Y.C. Chen, C.H. Wang, H.Y. Lin, B.H. Li, W.T. Chen, C.P. Liu. *Nanotechnol.*, **21** (45), 455604 (2010).
- [13] U.E. Kurilova, A.S. Chernikov, D.A. Kochuev, L.S. Volkova, A.A. Voznesenskaya, R.V. Chkalov, D.V. Abramov, A.V. Kazak, I.A. Suetina, M.V. Mezentseva, L.I. Russu, A.Yu. Gerasimenko, K.S. Khorkov. *J. Biomed. Photon. Eng.*, **9** (2), 020301 (2023).
- [14] N. Kaur, S. Kaur, J. Singh, M. Rawat. *J. Bioelectron. Nanotechnol.*, **1** (1), 5 (2016).
- [15] A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, L.V. Seleznev, D.V. Sinitsyn, A.F. Bunkin, V.N. Lednev, S.M. Pershin. *J. Exp. Theor. Phys.*, **116**, 347 (2013).
- [16] A.S. Chernikov, D.A. Kochuev, A.A. Voznesenskaya, A.V. Egorova, K.S. Khorkov. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2077** (1), 012002 (2021).
- [17] W.W. Rudolph, M.H. Brooker, P.R. Tremaine. *J. Solution Chem.*, **28** (5), 621 (1999).

Редактор А.Н. Смирнов

Change in stoichiometry of ZnS nanoparticles from the energy of action to nano- and femtosecond laser radiation

A.S. Chernikov, D.A. Kochuev, A.A. Voznesenskaya, D.V. Abramov, K.S. Khorkov

Institute of Applied Mathematics Physics
and Computer Science, Vladimir State University,
600000 Vladimir, Russia

Abstract In this paper, experiments on laser ablation of ZnS in atmospheric air using laser pulses with different energies and durations have been carried out. In the process of ablation processing, zinc sulfide nanoparticles with different stoichiometric ratio of elements were obtained. By varying the parameters, it is possible to control changes in the size of nanoparticles and their composition. As a result of studies of synthesized nanoparticles, Raman scattering spectra, energy dispersion analysis results, and images of deposited nanoparticles were obtained. Conclusions are drawn about the suitability of nanopowder synthesis approaches for the subsequent production of stable colloidal solutions.