

12,01

## Синтез и исследование стабильных коллоидных растворов наночастиц меди

© А.Е. Тюрнина, В.Я. Шур, Р.В. Козин, Д.К. Кузнецов, В.И. Пряхина, Г.В. Бурбан

Лаборатория сегнетоэлектриков, Институт естественных наук  
Уральского федерального университета им. Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: vladimir.shur@labfer.usu.ru

(Поступила в Редакцию 3 февраля 2014 г.)

Экспериментально исследован синтез стабильных коллоидных растворов наночастиц при лазерной абляции медной мишени в воде и фрагментации нанопорошка  $\text{Cu} + \text{CuO}$  излучением импульсного волоконного лазера с длиной волны 1064 нм при длительности импульса 100 пс. Исследовано влияние технологических параметров на размер наночастиц и стабильность коллоидного раствора. Показано, что при лазерной абляции формируются сферические наночастицы  $\text{CuO}$ . Последующая фрагментация позволяет уменьшить размер наночастиц в коллоидном растворе, а также создать стабильный коллоидный раствор из водной суспензии нанопорошка меди  $\text{Cu} + \text{CuO}$ .

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП „Современные нанотехнологии“ УрФУ, при поддержке РФФИ, Правительства Свердловской области (грант № 13-02-96041-р-Урал-а) и гранта ОПТЕК.

### 1. Введение

Лазерная абляция в жидкости является универсальным методом синтеза стабильных коллоидных растворов без примесей. Для благородных металлов состав наночастиц совпадает с составом мишени, а для химически активных металлов взаимодействие с парами жидкости приводит к формированию наночастиц, состоящих из оксидов металлов. Лазерная абляция медной мишени в воде, как правило, приводит к формированию наночастиц  $\text{CuO}$  или  $\text{Cu}_2\text{O}$  [1–4].

$\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  представляют собой полупроводники  $p$ -типа с шириной запрещенной зоны около 1.2 и 2.2 eV соответственно. Они являются перспективными материалами для преобразования солнечной энергии [5,6]. Материалы, содержащие  $\text{CuO}$ , обладают большим магнитосопротивлением и высокотемпературной сверхпроводимостью [6].  $\text{Cu}_2\text{O}$  широко применяется в микро- и нанoeлектронике, в том числе в материалах электродов и чувствительных элементах [7]. Кроме того,  $\text{Cu}_2\text{O}$  используется в качестве катализатора для фотохимического разложения воды и генерации  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$  [5].

Свойства коллоидного раствора и параметры наночастиц зависят от условий лазерной абляции [8–11]. Исследованы зависимости оптических свойств коллоидного раствора от длительности абляции (от 10 до 50 мин) при постоянной плотности энергии и от плотности энергии при длительности абляции 20 мин [9]. Следует отметить, что при столь длительной абляции неизбежен вклад фрагментации. Коллоидный раствор со сферическими наночастицами средним диаметром около 30 нм с ядром из меди и оболочкой из  $\text{CuO}$  был получен абляцией с использованием лазера с длиной волны 1064 нм при длительности импульса 10 нс [8]. Отмечается, что лазерная абляция медной мишени в воде при длине

волны 1064 нм приводит, как правило, к формированию нестабильного коллоидного раствора [4,8,9,11,12]. Процесс лазерной абляции меди в воде наносекундным импульсным лазером при длине волны 1064 нм активно исследуется, однако зависимость параметров раствора наночастиц от технологических параметров изучена мало [1].

В настоящей работе исследовано влияние на размер, форму, структуру, химический состав наночастиц и стабильность коллоидного раствора условий абляции, включая состояние поверхности мишени и плотность энергии излучения. Для уменьшения размера наночастиц применялась фрагментация коллоидного раствора. Использование частичного испарения воды позволило достичь концентрации коллоидного раствора 0.5 г/л, необходимой для проведения исследований в области нанотоксикологии [13,14]. Кроме того, стабильный коллоидный раствор наночастиц  $\text{CuO}$  был получен фрагментацией нанопорошка  $\text{Cu} + \text{CuO}$  в воде.

### 2. Эксперимент

2.1. Лазерная абляция. Для абляции использовался  $\text{Yb}$ -импульсный волоконный лазер с длиной волны 1064 нм, длительностью импульса 100 пс, энергией в импульсе 1 мДж и частотой 21 кГц. Излучение фокусировалось линзой с фокусным расстоянием 230 мм в пятно диаметром 40 мкм на поверхность медной мишени (содержание  $\text{Cu}$  99.99%, толщина 1–2 мм). Сканирование сфокусированным лазерным лучом проводилось со скоростью 270 мм/с по площади от 150 до 480 мм<sup>2</sup>.

Мишень была отполирована до шероховатости ( $R_a$ ) около 600 нм и промыта в деионизованной воде в ультразвуковой ванне. Толщина слоя воды над поверх-

ностью мишени составляла 2 mm. Плотность энергии излучения варьировалась от 16 до 53 J/cm<sup>2</sup>. Перемешивание раствора в процессе синтеза использовалось для уменьшения рассеяния на кавитационных пузырьках и удаления наночастиц из зоны облучения.

**2.2. Фрагментация.** Полученный коллоидный раствор фрагментировался после удаления мишени тем же лазером. При этом лазерный луч фокусировался в объеме раствора. Длительность фрагментации от 1 до 22 min. Для повышения концентрации коллоидный раствор выдерживался при 50°C в течение 3–6 h для частичного испарения воды.

Исследовался также процесс получения коллоидных растворов лазерной фрагментацией суспензии нанопорошка в деионизованной воде. Использовался нанопорошок Cu + CuO (Alfa Aesar, USA) со средним размером частиц 30 ± 10 nm с ядром из меди и оболочкой из CuO. Для получения суспензии заданной концентрации навеска порошка помещалась в кювету с необходимым объемом деионизованной воды и обрабатывалась в ультразвуковом диспергаторе VCX500 (Sonics) в течение 3 min. Для получения коллоидного раствора суспензия подвергалась фрагментации тем же лазером при фокусировании последовательно в объем кюветы и на дно кюветы.

**2.3. Измерение параметров коллоидных растворов.** При измерении функции распределения размеров наночастиц использовались два метода: 1 динамическое рассеяние света при использовании анализатора размера частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern); 2 статистический анализ около 1000 изображений наночастиц, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) CrossBeam Workstation Auriga (Carl Zeiss). Спектры поглощения коллоидных растворов измерялись в диапазоне от 300 до 800 nm с использованием спектрофотометра Helios Alpha (Thermo Spectronic).

Стабильность коллоидных растворов определялась путем измерения дзета-потенциала методом электрофоретического рассеяния света с помощью анализатора Zetasizer Nano ZS (Malvern).

Химический состав поверхностного слоя наночастиц определялся путем регистрации спектров комбинационного рассеяния света (КРС) с помощью системы отображающей конфокальной микроскопии Alpha 300 AR + (WiTec GmbH) при возбуждении излучением твердотельного лазера с длиной волны 488 nm. Перед измерением капли коллоидных растворов наночастиц многократно наносились и сушились на пластине кремния до получения необходимой концентрации, а сухой порошок наночастиц насыпался на пластину кремния. Полученные спектры КРС частиц нормировались на максимальное значение интенсивности спектральной линии кремния первого порядка, после чего из них вычитался нормированный спектр кремния.

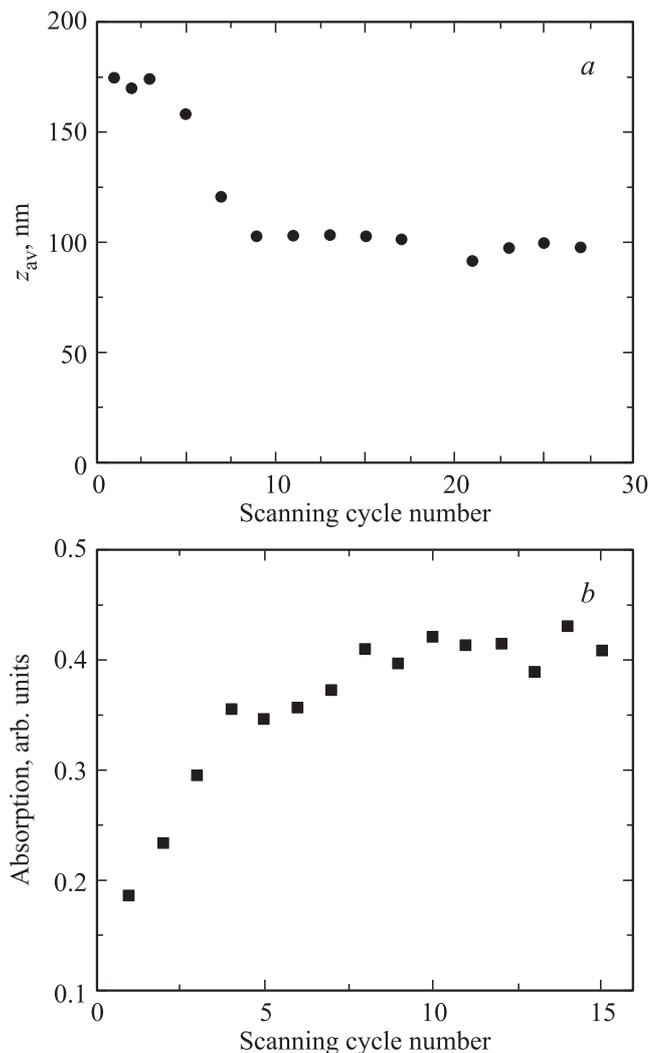
Элементный состав наночастиц определялся методом рентгеновского энергодисперсионного анализа с помощью сканирующего электронного микроскопа Auriga

CrossBeam (Carl Zeiss, Германия), оснащенного рентгеновским детектором X-Max (Oxford, Великобритания). Измерения проводились при ускоряющем напряжении 5 kV и усреднялись по площади 100 × 100 μm.

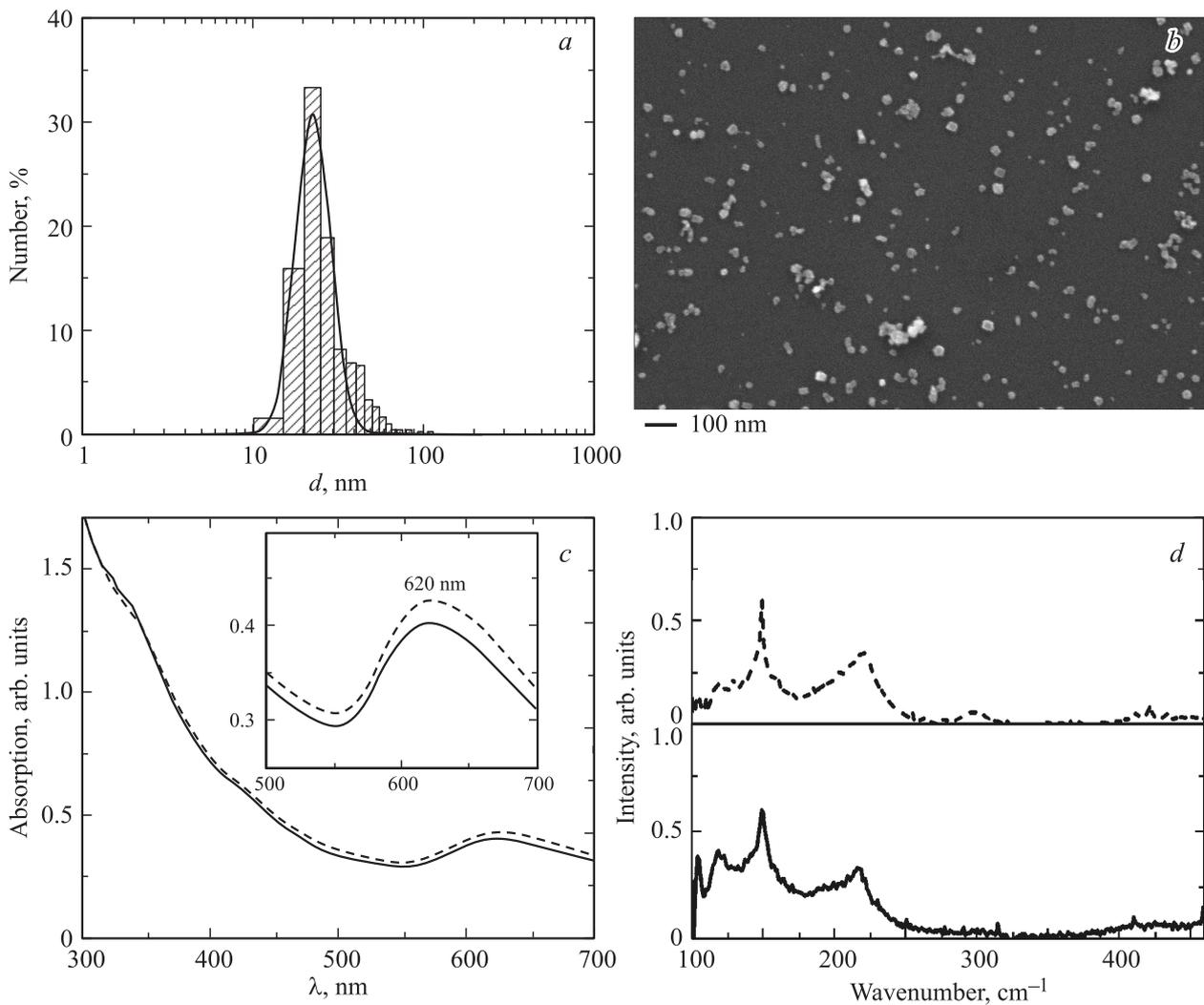
Концентрация коллоидных растворов наночастиц измерялась взвешиванием мишени до и после облучения на аналитических весах Sartorius ME 235 S. Кроме того, по изменению коэффициента пропускания излучения лазера ЛГН-223-1 с длиной волны 0.63 μm оценивалось относительное изменение концентрации.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Были проведены исследования влияния на параметры наночастиц и коллоидного раствора условий лазерной абляции (состояния поверхности мишени и плотности энергии лазерного излучения), а также фрагментации.



**Рис. 1.** Зависимости от количества циклов сканирования среднего гидродинамического диаметра  $z_{av}$  (a) и оптической плотности коллоидного раствора (b).



**Рис. 2.** Функция распределения размеров (анализ СЭМ-изображений) наночастиц, полученных лазерной абляцией (*a*), и СЭМ-визуализация (*b*). *c* — спектры поглощения коллоидных растворов, (*d*) — спектры КРС наночастиц. Сплошная линия — после абляции, штриховая — после концентрирования.

3.1. Влияние состояния поверхности мишени. Зависимости размера наночастиц и оптической плотности коллоидного раствора от количества циклов сканирования мишени были измерены путем сравнения коллоидных растворов, синтезируемых при последовательном сканировании мишени (плотность энергии  $53 \text{ J/cm}^2$ , длительность цикла 1.8 min). После завершения каждого цикла коллоидный раствор полностью удалялся из кюветы, а перед каждым новым циклом кювета промывалась и заполнялась деионизованной водой. Было установлено, что размер наночастиц и оптическая плотность коллоидного раствора существенно изменялись до седьмого цикла и оставались неизменными при последующем сканировании (рис. 1).

Обнаруженное влияние рельефа поверхности на размер наночастиц и эффективность абляции может быть отнесено за счет более эффективного поглощения лазерного излучения обработанной мишенью с увеличенной

шероховатостью. Для получения наночастиц с одинаковыми размерами перед началом синтеза проводилось семикратное лазерное сканирование с удалением полученного раствора.

3.2. Влияние плотности энергии. Были измерены размер наночастиц и стабильность коллоидных растворов, полученных при абляции равных по площади подготовленных участков мишени при различной плотности энергии излучения. При уменьшении плотности энергии лазерного излучения в 2.5 раза (от  $53$  до  $21 \text{ J/cm}^2$ ) средний гидродинамический диаметр наночастиц  $\bar{z}_{av}$  практически не изменялся, дзета-потенциал уменьшался на 20% (от 42 до 34 mV), а концентрация коллоидного раствора уменьшалась в 4 раза. При дальнейших исследованиях для получения наибольшей эффективности абляции использовалась максимальная доступная плотность энергии лазерного излучения  $53 \text{ J/cm}^2$ .

3.3. Параметры коллоидного раствора, полученного лазерной абляцией. При оптимальных параметрах абляции был получен коллоидный раствор с концентрацией 0.1 г/л и дзета-потенциалом 42 мВ, что свидетельствовало о его высокой стабильности. Средний гидродинамический диаметр наночастиц составлял  $88 \pm 7$  нм; размер, полученный статистической обработкой СЭМ-изображений, равен  $23 \pm 3$  нм (рис. 2).

СЭМ-визуализация позволила обнаружить среди сферических наночастиц малое количество кубических. Принято считать, что различная форма наночастиц обусловлена неоднородными условиями зарождения и роста при лазерной абляции [1,15]. Сферические наночастицы  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$  имеют поликристаллическую или аморфную структуру, обусловленную агрегационным механизмом образования [16], а кубические монокристаллы  $\text{Cu}_2\text{O}$  формируются при диффузионном механизме роста [5,17,18].

Наличие типичных для  $\text{Cu}_2\text{O}$  пиков  $147$  и  $218 \text{ см}^{-1}$  в спектрах КРС наночастиц, полученных лазерной абляцией, показывает, что их поверхностный слой состоит из  $\text{Cu}_2\text{O}$  (рис. 2, *d*) [1,19,20]. Измерения элементного состава наночастиц методом рентгеновского энергодисперсионного анализа показали, что отношение концентраций  $\text{Cu}$  и  $\text{O}$  близко к  $1 : 1$ ; следовательно, усредненный по объему состав наночастиц близок к  $\text{CuO}$ .

Измерения спектров поглощения коллоидных растворов позволили определить длину волны поверхностного плазмонного резонанса (ППР)  $620 \text{ нм}$  (рис. 2, *c*), который, согласно теории Ми, лежит в интервале от  $560$  до  $580 \text{ нм}$  [12]. Известно, что окисление меди приводит к сдвигу ППР [1,10]. Наблюдаемый широкий пик типичен для наночастиц  $\text{CuO}$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$  [1,2,8].

3.4. Концентрирование коллоидного раствора. Высокая стабильность полученного коллоидного раствора позволила использовать частичное испарение воды для дальнейшего увеличения концентрации („концентрирование“). Коллоидный раствор с концентрацией  $0.5 \text{ г/л}$  оставался достаточно стабильным (дзета-потенциал  $35 \text{ мВ}$ ). При этом средний гидродинамический диаметр и размер наночастиц (рис. 3), а также спектр поглощения и химический состав практически не изменялись (рис. 2, *c*).

3.5. Фрагментация коллоидного раствора. При фрагментации коллоидных растворов размеры наночастиц существенно уменьшались, причем скорость процесса увеличивалась с ростом плотности энергии (рис. 4). Уменьшался и дзета-потенциал, но и после фрагментации в течение  $22 \text{ мин}$  раствор оставался стабильным (дзета-потенциал  $32 \text{ мВ}$ ).

СЭМ-изображения показали, что после фрагментации все наночастицы имеют форму, близкую к сферической. Средний размер наночастиц, полученный из анализа СЭМ-изображений, составил  $12 \pm 2 \text{ нм}$  после фрагментации в течение  $22 \text{ мин}$  (рис. 5, *a, b*). Уменьшение размеров наночастиц привело к заметному сдвигу пика ППР в коротковолновую область (рис. 5, *c*).

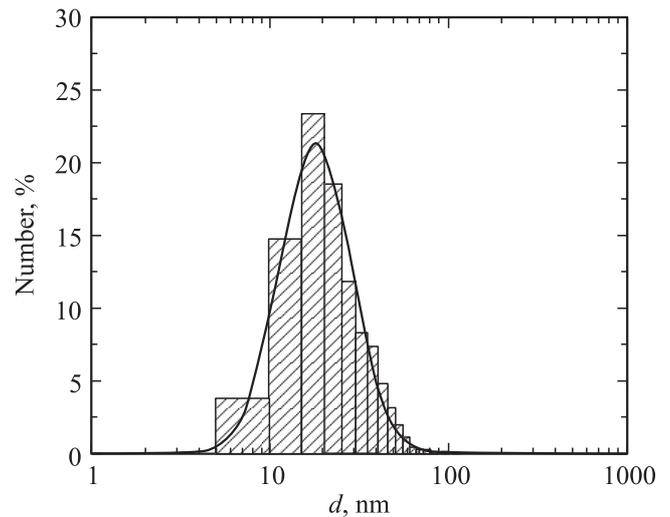


Рис. 3. Функция распределения размеров наночастиц после концентрирования, полученная на основе анализа СЭМ-изображений.

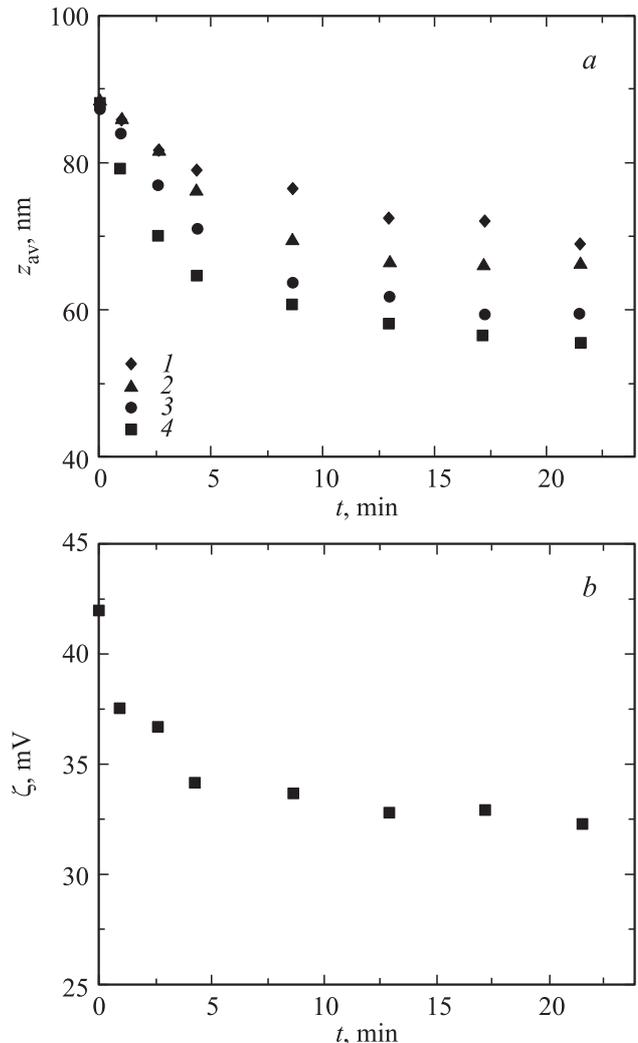
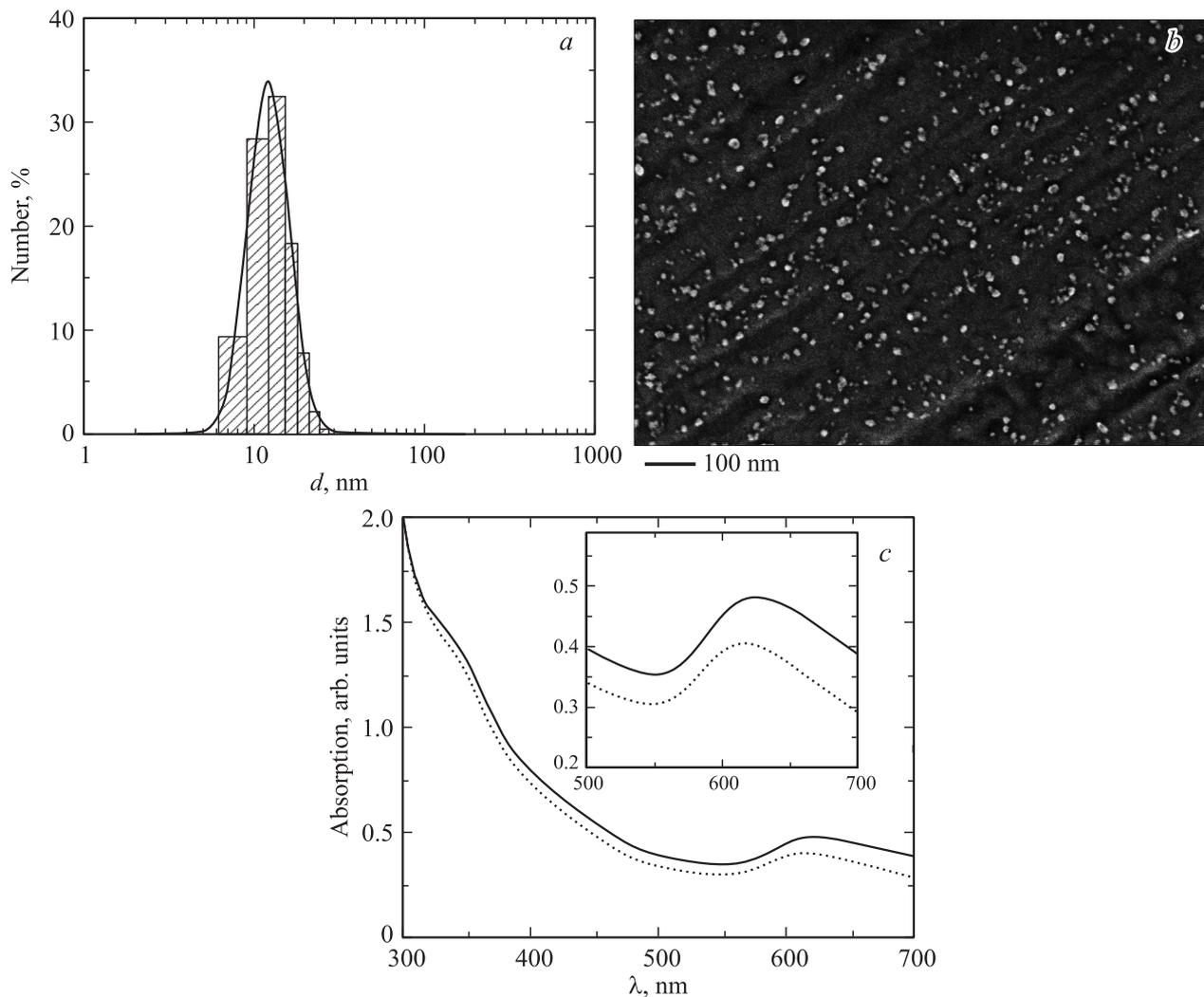


Рис. 4. Зависимости от длительности фрагментации среднего гидродинамического диаметра  $z_{av}$  (*a*) при плотности энергии  $16$  (*1*),  $27$  (*2*),  $37$  (*3*),  $53 \text{ Дж/см}^2$  (*4*) и дзета-потенциала коллоидного раствора (*b*).



**Рис. 5.** *a)* Функция распределения размеров, полученная на основе анализа СЭМ-изображений. *b)* СЭМ-изображения наночастиц после 22 min фрагментации. *c)* Спектры поглощения коллоидных растворов. Сплошная линия — после лазерной абляции, пунктирная — после 22 min фрагментации.

**3.6. Фрагментация нанопорошка меди.** Альтернативным методом получения коллоидного раствора являлась лазерная фрагментация нанопорошка Cu + CuO, диспергированного в деионизованной воде. Фрагментация в течение 60 min приводила к формированию стабильного коллоидного раствора с концентрацией 0.5 g/l, дзета-потенциалом 38 mV, размером наночастиц  $23 \pm 12$  nm и спектром поглощения, подобным спектру поглощения раствора, полученного лазерной абляцией (рис. 6).

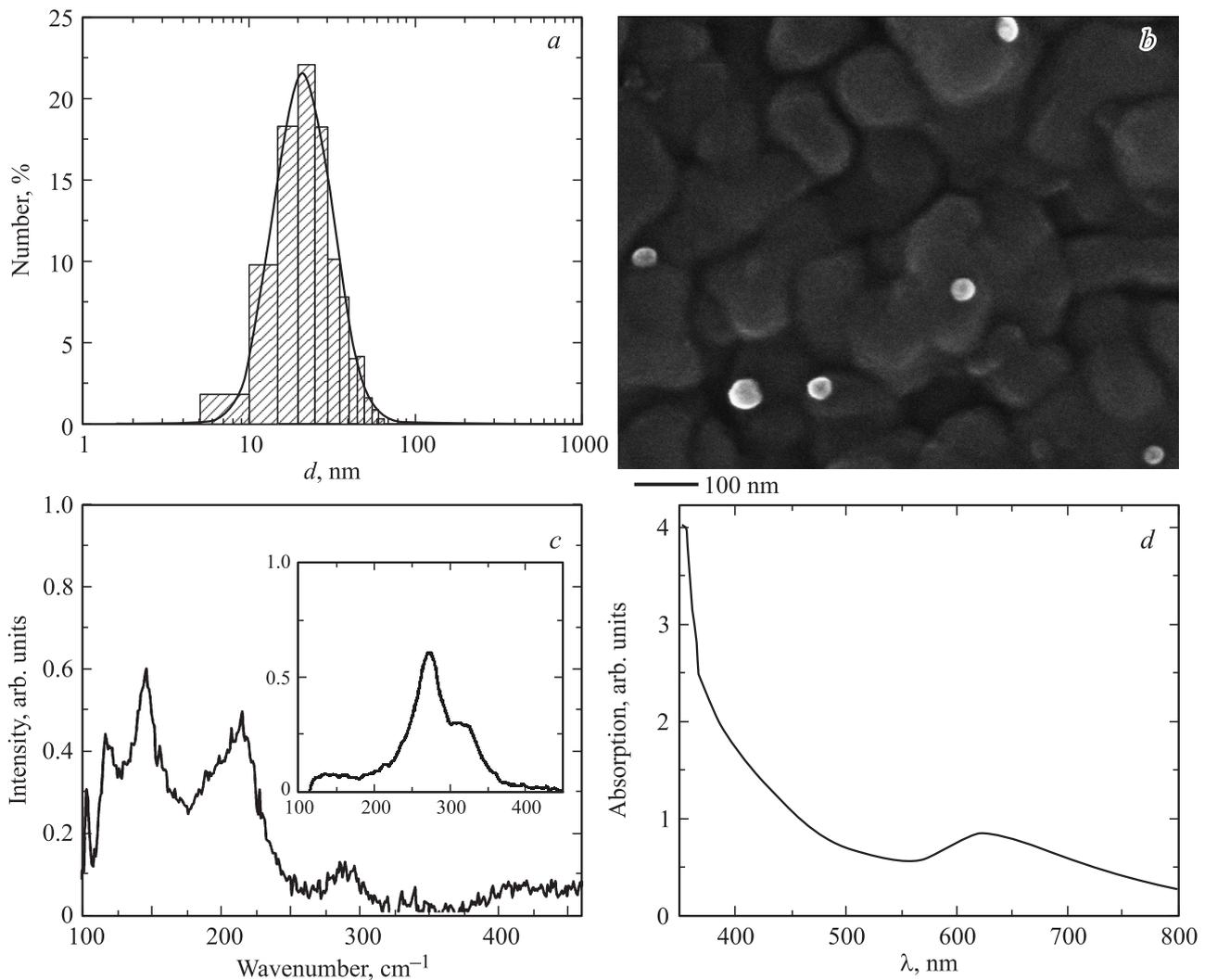
Измерения спектров КРС позволили определить состав поверхностного слоя наночастиц: исходный нанопорошок покрыт CuO, а после фрагментации — Cu<sub>2</sub>O. Измерения элементного состава наночастиц исходного порошка методом рентгеновского энергодисперсионного анализа показали, что отношение концентраций Cu и O близко к 5 : 1, что соответствует толщине поверхностного слоя CuO около 9 nm. После фрагментации отноше-

ние концентраций Cu и O близко к 1 : 1, следовательно усредненный по объему состав близок к CuO.

## 4. Заключение

Впервые без применения поверхностно-активных веществ получены стабильные коллоидные растворы наночастиц CuO с концентрацией 0.5 g/l путем лазерной абляции в воде и фрагментации нанопорошка Cu + CuO при использовании лазера с длиной волны 1064 nm и длительностью импульса 100 ns.

Выявлен эффект увеличения стабильности коллоидного раствора с увеличением плотности энергии при неизменном размере наночастиц. Показано, что предварительная подготовка поверхности мишени лазерным сканированием и оптимальные значения плотности энергии позволяют увеличить стабильность коллоидных



**Рис. 6.** *a*) Функция распределения размеров, полученная на основе анализа СЭМ-изображений. *b*) СЭМ-визуализация наночастиц, полученных фрагментацией нанопорошка в течение 60 min. *c*) Спектры КРС наночастиц, полученных фрагментацией и наночастиц исходного нанопорошка (на вставке). *d*) Спектр поглощения коллоидного раствора после фрагментации (пик ППП около 625 nm).

растворов для дальнейшего концентрирования путем частичного испарения воды.

Показано, что лазерная фрагментация длительностью до 30 min приводит к уменьшению размера наночастиц и стабильности коллоидного раствора. Разработан режим фрагментации нанопорошка меди Cu + CuO для синтеза стабильного коллоидного раствора с концентрацией 0.5 g/l.

## Список литературы

- [1] A. Nath, A. Khare. *J. Appl. Phys.* **110**, 043 111 (2011).
- [2] J. Maul, A.S. Brito, A.L. Oliveira, S.J. Lima, M.A. Maurera, D. Keyson, A.G. Souza, I.M. Santos. *J. Therm. Anal. Calorim.* **106**, 519 (2011).
- [3] K. Amikura, T. Kimura, M. Hamada, N. Yokoyama, J. Miyazaki, Y. Yamada. *Appl. Surf. Sci.* **254**, 6976 (2008).
- [4] N. Haram, N. Ahmad. *Appl. Phys. A* **111**, 1131 (2013).
- [5] P. He, X. Shen, H. Gao. *J. Colloid Interface Sci.* **284**, 85 (2005).
- [6] J.P. Liu, X.T. Huang, Y.Y. Li, K.M. Sulieman, X. He, F. Sun. *Cryst. Growth Design* **6**, 1690 (2006).
- [7] Y.M. Sui, W.Y. Fu, H.B. Yang, Y. Zeng, Y.Y. Zhang, Q. Zhao, Y.E. Li, X.M. Zhou, Y. Leng, M.H. Li, G.T. Zou. *Cryst. Growth Desing* **10**, 99 (2010).
- [8] R.M. Tilaki, A. Irajzi Zad, S.M. Mahdavi. *Appl. Phys. A* **88**, 415 (2007).
- [9] H.S. Desarkar, P. Kumbhakar, A.K. Mitra. *Appl. Nanosci.* **2**, 285 (2012).
- [10] П.В. Казакевич, В.В. Воронов, А.В. Симакин, Г.А. Шафеев, *Квантовая электроника* **34**, 951 (2004).
- [11] R.K. Swarnkar, S.C. Singh, R. Gopal. *Bull. Mater. Sci.* **34**, 1363 (2011).
- [12] M. Muniz-Miranda, C. Gellini, A. Simonelli, M. Tiberi, F. Giammanco, E. Giorgetti. *J. Appl. Phys. A* **110**, 829 (2013).

- [13] B.A. Katsnelson, L.I. Privalova, V.B. Gurvich, O.H. Makeyev, V.Ya. Shur, Y.B. Beikin, M.P. Sutunkova, E.P. Kireyeva, I.A. Minigalieva, N.V. Loginova, M.S. Vasilyeva, A.V. Korotkov, E.A. Shuman, L.A. Vlasova, E.V. Shishkina, A.E. Tyurnina, R.V. Kozin, I.E. Valamina, S.V. Pichugova, L.G. Tulakina. *Int. J. Mol. Sci.* **14**, 2, 2449 (2013).
- [14] A.E. Tyurnina, V.Ya. Shur, R.V. Kozin, D.K. Kuznetsov, E.A. Mingaliev. *Proc. of SPIE* **9065**, 90650D (2013).
- [15] F. Mafune, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondo. *J. Phys. Chem. B* **104**, 9111 (2000).
- [16] X.Y. Chen, H. Cui, P. Liu, G.W. Yang. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 183 118 (2007).
- [17] Y. Bai, T. Yang, Q. Gu, G. Cheng, R. Zheng. *Powder Technol.* **227**, 35 (2012).
- [18] B. Liu, Z. Hu, Y. Che, Y. Chen, X. Pan. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 044 103 (2007).
- [19] D. Powell, A. Compaan, J.R. Macdonald, R.A. Forman. *Phys. Rev. B* **12**, 20 (1975).
- [20] J.M.J. Santillan, F.A. Videla, M.B. Fernandez van Raap, D.C. Schinca, L.B. Scaffardi. *J. Appl. Phys.* **113**, 134 305 (2013).