

06:09

Формирование аморфных наночастиц углерода методом лазерного электродиспергирования

© С.А. Гуревич¹, М.В. Горохов¹, В.М. Кожевин¹, М.В. Кукушкин¹,
В.С. Левицкий², Л.К. Марков¹, Д.А. Явсин¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² ООО „НТЦ тонкопленочных технологий в энергетике“, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: gurevich@quantel.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 20 ноября 2017 г.

Приведены результаты экспериментального исследования процесса лазерной абляции мишени из высокоориентированного пиролитического графита импульсами излучения лазера Nd:YAG (длительность импульсов 25 ns, энергия в импульсе 220 mJ). Анализ рельефа поверхности углеродной мишени показывает, что в процессе лазерной абляции происходит плавление материала мишени. Обнаружено, что на поверхности подложки, установленной на расстоянии 4 см от мишени, в результате абляции формируется покрытие из наночастиц углерода размером около 10 nm. Предполагается, что такие частицы образуются в результате электродиспергирования капель углерода, которые отрываются от поверхности мишени и заряжаются в плазме лазерного факела до неустойчивого состояния. Вид спектров комбинационного рассеяния света на полученных покрытиях свидетельствует о том, что формируемые наночастицы углерода имеют аморфную структуру.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.05.45708.17124

Лазерная абляция углерода часто рассматривается как способ формирования различных углеродных наночастиц, в частности наноалмазов, углеродных нанотрубок, фуллеренов [1–3]. В большинстве случаев при лазерной абляции углеродной мишени наночастицы образуются за счет конденсации испаренных атомов углерода. В настоящей работе показано, что методом лазерной абляции можно получать наночастицы углерода не из атомарной фазы, а за счет диспергирования более крупных частиц, образующихся на поверхности углеродной мишени при

воздействии лазерного излучения. Показано, что наночастицы углерода, формирующиеся в таком процессе, находятся в аморфном состоянии.

Процесс лазерного диспергирования материалов хорошо изучен применительно к металлам [4], в его основе лежит явление электродиспергирования капель проводящих жидкостей [5]. Ключевым в этом процессе является этап каскадного деления капель расплава (микронного и субмикронного размера), которые формируются на поверхности мишени под действием лазерного излучения, заряжаются в плазме лазерного факела до неустойчивого состояния и делятся последовательно на все более мелкие частицы с образованием капель нанометрового размера. Получающиеся нанокapли быстро остывают, превращаясь в наночастицы. Из-за чрезвычайно высокой скорости остывания, достигающей 10^6 К/с, и крайне малого объема капель формируемые в таком процессе наночастицы металлов имеют аморфную структуру [6]. Для того чтобы осуществить процесс лазерного диспергирования углерода, необходимо обеспечить условия для плавления поверхности мишени под действием лазерного излучения. Исходя из фазовой диаграммы углерода для его плавления требуется температура свыше 4000 К и давление не менее 100 bar [7]. Как отмечалось в работе [8], такие условия реализуются при воздействии на углеродную мишень достаточно короткими и мощными лазерными импульсами, при этом необходимое давление создается за счет отдачи паров испаренного материала.

В настоящей работе мишень из высокоориентированного пиролитического графита облучалась излучением лазера Nd:YAG с длиной волны $1.06 \mu\text{m}$, длительностью импульса 25 ns, энергией в импульсе 220 mJ. Излучение фокусировалось на поверхность мишени в пятно диаметром 1 mm, при этом удельная мощность излучения на поверхности мишени составляла порядка 10^{13} W/m². Процесс проводился в вакуумной камере при давлении 10^{-4} Pa.

Анализ рельефа поверхности углеродной мишени, модифицированной в результате воздействия лазерного излучения, проводился с помощью растрового электронного микроскопа JOEL JSM-7001F. На поверхности мишени, непосредственно в области абляции, наблюдались периодические структуры в виде полос с периодом повторения около $1 \mu\text{m}$, примерно равным длине волны лазерного излучения (рис. 1, а). На вставке к этому рисунку показаны характерные образования на границах полос, которые можно рассматривать как затвердевшие капли углерода. На периферии области воздействия лазерного излучения

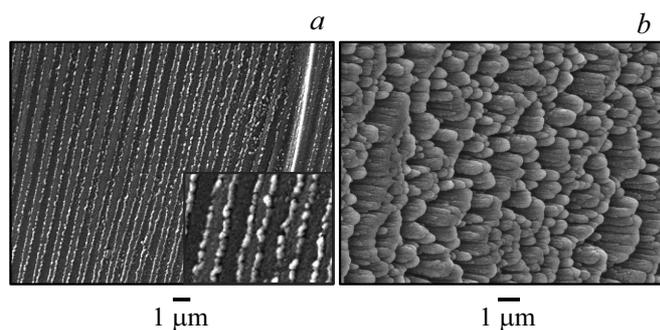


Рис. 1. Микрофотографии поверхности мишени из высокоориентированного пиролитического графита после воздействия лазерного излучения. *a* — в центральной области, *b* — на периферии.

наблюдаются структуры в форме колонн; микрофотография этих образований приведена на рис. 1, *b*. Отметим, что похожие картины, характерные для лазерной абляции углеродных мишеней, были описаны в работах [9–12], при этом появление периодических структур связывалось с возбуждением капиллярных волн на поверхности тонкого слоя расплава, а образование структур в виде колонн объяснялось разбрызгиванием расплавленного углерода. Помимо отмеченных структур на поверхности мишени имеются также крупные элементы в виде осколков и отслоившихся фрагментов материала мишени [11,12]. Отмеченные особенности рельефа поверхности свидетельствуют о том, что в условиях проведенного эксперимента на поверхности углеродной мишени происходит формирование жидкой фазы углерода. Соответственно условия лазерного электродиспергирования углерода не должны существенно отличаться от условий диспергирования металлов с высокой температурой плавления, в результате которого образуются аморфные металлические наночастицы [13].

Материал, эмитируемый с поверхности мишени, осаждался на полированную кремниевую подложку, которая располагалась в вакуумной камере на расстоянии 4 см от мишени. Результаты исследования поверхности подложки, выполненные с помощью атомно-силового микроскопа Solver P47-PRO (производство ЗАО „НТ-МДТ“), приведены на рис. 2. Видно, что на подложке присутствуют наночастицы размером не более 10 nm, форма которых близка к сферической (на изображениях,

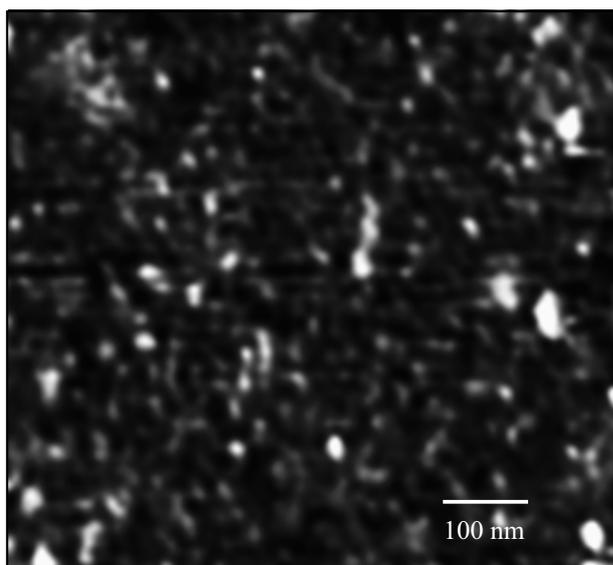


Рис. 2. Структура покрытия из частиц углерода, нанесенных на кремниевую подложку в процессе лазерного электродиспергирования.

полученных с помощью атомно-силового микроскопа, размеры объектов в плоскости сканирования увеличены за счет конечной кривизны острия используемых зондов). С учетом представленных выше результатов исследования состояния углеродной мишени и по аналогии с известным процессом лазерной абляции металлов можно предположить, что такие углеродные наночастицы образовались в результате электродиспергирования капель расплавленного углерода.

Исследования структуры полученных углеродных частиц проводились методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС/рамановская спектроскопия). Спектры КРС регистрировались в геометрии обратного рассеяния при комнатной температуре на спектрометре LabRam HR800 (производство фирмы Jobin–Yvon Horiba). В качестве источника возбуждения использовалась вторая гармоника лазера Nd:YAG с длиной волны 532 nm. Лазерный луч фокусировался на поверхность образца с помощью микроскопа, размер пятна в фокусе составлял 1–2 μm . Чтобы избежать влияния лазерного воздействия на

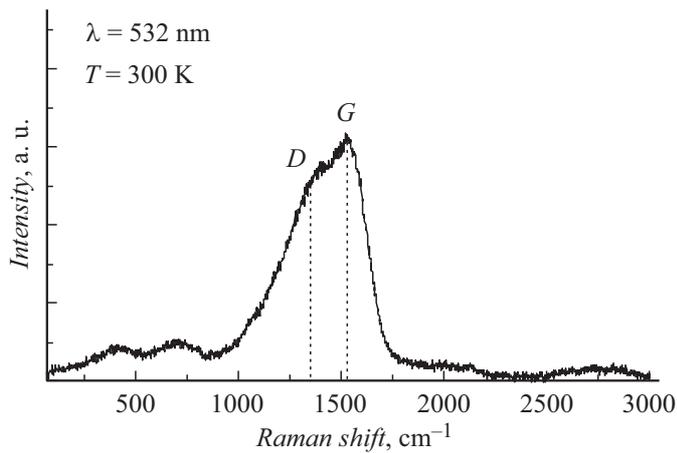


Рис. 3. Спектр КРС покрытия, полученного при лазерном электродиспергировании углеродной мишени.

структуру исследуемых объектов, плотность мощности в пятне засветки поддерживалась на уровне $\sim 5 \text{ kW/cm}^2$.

На рис. 3 приведен типичный спектр КРС, полученный от покрытия из наночастиц углерода, сформированного методом лазерного электродиспергирования на поверхности кремниевой подложки. Спектр КРС представлен широкой полосой, положение максимумов в которой соответствует колебательным состояниям углерода. Максимум вблизи 1530 cm^{-1} отвечает колебаниям углерода в sp^2 -гибридизации (G -линия). Положение максимума вблизи 1360 cm^{-1} связывают с так называемой „дефектной“ D -линией. Согласно данным работы [14], такая форма полосы характерна для спектров КРС аморфного углерода, измеренных с использованием возбуждения на длине волны 532 nm . Приведенные результаты позволяют утверждать, что в полученных наночастицах углерод находится в аморфном состоянии.

Таким образом, результаты, полученные в работе, подтверждают возможность плавления поверхности углеродной мишени под воздействием мощных импульсов лазерного излучения. Формирование жидкой фазы углерода на поверхности мишени позволяет реализовать процесс лазерного электродиспергирования углерода, аналогичный известному

процессу диспергирования металлов, в котором каскадное деление расплавленных капель материала приводит к образованию наночастиц. Показано, что в условиях проведенного эксперимента по лазерной абляции мишени из высокоориентированного пиролитического графита формируются наночастицы углерода размером менее 10 nm. Исследования структуры полученных частиц методом КРС показывают, что наночастицы углерода находятся в аморфном состоянии.

Авторы выражают благодарность М.С. Дунаевскому, М.И. Митрофанову и В.П. Евтихиеву за проведение исследований полученных структур с помощью атомно-силового микроскопа.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-02-00662\16.

Список литературы

- [1] *Jegenyes J., Toth Z., Hopp B., Klebniczki J., Bor Z., Fotakis C.* // Appl. Surf. Sci. 2006. V. 252. P. 4667–4671.
- [2] *Chae J., Ho X., Rogers J.A., Jain K.* // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 92. P. 173111.
- [3] *Arepalli S.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2004. V. 4. P. 317–325.
- [4] *Kozhevnikov V.M., Yavsin D.A., Kouznetsov V.M., Busov V.M., Mikushkin V.M., Nikonov S.Yu., Gurevich S.A.* // J. Vac. Sci. Technol. B. 2000. V. 18. P. 1402–1405.
- [5] *Grigor'ev A.I., Shir'aeva S.O.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 1990. V. 23. P. 1361–1370.
- [6] *Kim Y.-W., Lin H.-M., Kelly T.F.* // Acta Met. 1989. V. 37. P. 247–255.
- [7] *Downer M.C., Ahn H., Reitze D.H., Wang X.Y.* // Int. J. Thermophys. 1993. V. 14. P. 361–370.
- [8] *Савватимский А.И.* // УФН. 2003. Т. 173. С. 1371–1379.
- [9] *Yap S.S., Tou T.Y.* // Appl. Surf. Sci. 2007. V. 253. P. 9521–9524.
- [10] *Csontos J., Toth Z., Pápa Z., Budai J., Kiss B., Börzsönyi A., Füle M.* // Appl. Phys. A. 2016. P. 593.
- [11] *Mechler A., Heszler P., Kántor Z., Szörényi T., Bor Z.* // Appl. Surf. Sci. 1999. V. 138-139. P. 174–178.
- [12] *Shirk M.D., Molian P.A.* // Carbon. 2001. V. 39. P. 1183–1193.
- [13] *Lokteva E.S., Peristy A.A., Kavalerskaya N.E., Golubina E.V., Yashina L.V., Rostovshchikova T.N., Gurevich S.A., Kozhevnikov V.M., Yavsin D.A., Lunin V.V.* // Pure Appl. Chem. 2012. V. 84. P. 495–508.
- [14] *Ferrari A., Robertson J.* // Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A. 2004. V. 362. P. 2477–2512.