



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-2-76-80>
УДК 539.2

Поступила 09.03.2021
Received 09.03.2021

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ КРЕМНИЯ И АЛЮМИНИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

*А. Г. АНИСОВИЧ, А. П. ЛАСКОВНЕВ, М. И. МАРКЕВИЧ, А. Н. МАЛЫШКО, ГНУ «Физико-технический институт НАН Беларуси», г. Минск, Беларусь, ул. Купревича, 10. E-mail: anna-anisovich@yandex.ru
В. И. ЖУРАВЛЕВА, Военная академия Республики Беларусь, Минск, Беларусь, пр-т Независимости, 220*

Интерес к наноматериалам обусловлен существенным изменением их физических свойств по сравнению с массивными материалами. Изменение физико-химических свойств частиц, содержащих несколько сот или тысяч атомов, определяется изменением плотности электронных состояний.

Методом лазерной абляции получены водные растворы наночастиц алюминия и кремния. Импульсная лазерная обработка проводилась в режиме сдвоенных импульсов в дистиллированной воде. Вложенная энергия составляла для алюминия 1000–1500 Дж, время воздействия – 10–25 мин, для кремния – 50–1000 Дж при временах экспозиции от 1 до 10 мин.

Методом сканирующей электронной микроскопии установлены особенности морфологии полученных частиц, а также поверхности кратеров поликристаллического алюминия и кремния. Показано, что формируется ансамбль частиц разного размера от 20 нм до 2,0 мкм. Некоторые частицы алюминия имеют огранку, что позволяет говорить об их кристалличности. Показано, что структура поверхности мишени после лазерного воздействия состоит из зерен, отделенных друг от друга канавками термического травления, поскольку испарение материала происходит в первую очередь по границам зерен.

Ключевые слова. Наночастицы, лазерная абляция, алюминий, кремний, двухимпульсный лазерный режим.

Для цитирования. Анисович, А. Г. Получение наночастиц кремния и алюминия в водном растворе / А. Г. Анисович, А. П. Ласковнев, М. И. Маркевич, А. Н. Малышко, В. И. Журавлева // *Литье и металлургия*. 2021. № 2. С. 76–80. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-2-76-80>.

PREPARATION OF SILICON AND ALUMINUM NANOPARTICLES IN AN AQUEOUS SOLUTION

*A. G. ANISOVICH, A. P. LASKOVNEV, M. I. MARKEVICH, A. N. MALYSHKO, GNU Physical-Technical Institute of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus, 10, Kuprevicha str. E-mail: anna-anisovich@yandex.ru
V. I. ZHURAVLEVA, Military Academy of the Republic of Belarus, Minsk, Belarus, 220, Nezavisimosti ave.*

The interest in nanomaterials is due to a significant change in their physical properties compared to massive materials. Changes in the physical and chemical properties of particles containing several hundred or thousands of atoms are determined by changes in the density of electronic states.

Aqueous solutions of aluminum and silicon nanoparticles were obtained by laser ablation. Pulsed laser treatment was performed in the mode of double pulses in distilled water. The invested energy was: for aluminum 1000–1500 J, the exposure time is 10–25 min., for silicon-50–1000 J with exposure times from 1 to 10 min.

The features of the morphology of the obtained particles, as well as the surface of polycrystalline aluminum and silicon craters, were determined by scanning electron microscopy. It is shown that an ensemble of particles of different sizes from 20 nm to 2.0 microns is formed. Some aluminum particles are cut, which allows us to talk about their cristallinity. It is shown that the structure of the target surface after laser exposure consists of grains separated from each other by thermal etching grooves, since the evaporation of the material occurs primarily along the grain boundaries.

Keywords. Nanoparticles, laser ablation, aluminum, silicon, two-pulse laser mode.

For citation. Anisovich A. G., Laskovnev A. P., Markevich M. I., Malyshko A. N., Zhuravleva V. I. Preparation of silicon and aluminum nanoparticles in an aqueous solution. *Foundry production and metallurgy*, 2021, no. 2, pp. 76–80. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-2-76-80>.

Введение

В последнее время в мире возрос интерес к получению и изучению наноразмерных частиц алюминия, так как их физико-химические свойства имеют преимущества по сравнению с более крупными частицами. Так, доля атомов в поверхностном слое частиц резко увеличивается при уменьшении

их размера ниже 1 мкм. Атомы на поверхности характеризуются меньшим координационным числом и большей энергией, чем атомы внутри частиц. В силу этого наночастицы приобретают новые физико-химические свойства по сравнению с микрочастицами. Так, например, температура плавления наночастиц ниже, чем у массивного образца [1–3]. Кроме того, когезионная энергия поверхностных атомов ниже, чем у атомов, находящихся внутри частицы. В настоящее время ведутся работы по использованию наночастиц алюминия в качестве материалов для светодетонаторов [1, 2]. С этой целью в [1–3] были использованы наноразмерные добавки алюминия (0,1 мас.%) в тетранитропентаэритрита с плотностью 1,73 г/см³ [1, 2], которые показали высокий эффект увеличения чувствительности к воздействию лазерных импульсов по сравнению с добавками микронных размеров.

Принципиально новый материал, который состоит из воды и наночастиц алюминия, был разработан для применения в двигателях и устройствах преобразования энергии [3, 4].

Следует отметить также, что лазерная абляция открывает широкие возможности для получения наночастиц кремния в воде. Частицы, получаемые этим способом, отличаются высокой чистотой благодаря уникальным свойствам лазерного излучения: когерентности, монохроматичности, малой длительности воздействия, отсутствия прямого контакта между материалом и источником энергии. Использование наночастиц кремния имеет большие перспективы. В частности, ученые университета Южной Калифорнии (USC) разрабатывают новый тип Li-ion аккумуляторов, в котором вместо графитовых анодов применяют наночастицы кремния. Батареи такого типа можно использовать от смартфонов до гибридных автомобилей.

Преимуществами абляции материала в жидкостях являются относительная простота процесса, возможность получения готовых коллоидных растворов, частиц малого размера [5–8].

Целью данной работы является получение наночастиц алюминия и кремния в жидкости при лазерном воздействии в режиме сдвоенных импульсов.

Материалы и методики

В качестве мишени использовали поликристаллический алюминий и кремний, а в качестве среды, в которой находилась мишень, применяли дистиллированную воду. Жидкость принудительно не перемешивали. Для обработки материала использован лазер на алюмоиттриевом гранате (LS-2134D) с длиной волны 1064 нм, генерирующий в двухимпульсном режиме (импульсы разделены временным интервалом в 3 мкс, длительность импульсов – 10 нс, частота следования импульсов – 10Гц, энергия одиночного импульса – ~0,05Дж).

Образованная в результате испарения алюминия под действием первого импульса абляционная плазма создает в приповерхностном слое область с повышенной температурой и пониженной плотностью частиц воздуха, что приводит к более полному использованию энергии второго импульса для лазерной абляции. Образцы Al обрабатывали лазерным излучением в интервале энергий 1000–1500 Дж при временах экспозиции от 10 до 25 мин, а образцы Si – лазерным излучением в интервале энергий 50–1000 Дж при временах экспозиции от 1 до 10 мин. Размеры образцов: алюминия – 10x30x12 мм; кремния – 10x10x12 мм.

В процессе получения и во время хранения водных растворов наночастиц алюминия и кремния не применяли поверхностно-активные вещества. Исследования образцов проводили на растровом электронном микроскопе MIRA-3. Измерения проводили при различных значениях ускоряющего напряжения: от минимального порога чувствительности системы микроанализа (6,4 кВ) до максимального значения ускоряющего напряжения, равного 30 кВ.

Основная часть

В настоящей работе исследовали морфологию поверхности наночастиц алюминия и кремния, а также поверхность кратеров алюминия и кремния, образованных в процессе лазерного воздействия.

При воздействии серии наносекундных импульсов основным механизмом удаления вещества является термомеханическая абляция, приводящая к удалению поверхностного слоя [5–7]. В эрозионный лазерный факел также поступает мелкодисперсная конденсированная фаза материала мишени.

В результате многократного импульсного лазерного воздействия на поверхности мишени образуется кратер. На рис. 1 показана морфология внутренней поверхности кратеров после воздействия.

Как следует из проведенного исследования, структура кратера алюминия состоит из зерен, имеющих размер от 2 до 5 мкм и из зерен кремния, имеющих размер от 100 нм до 1 мкм. Зерна отделены друг

от друга канавками. Вероятно, что при воздействии импульсного лазерного излучения на поверхность мишени испарение материала происходит в первую очередь по границам зерен. В результате этого образуются широкие канавки термического травления. Испарение материала происходит как с поверхности зерна, так и через канавки термического травления, образовавшиеся по границам зерен (рис. 1). На поверхности кратера кремния видны частицы размером 20 нм до 2,4 мкм, которые осадились на поверхности кратера из образовавшегося коллоидного раствора.

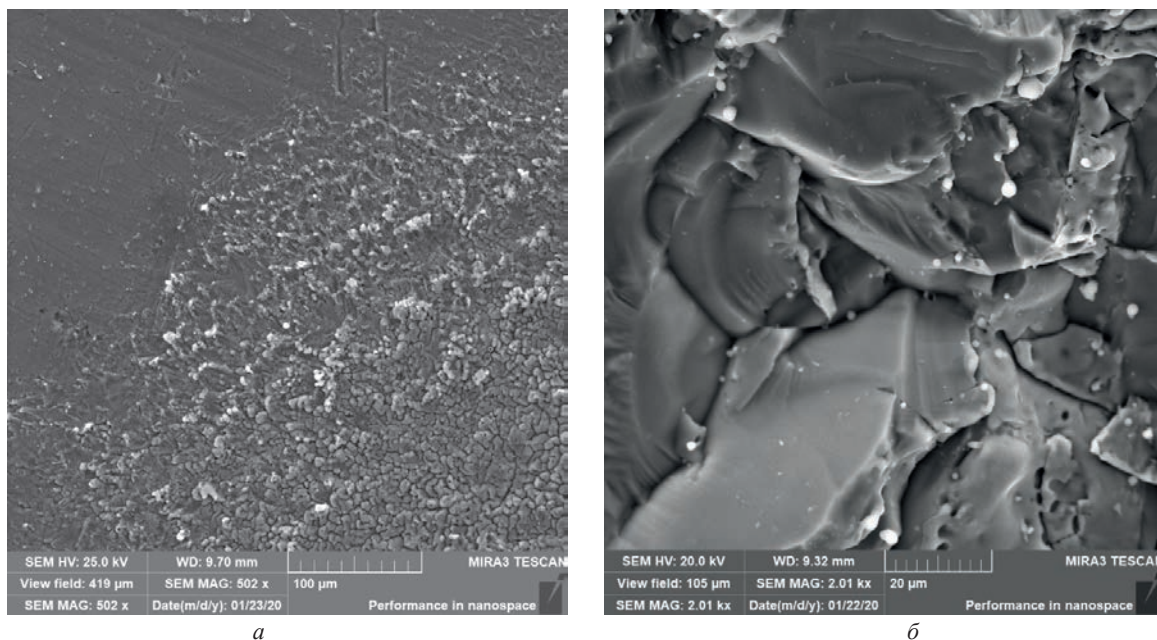


Рис. 1. Морфология поверхности кратера алюминиевой и кремниевой мишени после лазерного воздействия: *а* – алюминий; *б* – кремний

На рис. 2 показаны частицы алюминия, образовавшиеся в результате лазерного воздействия. Размер частиц составляет от 20 нм до 0,6 мкм. На поверхности крупной частицы размером 1000 нм видны более мелкие частицы. Форма некоторых частиц имеет правильную кристаллографическую огранку.

На рис. 3 представлены фотография поверхности кратера алюминия и ее элементный состав. Элементный анализ показывает, что состав поверхности кратера не изменился в процессе лазерного воздействия; окисление на поверхности кратера в процессе его формирования отсутствует.

На рис. 4 приведены морфология поверхности частиц кремния, образовавшихся в результате лазерного воздействия, и элементный анализ поверхности кратера.

Образовавшиеся частицы кремния имеют сферическую форму. Размер частиц составляет от 20 нм до 2,5 мкм. На поверхности крупных частиц видны осажженные наночастицы, средний размер которых составляет ~20 нм. При этом образование наночастиц происходит по механизму пар–жидкость (п→ж), о чем свидетельствует их сферическая форма.

При выходе эрозионной плазмы, образующейся под действием лазерного импульса, в водную среду происходит ее охлаждение со скоростью более 10^6 град/с. Наночастицы, полученные методом лазерной абляции в жидкости, как показывают исследования [5], могут быть как кристаллическими, так и аморфными (рис. 4). Процесс конденсации наночастиц может происходить по двум различным

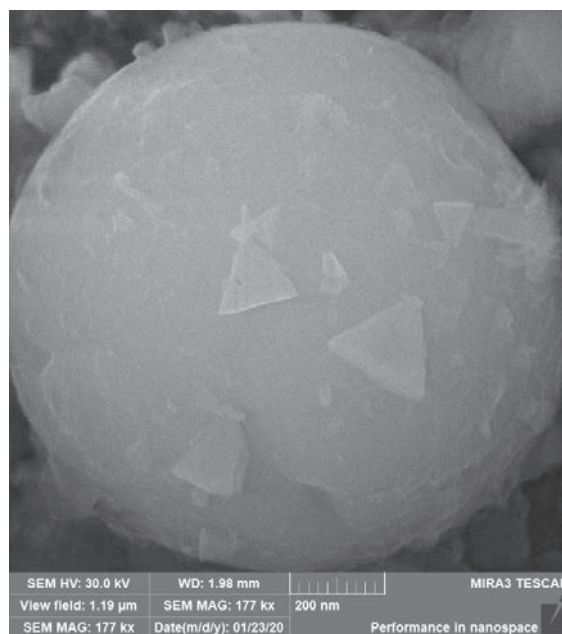


Рис. 2. Морфология поверхности частиц алюминия, образовавшихся в результате лазерного воздействия; вложенная энергия – 1500 Дж, время воздействия – 25 мин

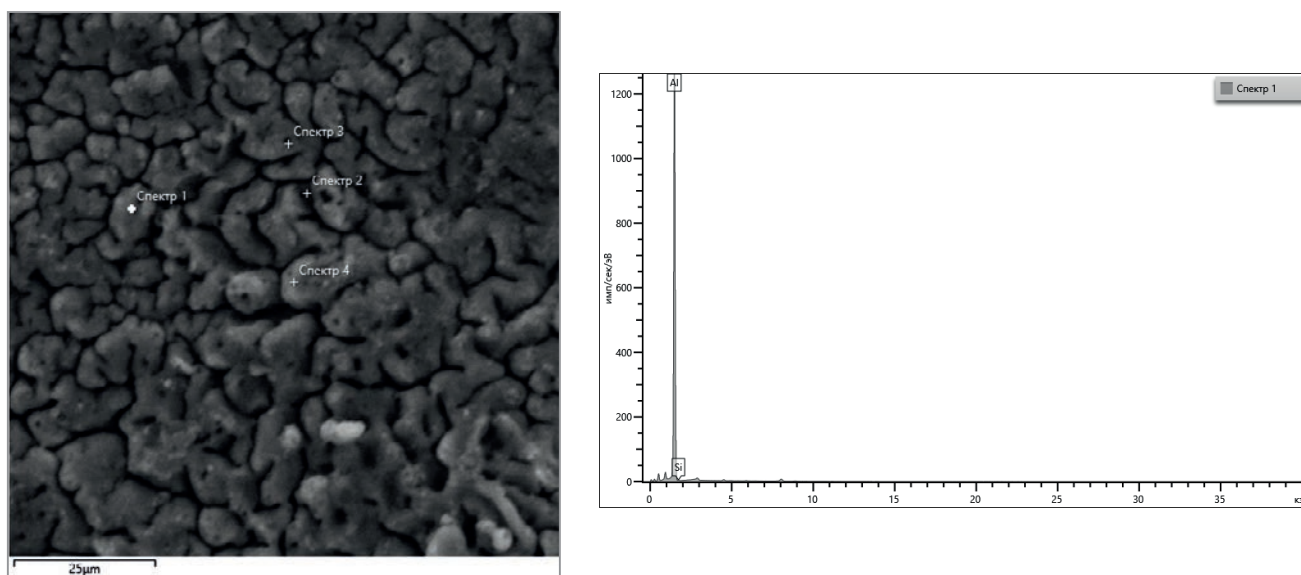


Рис. 3. Морфология поверхности кратера алюминия и ее элементный состав

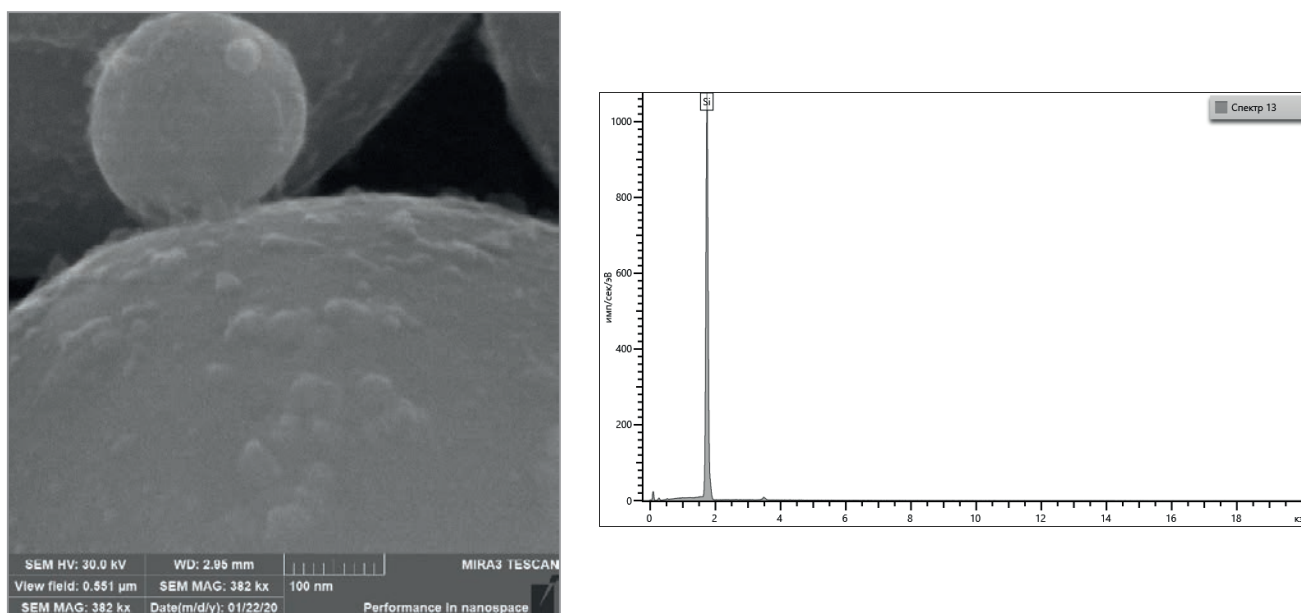


Рис. 4. Морфология поверхности частиц кремния, образовавшихся в результате лазерного воздействия (а); вложенная энергия – 600 Дж, время воздействия – 10 мин; элементный анализ поверхности кратера кремния (б)

механизмам: пар-жидкость (п→ж) и пар-кристалл (п→к) [5]. Образовавшаяся по механизму п→ж наночастица может находиться в аморфном состоянии или в дальнейшем кристаллизоваться (частица имеет правильную геометрическую форму в виде треугольников) по механизму (ж→к) (см. рис. 2).

Выводы

Методом лазерной абляции получены водные растворы наночастиц алюминия и кремния. Показано, что формируется ансамбль частиц разного размера. Некоторые частицы имеют огранку, что позволяет говорить об их кристалличности. Методом сканирующей электронной микроскопии установлены особенности морфологии поверхности кратера поликристаллического алюминия и кремния, находящихся в дистиллированной воде при импульсной лазерной обработке в режиме сдвоенных импульсов. Показано, что структура кратеров состоит из зерен, отделенных друг от друга канавками, испарение материала происходит в первую очередь по границам зерен, образуются широкие канавки термического травления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского Фонда фундаментальных исследований, грант № T21ЭТ-001 «Структурные превращения и режимы получения наночастиц кремния импульсным лазерным воздействием для увеличения емкости Li-ион аккумуляторов».

ЛИТЕРАТУРА

1. Адуев, Б. П. Влияние начальной температуры на порог лазерного инициирования тетранитропентаэритрита с добавками наночастиц алюминия / Б. П. Адуев, Г. М. Белокуров, Д. Р. Нурмухаметов // Химическая физика. 2012. Т. 31. № 7. С. 56–61.
2. Адуев, Б. П. Температурная зависимость порога инициирования композита тетранитропентаэритрит-алюминий второй гармоникой неодимового лазера / Б. П. Адуев, Д. Р. Нурмухаметов, И. Ю. Лисков, А. А. Звекков, А. В. Каленский // Химическая физика. 2015. Т. 34. № 7. С. 54–57.
3. Risha, G.A. Combustion of frozen nanoaluminium and water mixtures/ G.A. Risha, T.L. Connel, R.A. Yetter, D.S. Sundaram, V. Yang // J. Propul. Power. 2014. Vol. 30. № 1. P. 133–142.
4. Risha, G.A., Tappan Combustion of nanoaluminium and liquid water / G.A. Risha, S.F. Son, R.A. Yetter, V. Yang, B.S. Tappan // Proc. Combust. Inst. 2007. Vol. 31. № 2. P. 2029–2036.
5. Маркевич, М. И. Структурные превращения в тонких металлических пленках при импульсном лазерном воздействии / М. И. Маркевич, А. М. Чапланов // Весті НАН Беларусі. Сер. фіз.-мат. навук. 2016. № 1. С. 28–35.
6. Markevich, M.I. In sulphurous liquids under action of shock waves / M.I. Markevich, F.A. Piskunov // High Power Laser Science and Engineering. 1995. Czech R. NATO Advanced study institute. Karlovy Vary. P. 49.
7. Chaplanov A.V., Goncharov V.K., Kozadaev K.V., Markevich M.I., Puzyrov M.V. The laser method of metal nanoparticle formation with the help of spatial separation // Publications of the astronomical observatory of Belgrade. Belgrade. 2007. № 82. P. 45–55.
8. Казилин, Е. Е. Исследование коллоидных растворов селена, созданных по лазерной технологии / Е. Е. Казилин, М. И. Маркевич, С. В. Конкин и др. // Перспективные материалы. 2008. № 3. С. 60–63.

REFERENCES

1. Aduyev B.P., Belokurov G.M., Nurmukhametov D.R. Vliyaniye nachal'noy temperature na porog lazernogo initsirovaniya tetranitropentaerythritra s dobavkami nanochastits alyuminiya. [Influence of the initial temperature on the threshold of laser initiation of tetranitropentaerythritol with additives of aluminum nanoparticles]. *Khimicheskaya fizika= Chemical physics*, 2012, vol. 31, no. 7, pp. 56–61.
2. Aduyev B.P., Nurmukhametov D.R., Liskov I. Yu., Zvekov A.A., Kalenskiy A.V. Temperaturnaya zavisimost' poroga initsirovaniya kompozita tetranitropentaerythrit-alyuminiy vtoroy garmonikoy neodimovogo lazera. [Temperature dependence of the initiation threshold of the tetranitropentaerythritol – aluminum composite by the second harmonic of a neodymium laser]. *Khimicheskaya fizika=Chemical physics*, 2015, vol. 34, no. 7, pp. 54–57.
3. Risha G.A., Connel T.L., Yetter R.A., Sundaram D.S., Yang V. Combustion of frozen nanoaluminium and water mixtures. *J. Propul. Power*, 2014, vol. 30, no. 1, pp. 133–142.
4. Risha G.A., Son S.F., Yetter R.A., Yang V., Tappan B.S. Combustion of nanoaluminium and liquid water. *Proc. Combust. Inst*, 2007, vol. 31, no. 2, pp. 2029–2036.
5. Markevich M.I., Chaplanov A.M. Strukturnye prevrascheniya v tonkikh metallikheskih plenrach pri impul'snom lazernom vozdeistvii [Structural transformations in thin metal films at pulse laser effect]. *Vesti NAN Belarusi. Ser. fiz.-mat. nauk=Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-mathematical Series*, 2016, no. 1, pp. 28–35.
6. Markevich M.I., Piskunov F.A. In sulphurous liquids under action of shock waves. High Power Laser Science and Engineering. 1995. Czech R. NATO Advanced study institute. Karlovy Vary. pp. 49.
7. Chaplanov A.V., Goncharov V.K., Kozadaev K.V., Markevich M.I., Puzyrov M.V. The laser method of metal nanoparticle formation with the help of spatial separation. Publications of the astronomical observatory of Belgrade, Belgrade, 2007, no. 82, pp. 45–55.
8. Kazilin Ye. Ye., Markevich M.I., Konkin S.V. et al. Issledovaniye kolloidnykh rastvorov selena, sozdannykh po lazernoy tekhnologii [Investigation of colloidal solutions of selenium created by laser technology]. *Perspektivnyye materialy =Advanced materials*, 2008, no. 3, pp. 60–63.