

УДК 535.217:544.536.1:544.526.5

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА ЦИНКА, ПОЛУЧЕННЫХ НАНО- И ПИКОСЕКУНДНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ В ВОЗДУХЕ

© 2022 г. О. А. Реутова¹, *, В. А. Светличный¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Национальный исследовательский Томский государственный университет”, Томск, Россия

*E-mail: reutovaolesya@mail.ru

Поступила в редакцию 14.02.2022 г.

После доработки 28.02.2022 г.

Принята к публикации 23.03.2022 г.

Импульсной лазерной абляцией мишени цинка в воздухе получены нанопорошки, содержащие фазы оксида и гидроксинитратов цинка. Исследовано влияние плотности мощности пико- и наносекундных лазерных импульсов основной гармоника неодимового лазера на структуру и морфологию наночастиц. Синтезированные материалы протестированы в реакции фотокаталитического разложения родамина Б.

DOI: 10.31857/S0367676522070250

ВВЕДЕНИЕ

Импульсная лазерная абляция (ИЛА), связанная с удалением материала мишени, широко используется на практике при лазерной обработке различных материалов – резке, пробивке отверстий, гравировке [1]. ИЛА применяется для атомизации мишеней при элементном анализе методом ISP MS [2], для получения покрытий и тонких пленок [3, 4].

С 1993 г. лазерная абляция в жидкости используется как метод синтеза коллоидных наночастиц (НЧ) [5, 6]. К настоящему времени механизмы ИЛА в жидкости достаточно хорошо изучены, достигнуты значительные успехи в управлении составом и структурой получаемых частиц [7], повышена производительность метода [8]. Получаемые ИЛА чистые и высокоактивные НЧ применяются в катализе, биомедицине, сенсорике, SERS и других высокотехнологичных областях [9–12].

Помимо метода ИЛА в жидкости в последние годы возрос интерес к получению наноструктур при лазерной абляции в газе [13–15]. Абляция в газе позволяет расширить возможности метода, особенно когда требуется получение порошков или когда абляция в жидкости не позволяет получить НЧ заданной структуры сразу в нужном растворителе. Кроме того, ИЛА в жидкости может вызывать аморфизацию частиц [16], в то время как при абляции в газе получают НЧ с высокой степенью кристалличности [17]. Также в растворе происходит значительная трансформация мор-

фологии и структуры частиц в результате их дальнейшего взаимодействия с растворителем при хранении [18, 19]. Более низкая объемная концентрация молекул, сжимаемость и ряд других свойств газовой среды, отличных от жидкости, значительно влияют на плотность, динамику формирования и трансформации плазмы, физико-химические процессы формирования частиц при абляции.

Для практических целей большой интерес представляет абляция в атмосферном воздухе в нормальных условиях, когда не требуется дорогостоящих газовых систем, насосов, чистых газов. Этот метод может быть успешным для синтеза оксидных частиц из ряда химически активных металлов, т. к. в воздухе содержится около 21% кислорода. Вместе с тем на состав и структуру получаемых частиц могут влиять другие компоненты воздуха, в первую очередь азот, углекислый газ и пары воды. Несмотря на то, что в обычных условиях азот достаточно инертный газ, при абляции он может участвовать в химических реакциях с материалом мишени. Так ранее мы обнаружили соединения азота в НЧ, полученных при наносекундной абляции в воздухе мишеней цинка и железа [14, 20]. Эффективность реакций материала мишени с N₂ зависит не только от ее материала и импульсной плотности мощности лазерного излучения, но и от концентрации паров воды в воздухе [20]. Было показано, что НЧ оксида железа – магнетита, получаемые наносекундной ИЛА в воздухе превосходят по магнитным свойствам ча-

стицы, получаемые ИЛА в воде [20], так же, как и наночастицы оксида цинка получаемые в воздухе, по антибактериальным и фотокаталитическим свойствам превосходят частицы, получаемые в воде [14, 21]. Оксид цинка ZnO – важный материал, применяемый в устройствах для опто- и пьезоэлектроники, спинтроники, солнечной энергетики, датчиках газов и биосенсорах, УВ-синих диодах [22], а наночастицы ZnO – эффективные фотокатализаторы и антибактериальные агенты. Поэтому актуальна задача развития методов их синтеза и улучшения свойств.

Цель настоящей работы – синтез НЧ лазерной абляцией мишени металлического цинка в воздухе при воздействии на нее импульсами нано- и пикосекундной длительности, сравнение структурных и морфологических характеристик, а также фотокаталитических свойств, полученных наноструктур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез наночастиц и регистрация спектров плазменного факела

Для изготовления мишеней использовались гранулы металлического цинка (99.5%), которые переплавлялись в керамическом тигле и дополнительно обрабатывались механически. В результате мишень имела форму параллелепипеда с размерами от $20 \times 20 \times 5$ мм². Перед экспериментом поверхность мишеней шлифовалась и очищалась.

Для абляции использовалось излучение основной гармоники (1064 нм) двух Nd:YAG лазеров LOTIS ТП (Беларусь): LS-2131M-20 (7 нс, 20 Гц, 160 мДж/имп) – нс-ИЛА и LS-8151 (80 пс, 15 Гц, 50 мДж/имп) – пс-ИЛА.

Абляция проводилась в цилиндрическом кварцевом реакторе длиной 200 мм и внутренним диаметром 56 мм ($V \sim 500$ см³) на воздухе при атмосферном давлении и влажности ~20% при 25°C. Мишень закреплялась на торцевой стенке реактора. Излучение вводилось в реактор через прозрачную полиэтиленовую мембрану. Для равномерного облучения поверхности мишени она перемещалась в плоскости XY, ортогональной лазерному пучку (оптической оси) при помощи двухкоординатного линейного транслятора по траектории “змейка” со скоростью 0.2 мм/с. Размер области сканирования составлял 10×10 мм². Нарботки одной партии частиц проводилась в течение 3 ч. Частицы осаждались на боковых стенках реактора и собирались после окончания синтеза. Схема реактора и условия эксперимента подробно представлены в [14].

Для фокусировки лазерного излучения использовалась линза с фокусным расстоянием $F = 500$ мм. Плотность мощности излучения варьировалась преимущественно изменением рас-

стояния от мишени до фокусирующей линзы. В некоторых случаях дополнительно снижалась энергия лазерного импульса.

Регистрация спектров абляционного плазменного факела осуществлялась при помощи оптоволоконного спектрометра S100, SOLAR LS (Беларусь) через кварцевую стенку реактора под углом ~45° к оси лазерного луча. Юстировка оптоволоконной проводилась по максимальной интенсивности сигнала.

Исследование морфологии наночастиц

Для анализа формы и размера частиц использовалась просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Измерения проводились при помощи микроскопа CM12, Philips (Нидерланды), ускоряющее напряжение 120 кВ. НЧ наносились на медную сетку, покрытую углеродом из спиртового коллоидного раствора (~0.1 мг · мл⁻¹) и высушивали на воздухе. Оценка размеров частиц проводилась с использованием программного обеспечения ITEM 5.1, OLYMPUS, Германия.

Определение кристаллической структуры

Кристаллическую структуру НЧ определяли методом порошковой дифрактометрии с использованием рентгеновского дифрактометра XRD 6000, Shimadzu (Япония), излучение $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54056$ Å). Идентификация фаз и количественный анализ дифрактограмм проводился с использованием базы данных PDF4 и программного обеспечения PowderCell 2.4, VAM (Германия).

Методика исследования фотокаталитической активности

Фотокаталитические свойства нанопорошков ZnO были исследованы в реакции фоторазложения модельного органического красителя родамина Б (5×10^{-6} М) облучением светодиодами LED с длиной волны 375 нм. На 30 мл водного раствора красителя добавляли 15 мг НЧ.

Перед фотокатализом реакционную смесь в течение 60 мин перемешивали для установления адсорбционно-десорбционного равновесия в отсутствие облучения. После темновой стадии систему облучали в течение двух часов с оценкой разложения красителя через каждые 15 мин. Облучение осуществлялось сверху в стеклянном цилиндрическом реакторе диаметром 4.5 см при непрерывном перемешивании магнитной мешалкой (600 об./мин). Суммарная мощность излучения на поверхность раствора составляла 135 мВт.

Фоторазложение красителя оценивали по уменьшению оптической плотности в максимуме спектра поглощения на длине волны 553 нм с по-

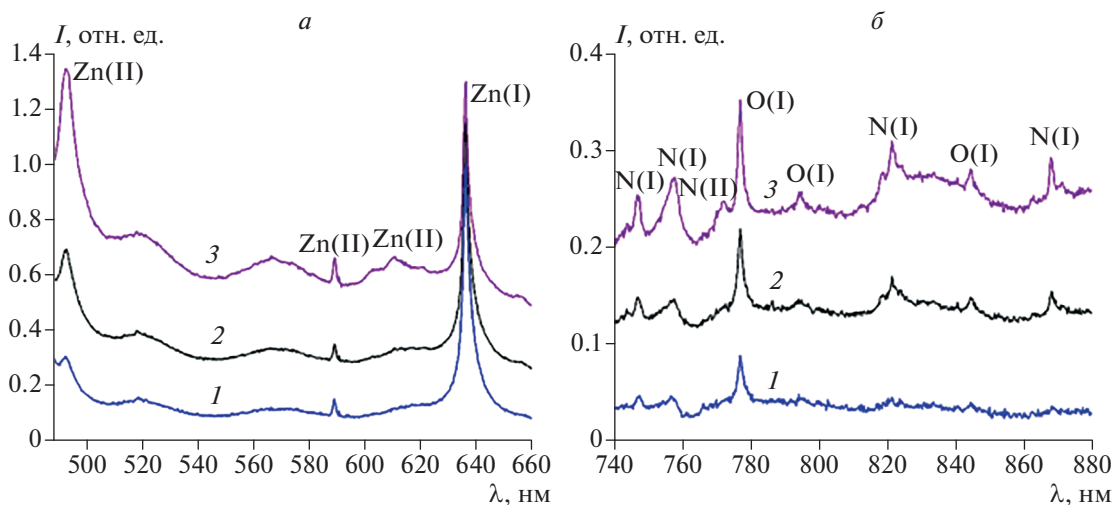


Рис. 1. Спектры плазменного факела при пс-ИЛА в видимой (а) и ИК (б) областях спектра: 8.3 (кривая 1), 13.3 (кривая 2), 26.5 (кривая 3) ГВт · см⁻².

мощью спектрофотометра Cary 100SCAN. Для этого отбирали аликвоту красителя и переносили в кварцевую кювету с длиной оптического пути 10 мм. Реакция фоторазложения родамина Б подчиняется закону кинетики первого порядка. Из формулы (1) по тангенсу угла наклона рассчитывалась константа скорости реакции *k*:

$$\ln(C_0/C) = kt, \tag{1}$$

где *C*₀ – начальное, *C* – текущее значение концентрации красителя, *t* – время реакции.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследование спектров плазменного факела

Неравновесные высокоэнергетические условия в лазерном факеле стимулируют химические реакции с участием различных возбужденных и ионизированных форм материала мишени и компонент воздуха. Получить информацию об этом можно из спектра лазерного факела.

При пс-ИЛА и плотностях мощности 0.12–0.26 ГВт · см⁻² в спектре наблюдаются только полосы атомарного цинка Zn(I): в УФ диапазоне наблюдаются слабая уширенная полоса в области 307 нм, соответствующая переходу *4s4p* ³*P*–*4s6s* ³*S* и две более интенсивные полосы в области 330–335 нм, где находятся до 6 полос, соответствующих переходу *4s4p* ³*P*–*4s4d* ³*D* атомарного цинка Zn(I). В видимой области спектра проявляются три характерных интенсивных пика на 468, 472 и 481 нм, соответствующие переходу *4s4p* ¹*P*–*4s5s* ³*S*. И, наконец, в дальнекрасной области спектра в области 636 нм наблюдается полоса, соответствующая переходу *4s4p* ¹*P*–*4s4s* ¹*D* [23].

При увеличении плотности мощности пс-ИЛА до 0.4 ГВт · см⁻², а также при пс-ИЛА, в спектре плазмы помимо полос, относящихся к Zn(I) наблюдаются полосы, относящиеся к ионизованным состояниям цинка Zn⁺, обозначаемого как Zn(II) (рис. 1а). В первую очередь это широкая полоса в области 491 нм, образованная двумя переходами *4f*²*F*_{5/2}–*4d*²*D*_{3/2} и *4f*²*F*_{7/2}–*4d*²*D*_{5/2} [24], а также более слабая полоса на 589.5 нм перехода [Ar] *3d*⁹*4s*² ²*D*_{3/2}–*4p*² ²*P*_{1/2} [25]. Дополнительно, при больших плотностях мощности для пс-ИЛА, наблюдается уширенное плечо в области 600–610 нм, соответствующее двум переходам *5d*²*D*_{3/2}–*5p*² ²*P*_{1/2} и *5d*²*D*_{5/2}–*5p*² ²*P*_{3/2}, относящимся к Zn(II) [26] (рис. 1а).

В ближней ИК области спектра абляционной плазмы наблюдаются полосы, относящиеся к кислороду и азоту (рис. 1б). Пики в спектре, связанные с азотом представлены тремя основными полосами на ~745, 821 и 868 нм, относящиеся к атомарному азоту N(I). Полоса в области 745 нм состоит из трех мультиплетных линий 742, 744 и 747 нм, относящихся к *3s*⁴*P*–*3p*⁴*S*⁰ переходам N(I) [27], из которых в нашем спектре можно разрешить две последних. В области 821 нм имеется семь линий N(I) в диапазоне 818.5–824.2 нм, относящихся к переходу *3s*⁴*P*–*3p*⁴*P*⁰, из которых в спектре разрешены две. В области 868 нм, где сосредоточены более десяти линий N(I), относящихся к переходам *3s*²*P*–*3p*²*P*⁰ и *3s*⁴*P*–*3p*⁴*D*₀, разрешается одна полоса. Интенсивность излучения азота N(I) повышается с увеличением плотности мощности накачки. При максимальной плотности мощности пс-ИЛА – 26.5 ГВт · см⁻² – прояв-

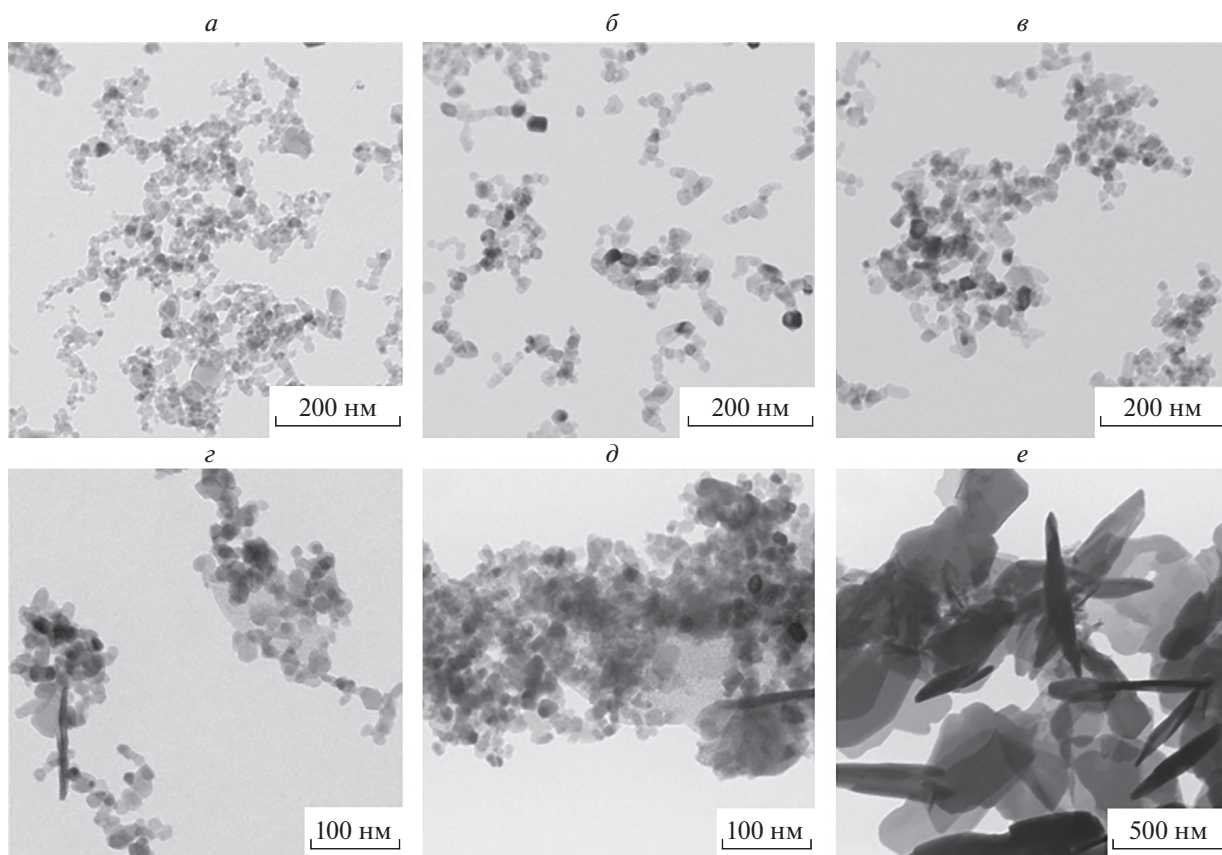


Рис. 2. ПЭМ микрофотографии НЧ, полученных при нс-ИЛА (*а, б, в*) и пс-ИЛА (*г, д, е*). Плотность мощности лазерного импульса 0.12 (*а*), 0.26 (*б*), 0.4 (*в*), 8.3 (*г*), 13.3 (*д*) и 26.5 ГВт · см⁻² (*е*).

ляется полоса N⁺ иона азота N(II) в области 770–775 нм [28].

Наблюдаемые в спектре характерные полосы на 777 и 844.6 нм, а также более слабая полоса на 795 нм, проявляющаяся при большой интенсивности возбуждения, принадлежат известным переходам атомарного кислорода [29].

Характеризация наночастиц

На рис. 2*а, б* и 2*в* приведены микрофотографии полученных при нс-ИЛА НЧ, которые представляют собой ограниченные объекты, которые можно аппроксимировать многоугольниками или сферами. Средний размер варьируется от 14 нм при 0.12 ГВт · см⁻² до 20 нм при 0.26–0.4 ГВт · см⁻². Основной фазой НЧ при нс-ИЛА является ZnO со структурой вюрцита (табл. 1). Содержание других фаз: не более 1–2% металлического цинка и менее 1% гидроксинитрата цинка Zn₅(OH)₈(NO₃)₂·2H₂O – ZHN1. ZHN1 также был получен в [30] при ИЛА Zn фольги в воде, содержащей соль Zn(NO₃)₂·6H₂O. В нашем случае формирование ZHN1 происходит в результате взаимодействия материала мишени (атомов, ионов,

радикалов и кластеров Zn) с компонентами воздуха, как в основном (N₂, O₂, H₂O), так и в возбужденном состоянии.

Иная ситуация наблюдается для пс-ИЛА (рис. 2*г, д* и 2*е*). Помимо ограниченных НЧ ZnO (56%) уже при 8 ГВт · см⁻² появляются плоские нанолиты, относящиеся к ZHN1 (рис. 1*г*), а объем фазы гидроксинитрата цинка составляет 44% (табл. 1). При увеличении плотности мощности формируются фазы гидроксинитратов Zn₃(OH)₄(NO₃)₂ (ZHN2) и Zn(OH)(NO₃)·H₂O (ZHN3). При 26 ГВт · см⁻² фазы ZnO вюрцита остается всего 6%. Морфология частиц также значительно меняется, частицы укрупняются и имеют форму плоских листов и палочек (рис. 1*е*).

Фотокаталитические свойства

На рис. 3*а* и 3*б* представлены кинетические кривые фотораспада красителя, а на рис. 3*в* и 3*г* константы скорости фотокаталитической реакции. Отметим, что в отсутствии катализатора фоторазложение красителя не происходит. Кроме того, при фотокатализе наблюдалось только уменьшение оптической плотности красителя без сдвига спек-

Таблица 1. Фазовый состав нанопорошков, полученных ИЛА в воздухе при нано- и пикосекундном возбуждении основной гармоникой Nd:YAG лазера

Реакционная среда/ длительность импульса	Плотность мощности, ГВт · см ⁻²	Кристаллические фазы, %				
		Zn	ZnO	ZHN1	ZHN2	ZHN3
H ₂ O/7 нс [14]	0.25	<1	>99	—	—	—
Воздух (60% влажность)/7 нс [14]	0.25	1	92	7	—	—
Воздух (20% влажность)/7 нс	0.12	2	98	—	—	—
	0.26	<1	>99	—	—	—
	0.40	<1	~99	<1	—	—
Воздух (20% влажность)/80 пс	8.3	—	56	44	—	—
	13.3	—	32	42	26	—
	26.5	—	6	38	—	56

тра, что говорит о распаде родамина Б без возникновения промежуточных N-диэтилированных соединений [31].

Все образцы, полученные нс-ИЛА, состоящие преимущественно из фазы ZnO, показывают высо-

кую фотокаталитическую активность (рис. 3а и 3в). Несмотря на меньший размер НЧ, хуже характеристики у образца, полученного при 0.12 ГВт · см⁻², что может быть связано с наличием фазы металлического Zn. Самую высокую фотокаталитиче-

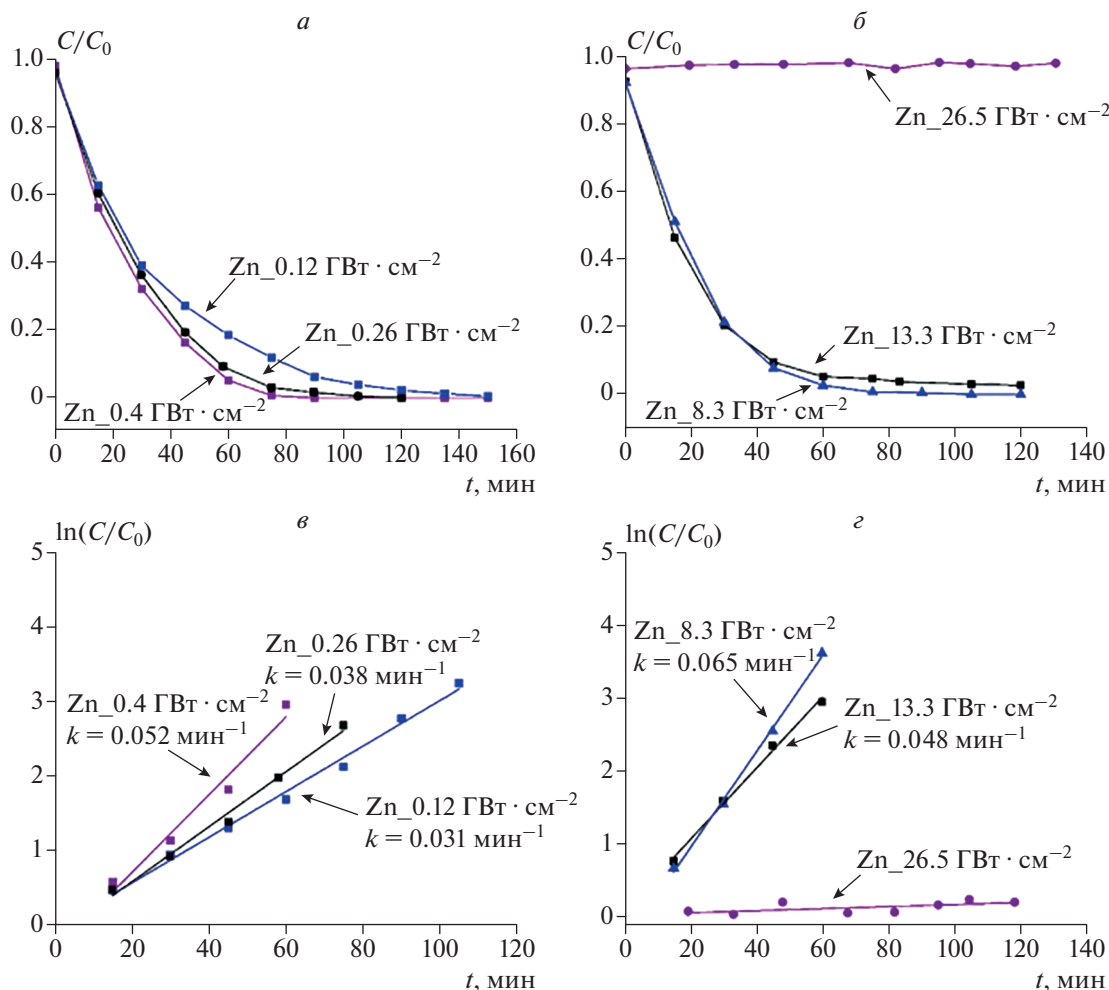


Рис. 3. Кинетические кривые фотораспада родамина Б (а, б) и константы скорости фотокаталитической реакции (в, z).

скую активность показал образец, полученный пс-ИЛА при $8.3 \text{ ГВт} \cdot \text{см}^{-2}$, несмотря на наличие 44% фазы ZHN1. Информации о каталитической активности гидроксинитратов цинка нет, а высокая активность данного образца связана, вероятнее всего с малым размером (около 10 нм) НЧ фазы ZnO. Каталитическая активность порошков, полученных при $13.3 \text{ ГВт} \cdot \text{см}^{-2}$, где фазы вюрцита остается около 32% уменьшается, пропорционально уменьшению количества ZnO. Образец, полученный при $26.5 \text{ ГВт} \cdot \text{см}^{-2}$, где фазы оксида цинка всего 6% каталитической активности практически не проявляет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ спектров лазерно-индуцированной плазмы при нано- и пикосекундной лазерной абляции мишени металлического цинка в воздухе при атмосферном давлении показывает, что при высокоэнергетическом воздействии в факеле присутствуют возбужденные формы, не только атомов мишени, но и кислорода и азота воздуха. При большой плотности мощности уже при нс-ИЛА в спектре факела наблюдается излучение ионов цинка Zn(II). При пс-ИЛА излучение Zn(II) присутствует во всем диапазоне используемых плотностей мощности, а при максимальной мощности накачки зарегистрировано и излучение ионизированных форм азота N(II).

Результаты исследования спектров лазерно-индуцированной плазмы объясняют формирование гидроксинитратов цинка при ИЛА и увеличение их количества при увеличении плотности мощности лазерного излучения.

Эксперименты по фоторазложению родамина Б показали, что образцы, содержащие фазу ZnO проявляют высокую фотокаталитическую активность. При этом наличие фазы гидроксинитратов не препятствует катализу ZnO, а активность образцов уменьшается по мере уменьшения концентрации активных НЧ. Тем не менее, для повышения эффективности катализаторов на основе ZnO, получаемых ИЛА в воздухе, особенно при больших плотностях мощности, необходимо развитие подходов, снижающих вероятность образования гидроксинитратов.

Авторы выражают благодарность В.С. Герасимову (Сибирский федеральный университет, Красноярск) за помощь при проведении экспериментов по ИЛА при пикосекундном возбуждении.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-30026).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ready J.* Industrial applications of lasers. San Diego: Academic Press, 1997. 599 p.
2. *Koch J., Günther D.* // in: Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry. Oxford: Academic Press, 2017. P. 526.
3. *Eason R.* Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2006. 682 p.
4. *De Bonis A., Teghil R.* // Coatings. 2020. V. 10. No. 5. Art. No. 501.
5. *Fojtik A., Henglein A.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1993. V. 97. No. 2. P. 252.
6. *Neddersen J., Chumanov G., Cotton T.M.* // Appl. Spectrosc. 1993. V. 47. No. 12. P. 1959.
7. *Amendola V., Amans D., Ishikawa Y. et al.* // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. No. 42. P. 9206.
8. *Dittrich S., Streubel R., McDonnell C. et al.* // Appl. Phys. A. 2019. V. 125. No. 6. Art. No. 432.
9. *Zhang J., Claverie J., Chaker M., Ma D.* // Chem. Phys. Chem. 2017. V. 18. No. 9. P. 986.
10. *Kibis L.S., Svintsitskiy D.A., Stadnichenko A.I. et al.* // Catal. Sci. Technol. 2021. V. 11. No. 1. P. 250.
11. *Fazio E., Gökce B., De Giacomo A. et al.* // Nanomaterials. 2020. V. 10. No. 11. Art. No. 2317.
12. *Forsythe R.C., Cox C.P., Wilsey M.K., Müller A.M.* // Chem. Rev. 2021. V. 121. No. 13. P. 7568.
13. *Boutinguiza M., Fernández-Arias M., del Val J. et al.* // Mater. Lett. 2018. V. 231. P. 126.
14. *Gavrilenko E.A., Goncharova D.A., Lapin I.N. et al.* // Materials. 2019. V. 12. No. 1. Art. No. 186.
15. *Nishijima Y., Enomonoto K., Okazaki S. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 534. Art. No. 147568.
16. *Svetlichnyi V.A., Belik Y.A., Vodyankin A.A. et al.* // Proc. SPIE. 2019. V. 11322. Art. No. 113221D.
17. *Malekzadeh M., Swihart M.T.* // Chem. Soc. Rev. 2021. V. 50. No. 12. P. 7132.
18. *Goncharova D.A., Kharlamova T.S., Lapin I.N., Svetlichnyi V.A.* // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. No. 35. Art. No. 21731.
19. *Zeng H., Du X.-W., Singh S.C. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2012. V. 22. No. 7. P. 1333.
20. *Svetlichnyi V.A., Shabalina A.V., Lapin I.N. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 467–468. P. 402.
21. *Гавриленко Е.А., Гончарова Д.А., Лапин И.Н. и др.* // Изв. вузов. Физика. 2020. Т. 63. № 8. С. 127; *Gavrilenko E.A., Goncharova D.A., Lapin I.N. et al.* // Russ. Phys. J. 2020. V. 63. No. 8. P. 1429.
22. *Özgür Ü., Alivov Ya.I., Liu C. et al.* // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. No. 4. Art. No. 041301.
23. *De Posada E., Lunney J.G., Arronte M.A. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. 2011. V. 274. Art. No. 012079.
24. *Gogić S., Milošević S.* // Fizika A. 1998. V. 7. No. 1. P. 37.
25. *Crooker A.M., Dick K.A.* // Can. J. Phys. 1968. V. 46. No. 10. P. 1241.

26. *Saji K.J., Joshy N.V., Jayaraj M.K.* // J. Appl. Phys. 2006. V. 100. Art. No. 043302.
27. *Vaudo R.P., Yu Z., Cook Jr. J.W., Schetzina J.F.* // Opt. Lett. 1993. V. 18. No. 21. P. 1843.
28. *Nordstrom R.J.* // Appl. Spectrosc. 1995. V. 49. No. 10. P. 1490.
29. *Rezaei F., Abbasi-Firouzjah M., Shokri B.* // J. Phys. D. 2014. V. 47. No. 8. Art. No. 085401.
30. *Roske C.W., Lefler J.W., Müller A.M.* // J. Colloid Interface Sci. 2017. V. 489. P. 68.
31. *Hu X., Mohamood T., Ma W. et al.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. No. 51. Art. No. 26012.

Photocatalytic properties of zinc oxide nano-powders obtained by nano- and picosecond laser ablation in air

O. A. Reutova^{a, *}, V. A. Svetlichnyi^a

^a National Research Tomsk State University, Tomsk, 634050 Russia

*e-mail: reutovaolesya@mail.ru

Nano-powders containing zinc oxide and hydroxynitrate phases were prepared via pulsed laser ablation of a zinc target in air. The effect of the power density of pico- and nanosecond laser pulses of the fundamental harmonic of a neodymium laser on the structure and morphology of nanoparticles is studied. The synthesized materials were examined in the photocatalytic decomposition of dye Rhodamine B.