

УДК 539.25:51-1:54.02
EDN: HWEJNX

PACS: 79.20.Eb

Некоторые результаты модификации лазерным излучением нанопорошка диоксида циркония в растворе нитрата серебра

© Г. Е. Вальяно, Т. И. Бородина, М. М. Маликов*, О. В. Сажнова

*Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, 125412 Россия*** E-mail: mmalikov@ihed.ras.ru**Статья поступила в редакцию 13.11.2024; после доработки 9.01.2025; принята к публикации 2.06.2025**Шифр научной специальности: 2.6.6*

Представлены результаты экспериментов по модификации лазерным излучением промышленного нанопорошка диоксида циркония (ZrO_2) в чистой воде и водном растворе нитрата серебра ($AgNO_3$). Показано, что небольшая добавка $AgNO_3$ в водную суспензию нанопорошка существенно влияет на процесс модификации частиц ZrO_2 и их агломератов. Эксперименты подтверждают возможность измельчения и оплавления исходных гранул порошка и одновременного покрытия их поверхностей серебром. Такие модифицированные нано- и микрочастицы могут найти применение в различных диагностических методиках, например, для измерения параметров высокоскоростных газовых потоков и их составов.

Ключевые слова: лазерная абляция; пороговая мощность; нанопорошки; диоксиды циркония; нитрат серебра; наноструктуры; легирование; декорирование.

DOI: 10.51368/1996-0948-2025-3-53-59

Введение

Актуальной проблемой нанотехнологий, включая метод жидкофазной лазерной абляции, является получение микрочастиц с заданными свойствами из различных материалов для конкретных применений [1, 2]. В данной работе решается задача синтеза малоинерционных микрочастиц, пригодных для оптической диагностики высокоскоростных газовых потоков. Исследования направлены на создание микрочастиц ZrO_2 , покрытых серебром и на получение новых данных об их свойствах.

Для синтеза в небольшом количестве таких частиц обычно используется метод импульсной лазерной абляции металлических, полупроводниковых или диэлектрических мишеней, помещаемых в различные жидкости [1–4]. Кроме того, этим методом, фокусируя лазерное излучение непосредственно в объём,

заполненный суспензией готовых субмикронных частиц, можно осуществлять их модификацию (дробление, плавление, фрагментацию, гибридизацию и т. п.) [1]. Практический интерес представляет лазерная модификация промышленных порошков оксидов переходных металлов [5, 6], в частности, диоксида циркония. В исходную водную суспензию порошка часто добавляют реагенты (соли металлов с высокой электропроводностью), что приводит в процессе лазерной модификации к появлению в суспензии кластеров из этих металлов. При этом, одновременно с модификацией оксидных частиц порошка происходит и их поверхностное легирование или декорирование такими кластерами. Сложные механизмы процессов модификации оксидных порошков изучены пока не полностью и обсуждаются в ряде работ, например, в [1, 6–8]. Эти процессы существенно зависят от параметров импульсов лазерного излучения, состава жидкостей,

оптических свойств частиц промышленных порошков, их размеров и др. Мощность импульсов лазерного излучения и энергия в пятне фокусировки должны быть достаточными для нагрева и плавления частиц находящихся в жидкости. Поэтому необходим подбор лазерной техники. Длины волн излучения лазеров должны находиться в окне прозрачности используемых рабочих жидкостей.

Отметим, что обсуждаемые оксидные частицы, покрытые серебром, обладают поверхностным плазмонным резонансом [6, 9] и могут быть использованы в качестве субстратов для измерений малых примесей в газовых и жидких средах методами гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) [10]. Небольшие размеры $\sim (50\text{--}500)$ нм и низкий удельный вес модифицированных частиц обеспечивают их малую инерционность, что возможно позволит использовать их в качестве трассеров в методах PIV-диагностики [11, 12] высокоскоростных газовых потоков.

Экспериментальная установка

В данных экспериментах использовалась установка [13], созданная ранее для лазерной абляции металлических мишеней в жидкостях. Отличие заключается в схеме фокусировки лазерного излучения, представленной на рис. 1. Установка, включает в себя импульсно-периодический электроразрядный лазер на парах меди (ЛПМ) с неустойчивым оптическим резонатором. Диаметр пучка излучения на выходе из лазера равнялся 2,0 см. Пиковая мощность импульсов излучения $W_{\text{им}}$ достигала $\sim (40\text{--}65)$ кВт при длительности импульсов $\tau_{\text{и}} \sim (20\text{--}25)$ нс и частоте следования $f = 10$ кГц. Средняя мощность излучения W , суммарная на двух длинах волн λ (0,51 и 0,578 мкм), составляла $\sim (9\text{--}14)$ Вт при соотношении мощностей соответственно 2:1. Оптическая система фокусировки обеспечивала плотность мощности излучения $P_{\text{им}}$ в фокальной плоскости $\sim (2,2\text{--}4,0) \times 10^9$ Вт/см² и плотность энергии импульса $E_{\text{им}} \sim (55\text{--}95)$ Дж/см². Кювета с водной суспензией нанопорошка устанавливалась в сосуд с охлаждающей водой, который вращался вместе с кюветой со скоростью ~ 2 об/мин.

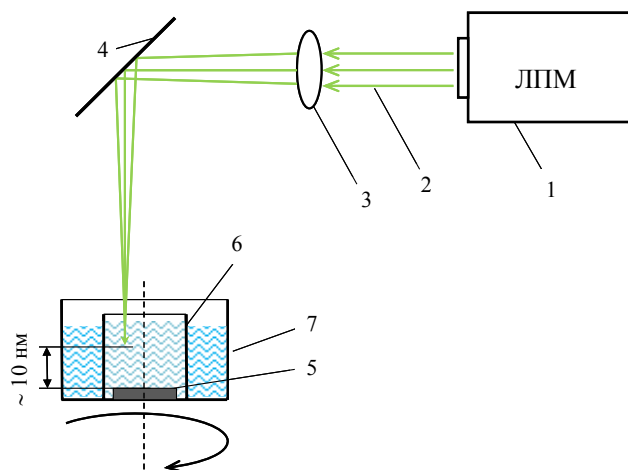


Рис. 1. Схема эксперимента по лазерной модификации нанопорошков: 1 – лазер; 2 – луч; 3 – линза ахромат; 4 – поворотное зеркало; 5 – защитный экран; 6 – кювета с рабочей жидкостью; 7 – сосуд с охлаждающей водой

Неподвижный лазерный пучок направлен вертикально. Ось пучка параллельна оси вращения кюветы и смещена от центра на 3–5 мм, так что фокальное пятно, диаметром ~ 40 мкм, выписывало в жидкости окружность (со скоростью ~ 1 мм/с). Излучение фокусировалось в точку, расположенную в суспензии на 10–15 мм выше дна стеклянной кюветы. На дно, для его защиты от лазерного излучения, устанавливался круглый тонкий экран из циркония. При этом, плотность излучения $P_{\text{им}}$ на поверхности экрана была на порядок ниже порогового значения, необходимого для его абляции. Время облучения суспензий $\tau_{\text{обл}}$ варьировалось от 1 до 3,5 часов.

Обработанная лазерным излучением суспензия наносилась и высушивалась послойно на стеклянные или медные подложки при температуре в 40–100 °С на воздухе. В отдельных случаях коллоидный раствор предварительно центрифугировали.

Высушенный препарат исследовался на растровом электронном микроскопе (РЭМ) – Nova NanoSem 650, оснащённом системой EDS для получения спектров характеристического рентгеновского излучения и определения элементного состава. Фазовый состав кристаллической доли препаратов исследовался методом рентгеноструктурного анализа с использованием дифрактометра ДРОН-2 (излучение CuK_α) по стандартной методике.

Результаты экспериментов и обсуждение

В данной работе эксперименты проводились с промышленным нанопорошком диоксида циркония с моноклинной кристаллической структурой и размерами зёрен (гранул) ~ (200–500) нм.

Морфология осадка высушенной водной суспензии исходного порошка (без облучения лазером) представлена на снимке РЭМ – рис. 2а. В исходном материале, кроме гранул, также присутствовали слипшиеся структуры (агломераты) размером в ~ 1 мкм и более. Водная суспензия этого порошка ($ZrO_2 + H_2O$) приготавливалась в весовом соотношении (1:10³). Как показал рентгеноструктурный анализ, исходный материал состоял из хорошо кристаллизованной моноклинной фазы ZrO_2 . Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) составлял не менее 100 нм.

Облучение водной суспензии этого материала сфокусированным лазерным излучением при $W \approx 10$ Вт ($P_{им} \approx 2,5 \times 10^9$ Вт/см²) по схеме на рис. 1 приводило только к частичному развалу агломератов, но не затрагивала отдельные гранулы ZrO_2 – рис. 2б. При увеличении W до 14 Вт ($P_{им} \approx 4,0 \times 10^9$ Вт/см²) наблюдался более интенсивный развал исходного материала на более мелкие агломераты. Однако, не наблюдалось ни дробления, ни оплавления гранул. По-видимому, это связано с недостаточной плотностью мощности лазера $P_{им}$, которая в данных опытах в чистой воде оказалась ниже пороговой.

Совсем другая картина лазерной модификации частиц промышленного порошка ZrO_2 наблюдалась при добавлении к указанной выше суспензии ($ZrO_2 + H_2O$) с весовым соотношением (1:10³) слабого водного раствора ($AgNO_3 + H_2O$) с весовым соотношением (1:10⁵). Приготавливалась смесь: 3 ml суспензии ($ZrO_2 + H_2O$) и 1 ml раствора ($AgNO_3 + H_2O$). Облучение смеси проводилось при высоких значениях $P_{им} \approx (3,7-4,0) \times 10^9$ Вт/см², ($W \approx 13-14$ Вт).

В этом случае исследования (РЭМ и EDS) микроструктуры суспензии, подвергшейся длительному облучению лазерным излучением и высушенной без центрифугирования, показало, что существенная часть исходных частиц ZrO_2 претерпела диспергацию (измельчение). На гранях многих крупных частиц наблюдается террасовидный гофр с характерными округлыми краями – рис. 3а. Фиксируются также многочисленные сферические частицы на основе Zr с линейными размерами в несколько сотен нанометров и рыхлые агрегаты – рис. 3б.

На рисунке 4 представлена микроструктура той же суспензии высушенной после центрифугирования (30 мин., 10 000 об/мин).

Препараты рисунка 3 и рисунка 4 отличаются, в основном, величиной неплотных, рыхлых агрегатов, размеры которых на рисунке 3 значительно больше. Возможно, это связано с тем, что центрифугирование облучённой суспензии приводит к развалу рыхлых агрегатов.

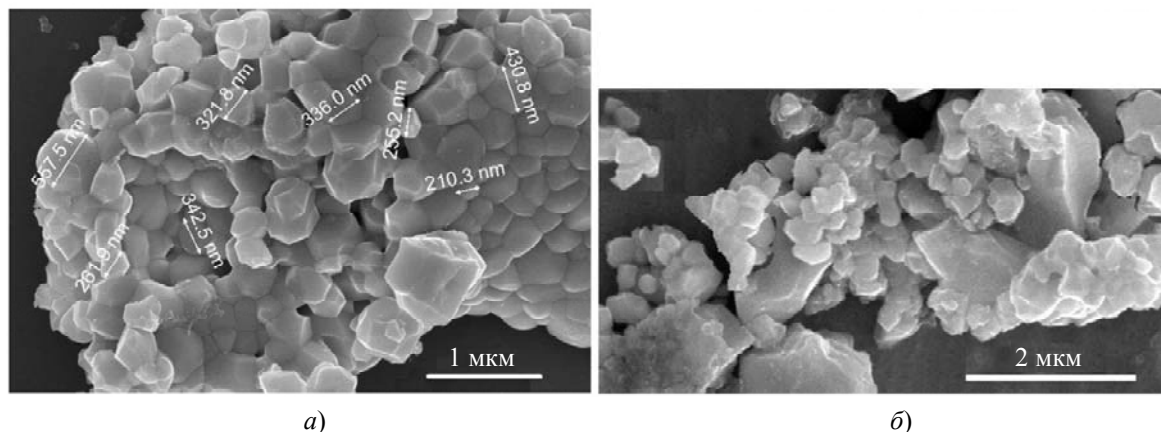


Рис. 2. Снимок РЭМ высушенной водной суспензии исходного порошка из моноклинного ZrO_2 : а) – без облучения лазером; б) – после облучения в чистой воде, мощность лазера $W \approx 10$ Вт, время облучения, $\tau_{обл} = 3$ ч 30 мин.

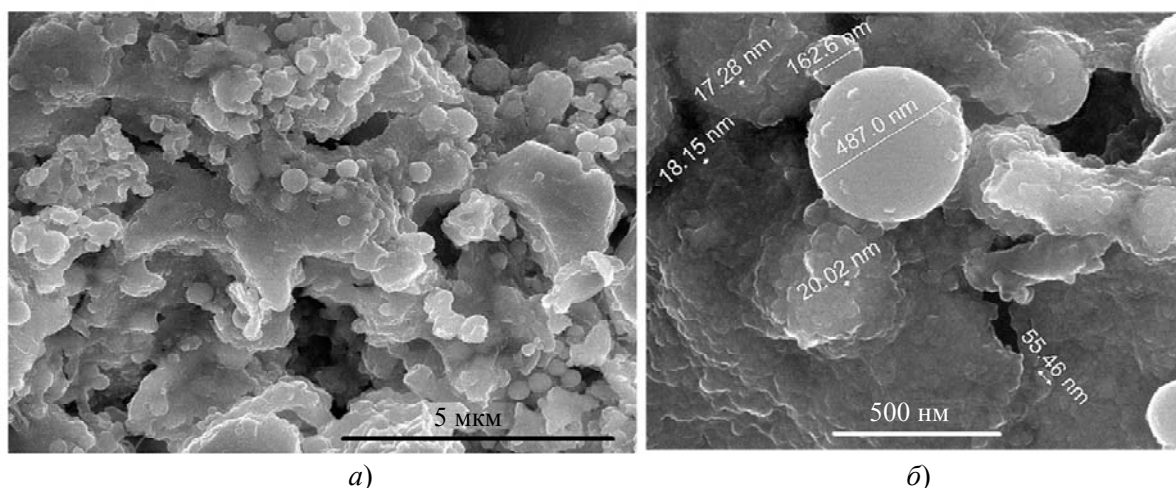


Рис. 3. Морфология продуктов лазерной модификации моноклинного ZrO_2 в растворе нитрата серебра, (без центрифугирования), $W \approx 14$ Вт, $\tau_{обл} = 3$ ч. – (а), увеличенный фрагмент – (б)

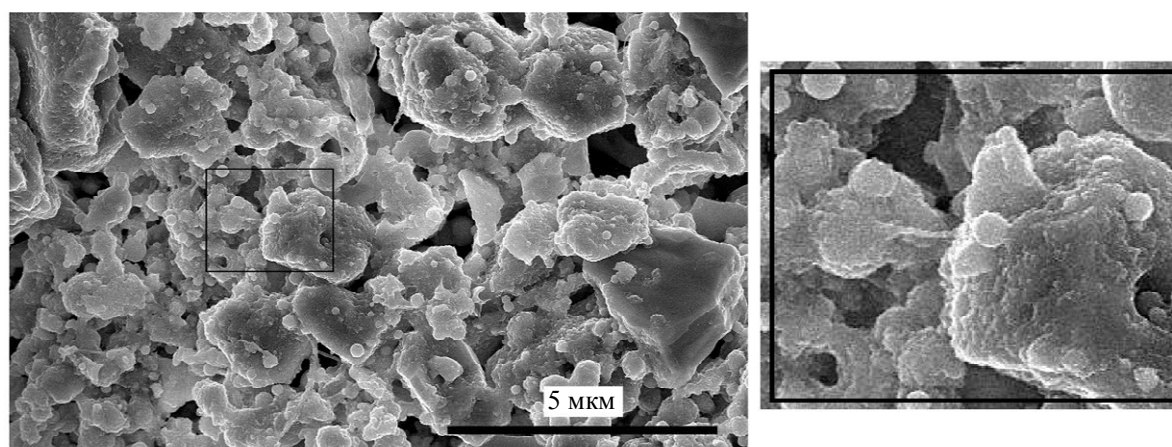


Рис. 4. Морфология продуктов модификации моноклинного ZrO_2 в растворе нитрата серебра после центрифугирования. Справо увеличенный фрагмент. $W \approx 14$ Вт, $\tau_{обл} = 3$ ч.

Как показал рентгеноструктурный анализ, фазовые составы обоих осадков (на рис. 3 и рис. 4) совпадают. Доминирующей фазой в них является моноклинный диоксид циркония ZrO_2 . В материале зарегистрировано также появление второй кристаллической фазы, содержание которой составляет 12 % об. Однозначно идентифицировать эту фазу не удалось. В равной степени это могут быть тетрагональный ZrO_2 и кубический оксинитрид циркония Zr_2ON_2 , которые могли образоваться под воздействием лазерного излучения.

Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) моноклинного ZrO_2 в пробе, полученной без использования центрифуги, совпадают с размером ОКР исходного ZrO_2 , т. е. составляют не менее 100 нм. В пробе, полученной с

использованием центрифуги, средний размер ОКР составляет ~ 30 нм. Таким образом, центрифугирование изменяло состояние материала, полученного в результате лазерного облучения суспензии.

В целом отличие картин модификации исходных частиц ZrO_2 в чистой воде и в растворе нитрата серебра, возможно связано с влиянием серебра на механизмы модификации в процессе облучения суспензии. Судя по результатам, существенно увеличилось поглощение энергии лазерного излучения частицами, что привело к их разогреву и, как следствие, к развалу, оплавлению и появлению заметной доли сферических частиц. Ранее, в нашей работе [14] была показана возможность, как сплошного покрытия, так и

декорирования серебром поверхностей наночастиц ZrO_2 , получаемых при лазерной абляции металлической циркониевой мишени в растворе ($AgNO_3 + H_2O$). Аналогичные покрытия частиц, возможно, происходили и в данном опыте. Известно [1, 15], что такие покрытия оксидных наночастиц приводят к существенному увеличению поглощательной способности, вследствие возникновения плазмонного резонанса. Для тонкой серебряной плёнки и частиц серебра размером в несколько десятков нанометров частоты резонанса лежат в видимой области, вблизи длин волн излучения ЛПМ.

В условиях данного эксперимента, при модификации нанопорошка ZrO_2 с относительно большими размерами зёрен в $\sim (200-400)$ нм в растворе нитрата серебра, величины плотности мощности лазера $P_{им} \approx 4,0 \times 10^9$ Вт/см² и плотности энергии импульса $E_{им} \approx 95$ Дж/см² оказались близкими к пороговым значениям, необходимым для частичного плавления исходных частиц. В чистой воде крупные агломераты и гранулы исходного порошка разваливались (дробились), возможно, из-за возникновения сильных термоупругих напряжений [16] при импульсном нагреве лазерным излучением и неоднородном поглощении энергии. Из результатов, следует, что для успешной модификации необходимо использовать более мощные лазеры видимого диапазона длин волн с предельно малой дифракционной расходимостью излучения. К таким лазерам можно отнести ЛПМ на базе серийного активного элемента «Кристалл LT-100Cu» [17], со средней мощностью излучения $W \approx 100$ Вт и энергией в импульсе до 12 мДж. Применение этого ЛПМ позволит увеличить значения $P_{им}$ и $E_{им}$ на порядок и более.

Заключение

Апробирована лазерная модификация водных суспензий промышленного порошка ZrO_2 с моноклинной кристаллической структурой. Определены области значений плотности энергии и мощности лазерного излучения, необходимые для диспергации (дробления, оплавления и т. п.) исходных наночастиц и их агломератов в суспензиях раствора нитрата серебра и в чистой воде. Показано, что нали-

чие $AgNO_3$ в водной суспензии порошка существенно снижает пороговое значение плотности мощности лазерного излучения, при котором начинается модификация.

Данные экспериментов позволяют уточнить параметры лазерных систем, необходимых для проведения успешной модификации промышленных микропорошков оксидов циркония.

Работа выполнена при поддержке
Министерства науки и высшего образования
Российской Федерации (Государственное задание
№ 075-00269-25-00).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Симакин А. В., Воронов В. В., Шафеев Г. А. Образование наночастиц при лазерной абляции твёрдых тел в жидкостях. В сб. Труды ИОФАН. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. Т. 60. С. 83.
2. Yang G. W. / Progress in Material Science. 2007. Vol. 52. № 4. P. 648.
3. Zhang D., Gökce B., Barcikowski S. / Chem. Rev. 2017. Vol. 117. № 5. P. 3990.
4. Бармина Е. В., Стратакус Э., Фотакис К., Шафеев Г. А. / Квантовая электроника. 2010. Т. 40. № 11. С. 1012–1020.
5. Pisarek Marcin, Roguska Agata, Kudelski Andrzej, Holdinski Marcin, Janik-Czachor Maria, Hnida Katarzyna, Sulka Grzegorz D. / Vibrational Spectroscopy. 2014. Vol. 71. P. 85.
6. Гурбатов С. О., Минчева Н., Иватори С., Кулинич С. А., Кучмижак А. А. / Квантовая электроника. 2020. Т. 50. № 9. С. 855–860.
7. Saraeva I. N., Luong Nguyen Van, Kudryashov S. I., Rudenko A. A., Khmelniitskiy R. A., Shakhmin A. L., Kharin A. Y., Ionin A. A., Zayarny D. A., Tung Do Hoang, Duong Pham Van, Minh Pham Hong / Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2018. Vol. 360. P. 125.
8. Abid J. P., Wark A. W., Brevet P. F., Girault H. H. / Chemical Communications. 2002. Vol. 7. P. 792.
9. Yamamoto Yuko S., Tamitake Iton / J. Raman Spectrosc. 2016. Vol. 47. P. 78–88.
10. Zhao Wei Bing, Yukihiro Ozaki / J. Raman Spectrosc. 2016. Vol. 47. P. 51.
11. Raffel M., Willert C., Kompenhans J. Particle Image Velocimetry. – Springer-Verlag Heidelberg, 1998.
12. Вараксин А. Ю. / Теплофизика высоких температур. 2020. Т. 58. № 5. С. 789–808. doi: 10.31857/S0040364420050117.
13. Карпущин В. Т., Казарян М. А., Протасов М. В., Маликов М. М., Бородин Т. И., Вальяно Г. Е., Гололобова О. А. / Краткие сообщения по физике ФИАН. 2017. № 6. С. 22. doi: 10.3103/S1068335617060045.

14. Маликов М. М., Вальяно Г. Е., Бородина Т. И. / Квантовая электроника. 2021. Т. 51. № 6. С. 544–549.

15. Pisarek Marcin, Roguska Agata, Kudelski Andrzej, Holdinski Marcin, Janik-Czachor Maria, Hnida Katarzyna, Sulka Grzegorz D. / Vibrational Spectroscopy. 2014. Vol. 71. P. 85–90.

16. Вовненко Н. В., Зимин Б. А., Судьенков Ю. В. / ЖТФ. 2011. Vol. 81. № 6. С. 57.

17. Григорьянц А. Г., Казарян М. А., Лябин Н. А. Лазеры на парах меди: конструкция, характеристики и применения. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005.

PACS: 79.20.Eb

Some results of laser modification of zirconium dioxide nanopowder in silver nitrate solution

G. E. Val'yano, T. I. Borodina, M. M. Malikov* and O. V. Sazhnova

Joint Institute for High Temperatures of Russian Academy of Sciences, Moscow, 125412 Russia

* E-mail: mmalikov@ihed.ras.ru

Received 13.11.2024; revised 9.01.2025; accepted 2.06.2025

The results of experiments on the modification by laser radiation of an industrial zirconium dioxide (ZrO₂) nanopowder in pure water and an aqueous solution of silver nitrate (AgNO₃) are presented. It is shown that a small addition of AgNO₃ to an aqueous suspension of nanopowder significantly affects the modification process of ZrO₂ particles and their agglomerates. Experiments confirm the possibility of grinding and melting the initial powder granules and simultaneously coating their surfaces with silver. Such modified nano- and microparticles can be used in various diagnostic techniques, for example, to measure the parameters of high-speed gas flows and their compositions.

Keywords: laser ablation; threshold power; nanopowders; zirconium dioxide; silver nitrate; nanostructures; alloying; decoration.

REFERENCES

1. Simakin A. V., Voronov V. V. and Shafeev G. A. Obrazovanie nanochastits pri lasernoi abliatcyi tverdykh tel v zhydkostyakh (Formation of nanoparticles during laser ablation of solids in liquids). In Proceedings of IOFAN. (Fizmatlit, Moscow, 2004). Vol. 60.
2. Yang G. W., Progress in Material Science **52** (4), 648 (2007).
3. Zhang D., Gökce B. and Barcikowski S., Chem. Rev. **117** (5), 3990 (2017).
4. Barmina E. V., Stratakis E., Fotakis K. and Shafeev G. A., Quantum Electronics **40** (11), 1012–1020 (2010). doi: <https://doi.org/10.1070/QE2010v040n11ABEH014444>.
5. Pisarek Marcin, Roguska Agata, Kudelski Andrzej, Holdinski Marcin, Janik-Czachor Maria, Hnida Katarzyna and Sulka Grzegorz D., Vibrational Spectroscopy **71**, 85 (2014).
6. Gurbatov S. O., Mintcheva N., Iwamori S., Kulinich S. A. and Kuchmizhak A. A., Quantum Electronics **50** (9), 855–860 (2020). doi: <https://doi.org/10.1070/QEL17318>.
7. Saraeva I. N., Luong Nguyen Van, Kudryashov S. I., Rudenko A. A., Khmel'nitskiy R. A., Shakhmin A. L., Kharin A. Y., Ionin A. A., Zayarny D. A., Tung Do Hoang, Duong Pham Van and Minh Pham Hong, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry **360**, 125 (2018).
8. Abid J. P., Wark A. W., Brevet P. F. and Girault H. H., Chemical Communications **7**, 792 (2002).
9. Yamamoto Yuko S. and Tamitake Iton, J. Raman Spectrosc. **47**, 78–88 (2016).
10. Zhao Wei Bing and Yukihiko Ozaki, J. Raman Spectrosc. **47**, 51 (2016).
11. Raffel M., Willert C. and Kompenhans J. Particle Image Velocimetry. Springer-Verlag Heidelberg, 1998.
12. Varaksin A. Yu., High Temperature **58** (5), 716–732 (2020). doi: 10.1134/S0018151X20050107.
13. Karpukhin V. T., Kazaryan M. A., Protasov M. V., Malikov M. M., Borodina T. I., Vol'yano G. E. and Golobova O. A., Bull. Lebedev Phys. Inst., № 6, 22 (2017).

14. Malikov M. M., Val'yano G. E. and Borodina T. I., *Quantum Electronics* **51** (6), 544–548 (2021). doi: <https://doi.org/10.1070/QEL17550>
15. Pisarek Marcin, Roguska Agata, Kudelski Andrzej, Holdinski Marcin, Janik-Czachor Maria, Hnida Katarzyna and Sulka Grzegorz D., *Vibrational Spectroscopy* **71**, 85–90 (2014).
16. Vovnenko N. V., Zimin B. A. and Sud'enkov Y. V., *Technical Physics* **56** (6), 803–808 (2011).
17. Grigor'yants A. G., Kazaryan M. A. and Lyabin N. A. *Lazery na parakh medi: konstruktsiya, kharakteristiki i primeneniya*. Copper Vapor Lasers: Design, Parameters, and Application, Moscow, FIZMATLIT, 2005.

Об авторах

Вальяно Георгий Евгеньевич, старший научный сотрудник, Объединенный институт высоких температур РАН (125412, Россия, Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2). Author ID 34269

Бородина Татьяна Ивановна, старший научный сотрудник, к.ф.-м.н., Объединенный институт высоких температур РАН (125412, Россия, Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2). Author ID 27212

Маликов Михаил Максимович, ведущий научный сотрудник, д.ф.-м.н., Объединенный институт высоких температур РАН (125412, Россия, Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2). E-mail: mmalikov@ihed.ras.ru SPIN-код РИНЦ 1697-7554, Author ID 34303

Сажнова Оксана Валерьевна, ведущий инженер, Объединенный институт высоких температур РАН (125412, Россия, Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2).