

УДК 535.621.373.826

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В СРЕДЕ ЖИДКОГО АЗОТА С ПОСЛЕДУЮЩИМ ЗАМЕЩЕНИЕМ КРИОГЕННОЙ СРЕДЫ НА ЭТАНОЛ

П. В. Казакевич¹, П. С. Ярьсько¹, В. С. Казакевич¹, Д. А. Камынина^{1,2}

Использование жидкого азота в качестве среды для лазерной абляции позволило получить частицы Au вида ядро, ядро/полая оболочка, полая оболочка излучением пикосекундного Nd:YAG лазера. При этом замещение криогенной жидкой среды коллоида путем испарения на поверхности жидкости, находящейся при комнатной температуре, приводит к смещению и уширению пика плазмонного резонанса наночастиц Au, что является следствием образования фрактальных агрегатов наночастиц.

Ключевые слова: лазерная абляция, жидкий азот, оболочечные частицы, агрегаты частиц.

Введение. Лазерная абляция твердых тел активно изучается уже со времен изобретения рубинового лазера, так как высокая плотность энергии вблизи фокуса импульсного лазера ($> 10^6$ Вт/см²) позволяет применять данный метод практически ко всем видам материалов и их сочетаний [1–4]. За последнее десятилетие импульсная лазерная абляция в жидкости стала обширной самостоятельной областью исследований и представляет собой процесс, включающий в себя огромное количество составляющих и взаимодействий между ними, но полного понимания всего процесса по-прежнему нет. К особенностям метода импульсной лазерной абляции в жидкости относят возможность одновременного получения кластеров, частиц, частиц ядро–оболочка, а также полых частиц [5]. Основная часть экспериментальных результатов по синтезу наночастиц и структур при лазерной абляции получены при исследованиях в жидкостях,

¹ Самарский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института имени П.Н. Лебедева Российской академии наук, e-mail: kazakevich@fian.sniir.ru.

² Самарский государственный университет.

находящихся при комнатной температуре [5]. Экспериментальных данных о структурах и частицах, образующихся, например, при использовании криогенных жидких сред, в литературе представлено существенно меньше. При этом использование жидкого азота при лазерной абляции может оказаться весьма эффективным при получении наночастиц, вследствие значительной разницы в значениях температур и давления плазмы по сравнению с жидкостью, находящейся при комнатной температуре [6]. Именно таким способом был успешно осуществлен синтез наночастиц таких материалов, как Si, TiN, C, GaN, Fe, Zr [6–10]. В зависимости от элементного состава материала мишени, лазерная абляция в жидком азоте приводила либо к повышению эффективности синтеза наночастиц нитридов, например, TiN и GaN [6, 7], либо, в случае низкой химической активности материала мишени для процессов азотирования, метод лазерной абляции в жидком азоте позволял получать химически чистые наночастицы материала мишени (Si, C, Zr, Fe,) [8, 10, 11]. В работе [12] лазерная абляция графита в жидком азоте позволила получить наночастицы графена. Как утверждают авторы, механизм формирования графена основан на проникновении атомов азота в саму структуру графита.

Следует отметить, что использование в качестве жидкости жидкого азота приводит к существенному усложнению техники проведения эксперимента. Очевидно, что именно поэтому исследованию процессов получения наночастиц благородных металлов при лазерной абляции в жидком азоте уделялось меньшее внимание исследователей. Так, в работе [13] был продемонстрирован процесс агрегации наночастиц золота вследствие замещения жидкого азота на жидкость, находящуюся при комнатной температуре, однако каких-либо данных о различии в структуре продуктов лазерной абляции до и после замещения среды в работе приведено не было.

Таким образом, целью данной работы являлось исследование морфологии продуктов лазерной абляции золотой мишени в среде жидкого азота и оценка влияния замены криогенной жидкости на жидкость, находящуюся при комнатной температуре, на агрегацию наночастиц.

Техника эксперимента. Для синтеза наночастиц золота использовался метод лазерной абляции в жидких средах, с применением криогенной камеры, позволяющей получать продукты лазерной абляции в среде жидкого азота [13]. Плотность энергии излучения Nd:YAG лазера на поверхности образца составляла от 200 до 400 Дж/см², частота следования импульсов 7 Гц, длина волны излучения 1064 нм, длительность импульса излучения 250 пс.

Для регистрации спектров поглощения полученных коллоидов использовалась следующая методика. Спектр поглощения чистого жидкого азота сравнивался со спектром поглощения жидкого азота, содержащего продукты лазерной абляции. Измерения производились на спектрофотометре ЛОМО Спектр СФ-56. Поскольку штатная конструкция спектрофотометра не позволяла устанавливать в кюветное отделение образцы, содержащие жидкий азот, была разработана криогенная приставка, общий вид которой представлен на рис. 1.

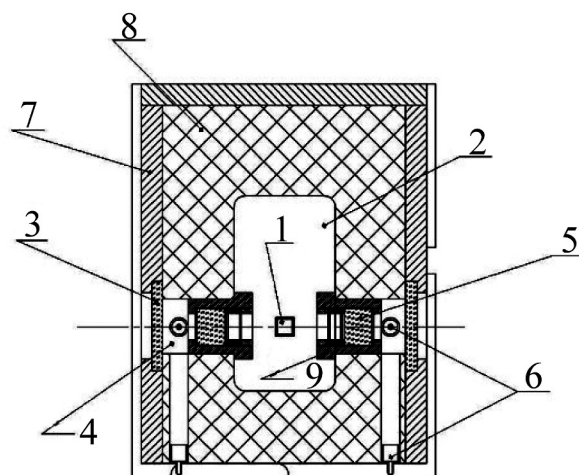


Рис. 1: Эскиз приставки для регистрации спектров поглощения криогенных коллоидов металлов. 1 – кварцевая кювета с образцом; 2 – внутренняя камера для заливки жидкого азота; 3 – внешние кварцевые окна; 4 – буферные объемы; 5 – внутренние кварцевые окна; 6 – штуцеры для подачи и отведения газа; 7 – внешний кожух из оргстекла; 8 – теплоизолятор.

Принцип работы камеры состоит в следующем: камера устанавливается в кюветное отделение спектрофотометра, при этом кювета 1, содержащая образец, оказывается строго на оптической оси. Жидкий азот заливается в объем камеры 2 для термостабилизации, предотвращающей кипение образца коллоида в кювете 1 [13]. Объемы 4 между кварцевыми стеклами продуваются газообразным азотом. Образовавшиеся пары азота в камере 2 удаляются через дренажное отверстие, располагающееся в верхней части камеры (рис. 1).

Для рассмотрения влияния процессов агрегации на вид спектра поглощения коллоида золотых наночастиц производилось замещение жидкого азота на этиловый спирт (98%), находящийся при комнатной температуре. Полученный коллоид золотых наноча-

стиц заливался в кювету, наполненную этиловым спиртом. При температуре этилового спирта, близкой к комнатной, наблюдался процесс кипения и интенсивного испарения жидкого азота, приводящий к образованию постоянно уменьшающейся в размере капли, содержащей продукты лазерной абляции [13]. После завершения данного процесса производилась регистрация спектра поглощения.

В обоих случаях после получения наночастиц в жидком азоте и последующего введения их в этиловый спирт часть коллоида осаждалась на подложку из инвара с целью последующего изучения полученных образцов методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Для этих целей использовался электронный микроскоп Carl Zeiss Evo 50, оснащенный безазотным энергодисперсионным детектором X-Max 80 (EDX). Осаждение наночастиц происходило при погружении подложки, имеющей температуру коллоида, непосредственно в коллоид.

Результаты и обсуждение. Процесс замещения жидкого азота на этиловый спирт приводит к локальной концентрации продуктов лазерной абляции в непрерывно уменьшающейся капле коллоида Au на основе жидкого азота на поверхности спирта, что в свою очередь приводит к их агрегации [13]. При этом наблюдается изменение в спектрах поглощения наночастиц до и после замещения среды (Рис. 2 (а), (б)).

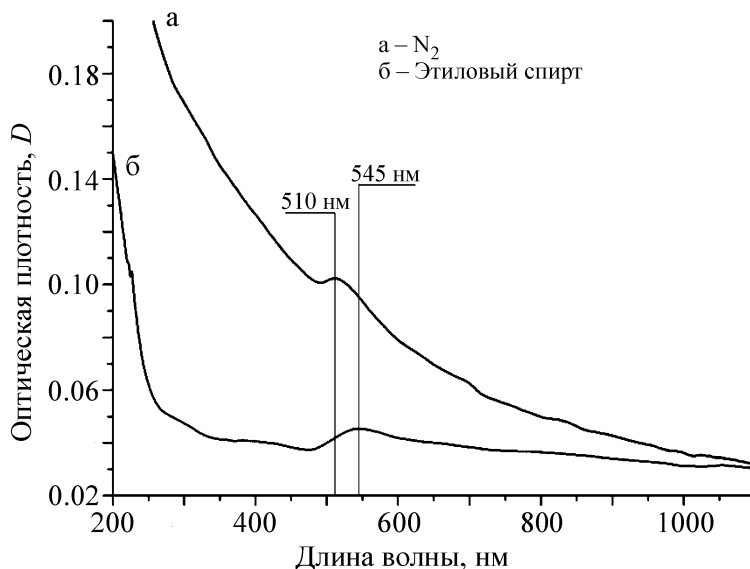


Рис. 2: Оптический спектр поглощения золотых наночастиц, полученных методом лазерной абляции в жидком азоте (а), и спектр поглощения наночастиц, перемещённых в этиловый спирт (б). Плотность энергии на поверхности мишени при абляции 200 Дж/см².

Максимум плазмонного резонанса смещается в красную область спектра с 510 до 545 нм. Наблюдаемое при этом уширение полосы плазмонного резонанса может быть связано, согласно методу связанных диполей, базирующему на учете фактора электродинамического взаимодействия частиц, с образованием коллоидных фрактальных агрегатов [14–17]. При этом, как показано в ряде работ [14, 17], в спектрах любых частиц, входящих в состав коллоидных агрегатов, обнаруживаются признаки сильного влияния соседних частиц. Это приводит к существенному сдвигу частоты собственных плазмонных резонансов частиц, что и наблюдается в эксперименте при замещении жидкого азота на этиловый спирт, рис. 2.

Общий вид малых частиц золота, полученных в жидком азоте после их осаждения на инваровую подложку, представлен на рис. 3. Частичная агрегация, свойственная методу лазерной абляции без использования поверхностно-активных веществ, приводит к образованию структур со средним количеством частиц порядка 200 единиц.

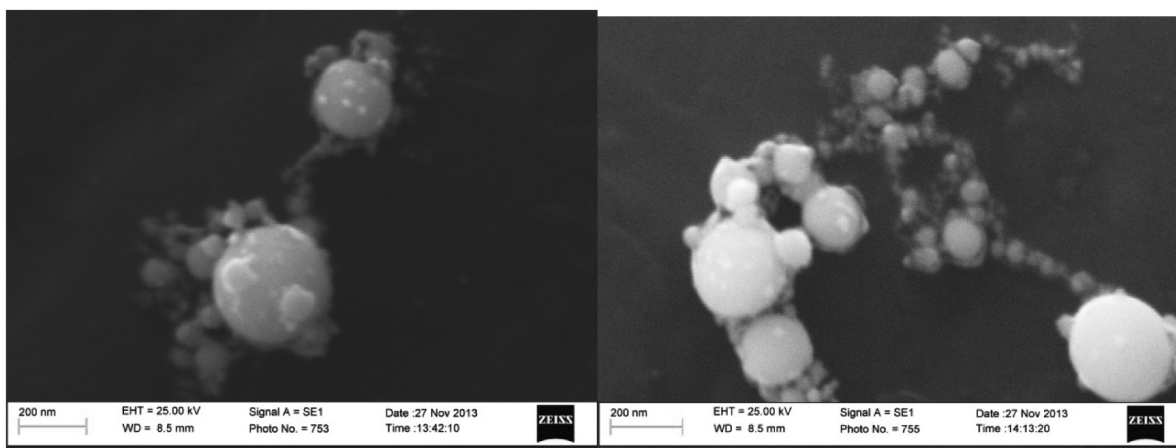


Рис. 3: Характерные СЭМ-изображения наночастиц золота, осажденных на поверхности подложки, полученных методом лазерной абляции в жидком азоте при плотности энергии на поверхности мишени 200 Дж/см^2 .

Кроме указанных выше структур, на инваровых подложках присутствуют отдельные частицы или комплексы, состоящие из нескольких частиц, при этом обнаружены отдельные частицы со структурой ядро/полая оболочка. Характерно, что для всех частиц подобного типа оболочка полностью повторяет контур частицы. Диапазон размеров зарегистрированных частиц подобной структуры от 100 до 500 нм (рис. 4). В ряде случаев оболочка незамкнута рис. 4((в), (г)).

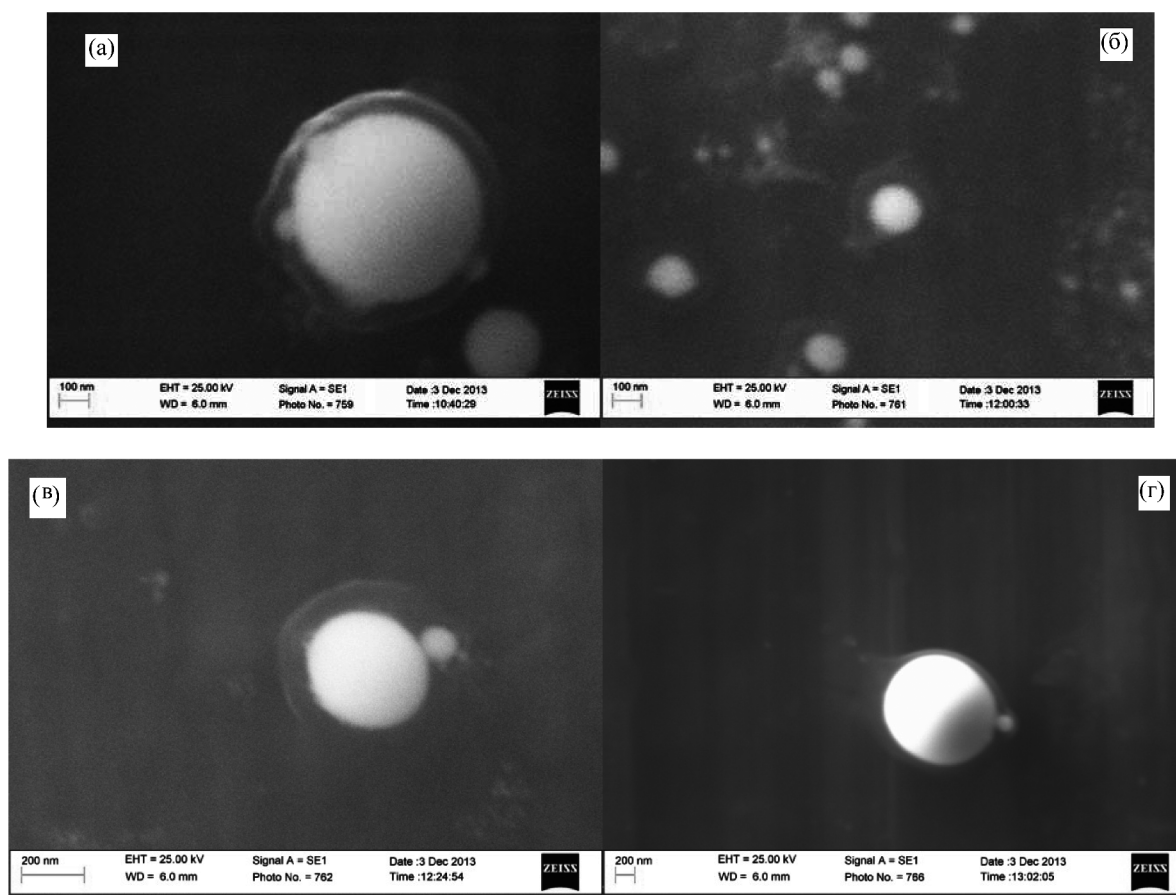


Рис. 4: СЭМ-изображения одиночных наночастиц золота на поверхности инвара, полученных методом лазерной абляции в жидком азоте. Плотность энергии на поверхности мишени 200 Дж/см^2 .

Толщина оболочки, повторяющей контуры частицы, составляет величину от 10 до 50 нм в зависимости от размера центрального ядра. EDX анализ участка оболочки, представленный на рис. 5, показывает, что оболочка и ядро частицы состоят из золота.

При увеличении плотности энергии лазерного излучения на поверхности мишени до 400 Дж/см^2 в образцах были зарегистрированы полые золотые частицы (рис. 6).

Формирование пустотелых частиц при лазерной абляции в жидкости чаще всего связывается с образованием пузырей в результате взаимодействия лазерного излучения с мишенью [18–21]. Частицы, представленные на рис. 6, полученные при увеличении плотности энергии с 200 до 400 Дж/см^2 , по всей видимости, формируются в процессе конденсации паров мишени в газовом пузыре на границе газ–жидкий азот.

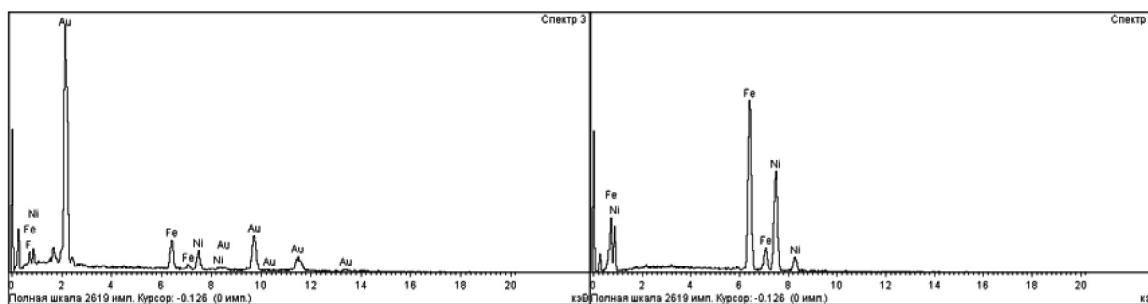


Рис. 5: EDX спектр частицы с оболочкой (спектр 3) и инваровой подложки (спектр 4).

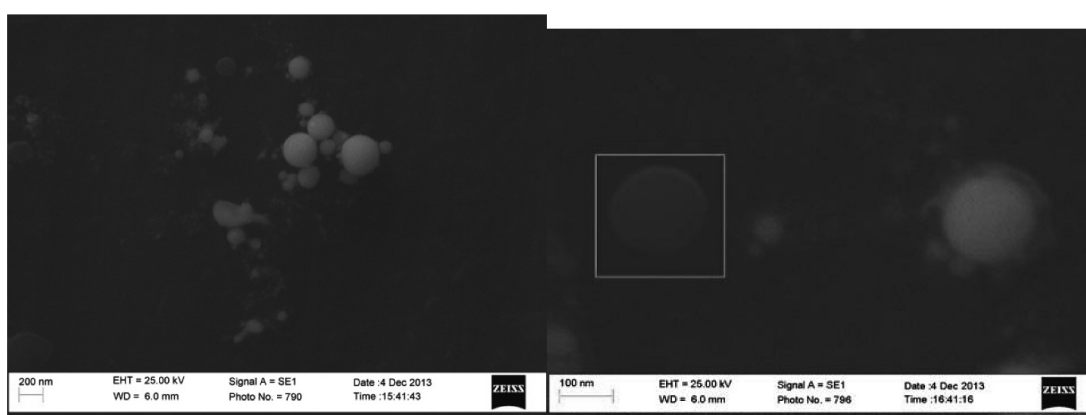


Рис. 6: СЭМ-изображения полых наночастиц золота на поверхности инвара, полученных методом лазерной абляции в жидком азоте. Плотность энергии на поверхности мишени 400 Дж/см².

Образование структуры ядро/полая оболочка также связано с процессами образования газового пузыря, но уже вокруг расплавленных частиц, выброшенных в окружающую жидкость. В данном случае время жизни газового пузыря увеличивается из-за передачи тепла от частицы окружающей среде. Тогда по мере ее остывания вокруг частицы или системы частиц будет сохраняться газовая оболочка. Как показано в работах [19, 21], увеличение времени жизни пузыря повышает вероятность формирования оболочки на границе газ–жидкость. В пользу данной возможности говорит тот факт, что на образцах обнаруживаются оболочки, заключающие в себя несколько частиц, при этом сама оболочка полностью повторяет контуры данной системы (рис. 4). На рис. 4(г) представлено изображение “лопнувшей” оболочки, причем по виду деформации можно предположить, что воздействие разрушающей силы было направлено изнутри структуры.

В эксперименте, описанном выше, наночастицы при уменьшении азотной капли, содержащей продукты лазерной абляции, на поверхности этилового спирта подвергаются ускоренной агрегации [13]. Агрегация наночастиц, приводящая к изменениям оптического спектра поглощения наночастиц, показана на рис. 7. В большинстве случаев форма агрегата близка к эллипсоиду.

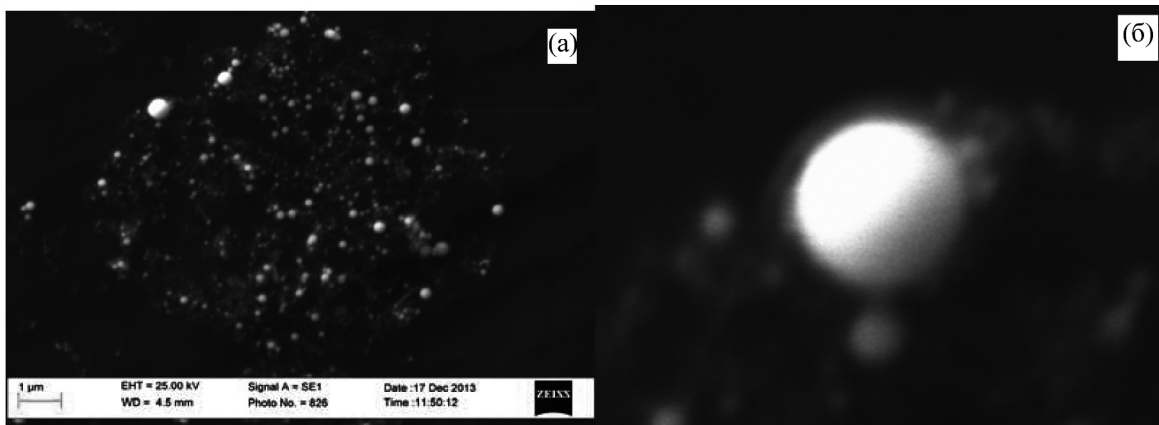


Рис. 7: (а) Характерное-СЭМ изображение агрегата наночастиц золота, полученного методом замещения жидкого азота на этиловый спирт, на поверхности инвара. (б) Увеличенный фрагмент изображения. Плотность энергии на поверхности мишени при получении наночастиц 200 Дж/см².

Исходя из электронно-микроскопического изображения агрегатов, вычислялся эквивалентный геометрический радиус, определяемый как:

$$R = 0.5 \cdot \sqrt{L \cdot W}, \quad (1)$$

где L – максимальная длина агрегата, W – максимальная протяженность в направлении, перпендикулярном L . Эквивалентный геометрический радиус R использовался для вычисления фрактальной размерности D_f [22], величины, используемой для описания структур агрегатов:

$$M \sim R^{D_f}. \quad (2)$$

Данное выражение связывает массу агрегата M с ее эквивалентным радиусом R . Для вычисления массы агрегата строилась гистограмма распределения частиц по размерам (рис. 8).

После чего массу агрегата вычисляли путем умножения суммарного объема частиц на плотность золота. Фрактальная размерность агрегата, вычисленная по указанной методике, составила величину $D_f \sim 3$.

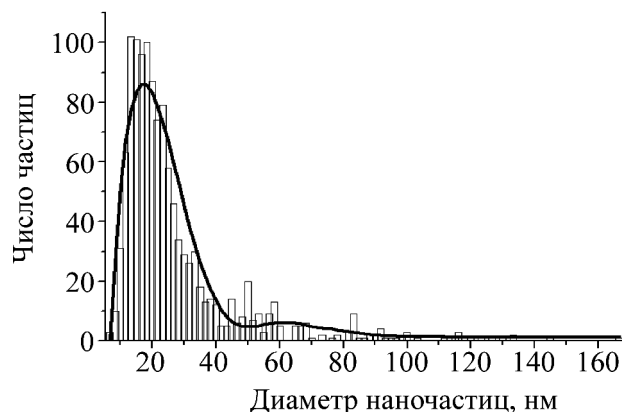


Рис. 8: Гистограмма распределения частиц по размерам. Обработана 1221 частица агрегата.

Стоит отметить, что после процесса замещения жидкости, приводящего к агрегации наночастиц в образцах, также обнаруживаются частицы со структурой ядро/полая оболочка, рис. 7(б).

Заключение. В работе обнаружены наночастицы вида ядро, ядро/полая оболочка, полая оболочка, полученные при использовании метода лазерной абляции в среде жидкого азота. При этом сами полые микро- и наноструктуры вызывают сейчас огромный научный интерес вследствие своих уникальных свойств, таких как высокий коэффициент отношения поверхности к объему, низкая плотность и невысокие коэффициенты термического расширения. Дополнительную ценность данные структуры имеют из-за того, что находят применение в качестве высокоэффективных катализаторов, в энергетике, а также в сенсорике, локальном транспорте лекарственных средств и биомедицине [23]. В работе также описан простой метод быстрой агрегации наночастиц без центрифугирования, приводящий к смещению и уширению пика плазмонного резонанса наночастиц Au, что является следствием образования фрактальных агрегатов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 12-02-31628 “Получение фрактальных агрегатов наночастиц металлов методом лазерной абляции в жидкости при криогенных температурах”.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] H.M. Smith, A.F. Turner, Appl. Opt. **4**, 147 (1965).
- [2] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, et al., Nature **318**, 162 (1985).
- [3] A.M. Morales, C.M. Lieber, Science **279**, 208 (1998).

- [4] D.B. Chrisey, A. Pique, R.A. McGill, et al., *Chem. Rev.* **103**, 553 (2003).
- [5] Zijie Yan, Douglas B. Chrisey., *Journal of Photochemistry and Photobiology, Photochemistry Reviews* **13**, 204 (2012).
- [6] N. Takada, T. Sasaki, and K. Sasaki, *Appl Phys A*, **93**(4), 833 (2008).
- [7] M. Dinescu, P. Verardi L. Vivet, et al., *Proc. SPIE* **3404**, (1998)
- [8] I. Ursut, I. N. Mihailescu, L. Nanut, and L. C. Nistort, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **19**, 1183, (1986).
- [9] Wonbaek Kim, Je-shin Park, Chang-yul Suh, et al., *Materials Transactions* **50**(12), 2897 (2009).
- [10] S. B. Ogale, A. Polman, F.O.P. Quentin, et al., *Appl. Phys. Lett.* **50**, 138, (1987).
- [11] Tawatchai Charinpanitkul, Apinan Soottitantawat, Nattaporn Tonanon, Wiwut Tanthapanichakoon, *Materials Chemistry and Physics* **116**, 125 (2009).
- [12] S. Z. Mortazavi, P. Parvin, A. Reyhani *Laser Phys. Lett.* **9**(7), 547 (2012).
- [13] В. С. Казакевич, П. В. Казакевич, П. С. Ярецько, И. Г. Нестеров, *Известия СНЦ* **14**(6), 268 (2012).
- [14] E. M. Purcell and C. R. Pennypacker, *Astrophys. J.*, **186**(2), 705 (1973).
- [15] В. М. Шалаев, М. И. Штокман, *ЖЭТФ* **92**(2), 509 (1987).
- [16] V. A. Markel, V. M. Shalaev, E. V. Stechel, et al. *Phys. Rev. B.*, **53**(5), 2425 (1996).
- [17] В. А. Маркель, Л. С. Муратов, М. И. Штокман, *ЖЭТФ* **92**, 81 (1990).
- [18] Z.J. Yan, R.Q. Bao, Y. Huang, and D.B. Chrisey, *J. Phys. Chem. C* **114**, 11370, (2010).
- [19] Z.J. Yan, R.Q. Bao, R.N. Wright, and D.B. Chrisey, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 124106, (2010).
- [20] Z.J. Yan, R.Q. Bao, C.M. Busta, D.B. Chrisey, *Nanotechnology* **22**, 265610,(2011).
- [21] Z.J. Yan, Q. Zhao, and D.B. Chrisey, *Mater. Chem. Phys.* **130**, 403, (2011).
- [22] S. K. Friedlander, *Smoke Dust and Haze* (New York; Oxford: Oxford Univ. Press, 2000).
- [23] X.W. Lou, L.A. Archer, Z. Yang, *Adv. Mater.* **20**, 3987 (2008).

Поступила в редакцию 23 января 2014 г.