

Синтез металлических наночастиц методом лазерной абляции в тяжёлой воде

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

¹Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, Ново-Садовая 221, Самара, Россия, 443011

²Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Московское шоссе 34А, Самара, Россия, 443086

Аннотация. В работе рассмотрен синтез наночастиц золота и титана марки ОТ4-0 методом лазерной абляции в D₂O и H₂O, используя излучение Nd:YAG лазера с длиной волны $\lambda = 1064$ нм. Произведено сравнение оптических свойств и морфологии частиц, полученных в тяжёлой и лёгкой воде. В случае D₂O наблюдалось меньшая агрегация наночастиц по сравнению с H₂O.

1. Введение

Большой интерес к наноразмерным объектам вызван тем, что они проявляют качественно новые физические свойства в отличие от свойств того же материала макроразмеров. Например, у наночастиц металлов наблюдается изменение оптических свойств [1]. Также с уменьшением размеров частиц, происходит понижение температуры плавления, а у ферромагнетиков и ферримагнетиков происходят значительные изменения в магнитных свойствах [2]. Эти особенности дают возможность создавать новые устройства и материалы на основе наночастиц, которые впоследствии находят широкое применение в различных областях техники, медицины, биотехнологии и т.д.

Наночастицы получают различными методами, например, методом конденсации в инертном газе, электродуговым методом, ионным распылением, пиролизом и др. [3] Метод лазерной абляции, используемый обычно для формирования тонких плёнок, также может быть использован для синтеза наночастиц. Его отличительными особенностями являются относительная простота и возможность получения наночастиц различного типа (металлических, полупроводниковых, полимерных, различных сплавов). В случае лазерной абляции в жидкости при условии, что жидкость не разлагается термически и между ней и образцом не происходит побочного для результатов химического взаимодействия, коллоидные растворы могут быть получены сверхчистыми. Ещё одной особенностью метода лазерной абляции в жидкости является возможность повторного попадания синтезированных частиц в лазерный пучок. Это может приводить к фрагментации наночастиц и уменьшению энергии лазерного излучения, приходящей на поверхность мишени [2]. Снижение потерь энергии возможно при использовании жидкой среды, не поглощающей либо слабо поглощающей на длине волны лазерного излучения.

В представленной работе рассмотрена лазерная абляция золотой и титановой мишеней в среде H_2O и в схожей с ней по строению и свойствам [2], но с отличной поглощательной способностью на длине волны лазерного излучения D_2O .

2. Техника эксперимента

Для синтеза наночастиц использовалась оптическая схема, традиционная для метода лазерной абляции в жидкости [4]. В качестве источника лазерного излучения использовался Nd:YAG лазер с параметрами: длина волны 1064 нм, длительность импульса 250 пс, частота следования импульсов 20 Гц, энергия в импульсе 0.3 мДж, плотность энергии на поверхности мишени 1 Дж/см². Облучению подвергались золотая (99.99%) пластина толщиной 0.5 мм и титановая пластина марки OT4-0 толщиной 0.86 мм в средах H_2O и D_2O . Объём жидкости был равен 1 мл, толщина слоя над поверхностью образца - 4 мм. Образцы перед помещением в кювету очищались ацетоном. Вблизи титанового образца в кювету помещалась медная подложка, на которую в процессе облучения происходило осаждение наночастиц.

С целью усреднения плотности энергии на поверхности образца лазерное воздействие проводилось в динамическом режиме: кювета с образцом перемещалась моторизованными столиками Standa относительно пятна фокусировки. Параметры перемещения: скорость перемещения по координате X - 100 мкм/с, шаг смещения по координате Y - 9 мкм, площадь обработки составляла 4 мм².

Полученные коллоиды анализировались методом оптической спектрофотометрии. Для регистрации спектров поглощения использовался спектрофотометр ЛОМО Спектр СФ-56 (Спектральный диапазон измерений 190-1100 нм, спектральное разрешение от 0,3 нм). Для анализа частиц, осевших на подложках, методом сканирующей электронной микроскопии был использован электронный микроскоп Carl Zeiss Evo 50, оснащенный беззотным энергодисперсионным детектором X-Max 80 (EDX).

3. Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлены оптические спектры поглощения титановых (а) и золотых (б) наночастиц, полученных методом импульсной лазерной абляции в средах H_2O и D_2O . Титановые частицы характеризуются полосой поглощения в диапазоне длин волн от 210 до 330 нм, причём данная полоса имеет две особенности, которые явно выражены у частиц, синтезированных в тяжёлой воде. Для золотых частиц была зафиксирована полоса поглощения в диапазоне длин волн от 460 до 700 нм.

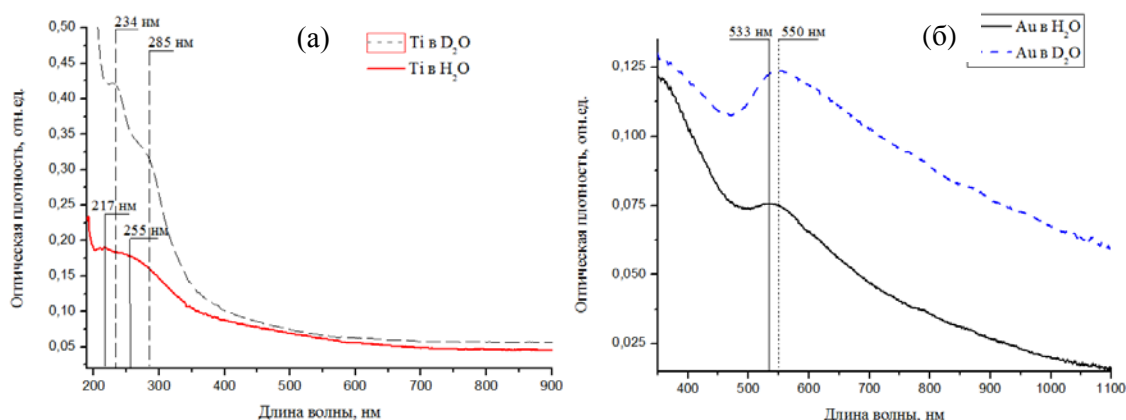


Рисунок 1. Оптические спектры поглощения (а) титановых и (б) золотых наночастиц, полученных методом импульсной лазерной абляции в средах H_2O и D_2O .

При сравнении спектров поглощения и титановых, и золотых частиц, синтезированных в D_2O , со спектрами частиц, полученных в H_2O , наблюдался ряд общих закономерностей. Спектры поглощения частиц, полученных в тяжёлой воде, отличались большей оптической плотностью, что свидетельствовало о формировании большего числа наночастиц, чем в лёгкой

воде. Помимо этого, не смотря на схожесть в строении молекул тяжёлой и легкой воды, полосы поглощения частиц, синтезированных в D_2O , смещены в длинноволновую область спектра по сравнению с полосами поглощения частиц, полученных в H_2O . Подобное поведение спектров поглощения можно объяснить, исходя из анализа спектров поглощения тяжёлой и лёгкой воды (рисунок 2).

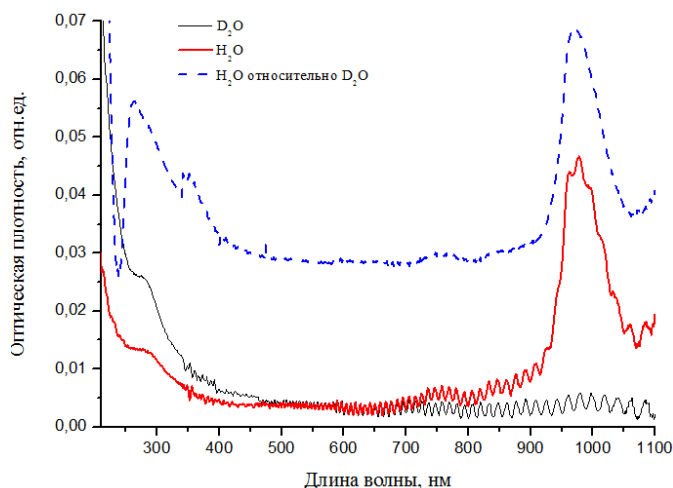


Рисунок 2. Оптические спектры поглощения D_2O , H_2O и H_2O относительно D_2O .

Из рисунка 2 видно, что длина волны лазерного излучения $\lambda = 1064$ нм попадает в область полосы поглощения H_2O (900 - 1080 нм), а D_2O в указанном диапазоне практически не поглощает. Следовательно, на первом этапе лазерного воздействия в среде D_2O на поверхность мишени будет приходиться большее количество энергии в сравнении с облучением в среде H_2O . Это, в свою очередь, приведёт к увеличению концентрации частиц в объёме жидкости на пути распространения лазерного пучка и его ослаблению. Однако подобное ослабление излучения будет вносить вклад лишь в первые минуты лазерного воздействия, после чего концентрация частиц, полученных в объёме D_2O и в объёме H_2O выравниваются [2].

Исследование методом сканирующей электронной микроскопии медных подложек, находящихся в кювете во время процесса лазерной абляции титановой мишени в D_2O и H_2O , выявило образование плотных агрегатов титановых наночастиц (рисунок 3).

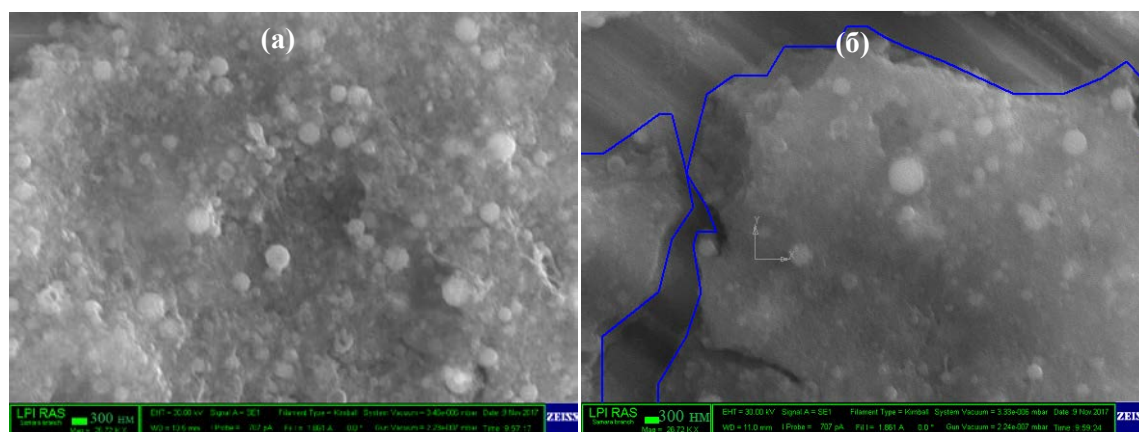


Рисунок 3. СЭМ-изображения титановых частиц, синтезированных методом лазерной абляции в среде (а) D_2O , (б) H_2O (контуром выделены агрегаты частиц).

При этом частицы, полученные в тяжёлой воде (а), имеют меньшую степень агрегации в сравнении с частицами, синтезированными в H_2O (б).

4. Заключение

В работе исследовалось влияние поглотительной способности жидкости, в которой происходит взаимодействие лазерного излучения с мишенью, на продукты лазерной абляции. Методом лазерной абляции в средах H_2O и D_2O были получены коллоидные наночастицы золота и титана. Для полученных частиц были получены оптические спектры поглощения. В случае абляции в тяжёлой воде наблюдалось увеличение оптической плотности коллоидов наночастиц в сравнении с оптической плотностью коллоидов, полученных при тех же параметрах, но в среде H_2O . Также при использовании D_2O наблюдалось смещение полос поглощения частиц в длинноволновую область спектра на величину ~ 15 нм. Исследование синтезированных наночастиц методом сканирующей электронной микроскопии выявило образование плотных агрегатов нано и субмикронных частиц.

5. Литература

- [1] Карпов, С.В. Оптические и нелинейно-оптические свойства металлических наночастиц и органических молекул с делокализованными электронами: дис. ... д-ра. физ.-мат. наук: 01.04.05. / С.В. Карпов // Красноярск, 2003. – 287 с.
- [2] Nishi, T. Fabrication of Palladium Nanoparticles by Laser Ablation in Liquid / T. Nishi, A. Takeichi, H. Azuma, N. Suzuki, T. Hioki, T. Motohiro // JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering. – 2010. – Vol. 5(3). – P. 192-195.
- [3] Макаров, Г.Н. Применение лазеров в нанотехнологии: получение наночастиц и наноструктур методами лазерной абляции и лазерной нанолитографии / Г.Н. Макаров // УФН. – 2013. – Т.183, №7. – С. 673-718.
- [4] Zijie, Y. Pulsed laser ablation in liquid for micro-/nanostucture generation / Y. Zijie, D.B. Chrisey // J. of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. – 2012. – Vol. 13. – P. 204-223.

The synthesis of metallic nanoparticles by laser ablation in heavy water method

V.S. Kazakevich¹, P.V. Kazakevich¹, P.S. Yaresko¹, D.A. Kamynina^{1,2}

¹Samara branch of P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Novo-Sadovaya 221, Samara, Russia, 443011

²Samara National Research University, Moskovskoye shosse 34, Samara, Russia, 443086

Abstract. In this work the synthesis of gold and titanium (OT4-0) nanoparticles by laser ablation in D₂O and H₂O was considered. The radiation of Nd:YAG laser with a wavelength $\lambda = 1064$ was used. The optical properties and morphology of particles, obtained in heavy and light water were compared. It was observed that in the case of using D₂O the aggregation of nanoparticles occurred at a lower level in compare with H₂O.

Keywords: Metallic nanoparticles, Heavy water, Optical absorption spectrum.