

УДК 535.621.373.826

## ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКОСТИ НА ПРОЦЕССЫ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ И ФРАГМЕНТАЦИИ НАНОЧАСТИЦ Au В ИЗОЛИРОВАННОМ ОБЪЕМЕ

© 2012 В.С. Казакевич<sup>1</sup>, П.В. Казакевич<sup>1</sup>, П.С. Ярьсько<sup>1,2</sup>, И.Г. Нестеров<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Самарский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физического института имени П.Н. Лебедева Российской академии наук

<sup>2</sup> Самарский государственный университет

Поступила в редакцию 28.06.2012

В работе экспериментально изучено влияние ряда физико-химических свойств дистиллированной воды, этилового спирта и ацетона на процесс получения наночастиц золота методом лазерной абляции. Различия в спектрах поглощения получаемых коллоидов золотых наночастиц объясняются особенностями спектров поглощения исходных жидкостей в области близкой к длине волны излучения Nd:YAG лазера, а так же возможной химической модификацией используемых органических жидкостей в зоне возникновения высоких температур при лазерной абляции.

Ключевые слова: лазерная абляция в жидкости, наночастицы золота, плазмонный резонанс.

### ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие лазерного излучения с веществом интенсивно исследуется с начала 60-х годов прошлого века [1-4]. При этом, с точки зрения решения современных задач физики и химии наночастиц, перспективна возможность применения лазерной техники как для создания нанообъектов, так и для управления их свойствами [5]. Одним из современных направлений этих исследований является изучение абляции твердых тел в жидкостях импульсным лазерным излучением [6-8].

Лазерная абляция твердых тел в жидкостях представляет собой существенно неравновесный процесс, включающий в себя локальный импульсный нагрев вещества на границе твердое тело-жидкость, образование зоны расплава материала мишени, образование парогазового облака продуктов абляции, совокупность гидродинамических процессов, сублимацию и кристаллизацию. Взаимодействие уже сформировавшихся наночастиц со сфокусированным лазерным излучением приводит к фрагментации частиц и может использоваться как один из способов управления свойствами нанообъектов [5, 9]. Не являясь промышленно-рентабельной технологией, тем не менее, лазерная абляция в жидких сре-

дах позволяет получать нанообъекты максимально свободные как от продуктов химических реакций, так и других инородных примесей, в отличие от химического или механического методов синтеза [10, 11]. Данное преимущество делает возможным применение лазерной абляции, например, в медицинских приложениях.

При изучении процесса образования наночастиц методом лазерной абляции основное внимание в литературе уделяется длине волны, плотности мощности лазерного излучения, длительности и частоте следования лазерных импульсов, типу среды (вакуум, газ, жидкость) [12, 13]. При этом, как правило, используют оптически прозрачные в видимом диапазоне жидкости, такие как: дистиллированная вода, этиловый спирт, ацетон [14, 15]. Однако, изучение влияния строения молекул самой жидкости и связанных с ним оптических свойств жидкости на процесс образования наночастиц методом лазерной абляции рассматривается в меньшей степени.

При лазерной абляции жидкости, в основном, подбираются таким образом, чтобы при нормальных условиях ( $T=300\text{K}$ ,  $p=101325\text{ Па}$ ) исключить химическое взаимодействие между жидкостью и материалом образца, и предотвратить последующее химическое взаимодействие между наночастицами и жидкой средой. Стоит отметить, что одним из условий лазерной абляции является плавление или испарение материала образца. Очевидно, что в этом случае в области возникновения высоких температур могут протекать разнообразные химические реакции, приводящие, например, к модификации кетонов (ацетон) и различных органических соединений (этиловый спирт), активно применяемых для получения на-

*Казакевич Владимир Станиславович, кандидат физико-математических наук, доцент, заместитель директора по научной работе. E-mail: Kazakevich@fian.smr.ru*

*Казакевич Павел Владимирович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. E-mail: Kazakevich\_pv@fian.smr.ru*

*Ярьсько Павел Сергеевич, инженер, аспирант СамГУ. E-mail: yarepav@gmail*

*Нестеров Игорь Геннадьевич, инженер - исследователь*

ночастиц методом лазерной абляции.

Подводя итог, можно сформулировать цель данной работы, как исследование влияния ряда физико-химических свойств жидкости на процессы получения и фрагментации наночастиц Au при лазерной абляции.

### ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для изучения влияния физико-химических свойств жидкости на процесс получения наночастиц при лазерной абляции использовалась стандартная методика, принципиальная схема которой изображена на рис. 1 [6-8, 16, 17].

Излучение пикосекундного лазера RL PQ 30\300 (рис. 1) с длиной волны 1060 нм, длительностью импульса 250пс, средней энергией в импульсе ~ 30 мДж фокусировалось объективом 2.7 на поверхность золотой мишени 3.1. Частота следования импульсов 5 Гц. Толщина слоя жидкости над поверхностью образца составляла 5мм. Плотность энергии на поверхности мишени составляла 40 Дж/см<sup>2</sup>.

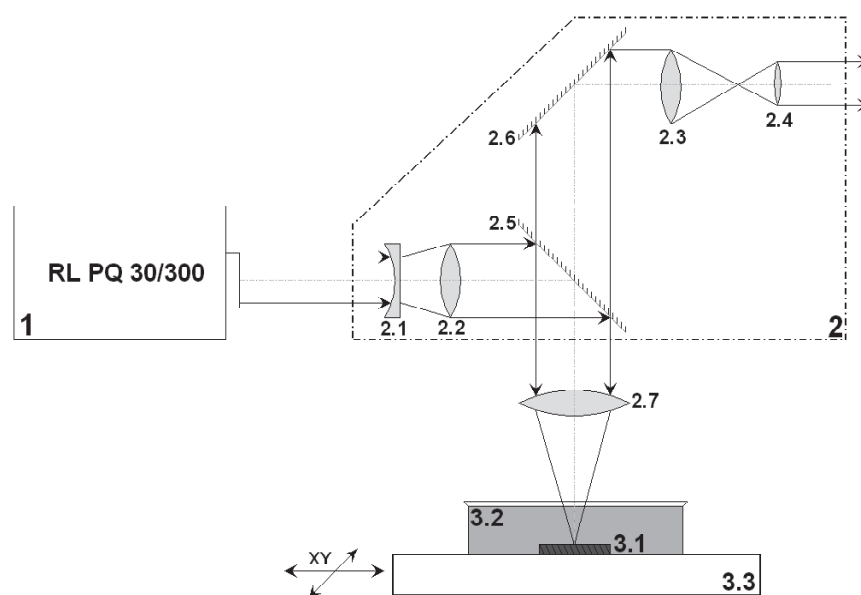
При взаимодействии лазерного излучения с материалом образца 3.1 возникает зона расплава материала мишени и формируется парогазовое облако, как из самого материала мишени, так и из окружающей расплав жидкости. Вследствие гидродинамических неустойчивостей парогазового облака расплав мишени выбрасывается в окружающую жидкость. При этом формирование наночастиц может происходить, как из газовой фазы материала образца, так и из его жидкой фазы, путем охлаждения материала во внешней среде [17, 18]. Совокупность указанных

выше явлений позволяет получать наночастицы как сферической, так и удлиненной формы в зависимости от условий эксперимента [19].

Для исследования влияния физико-химических свойств жидкости на процесс получения наночастиц использовались стандартные для лазерной абляции жидкости (дистиллированная вода, этиловый спирт 98%, ацетон ОСЧ), близкие по физическим свойствам и не вступающие в химическое взаимодействие с материалом мишени при нормальных условиях.

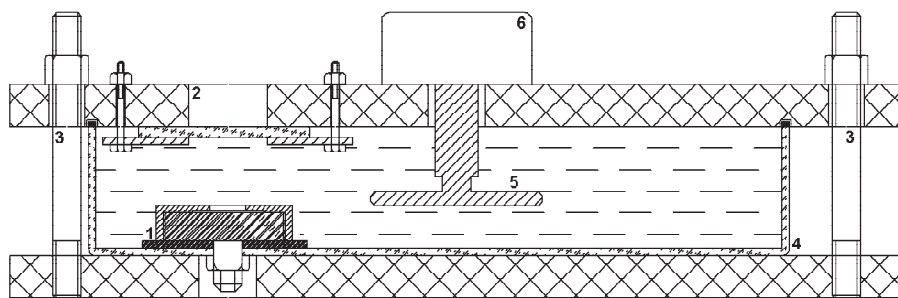
Существенное влияние на процесс абляции в жидкости оказывает дефокусировка лазерного излучения, вызванная удалением части поверхности материала образца в результате взаимодействия с лазерным излучением. Подобное явление приводит к изменению плотности энергии на поверхности образца с течением времени. С целью получения наночастиц при одинаковых условиях на протяжении всего эксперимента образец равномерно перемещался под лазерным излучением. Для прецизионного перемещения мишени использовалась система моторизованных столиков фирмы Standa: рабочий отрезок 50 мм, максимальная скорость перемещения 10 мм/с, шаг 2,5 мкм, точность перемещения 0,31мкм.

Вследствие образования парогазового облака происходит формирование пузырьков газа в жидкости, которые в свою очередь являются центрами рассеяния лазерного излучения. С целью сохранения фокусировки лазерного излучения использовалась кювета, в которой создавалось постоянное движение жидкости. Схема данной кюветы изображена на рис. 2.



**Рис. 1.** Схема установки для лазерной абляции металлов в жидкости:

1 – Источник лазерного излучения, 2 – СОК (система оптического контроля), 2.1, 2.2, 2.3, 2.4 – фокусирующие линзы, 2.5, 2.6 – зеркала фокусирующей системы, 2.7 – объектив, 3.1 – образец, 3.2 – кювета с жидкостью, 3.3 – Компьютеризованная XY система моторизованных столиков Standa



**Рис. 2.** Схема кюветы для лазерной абляции:

1-механическое крепление для образца, 2-окно для ввода лазерного излучения, 3-стягивающие шпильки, 4-кювета, 5-лопасти, 6 – электропривод

Для оперативной оценки формы и относительного распределения металлических наночастиц по размерам, полученных методом лазерной абляции в жидкости, использовался спектрофотометрический метод регистрации плазмонного резонанса.

Наночастицы металлов характеризуются наличием плазмонного резонанса возникающего вследствие совпадения частоты падающего света с частотой колебания плазмонов [20]. Наличие подобного плазмонного резонанса приводит к поглощению и рассеянию части электромагнитного излучения. В случае, если частицы сферические, на спектре поглощения наблюдается один пик, соответствующий поперечному плазмонному резонансу наночастиц. Например, для сферических наночастиц золота данный пик лежит в желто-зеленой области спектра (500-540 нм). Если частицы удлиненные, но равные по длине, то в длинноволновой области видимого спектра (>600 нм) для золотых наночастиц появляется второй пик поглощения, соответствующий продольному плазмонному резонансу. С увеличением аспектного отношения  $Q$  (отношение длины частицы к ее диаметру) данный пик линейно сдвигается в красную область спектра [21]. В случае существования распределения наночастиц по размерам ( $Q \sim 2-10$ ) широкая полоса поглощения в области 600-900 нм представляет собой суперпозицию всех продольных плазмонных резонансов удлиненных наночастиц. С ростом количества наночастиц в жидкости происходит пропорциональное увеличение оптической плотности коллоида, что позволяет оценивать относительную концентрацию частиц с различными  $Q$ .

Регистрация спектров поглощения осуществлялась с помощью спектрофотометра СФ-56. Спектральный диапазон измерений 190-1100 нм, спектральное разрешение от 0,3 нм. В качестве базовых использовались спектры исходных жидкостей.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате эксперимента по исследованию влияния физико-химических свойств жидкости

на процесс получения наночастиц методом лазерной абляции были получены коллоиды золотых наночастиц в трех различных жидкостях: дистиллированной воде, этиловом спирте и ацетоне. В зависимости от выбранной жидкости у коллоидов наночастиц наблюдалось характерное изменение цвета при одинаковых параметрах лазерного излучения (плотность мощности, частота следования импульсов). В случае использования дистиллированной воды при лазерной абляции золотой мишени жидкость окрашивается в фиолетовый цвет. При использовании этанола, наблюдается темно-синяя окраска жидкости. Ацетон же приобретает светло-фиолетовый оттенок. Окрашивание исходной жидкости при лазерной абляции в основном объясняется наличием плазмонного резонанса у образовавшихся наночастиц металла [20].

Сравнение спектров поглощения золотых наночастиц полученных в указанных жидкостях представлен на рис. 3.

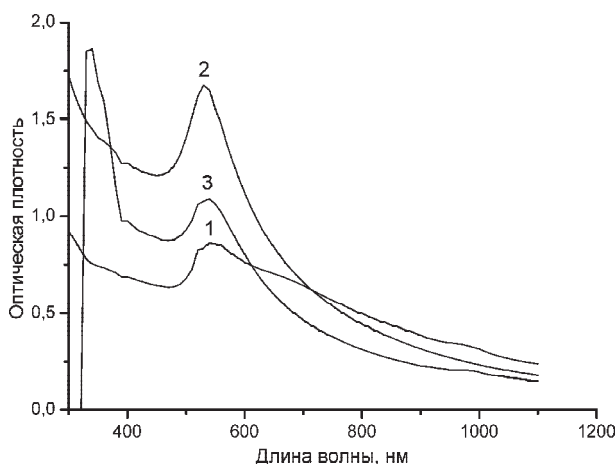
В области 500-550 нм оптическая плотность коллоида наночастиц золота, полученных в дистиллированной воде выше, чем оптическая плотность коллоида, полученного в этиловом спирте или ацетоне. В случае использования этанола в длинноволновой области спектра на участке 600 – 900 нм присутствует широкая полоса поглощения, являющаяся суперпозицией продольных плазмонных резонансов наночастиц золота с различным  $Q$  [21].

Поскольку для каждой из выбранных сред использовались одинаковые условия эксперимента, то отличия в форме кривых спектров поглощения на рис. 3 могут быть связаны с влиянием на процесс получения наночастиц ряда физико-химических свойств используемых жидкостей.

На рис. 4 показан спектр поглощения дистиллированной воды относительно этанола.

Полоса поглощения с максимумом на 970 нм вызвана существованием суперпозиции одного симметричного ( $V_1$ ) и двух несимметричных ( $2V_3$ ) типов колебаний молекул воды.

Наличие полосы поглощения с максимумом на 970 нм может приводить к частичному погло-



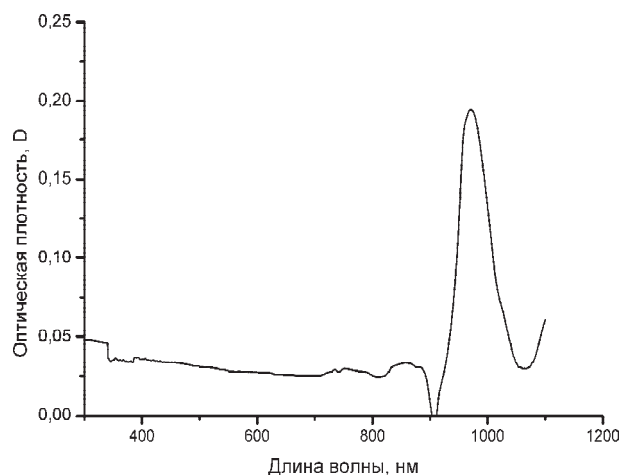
**Рис. 3.** Спектры поглощения наночастиц золота в различных жидкостях:

Кривая 1 – спектр поглощения наночастиц золота, полученных в этаноле. Кривая 2 – спектр поглощения наночастиц золота, полученных в дистиллированной воде. Кривая 3 – спектр поглощения наночастиц золота, полученных, в ацетоне (плотность энергии 40 Дж/см<sup>2</sup>,  $\nu=5$  Гц, время абляции 120 мин)

щению лазерного излучения с длиной 1,06 мкм молекулами воды. Поскольку каждая наночастица находится в окружении молекул H<sub>2</sub>O (~10<sup>6</sup>-10<sup>7</sup> молекул при толщине приповерхностного слоя в 20 диаметров молекулы воды), то подобное поглощение лазерного излучения делает вероятным передачу запасенной колебательной энергии от молекул воды к наночастицам вне зависимости от Q [22]. В случае попадания наночастицы в область сфокусированного лазерного излучения на границе твердое тело - жидкость наблюдается процесс фрагментации, связанный с процессом плавления наночастицы и ее «дроблении» на более мелкие части, при совпадении длины волны лазерного излучения с плазмонным резонансом самой наночастицы [23]. При длине волны лазерного излучения в 1.06 мкм, преимущественно фрагментируются наночастицы с Q~6. Дополнительный механизм передачи запасенной колебательной энергии от молекул воды к наночастице в данном случае может изменить диапазон по Q фрагментируемых наночастиц.

С уменьшением аспектного отношения, количество молекул H<sub>2</sub>O на поверхности частицы также уменьшается, следовательно, наиболее значимый вклад при передаче колебательной энергии следует ожидать на частицах с наибольшим Q. Поэтому при взаимодействии лазерного излучения с наночастицами, фрагментация в дистиллированной воде приводит к заметному уменьшению наночастиц в диапазоне Q от 3 до 6 и, соответственно, на спектре поглощения наблюдается четко выраженная полоса с максимумом поглощения на 530 нм (кривая 2 – рис. 3).

В случае использования этилового спирта

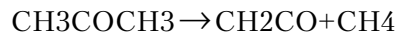


**Рис. 4.** Спектр поглощения дистиллированной воды относительно 98%-этилового спирта

для получения наночастиц методом лазерной абляции в жидкости, спектр поглощения коллоида характеризуется широкой полосой поглощения на участке 600 – 900 нм. Поскольку полоса поглощения характерных для H<sub>2</sub>O в области 1 мкм у этанола не наблюдается, то в процессе фрагментации участвуют в основном наночастицы, чей плазмонный резонанс совпадает с длиной волны лазерного излучения, т.е. с Q~6. Как отмечается в литературе, использование излучения с длиной волны 1.06 мкм для лазерной абляции может приводить к увеличению концентрации наночастиц в диапазоне 1 ≤ Q < 6 за счет фрагментации наиболее удлиненных частиц на сферические и частицы с Q < 6 (рис. 3 – кривая 2) [9,18].

С другой стороны, совпадение спектров поглощения чистого ацетона и этанола в области 400-1000 нм (рис. 5.) не может объяснить различие в спектрах поглощения, полученных коллоидов золотых наночастиц (кривые 1 и 3 рис. 3).

Однако, следует иметь в виду, что при высоких температурах ~700Се возникают условия для протекания химической реакции превращения молекул ацетона в молекулы кетена по следующей схеме 1:



Данная температура заведомо возникает на границе “твердое тело–жидкость” при использовании сфокусированного лазерного импульса, приводящего к локальному плавлению материала металлической мишени.

Различия в спектрах поглощения кетена и ацетона представлены на рис. 6. Данный график объясняет наличие интенсивного пика поглощения в области 200-400 нм на рис. 3 и 5.

Колебания и соответствующие им характерные пики поглощения молекулы кетена схематично показаны на рис. 7.

Кетен вследствие колебания группы молекул

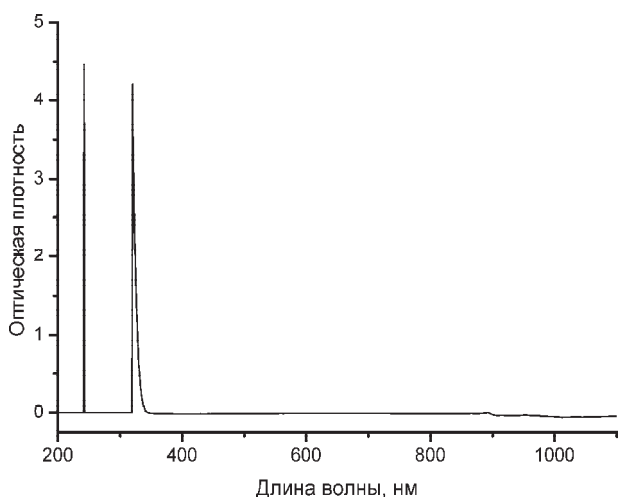


Рис. 5. Спектр поглощения чистого ацетона относительно чистого этанола

$\text{CH}_2$  имеет пик поглощения на 1097 нм. Следовательно, существует вероятность, что молекулы кетена аналогично молекулам воды могут частично поглотить лазерное излучение 1.06 мкм и участвовать в процессе фрагментации.

Подобно ацетону, при высоких температурах может происходить химическая модификация этилового спирта, что отмечается в ряде работ по лазерной абляции в жидкости появлением пика поглощения в районе 300 нм [25, 26]. Однако, влияния химически модифицированного этанола на изменения поглощения коллоидом золотых наночастиц лазерного излучения в области 1,06 мкм, обнаружено не было.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовано влияние физико-химических свойств жидкостей (вода, этиловый спирт, ацетон) на процесс абляции золотой мишени под действием лазерных импульсов субнаносекундной длительности.

Сделано предположение о влиянии колеба-

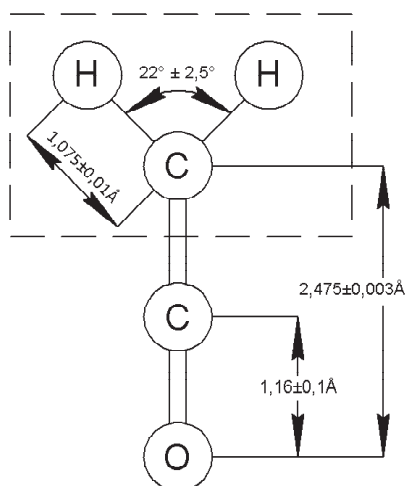


Рис. 7. Схематичное изображение молекулы кетена

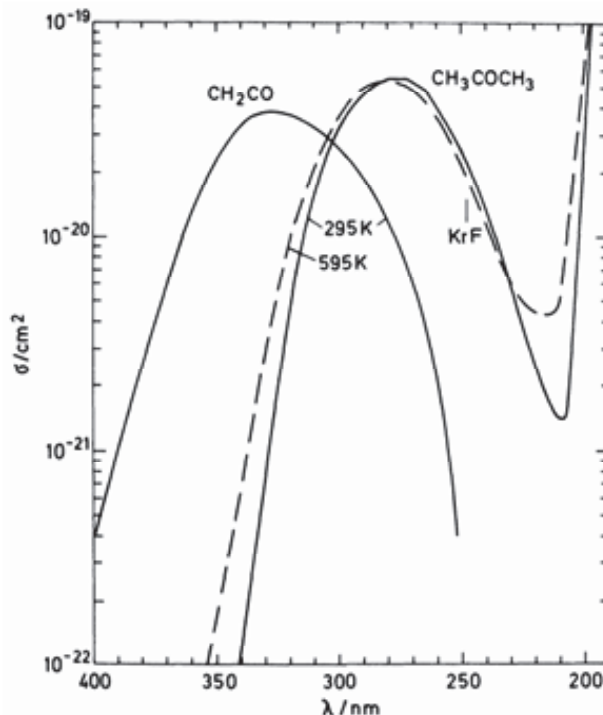


Рис. 6. Спектры поглощения кетена и ацетона в области 200-400 нм

тельной энергии возбужденных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  на процесс фрагментации удлиненных наночастиц золота. Помимо фрагментации наночастиц золота непосредственно под действием лазерного излучения в процесс фрагментации наночастиц с  $Q=2 \div 6$  вносит вклад передача энергии от  $2V_3 + V_1$  колебаний молекул воды наночастицам золота.

Повышение температуры, возникающее на границе “твердое тело – жидкость”, и приводящее к плавлению материала мишени, вызывает превращение ацетона в кетен. Наличие колебаний группы  $\text{CH}_2$  (1097 нм) молекулы кетена приводит к поглощению части лазерного излучения с длиной волны 1060 нм, что, как и в случае с молекулами  $\text{H}_2\text{O}$ , ведет к передаче запасенной колебательной энергии наночастицам с

Вид колебаний	Длина волны, нм
C-H растяжение	3378
C=O растяжение	2367
$\text{CH}_2$ деформация	1526
C=C растяжение	1230
C-H растяжение (антисимметричное)	3483
$\text{CH}_2$ колебание	1097
$\text{CH}_2$ качение	647
C=C=O изгиб	482
C=CO изгиб	581

$Q = 2 \div 6$ , и их последующей фрагментации.

Отсутствие полосы поглощения в области 1 мкм у этилового спирта приводит к тому, что в процессе фрагментации участвуют наночастицы золота с  $Q \sim 6$ , плазмонный резонанс которых совпадает с длиной волны лазерного излучения.

Таким образом, при использовании лазерной абляции, как метода получения наночастиц, следует учитывать не только возможность химического взаимодействия материала мишени и среды, но и то, что физико-химические свойства жидкости, как в объеме, так и в приповерхностном слое частицы, могут существенным образом сказываться на процессе фрагментации наночастиц, повторно попавших в поле сфокусированного лазерного излучения.

Авторы выражают благодарность сотруднику лаборатории лазерной сварки СФ ФИАН Мордовину Г.А., за помощь в проведении эксперимента, а так же за конструктивное обсуждение результатов.

*Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (Государственный контракт № 14.740.11.0063).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Letokhov V.S.* Soviet Physics Uspekhi, 21, 405 (1978).
2. *Delone N.B.* Basics of interaction of laser radiation with matter (Editions Frontières 1989).
3. *Конов В.И., Осико В.В., Щербаков И.А.* Вестник Российской академии наук, 74, 99 (2004).
4. *Fedorov V.Y. and Kandidov V.P.* Laser Physics, 18, 1530 (2008).
5. *Бричкин С.Б.* Физико-химические свойства наночастиц и гибридных наноструктур в мицеллярных и коллоидных растворах. М.: Институт проблем химической физики РАН, 2010.
6. *Булгаков А.В., Булгакова Н.М., Бураков И.М. и др.* Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество. Н.: Институт теплофизики СО РАН, 2009.
7. *Ullmann M., Sheldon K. and Schmidt-Ott A.* Journal of Nanoparticle Research, 4, 499 (2002).
8. *Ito S., Mizuno T., Yoshikawa H., and Masuhara H.* Jpn. J. Appl. Phys. 46, L241 (2007).
9. *Казакевич П.В.* Образование наночастиц при лазерной абляции металлов в жидкостях. М.: Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 2008.
10. *Дыкман Л.А., Богатырев В.А.* Успехи химии, 76, 199 (2007).
11. *Willard M.A., Kurihara L.K., Carpenter E.E., Calvin S., Harris V.G.* Int. Mater. Rev., 49, 125–170 (2004).
12. *Губин С.П., Юрков Г.Ю.* Успехи химии, 74, 539 (2005).
13. *Emelianov A., Eremin A., Jander H., Wagner H.* Phys. Chem., 217, 1361 (2003).
14. *Лукьянчук Б.С.* Успехи физических наук, 172, 301 (2002).
15. *Yang G.W.* Progress in material science, 52, 648 (2007).
16. *Симакин А.В., Воронов В.В., Шафеев Г.А.* Труды института общей физики им. А.М. Прохорова 60, 83 (2004).
17. *Tarasenko N.V., Butsen A.V. and Nevar A.A.* Applied Physics A: Materials Science & Processing, 93, 837 (2008).
18. *Kazakevich P.V., Simakin A.V., Shafeyev G.A.* Monteverde F., Wautelet M., Applied Surface Science, 253, 7724 (2007).
19. *Бозон-Вердюра Ф., Брайнер Р., Симакин А.В., Шафеев Г.А. и др.* Квантовая электроника, 33, 714 (2003).
20. *Creighton A., Eadon D.G.* J. Chem. Soc. Faraday Trans., 87, 3881 (1991).
21. *Babak Nikoobakht and Mostafa A.* El-Sayed, Chem Mater, 15, 1957 (2003).
22. *Рассадкин Ю.П.* Вода обыкновенная и необыкновенная. М.: Галерея СТО, 2008.
23. *Kazakevich P.V., Simakin A.V., Shafeyev G.A.* Physics of Wave Phenomena, 13, 173 (2005).
24. *Zhang Y, Fuss W., Kompa K.L. and Rebertrast F.* Laser Chem., 5, 257 (1985).
25. *Plech A., Kotaidis V., Lorenc M. and Boneberg J.* Nature Physics, 2, 44 (2006).
26. *Said A., Sajti L., Giorgio S. and Marine W.* Journal of Physics: Conference Series, 59, 259 (2007).

## THE INFLUENCE OF LIQUIDS' PHYSIC-CHEMICAL PROPERTIES ON THE PROCESS OF Au NANOPARTICLES' LASER ABLATION AND FRAGMENTATION IN ISOLATED VOLUME

© 2012 V.S. Kazakevich<sup>1</sup>, P.V. Kazakevich<sup>1</sup>, P.S. Yaresko<sup>1,2</sup>, I.G. Nesterov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Samara Branch of P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences  
<sup>2</sup> Samara State University

In this work it is studied experimentally the influence of several physic-chemical properties of distilled water, ethanol and acetone on the process of gold nanoparticles' synthesis by laser ablation. The difference between the obtained gold nanoparticles' colloids' absorption spectra are caused by peculiar features of initial liquids' ones in range, close to the Nd:YAG laser radiation wavelength, and probable chemical modification of used organic liquids in the area of high temperatures' rise during laser ablation.

Key words: laser ablation in liquids, gold nanoparticles, plasmon resonance.

*Vladimir Kazakevich, Candidate of Physics and Mathematics, Associate Professor, Deputy Director for Science.*

*E-mail: Kazakevich@fian.smr.ru*

*Pavel Kazakevich, Candidate of Physics and Mathematics, Chief Research Fellow. E-mail: Kazakevich\_pv@fian.smr.ru*

*Pavel Yaresko, Engineer, Graduate Student at the SamSU.*

*E-mail: yarepav@gmail.com*

*Igor Nesterov, Engineer-Researcher*