

Лазерно-индуцированная модификация морфологии и структуры наноразмерных частиц в жидкостях

Н. В. ТАРАСЕНКО, Е. А. НЕВАР

Введение

В последние годы большое внимание уделяется разработке способов получения наноструктурных материалов, обладающих уникальными электронными, магнитными, оптическими и химическими свойствами, которые являются многообещающими для ряда практических применений, включая микроэлектронику и нелинейную оптику, биологию и медицину, гетерогенный катализ, синтез новых композиционных материалов и т.д.

Так как свойства наночастиц зависят от их размера и формы, то получение монодисперсных нанометрических частиц с заданными параметрами является конечной целью методов их синтеза. Одним из путей решения этой проблемы может быть дополнительное облучение синтезируемых частиц лазерными импульсами достаточной интенсивности. Процессы взаимодействия лазерного излучения с наноразмерными структурами с целью разработки методов целенаправленного изменения структуры и морфологии наночастиц активно исследуются в последнее время. Продемонстрирована возможность фрагментации наночастиц золота и серебра [1,2], а также их агрегация [3,4] под действием лазерного излучения, наблюдалось преобразование нанопроволок в наносферы [5], или, наоборот, сферических частиц в нанонити [6].

Тем не менее, полученные данные не позволяют пока однозначно судить о механизмах и оптимальных условиях протекания процесса лазерно-индуцированной модификации структуры наноразмерных материалов, что сдерживает практическое применение лазерных методов для формирования наноразмерных частиц с требуемыми параметрами. Анализ выполненных работ позволяет надеяться на успех комбинированных методов. В частности, представляется перспективным метод лазерной абляции с последующей лазерной модификацией формируемых частиц. Установление вклада различных физических факторов (нагрев, плавление, испарение, лазерно-индуцированная зарядка частиц, их фотофрагментация и агрегация) является важным условием оптимизации процесса лазерно-индуцированной модификации.

Данная работа направлена на выяснение влияния лазерного излучения видимого диапазона спектра на морфологию и структуру наноразмерных частиц, формируемых методом лазерной абляции твердотельных мишеней в жидкостях. Основное внимание уделено изучению процессов, сопровождающих воздействие лазерного излучения на металлические наночастицы (медь, серебро, золото).

Техника эксперимента

Эксперименты выполнялись с использованием Nd:ИАГ лазера (LOTIS ТП, LS2134), работающего на частоте второй гармоники (532 нм, 10 нс, 10 Гц). Детально техника эксперимента по формированию наночастиц методом лазерной абляции в жидкостях описана ранее [2]. Для исследования влияния лазерного излучения на наночастицы коллоидные растворы подвергали дополнительному облучению несфокусированными пучками излучения второй гармоники (532 нм) алюмо-иттриевого лазера с плотностью энергии в импульсе 0,06 – 0,35 Дж/см². Свойства облученных наночастиц исследовали методами оптической абсорбционной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Результаты и их обсуждение

Наночастицы металлов проявляют значительную световосприимчивость и могут подвергаться морфологическим изменениям под воздействием лазерного излучения [1-8]. Причем изменение формы частиц может возникать при низкоинтенсивном возбуждении, в то время как процессы фотофрагментации и фотоагрегации для своей инициализации требуют лазерного излучения более высокой интенсивности.

В спектре поглощения свежеприготовленного коллоидного раствора, содержащего наночастицы золота, наблюдается поверхностная плазмонная полоса поглощения с максимумом вблизи 520 нм (рис. 1). Воздействие на раствор лазерного излучения с длиной волны 532 нм приводит к сдвигу максимума поглощения в синюю область спектра (с 534 нм до 524 нм). Изменение поглощения сопровождается сужением полосы поверхностного плазмонного резонанса и увеличением поглощения в максимуме. В соответствии с теорией Ми, описывающей оптические свойства малых металлических частиц, наблюдаемый сдвиг положения максимума поглощения свидетельствует о том, что лазерное дооблучение коллоидного раствора приводит к уменьшению среднего размера частиц [3].

Лазерное излучение с длиной волны 532 нм попадает в спектральную область поглощения наночастиц золота. Как известно, изменение размера происходит при достижении частицами температуры кипения; если температура частиц превышает температуру кипения, то энергии лазерного излучения может быть достаточно для их полного испарения с образованием атомов. Фрагментации в первую очередь подвергаются наиболее крупные частицы, которые обладают большим объемом и поперечным сечением, в результате чего поглощают большую долю лазерного излучения. Такое разрушение крупных частиц на более мелкие приводит к смещению максимума поглощения в коротковолновую область спектра и уменьшению поглощения в красном волновом хвосте.

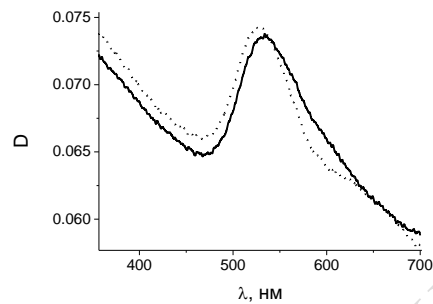


Рис. 1. Оптические спектры поглощения наночастиц золота, приготовленных лазерной абляцией (532 нм) в воде излучением с плотностью энергии 160 Дж/см² (—), и подвергнутых лазерному облучению с плотностью энергии 300 мДж/см² в течение 5 мин (.....).

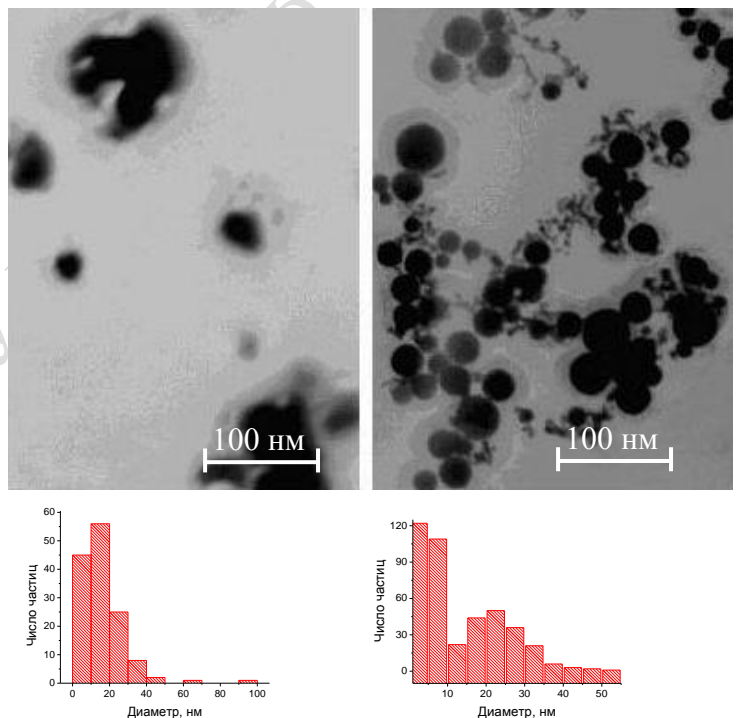


Рис. 2. ПЭМ изображения и соответствующие гистограммы распределения золотых наночастиц, полученных методом лазерной абляции в воде излучением с длиной волны 532 нм и плотностью энергии 160 Дж/см² (слева), и после дополнительного облучения исходного образца в течении 5 мин излучением с длиной волны 532 нм и плотностью энергии 300 мДж/см² (справа).

ПЭМ-изображения образцов до и после воздействия на них лазерного излучения с длиной волны 532 нм подтверждают предположение о фрагментации частиц, сделанное на основании анализа спектров поглощения. Как видно из рис. 2, в дооблученном образце отсутствуют крупные частицы, которые наблюдаются в исходном растворе. После дополнительного облучения относительно большие (15-20 нм) частицы уменьшаются в размере (до 2.5 – 5 нм).

Следует отметить, что мелкие фотофрагменты (частицы, сформированные при дроблении более крупных частиц) не обладают долговременной стабильностью без добавления в раствор стабилизирующих веществ и со временем объединяются в агрегаты. Поэтому второй максимум в распределении частиц на рис.2 может быть как следствием неполной лазерно-индуцированной фрагментации исходных частиц, так и следствием агрегации малых фрагментов, которые сплавляются, формируя отдельные сферические частицы [2,6].

Дооблучение может приводить к фотоиндуцированному объединению наночастиц в различные структуры и без промежуточной стадии фотофрагментации. Следует отметить важную роль природы растворителя (стабилизатора) в доминировании того или иного сценария лазерностимулированной модификации [8].

На рис. 3 представлены микрофотографии наночастиц золота, полученных методом лазерной абляции в водном растворе фруктозы с концентрацией 0.28 М до и после дополнительного облучения излучением с длиной волны 532 нм и плотностью энергии в импульсе 0.3 Дж/см². Хотя форма и размер исходных частиц (3 – 5 нм), содержащихся в коллоидном растворе, после дооблучения не изменяются, наряду с мелкими неагрегированными частицами наблюдается образование островков, состоящих из скопления мелких частиц, находящихся в тесном контакте друг с другом.

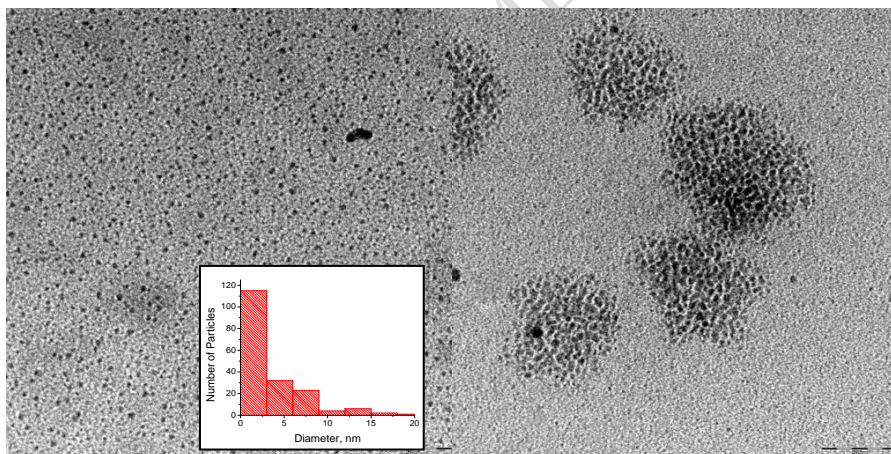


Рис. 3 ПЭМ изображения золотых наночастиц, приготовленных методом лазерной абляции в 0.28 М водном растворе фруктозы, до (слева) и после дополнительного облучения исходного образца в течение 5 мин лазерным излучением с длиной волны 532 нм и плотностью энергии 300 мДж/см² (справа).

Заключение

В данной работе представлены результаты исследования влияния импульсного лазерного излучения на морфологию и оптические свойства наночастиц золота, полученных методом лазерной абляции в жидкостях. Установлено, что воздействие лазерного излучения на наночастицы вызывает как фрагментацию частиц, так и их фотостимулированную агрегацию.

Работа выполнялась при поддержке Белорусского Республиканского фонда фундаментальных исследований (грант Ф06 – 094).

Abstract. The effects of laser irradiation of gold colloids prepared by laser ablation technique in liquids have been studied. Additional irradiation of colloids resulted in the changes of particles morphology, which monitored by absorption spectroscopy and transmission electron microscopy methods. The experimental conditions favoring a dimension reduction of the initial particles as well as irradiation conditions aiding the fabrication of aggregates were found. It was shown that both the mean size of the nanoparticles and their stability could be controlled by changing the laser ablation and post-irradiation regimes.

Литература

1. F. Mafune, Jun-ya Kohno, Y. Takeda, and T. Kondow, Growth of Gold Clusters into Nanoparticles in a Solution Following Laser-Induced Fragmentation, *J. Phys. Chem. B*, 106, № 34 (2002), 8555-8561.
2. N. V. Tarasenko, A. V. Butsen, E. A. Nevar, Laser-induced modification of metal nanoparticles formed by laser ablation technique in liquids, *Appl. Surf. Sci.*, 247/1-4 (2005), 418-422.
3. Characterization of Nanophase Materials, Edited by Zhong Lin Wang, Wiley, 2000.
4. P. V. Kamat, Photophysical, Photochemical and Photocatalytic Aspects of Metal Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, 106, (2002), 7729 – 7744.
5. S. Link, C. Burda, B. Nikoobakht, and M.A. El-Sayed, How Does Nanorod Melt?, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000), 6152 – 7870.
6. T. Tsuji, N. Watanabe, M. Tsuji, Laser induced morphology changes of silver colloids: Formation of nano-size wires, *Appl. Surf. Sci.*, 211 (2003), 189 – 193.
7. F. Sun, W. Cai, et. al., Laser morphological manipulation of gold nanoparticles periodically arranged on solid supports, *Appl. Phys. B*, 81 (2005), 765 – 765.
8. Ю. В. Бокшиц, И. М. Якутик, А. В. Буцень, Е. А. Невар, Н. В. Тарасенко, Г. П. Шевченко, С. К. Рахманов, Влияние лазерного излучения на коллоидные частицы серебра и золота, Свиридовские чтения: сб. ст. Вып. 2, Мн.: БГУ, 2005, 151 –157.

Институт молекулярной
и атомной физики НАН Беларуси

Поступило __. __. __