

Н.В. Тарасенко, зав. центром
(Институт физики НАН Беларуси, г. Минск, РБ);
А.В. Буцень, ассист. (БГТУ, г. Минск, РБ)

ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННАЯ ПЛАЗМА В ЖИДКОСТИ ДЛЯ ГЕНЕРАЦИИ МОНО- И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ

К преимуществам лазерных методов синтеза металлических наночастиц при лазерной абляции в жидкости [1] можно отнести относительную простоту процедуры и отсутствие химических реагентов на конечном этапе. Однако распределение наночастиц по размерам имеет тенденцию к уширению из-за постабляционной агрегации. Поэтому является весьма актуальным поиск путей получения монодисперсных наночастиц заданной структуры и состава.

Наночастицы благородных металлов (Au, Ag) и меди (Cu) имеют полосу поглощения в видимой области, форма и положение которой зависят в основном от размера наночастиц. Поэтому с помощью систем, содержащих наночастицы данных металлов, удобно изучать процессы генерации наночастиц, так как абсорбционная спектроскопия является простым и экспрессным методом диагностики.

При лазерной абляции золотой мишени в воде вблизи ее поверхности наблюдался эрозионный факел. Интенсивность свечения лазерного факела зависела от энергии и длины волны лазерного излучения. Через несколько минут воздействия раствор приобретал видимую розовую окраску, что свидетельствовало о наличии наноразмерных частиц в растворе.

Сразу после эксперимента были зарегистрированы спектры оптического поглощения золотых коллоидов с помощью спектрофотометра (Cary 500). Сравнительный анализ спектров поглощения, полученных в различных экспериментальных условиях, позволил изучить кинетику образования и роста наночастиц и сделать предположения о размерах частиц. Для изучения стабильности синтезированных наноразмерных частиц были исследованы изменения спектров поглощения с течением времени.

После завершения процесса лазерной абляции с течением времени положение максимума плазмонного резонанса золотых наночастиц смещается в сторону более длинных волн с одновременным уменьшением высоты пика (рис. 1).

Эти спектральные изменения указывают на тенденцию к медлен-

ному увеличению размера золотых наночастиц с течением времени после завершения процесса лазерной абляции. Выводы, сделанные на основе анализа спектров поглощения, подтверждаются данными просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Эти изображения ПЭМ (не показаны) свидетельствуют о наличии сферических частиц со средним диаметром 15 нм.

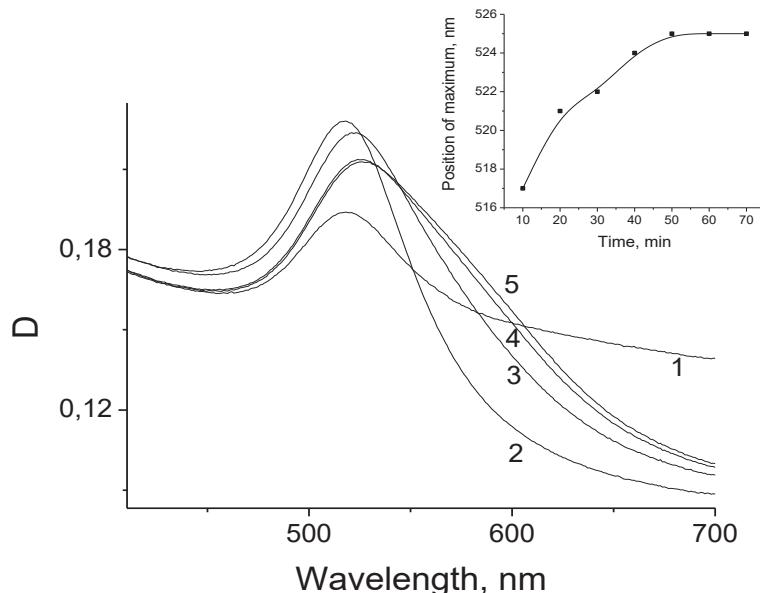


Рисунок 1 – Спектры поглощения золотых наночастиц, полученных лазерной абляцией на длине волны 532 нм с энергией лазерного импульса на поверхности мишени 100 мДж (1) и после облучения коллоидного раствора несфокусированным лазерным лучом (532 нм, 100 мДж/импульс) через 3 мин после воздействия (2), через 20 мин (3), 40 мин (4) и 60 мин (5). Внутренний график отражает изменение положения максимума плазмонного резонанса во времени после окончания абляции

Сообщений, посвященных синтезу биметаллических наночастиц с различной структурой (типа сплава, ядра-оболочки), сравнительно немного. При этом особый интерес представляют биметаллические системы, поскольку их свойства, как правило, отличаются от свойств аналогичных монометаллических структур. Так, например, установлено, что биметаллические наночастицы обладают повышенной катализической способностью по сравнению с монометаллическими [2].

В настоящей работе экспериментально изучен процесс образования биметаллических наночастиц серебра и меди при лазерной абляции в жидкости комбинированной мишени, представляющей собой две плотно прижатые друг к другу пластины соответствующих металлов сошлифованными поверхностями.

На рис. 2 представлены полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа изображения монометаллических ча-

стиц серебра и меди, а также биметаллических наночастиц, синтезированных при аблации комбинированной мишени.

Электронная микроскопия частиц серебра показала, что средний размер частиц составляет около 15 нм при асимметрии распределения в диапазоне от 5 до 35 нм. Средний размер частиц меди, образующихся в тех же экспериментальных условиях, составляет 10 ± 2 нм (рис. 2).

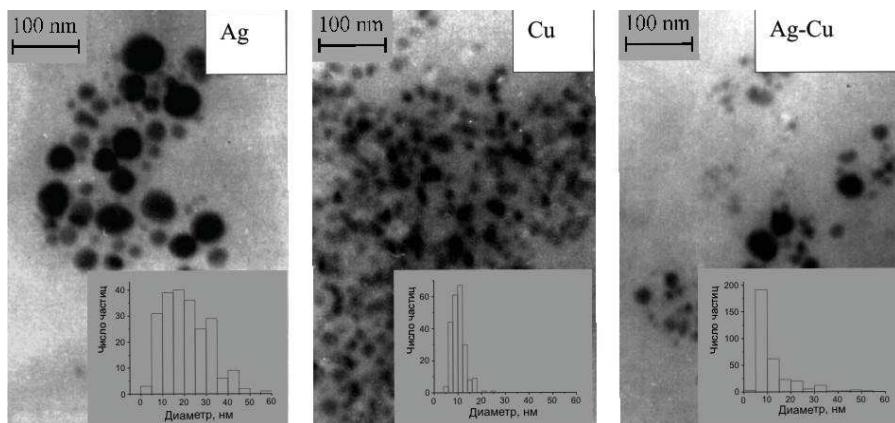


Рисунок 2 – Электронно-микроскопические изображения наночастиц серебра, меди и биметаллических Ag-Cu, полученных путем лазерной аблации соответствующих мишеней в этаноле в течение 3 мин, с гистограммами распределения по размерам

Типичные спектры поглощения полученных коллоидов (рис. 3) демонстрируют полосы поглощения с четко выраженными максимумами. Эти полосы характерны для всех полученных коллоидных растворов. Они связаны с коллективным возбуждением электронов проводимости (поверхностные плазмонные резонансы). Частицы серебра имеют максимум поглощения в области 400 нм. Для коллоидного раствора меди наблюдается общее поглощение во всей исследованной области с небольшим максимумом около 570 нм.

Спектр поглощения коллоидного раствора, полученного при аблации комбинированной мишени Ag-Cu, имеет существенные отличия. При присутствии в коллоидном растворе биметаллических частиц наблюдается единственная полоса поглощения, положение максимума которой смещено в красную область относительно максимума поглощения частиц серебра. Вид спектра определяется соотношением концентраций элементов в лазерном факеле, которое зависит от соотношения площадей пятен облучения обоих металлов в фокальной области линзы, фокусирующей излучение на мишень.

Вид спектра заметно трансформируется с увеличением количества серебра в лазерном факеле: появляется широкополосное поглощение в области 400–550 нм, его максимум смещается в синюю область по мере увеличения площади аблации серебряной мишени, в сторону

положения максимума поглощения монометаллических частиц серебра.

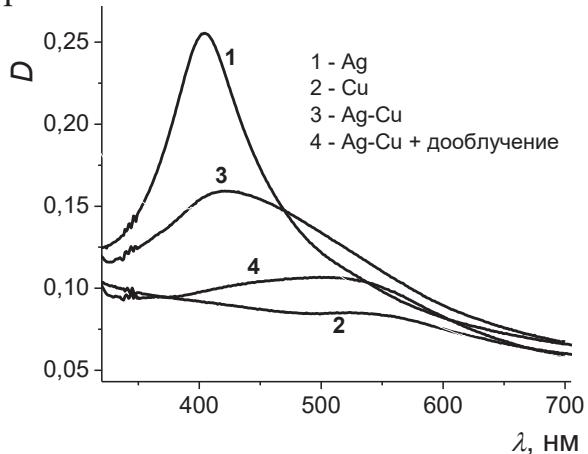


Рисунок 3 – Спектры поглощения коллоидных растворов наночастиц, полученных в этаноле ($\lambda=532$ нм) в течение 3 мин при аблации серебра (1), меди (2), комбинированной мишени Ag-Cu (3); (4) – колloid (3) после дополнительного облучения несфокусированным лазерным излучением ($\lambda=532$ нм)

Как показывает анализ электронно-микроскопических исследований, полученные изменения в спектрах не являются следствием изменения размера и/или формы частиц. Отсутствие двух плазмонных пиков в спектре коллоидов, образующихся при лазерной аблации комбинированной мишени, свидетельствует о том, что они не являются смесью отдельных металлических частиц, а, скорее всего, состоят из частиц смешанного состава.

Таким образом, методом лазерной аблации в жидкостях с использованием второй гармоники импульсного Nd:YAG-лазера были успешно синтезированы наноразмерные частицы золота, серебра, меди и биметаллические наночастицы Ag-Cu. Сравнительный анализ спектров поглощения UV/Vis в различных экспериментальных условиях позволяет контролировать кинетику образования и роста наночастиц и делать предположения об их размерах. Показана перспективность получения наноразмерных композитных частиц Ag-Cu. Разработанные методы перспективны для создания новых материалов с модифицированными свойствами и их практического использования.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Tarasenko N.V., Butsen A.V. Laser synthesis and modification of composite nanoparticles in liquids // Quantum Electronics. – 2010. – Vol. 40, № 11 – p. 986–1003.
2. Redina E.A., Kirichenko O.A., Shesterkina A.A., Kustov L.M. Unusual behavior of bimetallic nanoparticles in catalytic processes of hydrogenation and selective oxidation. – Journal of Pure and Applied Chemistry. – 2020. – Vol. 92, №7. – p. 989-1006.