

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, ПОЛУЧАЕМЫХ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ МЕТАЛЛА В ЖИДКОСИ

Г.А. Гусаков, М.В. Пузырев, В.К. Гончаров
*Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко, ул. Курчатова 7, 220045 Минск, Беларусь,
gga68@rambler.ru, puzyrev@bsu.by*

Исследован процесс абляции серебра в воде мощными лазерными импульсами с длиной волны 1064 нм и длительностью 20 нс. Определены зависимости эффективности абляции и распределения наночастиц серебра по размерам от плотности мощности лазерного излучения и от длительности синтеза. Установлено, что образующиеся наночастицы имеют мультимодальное распределение по размерам, в котором можно выделить 3 фракции со средними размерами 5, 50 и более 100 нм. Доля этих фракций в золе серебра определяется эффективной плотностью мощности лазерного излучения на поверхности мишени. Показано, что облучение золя наночастиц серебра лазерными импульсами после окончания процесса синтеза позволяет существенно сузить распределение частиц по размерам и повысить стабильность полученной суспензии.

Ключевые слова: наночастицы серебра; лазерная абляция в жидкостях; плазмонный резонанс.

INFLUENCE OF SYNTHESIS PARAMETERS ON CHARACTERISTICS OF SILVER NANOPARTICLES OBTAINED BY LASER ABLATION OF METAL IN LIQUID

Grigory Gusakov, Michail Puzyrev, Victor Goncharov
*Sevchenko Institute of Applied Physics Problems, Belarussian State University,
7 Kurchatov Str., 220045 Minsk, Belarus, gga68@rambler.ru, puzyrev@bsu.by*

The ablation of silver in water by high-power laser pulses of nanosecond duration is investigated. It is shown that the resulting silver nanoparticles (NPs) have a multimodal size distribution. A detailed analysis of the surface plasmon resonance (SPR) spectra of the obtained NPs makes it possible to isolate 3 fractions with an average size of 5, 50, and more than 100 nm. It is assumed that particles with a diameter of more than 100 nm are formed as a result of the removal of the liquid-droplet phase directly from the target surface due to the hydrodynamic mechanism. Particles with sizes of 5 and 50 nm are formed due to condensation at different stages of cooling of the vapor-plasma formation. The proportion of these fractions in the silver sol is determined by the effective laser power density on the target surface. It has been established that, at the laser power density of more than $3.5 \cdot 10^8$ W/cm², the ablation process is significantly affected by the screening of laser pulse by a vapor-plasma formation near the target surface. With an increase of the synthesis duration the processes of interaction of laser radiation with a liquid medium begin to affect due to an increase in the optical density of the resulting silver NPs sol. As a result, a decrease of the laser pulse energy occurs, leading to a decrease in the ablation efficiency. On the other hand, under the action of laser radiation, fragmentation of large NPs occurs, and the optical transparency of the sol in the near-IR range increases. The competitive course of these two processes leads to a stepwise dependence of the ablation rate on the duration of synthesis. It is shown that laser pulses irradiation of silver NPs sol after the end of the synthesis process can significantly narrow the particle size distribution and increase the stability of the resulting suspension.

Keywords: silver nanoparticles; laser ablation in liquids; plasmon resonance.

Введение

Благодаря своим специфическим физическим и химическим свойствам наночастицы (НЧ) благородных металлов в настоящее время задействованы в различных технологических областях, таких как спектроскопия гигантского комбинацион-

ного рассеяния (ГКР), биологическое и медицинское зондирование, создание систем адресной доставки лекарств, антибактериальных препаратов катализ, электроника и плазмоника [1-4]. И перечень этих областей постоянно расширяются. Все это обуславливает интерес к совер-

шенствованию методов синтеза металлических НЧ.

В последние годы лазерный абляционный синтез в жидкостях стал надежной альтернативой традиционным методам химического восстановления для получения НЧ благородных металлов [3, 4]. Основное достоинство этого метода – его стерильность. При лазерном синтезе не требуется использования стабилизирующих молекул или других химикатов. Полученные таким образом НЧ представляют интерес для тех приложений, где требуются высокая чистота материала. Тем не менее, не смотря на довольно большое количество публикаций, посвященных исследованию лазерный абляционный синтез НЧ металлов в жидкостях, механизм абляции до сих пор полностью не изучен. Нет четкой связи между размерами синтезируемых наночастиц и параметрами лазерного излучения [2, 4], что затрудняет получение металлических наноструктур с заданными характеристиками. Целью настоящей работы является исследование влияния параметров лазерного абляционного синтеза в жидкости на эффективность образования и распределение по размерам наночастиц серебра.

Результаты и их обсуждение

Для формирования коллоидных растворов наночастиц серебра применялся Nd:YAG ($\lambda = 1064$ нм) лазер, генерирующий импульсы длительностью 20 нс со средней энергией 230 мДж. Частота следования импульсов составляла 5 Гц. В качестве мишени выступала массивная пластина из серебра 999 пробы, которая располагалась внутри стеклянной кюветы объемом 20 мл, заполненной деионизованной водой. Схема эксперимента приведена на рисунке 1.

Толщина слоя жидкости перед мишенью составляла 15 мм. Плотность мощности лазерного излучения (ЛИ) на поверхности мишени изменялась в диапазоне $(2.6-5.5) \cdot 10^8$ Вт/см² путем изменения фокусировки лазерного пучка. При этом

диаметр лазерного пятна изменялся в диапазоне от 2.4 до 1.6 мм. Время синтеза варьировалось от 0.5 до 15 мин.

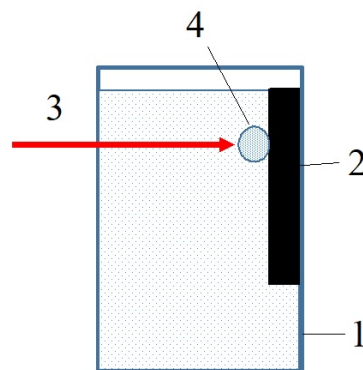


Рис. 1. Схема синтеза наночастиц серебра: 1 – кювета с водой; 2 – серебряная мишень; 3 – лазерный луч; 4 – плазменный факел

Fig. 1. Scheme of silver nanoparticles synthesis: 1 - cuvette with water; 2 - silver target; 3 - laser beam; 4 - plasma plume

В качестве основного метода исследования полученных НЧ была использована абсорбционная спектроскопия поверхностного плазмонного резонанса (ППР). Измерения проводились в кварцевой кювете толщиной 2 мм. Реальные контуры полосы ППР сравнивались с модельными спектральными зависимостями фактора эффективности экстинкции, построенными согласно теории Ми с использованием программы MiePlot4618.

На рис. 2 приведены спектры полосы ППР НЧ серебра, синтезированных при различных плотностях мощности ЛИ. Длительность синтеза во всех экспериментах составляла 30 с. Видно, что увеличение плотности мощности приводит к немонотонным изменениям как интенсивности, так и формы полосы ППР.

Из рисунка 3а следует, что полученные спектры могут быть аппроксимированы пятью функциями Гаусса с максимумами 357, 398, 440, ~500 и ~620 нм. Согласно расчетам по теории Ми полоса 398 нм соответствует НЧ серебра со средним диаметром 5 нм. Полоса 440 нм связана с частицами диаметром 50 нм, а полоса 500 нм – с частицами диаметром ~110 нм.

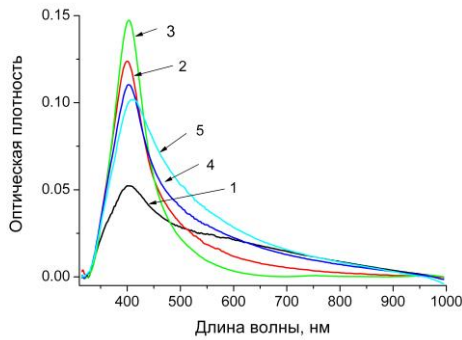
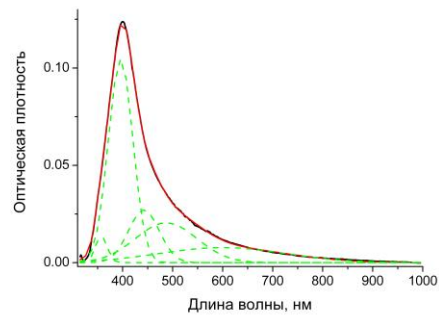


Рис. 2. Спектры полосы ППП наночастиц серебра, синтезированных при различной плотности мощности ЛИ: (1) – $2.6 \cdot 10^8$; (2) – $3.0 \cdot 10^8$; (3) – $3.3 \cdot 10^8$; (4) – $3.7 \cdot 10^8$; (5) – $5.5 \cdot 10^8$ Вт/см²

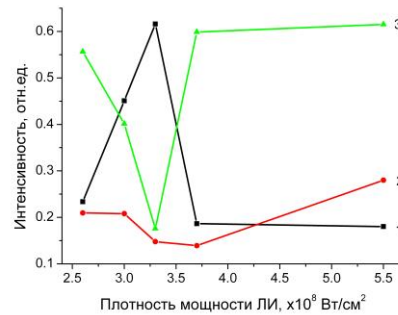
Fig. 2. Spectra of the SPR band of silver nanoparticles synthesized at different laser power densities: (1) - $2.6 \cdot 10^8$; (2) - $3.0 \cdot 10^8$; (3) - $3.3 \cdot 10^8$; (4) - $3.7 \cdot 10^8$; (5) - $5.5 \cdot 10^8$ W/cm²

Полоса с максимумом 620 нм, по-видимому, соответствует крупным агрегатам частиц. На рисунке 3б зависимость относительной интенсивности этих полос от плотности мощности ЛИ. Видно, что при плотности мощности $2.6 \cdot 10^8$ Вт/см² в спектре доминируют полосы, принадлежащие частицам с размером более 100 нм. С ростом плотности мощности вплоть до $3.3 \cdot 10^8$ Вт/см² доля крупных частиц уменьшается, и наблюдается резкое увеличение количества частиц с размером 5 нм. Дальнейшее увеличение плотности мощности ЛИ снова приводит к росту количества крупных частиц в золе.

Наблюдаемая картина хорошо согласуется с имеющимися данными по лазерной абляции серебра в атмосфере воздуха [5, 6]. При низкой плотности мощности ЛИ, когда эффективность плазмообразования невелика, эрозия металлической мишени под воздействием лазерного импульса происходит преимущественно за счет гидродинамического механизма. При этом происходит вынос жидко-капельной фазы непосредственно с поверхности мишени. Эти капли образуют НЧ размером более 100 нм. С ростом плотности мощности ЛИ увеличивается доля паро-плазменной фазы, и основную роль начинают играть процессы конденсации, приводящие к образованию частиц



а(а)



б(б)

Рис. 3. (а) Пример разложения экспериментального спектра с помощью 5 функций Гаусса; (б) Зависимость относительной интенсивности отдельных компонент спектра от плотности мощности ЛИ: (1) – полоса 398 нм; (2) – полоса 440 нм; (3) – сумма полос 500 и 620 нм

Fig. 3. (a) An example of the expansion of the experimental spectrum using 5 Gaussian functions; (b) Dependence of the relative intensity of individual components of the spectrum on the laser power density: (1) - 398 nm band; (2) - 440 nm band; (3) - the sum of the 500 and 620 nm bands

меньшего размера. Однако при достаточно высокой плотности паро-плазменного образования вблизи поверхности мишени, оно может экранировать часть лазерного импульса, что приводит к снижению эффективности лазерного воздействия. В нашем случае критическая плотность мощности, выше которой начинается экранирование поверхности мишени, составляет $\sim 3.5 \cdot 10^8$ Вт/см².

Интересно отметить, что распределение НЧ, образующихся при конденсации из пара, бимодально. Присутствуют фракции со средними размерами 5 и 50 нм. По данным [5, 6] образование НЧ с размером 50 нм характерно при лазерной абляции серебра в атмосфере воздуха при нормальных условиях. При этом частицы с

размером менее 20 нм не регистрируются. Плотность вещества в плазменном факеле в случае лазерной абляции в жидкости существенно выше, чем для абляции в воздухе. Поэтому при резком остывании плазмы вероятно образование мелких частиц. Однако после остывания плазменного факела давление в нем падает, и условия конденсации могут приближаться к случаю абляции на воздухе. Таким образом, можно предположить, что частицы со средним диаметром 5 нм образуются при быстрой «закалке» переднего фронта плазменного факела, а частицы размером 50 нм – при относительно медленной релаксации образовавшегося на месте плазменного факела кавитационного пузыря.

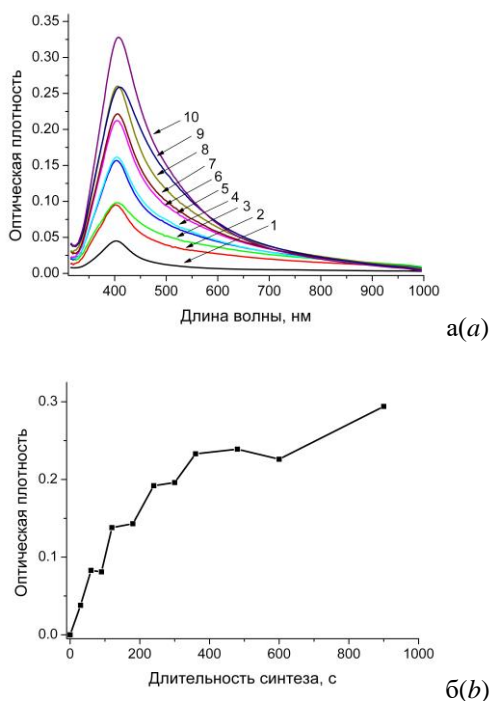


Рис. 4. (а) Спектры полосы ППР НЧ серебра, синтезированных при плотности мощности ЛИ $3.3 \cdot 10^8$ Вт/см² в течение: (1) – 30 с; (2) – 60 с; (3) – 90 с; (4) – 120 с; (5) – 180 с; (6) – 240 с; (7) – 300 с; (8) – 360 с; (9) – 600 с; (10) – 900 с

(б) Зависимость интенсивности полосы ППР от длительности синтеза

Fig. 4. (a) Spectra of the SPR band of silver NPs synthesized at an laser power density of $3.3 \cdot 10^8$ W/cm² during: (1) - 30 s; (2) - 60 s; (3) - 90 s; (4) - 120 s; (5) - 180 s; (6) - 240 s; (7) - 300 s; (8) - 360 s; (9) - 600 s; (10) - 900 s

(b) Dependence of the SPR band intensity on the synthesis duration

На рис. 4 показаны изменения оптических характеристик золя НЧ серебра с течением времени синтеза. С учетом описанных выше результатов, синтез проводился при плотности мощности $3.3 \cdot 10^8$ Вт/см², для которой эффект экранирования ЛИ плазменным факелом минимален. Видно, что скорость образования НЧ замедляется с ростом длительности синтеза. При этом зависимость имеет выраженный ступенчатый характер. Видно, что в интервалах времени 60-90 с, 120-180 с, 240-300 с и 360-600 с синтез практически останавливается, а затем вновь начинается рост концентрации НЧ в золе. Более детальный анализ спектров (например, кривые 2 и 3 на рис. 4а) позволяет сделать вывод о том, что с ростом оптической плотности золя начинается экранирование лазерного излучения за счет поглощения/рассеяния на НЧ. Основную роль играют крупные частицы с размером более 100 нм, край полосы ППР которых затрагивает ближний ИК-диапазон. При снижении эффективной плотности мощности на поверхности мишени вероятность образования крупных частиц растет, что приводит к дальнейшему торможению процесса синтеза. С другой стороны, под воздействием лазерного излучения происходит фрагментация крупных наночастиц, и оптическая прозрачность золя в ближнем ИК диапазоне увеличивается (например, кривые 3 и 4 на рис. 4а). Конкурентное протекание этих двух процессов и приводит к ступенчатой зависимости скорости абляции от длительности синтеза.

Для проверки этого предположения нами был поставлен эксперимент, в котором проводилось дополнительное лазерное облучение золя НЧ серебра после окончания синтеза. При этом полностью сохранялась конфигурация оборудования, используемая при синтезе. Только из кюветы извлекалась серебряная мишень. Результаты эксперимента приведены на рис. 5 (спектры 1 и 2). Видно, что в результате облучения интенсивность поглощения в длинноволновом крыле спектра заметно

уменьшается, и происходит рост поглощения в полосе 400 нм. Это свидетельствует о дроблении НЧ серебра под воздействием ЛИ. Облучение золя наночастиц серебра лазерными импульсами после окончания процесса синтеза позволяет существенно повысить стабильность полученной суспензии (рис. 5, спектры 3 и 4).

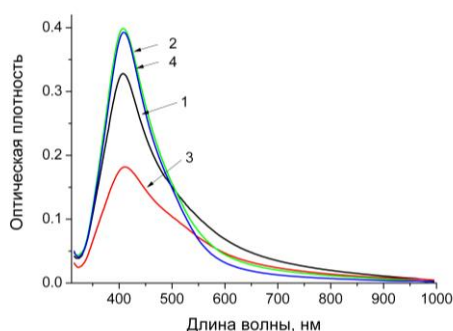


Рис. 5. Спектры полосы ППП НЧ серебра, синтезированных при плотности мощности ЛИ $3.3 \cdot 10^8$ Вт/см² в течении 15 мин: (1) – исходная суспензия; (2) – суспензия после дополнительного лазерного облучения в течении 30 мин; (3) и (4) – эти же суспензии после 2 недель хранения

Fig. 5. Spectra of the SPR band of silver NPs synthesized at laser power density of $3.3 \cdot 10^8$ W/cm² for 15 min: (1) - initial suspension; (2) - suspension after additional laser irradiation for 30 min; (3) and (4) - the same suspensions after 2 weeks of storage

Заклучение

Лазерная абляция в жидкостях является эффективным методом синтеза наночастиц серебра. Однако образующиеся наночастицы имеют мультимодальное распределение по размерам. Доля различных фракций в золе серебра определяется эф-

фективной плотностью мощности лазерного излучения на поверхности мишени. Облучение золя наночастиц серебра лазерными импульсами после окончания процесса синтеза позволяет существенно сузить распределение частиц по размерам и повысить стабильность полученной суспензии.

Библиографические ссылки/ References

1. Rao S.V., Podagatlapalli G.K., Hamad S. Ultrafast Laser Ablation in Liquids for Nanomaterials and Applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2014; 14(2): 1364-1388.
2. Amendola V. Correlation of surface-enhanced Raman scattering (SERS) with the surface density of gold nanoparticles: evaluation of the critical number of SERS tags for a detectable signal. *Beilstein Journal of Nanotechnology* 2019; 10: 1016-1023.
3. Naddeo J.J., Ratti M., O'Malley S.M., Griepenburg J.C., Bubb D.M., Klein E.A. Antibacterial Properties of Nanoparticles: A Comparative Review of Chemically Synthesized and Laser-Generated Particles. *Advanced Science, Engineering and Medicine* 2015; 7: 1044-1057.
4. Amendola V., Meneghetti M. Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2009; 11, 3805-3821.
5. Goncharov V.K., Kozadaev K.V., Makarov V.V., Shchegrikovich D.V. Occurrence of erosion processes in the near-surface region of metals exposed to intense nanosecond laser pulses. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics* 2013; 86(4): 798-804.
6. Kozadaev K.V. Condensation of ablation plumes in the irradiation of metals by high-intensity nanosecond laser pulses at atmospheric pressure. *Quantum Electronics* 2016; 46(1): 16-22.