

Образование сплава наночастиц Au и Ag при лазерном облучении смеси их коллоидных растворов

А.Т.Изгалиев, А.В.Симакин, Г.А.Шафеев

Экспериментально исследована динамика образования сплава наночастиц золота и серебра при лазерном облучении смеси индивидуальных наночастиц, и определены факторы, влияющие на образование сплава. Индивидуальные наночастицы получены абляцией соответствующих металлов в воде или этаноле излучением лазера на парах меди с $\lambda = 510.6$ нм, близкой к максимуму плазмонного резонанса наночастиц золота (518 нм). Впервые обнаружена промежуточная фаза сплава, характеризующаяся аномальным красным сдвигом спектра поглощения. Получены данные об эволюции спектра поглощения сплава коллоидных частиц этих металлов и их морфологии в зависимости от времени облучения раствора лазерным излучением. Найдено, что скорость сплавления наночастиц зависит от концентрации наночастиц и присутствующих поверхностно-активных веществ.

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

1. Введение

В последнее время активно изучается процесс образования наночастиц при лазерной абляции твердых тел в жидкостях [1–16]. Коллоидные растворы (суспензии наночастиц) золота и серебра относятся к одним из наиболее исследованных, и их химические и лазерные методы получения хорошо изучены. Благодаря малым размерам частиц, можно наблюдать их плазмонный резонанс, который для золота и серебра располагается в видимой области спектра. Положение максимума плазмонного резонанса зависит от показателя преломления окружающей среды и размера частиц. С ростом размера частиц и коэффициента их преломления он смещается в красную область спектра [10]. Поглощение лазерного излучения наночастицами металлов определяется величиной отстройки длины волны лазерного излучения от плазмонного резонанса и размерами наночастиц. Поглощение излучения происходит на свободных электронах в наночастице, и через 3–5 пс электронное возбуждение передается ее кристаллической решетке. Если поглощенная энергия достаточно велика, частица может расплавиться. В жидком состоянии наночастица может вступить в реакцию с парами окружающей жидкости или с другими наночастицами.

В недавних работах [10–12] сообщалось об образовании сплава наночастиц золота и серебра в жидкости при лазерном облучении оболочечных частиц (частицы Au, покрытые Ag, или Ag, покрытые Au), полученных химическим способом. Исследование сплава показало, что положение основного пика поглощения, соответствующего сплаву, зависит от весового соотношения золото–серебро, и пик поглощения всегда находится между

плазмонными пиками поглощения индивидуальных коллоидов золота и серебра (520 нм и 400 нм соответственно). Также было показано, что существует линейная зависимость частоты максимума плазмонного поглощения от соотношения металлов в сплаве [10]. Было отмечено, что спектр поглощения сплава наночастиц не является линейной комбинацией спектров отдельных коллоидов [12].

Динамика образования сплава из смеси индивидуальных наночастиц под воздействием лазерного излучения должна сильно отличаться от динамики сплавления оболочечных наночастиц, поскольку в первом случае частицы изначально не контактируют. В настоящее время известна только одна работа [11], в которой исследуется образование сплава наночастиц при облучении лазером смеси отдельных коллоидов. В ней рассмотрено лазерное сплавление наночастиц Au с Pd и Ag с Pd, полученных химическим способом. В экспериментах использовалась вторая гармоника Nd:YAG-лазера. Поскольку максимум плазмонного поглощения Pd находится в ультрафиолетовой области, максимум плазмонного поглощения образующихся сплавов должен сдвигаться в коротковолновую область, удаляясь от лазерной линии (532 нм), что приводит к уменьшению поглощения лазерного излучения по мере образования сплава.

В настоящей работе экспериментально исследуется процесс образования сплава наночастиц серебра и золота при облучении смеси их коллоидных растворов излучением лазера на парах меди. Плазмонный резонанс обоих коллоидов и сплава находится в видимой области вблизи линии генерации (510.6 нм), что позволяет реализовать иную динамику поглощения излучения при образовании сплава.

2. Экспериментальная техника

При получении коллоидных частиц использовалась методика лазерной абляции металлической мишени в жидкости, описанная в [13–16]. Источником излучения

А.Т.Изгалиев, А.В.Симакин, Г.А.Шафеев. Научный центр волновых исследований при Институте общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: shafeev@kapella.gpi.ru

Поступила в редакцию 17 июля 2003 г.

служил лазер на парах меди. Он работал в режиме саморазогрева с частотой повторения импульсов 7.5 кГц на двух длинах волн ($\lambda_1 = 510.6$ нм и $\lambda_2 = 578.2$ нм). Соотношение средних мощностей генераций изменялось в зависимости от мощности, вводимой в трубку. Большая часть экспериментов проводилась на длине волны $\lambda_1 = 510.6$ нм. Для выделения нужной генерируемой линии применялись светофильтры СЗС-22 и СЗС-20, помещаемые в резонатор лазера. Плотность энергии пучка на входе в кювету составляла около 9 Дж/см².

В качестве жидкостей использовались этанол и дистиллированная вода. В ряде экспериментов при лазерной абляции в жидкость добавлялось поверхностно-активное вещество – поливинилпирролидон (ПВП) с молекулярной массой 10^4 . ПВП – это линейная углеродная молекула, химически нейтральная в нормальных условиях. Металлические мишени представляли собой пластинки из Au и Ag толщиной 100 мкм, содержание металлов составляло 99.99%, типичная концентрация наночастиц – 10^{12} см⁻³, а их размеры – около 10 нм. Облучение смеси полученных абляцией коллоидных растворов осуществлялось без металлической мишени, при этом раствор помещался в стеклянную кювету и облучался сфокусированным лазерным пучком сквозь ее стенку в течение заданного времени. Объем жидкости в кювете составлял 2 мл, диаметр лазерного пучка – 30 мкм, эффективная длина перетяжки пучка – около 100 мкм.

Спектры поглощения образующихся коллоидных растворов регистрировались с помощью спектрометра Specord в диапазоне 200–800 нм с вычитанием спектра чистой жидкости. Рентгеновские дифрактограммы наночастиц записывались после выпаривания коллоидного раствора на стеклянной подложке. Идентификация кристаллографических фаз производилась на основе базы данных JCPDS-ICDD PDF. Средний размер частиц определялся из соотношения Шерера с учетом аппаратной функции дифрактометра. Морфология наночастиц исследовалась с помощью просвечивающего электронного микроскопа с энергией электронов 100 кэВ. С этой целью коллоидный раствор разбавлялся этанолом и высушивался на медной сетке, покрытой углеродной мембраной.

Образование сплава наночастиц серебра и золота происходило при лазерном облучении смеси соответствующих коллоидов наночастиц. Смесь помещалась в стеклянную кювету и облучалась в течение заданного времени. Типичный объем жидкости в кювете составлял 2 мл, диаметр лазерного пучка – 30 мкм, эффективная длина перетяжки пучка – около 100 мкм, плотность энергии пучка – 9.4 Дж/см². Как и в случае получения отдельных частиц, кювета помещалась на управляемый от компьютера столик, осуществлявший перемещение кюветы над лазерным пучком со скоростью около 1 мм/с. Пучок фокусировался через дно кюветы так, чтобы перетяжка пучка находилась на расстоянии, максимально близком ко внутренней поверхности стенки кюветы и исключавшем травление стекла, но в то же время достаточном для образования сплава.

3. Экспериментальные результаты

Воздействие излучения лазера на парах меди на наночастицы золота (и в меньшей степени на наночастицы

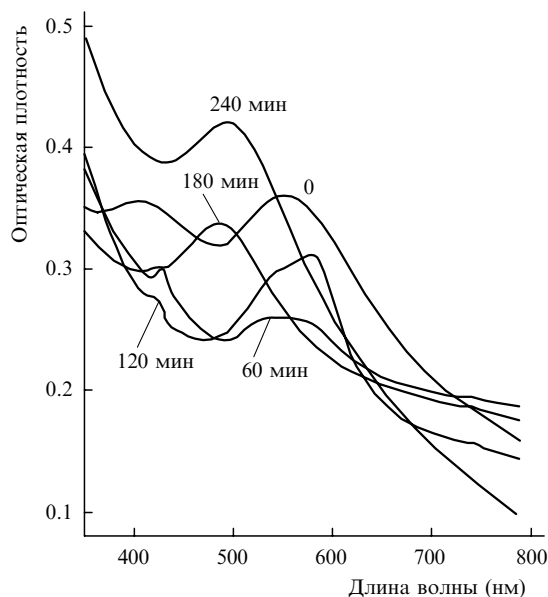


Рис.1. Эволюция спектра поглощения смеси индивидуальных коллоидов в зависимости от времени лазерного воздействия. Плотность энергии излучения 9.4 Дж/см². Цифрами обозначено время облучения.

серебра) позволяет получать сплав серебра и золота при облучении смеси коллоидных растворов соответствующих металлов. В этом случае, в отличие от лазерного воздействия на оболочечные частицы этих двух металлов, которые уже контактируют, индивидуальные наночастицы должны вначале сблизиться друг с другом, образуя при этом гибридную частицу. Размер такой гибридной частицы значительно больше размера индивидуальной частицы, что может сопровождаться специфическим изменением спектра поглощения раствора, указывающим на промежуточную стадию формирования Ag–Au-сплава.

Эволюция спектра поглощения смеси коллоидов от времени лазерного воздействия представлена на рис.1. Положение плазмонного резонанса сплава Au и Ag изменяется непрерывно в зависимости от концентрации металлов и всегда находится между резонансными длинами волн 400 и 520 нм для серебра и золота соответ-

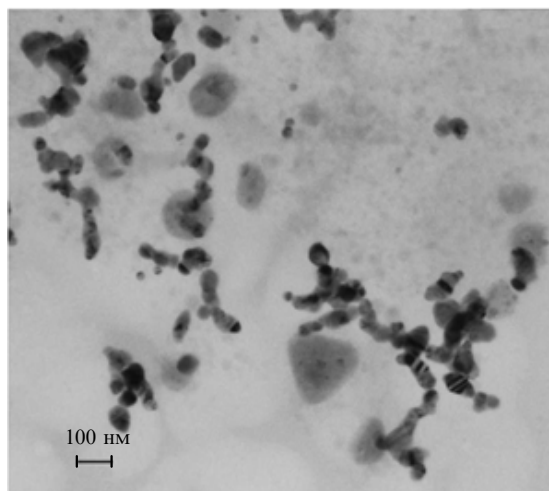


Рис.2. Агломерация наночастиц серебра и золота, предшествующая образованию сплава. Более светлые частицы соответствуют серебру, более темные – золоту.

ственно [10]. Однако, как видно из рис.1, при некоторых временах экспозиции максимум поглощения сильно сдвинут в красную область и находится на $\lambda = 580$ нм. Фотография коллоидов, соответствующая этой фазе облучения, приведена на рис.2. Видны многочисленные контакты между наночастицами золота и серебра, они хорошо наблюдаются из-за различной атомной массы металлов. При дальнейшем лазерном воздействии эти гибридные частицы сплавляются, и конечное положение максимума поглощения соответствует сплаву Au и Ag.

Как видно из рис.1, характерное время проведения эксперимента составляет несколько часов. Было обнаружено, что добавление ПВП в количестве 0.1 г/л значительно ускоряет образование сплава. На рис.3 представлена эволюция спектров поглощения при различном времени экспозиции. Уже после 15 мин облучения наблюдается исчезновение плазмонного пика серебра, а пик, соответствующий золоту, сдвигается в красную область. По этим изменениям можно судить о начале формирования сплава. При дальнейшем лазерном облучении основной пик смещается в коротковолновую область и занимает характерное для сплава положение между плазмонными резонансами серебра и золота. При дальнейшем увеличении концентрации ПВП процесс образования сплава наночастиц существенно замедляется, и при концентрации, превышающей 0.5 г/л, образования сплава не происходит при тех же плотности энергии лазерного излучения и времени облучения.

Другим фактором, влияющим на скорость образования сплава, является концентрация наночастиц в исходных коллоидах серебра и золота. Так, тенденция образования сплава при разбавлении смеси коллоидных частиц чистым этанолом в соотношении 1 : 2, 1 : 4, 1 : 8 была менее заметна при одинаковом времени облучения и прочих равных условиях.

Во всех вышеописанных экспериментах в качестве жидкости использовался этанол. Для того чтобы убедиться, что свойства жидкости не влияют на образование сплава, был проведен ряд опытов с дистиллированной водой (при добавлении ПВП с концентрацией 0.1 г/л). Образование сплава при той же плотности энергии в этом случае

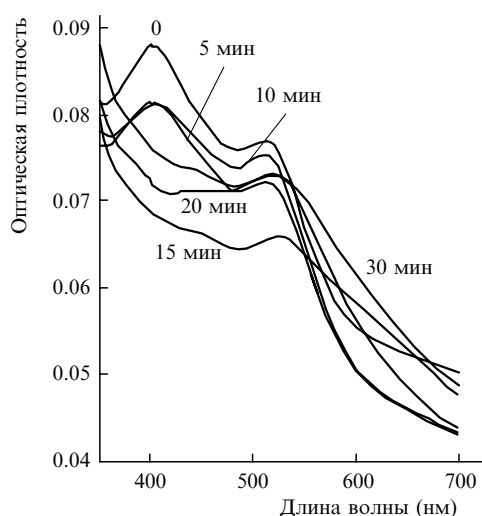


Рис.3. Эволюция спектра поглощения смеси в присутствии поверхностно-активного вещества (концентрация ПВП 0.1 г/л). При экспозиции 15–30 мин происходит уширение спектра поглощения в красную область, что свидетельствует о наличии гибридных наночастиц. Цифрами обозначено время облучения.

занимало около 2 ч, что выражалось в исчезновении индивидуальных пиков поглощения серебра и золота и возникновении одного пика поглощения.

4. Обсуждение

Как показали результаты экспериментов, на характер взаимодействия частиц сильно влияет присутствие ПВП, что заметно уже на стадии генерации индивидуальных наночастиц золота и серебра. В частности, размеры частиц в присутствии ПВП меньше, чем в чистой жидкости. При взаимодействии с образующимися наночастицами ПВП создает оболочку вокруг каждой частицы, препятствуя их агрегации при отсутствии лазерного воздействия. Эта оболочка препятствует также агрегации частиц над мишенью в процессе ее лазерной абляции.

Из рис.1, 3 хорошо видно, что при определенных временах облучения происходит сплавление наночастиц. Это выражается в исчезновении индивидуальных пиков и появлении одного пика сплава. Характерное время, которое необходимо для образования сплава, варьируется в зависимости от количества ПВП, растворенного в индивидуальных коллоидах. Как уже было сказано выше, в чистой жидкости размер частиц больше, чем в присутствии ПВП. При одинаковом количестве металла, перешедшего в наночастицы в процессе абляции, концентрации сплавляемых частиц, которые получены в присутствии ПВП и чистой жидкости, сильно различаются. Увеличение концентрации наночастиц ведет к увеличению вероятности их сплавления из-за уменьшения среднего расстояния между частицами, поэтому в присутствии ПВП сплав образуется быстрее.

Процесс образования сплава (см. рис.1, 2) проходит через промежуточную фазу, во время которой частицы только соприкасаются, образуя гибридные частицы. На фотографиях хорошо видна агрегация частиц без образования сплава. Спектр поглощения жидкости, содержащей промежуточную фазу, показывает аномальный сдвиг в красную область. Размер гибридных частиц больше, чем размеры индивидуальных наночастиц серебра и золота. В [10] показано, что с ростом размера частиц частота плазмонного резонанса смещается в красную область. Этим же объясняется, почему в присутствии ПВП сдвиг пика поглощения в красную область менее заметен – в присутствии ПВП характерный размер наночастиц меньше.

Оценки показывают, что при используемых в настоящей работе плотностях энергии лазерного излучения наночастицы золота и серебра находятся в жидком состоянии во время импульса [16], что является необходимым условием образования сплава. Как отмечалось ранее, расплавленная капля металла может распадаться вследствие гидродинамических неустойчивостей. Характерный вид наночастиц сплава представлен на рис.4. Видно, что размеры полученных частиц заметно меньше, чем размеры исходных. Это связано с тем, что коэффициент поглощения наночастиц сплава больше, поскольку эффективность их взаимодействия с лазерным пучком определяется близостью пика их поглощения к лазерной линии. Действительно, из рис.1, 3 видно, что пик поглощения, соответствующий сплаву наночастиц, расположен ближе к лазерной линии, чем пики отдельных коллоидов серебра и золота. Поэтому поглощение энергии, достаточной для плавления наночастиц

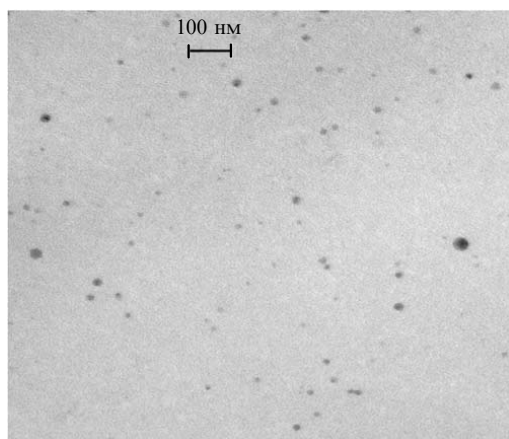


Рис.4. Вид наночастиц серебра и золота, полученных в этаноле при лазерном облучении в течение 120 мин. Концентрация ПВП 0.1 г/л, плотность энергии 9 Дж/см².

сплава, происходит при меньших размерах наночастиц. При дальнейшем уменьшении размера наночастицы ее сечение поглощения становится слишком малым для поглощения из лазерного пучка энергии, достаточной для плавления, и при заданной плотности энергии излучения в среде процесс уменьшения размера частиц приостанавливается. Температура плавления наночастиц также снижается с уменьшением их размера [17–20].

Интересно отметить, что максимум поглощения промежуточной фазы (580 нм) практически совпадает со второй линией генерации лазера на парах меди с длиной волны 578.2 нм (см. рис.1). Следовательно, при иницировании сплавления наночастиц золота и серебра излучением с такой длиной волны динамика образования сплава должна быть радикально иной. Этот вопрос нуждается в дополнительных исследованиях. Кроме того, сами гибридные наночастицы промежуточной фазы представляют несомненный интерес как оптическая среда с высокой нелинейностью, обусловленной их низкой симметрией.

5. Выводы

В работе получен сплав наночастиц золота и серебра при лазерном облучении смеси индивидуальных частиц. Изучена эволюция спектра поглощения смеси коллоидных частиц Au и Ag и их морфология в зависимости от времени облучения раствора лазерным излучением. Впер-

вые обнаружена «промежуточная фаза» сплава, выражающаяся в аномальном сдвиге спектра поглощения. Этой фазе соответствует образование гибридных наночастиц Au и Ag, контактирующих друг с другом без образования сплава. Положение аномального красного пика поглощения зависит от размера гибридных наночастиц. В работе показано, что скорость образования сплава немонотонно зависит от концентрации ПВП. С добавлением ПВП в жидкость скорость образования сплава сначала растет, а затем падает до нуля. Установлено также, что скорость образования сплава зависит от концентрации наночастиц индивидуальных коллоидов – при разбавлении смеси скорость образования уменьшается.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 01-02-17724, № 01-02-16495 и № 02-02-16549.

1. Nedersen J., Chumanov G., Cotton T.M. *Appl. Spectrosc.*, **47**, 1959 (1993); Sibbald M.S., Chumanov G., Cotton T.M. *J. Phys. Chem.*, **100**, 4672 (1996).
2. Yeh M.-S., Yang Y.-S., Lee Y.-P., Lee H.-F., Yeh Y.-H., Yeh C.-S. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 6851 (1999).
3. Kamat P.V., Flumiani M., Hartland G.V. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 3123 (1998).
4. Takami A., Kurita H., Koda S. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1226 (1999).
5. Link S., Burda C., Nikoobakht B., El-Sayed M.A. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 6152 (2000).
6. Abid J.-P., Girault H.H., Brevet P.F. *Chem. Comm.*, 829 (2001).
7. Toshima N., Yonezawa T. *New J. Chem.*, **22**, 1179 (1998); Toshima N., in *Reactions in Homogeneous Solutions* (Surf. Sci. Ser., Vol. 92). Ed. by T. Sugimoto (New York: M. Dekker, 2000, p. 430).
8. Mulvaney P. *Langmuir*, **12**, 788 (1996).
9. Creighton J.A., Eadon D.G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 3881 (1991).
10. Link S., El-Sayed M. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8410 (1999).
11. Chen Yu-Hung, Tseng Yao-Hung, Yeh Chen Sheng. *J. Mater Chem.*, **12**, 1419 (2002).
12. Kim Y., Johnson R.C., Li J., Hupp J.T., Schatz G.C. *Chem. Phys. Lett.*, **352**, 421 (2002).
13. Dolgaev S.I., Simakin A.V., Voronov V.V., Shafeev G.A., Bozon-Verduraz F. *Appl. Surf. Sci.*, **186**, 546 (2002).
14. Simakin A.V., Voronov V.V., Shafeev G.A., Brayner R., Bozon-Verduraz F. *Chem. Phys. Lett.*, **348**, 182 (2001).
15. Anikin K.V., Melnik N.N., Simakin A.V., Shafeev G.A., Vitukhnovsky A.G. *Chem. Phys. Lett.*, **366**, 357 (2002).
16. Бозон-Вердюр Ф., Брайнер Р., Воронов В.В., Кириченко Н.А., Симакин А.В., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **33** (8), 714 (2003).
17. Wautelet M., Dauchot J.P., Hecq M. *Mater. Sci. Engng C*, **23**, 187 (2003).
18. Wautelet M., Dauchot J.P., Hecq M. *Nanotechnology*, **11**, 6 (2000).
19. Vall'ee R., Wautelet M., Dauchot J.P., Hecq M. *Nanotechnology*, **12**, 68 (2001).
20. Wautelet M. *Phys. Lett. A*, **246**, 341 (1998).