

Влияние лазерного УФ и видимого излучений на структуру и состав слоистых органо-неорганических наноконкомпозитов цинка и меди

Т.И.Бородина, Г.Е.Вальяно, О.А.Гололобова, В.Т.Карпунин, М.М.Маликов, Д.А.Стриканов

Представлены результаты экспериментальных исследований воздействия лазерного УФ и видимого излучений на структуру и состав слоистых органо-неорганических наноконкомпозитов переходных металлов цинка (цинка гидроксид додецил сульфат – $Zn(OH)_2DS$) и меди (меди гидроксид додецил сульфат – $Cu_2(OH)_3DS$). Наноконкомпозиты синтезированы методом лазерной абляции мишеней из указанных материалов в водных растворах поверхностно-активного вещества – додецил сульфата натрия (SDS). Анализировались спектры поглощения и комбинационного рассеяния полученных коллоидов. Структурный состав и морфология твердой фазы, выделенной из коллоидов, определены методами рентгеновской дифрактометрии, а также атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии. Показано, что в интервале интенсивностей лазерного УФ и видимого излучений $5 \times 10^6 - 10^7$ Вт/см² и более происходит фрагментация и изменение состава наноконкомпозитов.

Ключевые слова: слоистые органо-неорганические наноконкомпозиты, лазерная абляция в жидкости.

1. Введение

Слоистые органо-неорганические гибридные наноконкомпозиты представляют значительный интерес для исследователей с точки зрения их применения в науке и технологии. К этим наноконкомпозитам относится широкий класс таких химических соединений, как двойные металл-гидроксиды, гидроксиды двойных солей металлов и гидроксиды отдельных металлов, в пространство между слоями которых интеркалированы различные органические анионы.

Структурная изменчивость этих материалов ведет к появлению новых химических и физических свойств, к которым относятся переменный магнетизм [1, 2], эффективный катализ, высокая ионно-обменная способность [3]. Использование таких наноконкомпозитов обещает улучшение механической и термической стабильности полимеров, в которые внедрены композиты [4], а также открывает возможности создания новых оптоэлектронных устройств (стохастических лазеров, светодиодов, сенсоров) [5–7], в том числе для различных диагностических целей [8, 9]. Слоистые материалы могут применяться в фармакологии и биомедицине в качестве нанобиогридов, противораковых препаратов, транспортеров лекарств и генов в клеточные структуры [10].

В последнее десятилетие для синтеза наноструктур металлов, оксидов, гидроксидов используется метод лазерной абляции металлов в жидкой среде [11–13]. Однако работ, посвященных получению слоистых органо-неорганических композитов этим достаточно простым и гибким методом и изучению их свойств, очень мало [14, 15]. Практически важным является также вопрос о структурной устойчиво-

сти этих композитов в коллоидном состоянии к воздействию, в частности, лазерного излучения оптического диапазона (стабильность коллоидных лекарственных препаратов, пленок-носителей оптической информации и т. д.).

Вопросы модификации наноструктур теоретически и экспериментально изучались во многих работах [16–19]. Объектами исследований являлись как наночастицы конечного размера, обычно сферической формы и не взаимодействующие между собой (наночастицы золота, платины, оксидов меди, цинка) [16, 17], так и коллоиды с фрактальными структурами. Исследованы механизмы фрагментации в результате нагрева и плавления частиц, а также образования плазменного облака в зависимости от вкладываемой энергии. В монографии [19] на примере коллоидов серебра детально рассмотрены явления фото-модификации и фотоагрегации во фрактальных образованиях. Однако, с учетом многообразия существующих наноструктур, информации для полного решения проблемы их стабильности в условиях воздействия различных излучений еще явно недостаточно.

В настоящей статье изложены результаты изучения структурных и морфологических изменений, возникающих при воздействии лазерного излучения УФ и видимого диапазонов, в органо-неорганических наноконкомпозитах цинка и меди, полученных методом лазерной абляции в жидкости. Синтезированные материалы относятся ко второй и третьей группам композитов. Их структурные формулы имеют следующий вид: $M_2(OH)_3X \cdot zH_2O$ и $M(OH)_2X \cdot zH_2O$, где М – атомы двухвалентных металлов типа Zn, Cu; X – интеркалированный анион – алкилсульфат $C_nH_{2n+1}SO_4$; $n = 12$; z – число молекул.

2. Описание эксперимента

Техника лазерной абляции в жидкости детально описана во множестве оригинальных статей и обзоров [11–13]. В предлагаемой работе излучение видимого диапазона ($\lambda = 510.6$ и 578.2 нм) генерировалось лазером на парах меди (ЛПМ), а УФ излучение ($\lambda = 255, 271$ и 278 нм) было по-

Т.И.Бородина, Г.Е.Вальяно, О.А.Гололобова, В.Т.Карпунин, М.М.Маликов, Д.А.Стриканов. Объединенный институт высоких температур РАН, Россия, 125412 Москва, ул Ижорская, 13; e-mail: borodina@ihed.ras, mmalikov@oivtran.ru, gev06@bk.ru

Поступила в редакцию 30 октября 2012 г., после доработки – 17 декабря 2012 г.

лучено методом нелинейного преобразования излучения ЛПМ с $\lambda = 510$ и 578 нм на кристалле ВВО [20]. Средняя мощность генерации ЛПМ составляла 10–12 Вт, соотношение мощностей излучения в линиях – 2:1, длительность импульсов – 20 нс, частота следования импульсов – 10 кГц, средняя мощность УФ излучения была равна ~ 0.6 Вт. При синтезе нанокомпозитов лазерный пучок фокусировался на поверхность мишени ахроматическим объективом с фокусным расстоянием $f = 280$ мм, что обеспечивало диаметр пятна менее 100 мкм. Мишень помещалась в кювету с деионизованной водой или водными растворами поверхностно-активных веществ (ПАВ). Объем жидкости в кювете составлял ~ 2 см³. Кювета находилась в сосуде с охлаждающей водой, температура которой поддерживалась равной ~ 300 К. Сосуд монтировался на подвижном столике, что позволяло непрерывно перемещать фокальное пятно по поверхности мишени. Примененный в эксперименте ПАВ – SDS ($C_{12}H_{25}SO_4Na$) – относится к группе анионных ПАВ. Обработка полученных коллоидов, содержащих нанокомпозиты, УФ и видимым излучением осуществлялась в кювете объемом 2 см³. Лазерный пучок фокусировался кварцевой линзой с $f = 280$ мм в центр кюветы.

Оптические характеристики полученных коллоидных растворов, содержащих наноструктуры композитов цинка и меди, анализировались абсорбционно-спектральным методом в диапазоне 200–700 нм на спектрофотометре СФ-46 с автоматизированной системой обработки данных. Спектры комбинационного рассеяния регистрировались двойным монохроматором КСВУ-23. Структура и состав твердой фазы, выделенной из коллоидного раствора центрифугированием (4000–16000 об./мин) и высушенной при температуре 320–330 К, исследовались на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 (линия K_α меди). Формы и размеры наноструктур определялись с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver P47-PRO (полуконтактным методом в режиме Semicontact topography) и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi S405A при ускоряющем напряжении 15 кВ по стандартной методике.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

В экспериментах, как указано выше, применялся мощный (более 10 Вт) ЛПМ с высокой частотой следования импульсов (10^4 Гц). В сравнении с большинством известных работ с использованием Nd:YAG-лазеров это обеспечивало более интенсивную наработку наночастиц в единицу времени, иначе говоря, образование плотного коллоида. Самоорганизация большого числа наночастиц в плотном коллоиде приводит к образованию крупных фрактальных агрегатов [21]. Теория оптических свойств систем таких частиц [19, 22], с сильным электромагнитным взаимодействием между собой, кардинально отличается от известной теории Ми, в которой это взаимодействие не принимается во внимание. В теории, подтвержденной экспериментально [23, 24], фрактальные агрегаты рассматриваются как система наночастиц, одновременно представляющая собой совокупность высокодобротных резонаторов (связанных диполей), соответствующих оптическим резонансам сблизившихся частиц со случайно распределенными собственными частотами. Во фрактале сближение частиц и их влияние друг на друга приводят, во-первых, к сдвигу плазмонных резонансов наночастиц в низкочастотную область на величину $\Delta\omega_p$, сопостави-

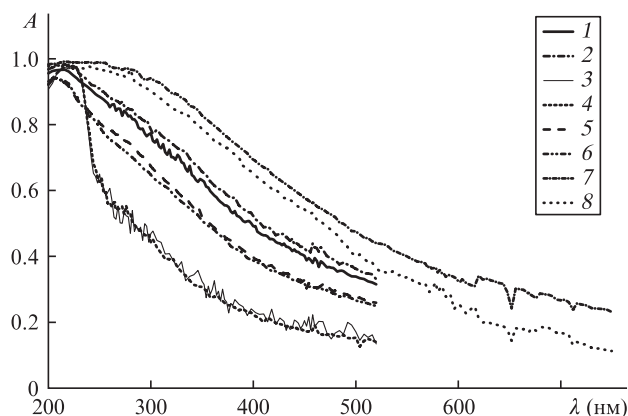


Рис.1. Спектры поглощения $A(\lambda)$ исходных коллоидных растворов композита цинка $Zn((OH)_2DS$ при $\tau_{exp} = 2$ ч (1), 10 мин (3), 40 мин (5) и композита меди $Cu_2(OH)_3DS$ при $\tau_{exp} = 1.5$ ч (7), а также спектры тех же коллоидов композита цинка после лазерного облучения в видимом диапазоне ($\lambda = 510$ и 578 нм, мощность излучения ~ 0.8 Вт) при $\tau_{exp} = 1$ ч (2, 4), 2 ч (6) и композита меди после УФ облучения ($\lambda = 255$ нм, мощность излучения ~ 0.6 Вт) (8).

мую с их собственной резонансной частотой, и, следовательно, к увеличению протяженности длинноволнового крыла спектра; во-вторых, к проявлению эффектов фото-модификации (совпадение частоты падающего излучения с частотой наночастиц определенной конфигурации, последующая ее деструкция, появление соответствующей зоны «просветления» [24–28] в спектре поглощения коллоида); в-третьих, к фотоагрегации [29, 30].

На рис.1 приведены спектры поглощения $A(\lambda)$ коллоидов композитов цинка и меди (исходные коллоиды), полученных облучением мишеней в водном растворе SDS (молярность раствора $M = 0.01$) при различных временах экспозиции τ_{exp} (кривые 1, 3, 5, 7), и спектры исходных коллоидов, обработанных излучением видимого (кривые 2, 4, 6) и УФ (кривая 8) диапазонов. При синтезе коллоидов увеличение τ_{exp} приводит к повышению концентрации наночастиц в коллоиде, к образованию фрактальных структур (см. рис.3, 4) и, как следствие, к росту поглощения в длинноволновой части спектра. Для медного коллоида в этом случае появляются характерные зоны просветления в области 620–650 нм.

Воздействие на исходные коллоиды УФ и видимого излучений в интервале интенсивностей $5 \times 10^5 - 10^7$ Вт/см² практически не изменяет их спектр поглощения (см. кривые 2, 4, 6, 8), тогда как фрактальная структура при этом претерпевает значительные изменения – крупные агрегаты распадаются на более мелкие фрагменты (см. рис.4, б, в).

Более детально картина происходящих в коллоидах процессов видна на рентгеновских дифрактограммах – АСМ- и СЭМ-снимках их твердых фаз. Сравнение дифрактограмм твердых фаз коллоидов $Cu_2(OH)_3DS$, полученных до УФ облучения ($\lambda = 255$ нм) и после него (рис.2, б), указывает на разрушение этих комплексов и на возможное появление других слоистых структур с межслоевыми расстояниями $d = 4.87$ и 3.658 нм. Дифрактограммы $Zn(OH)_2DS$, снятые после УФ облучения (рис.2, а), демонстрируют наличие продукта его декомпозиции – частиц карбоната цинка $ZnCO_3$ размером около 17 нм. Кроме того, происходит частичная фрагментация композита до рентгено-аморфного состояния, о чем свидетельствует сильное гало в области брэгговских углов $2\theta = 8 - 15^\circ$.

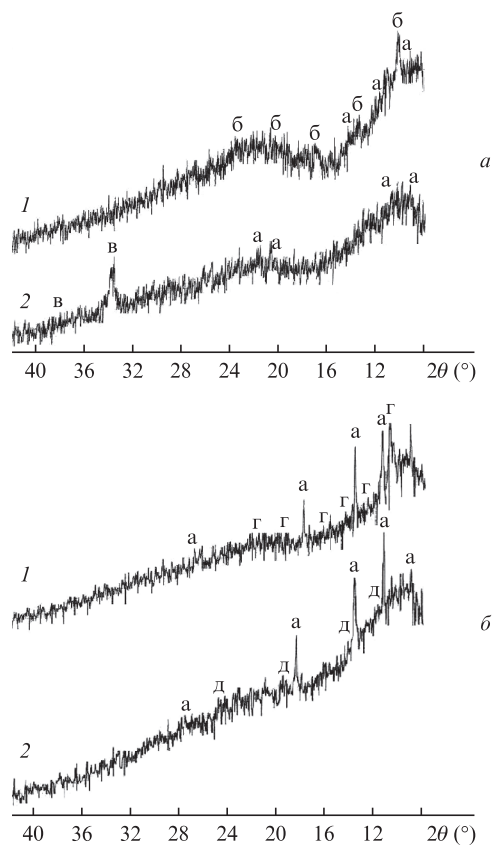


Рис.2. Рентгеновские дифрактограммы осадков, выделенных из коллоидных растворов Zn + 0.01 M SDS (а) и Cu + 0.01 M SDS (б) после УФ облучения (1), и дифрактограммы исходных коллоидов (2): а – SDS, б – Zn(OH)₂DS, в – ZnCO₃, г – слоистые структуры с $d = 4.87$ нм, д – слоистые структуры с $d = 3.658$ нм.

На рис.3 и 4 представлены АСМ- и СЭМ-снимки поверхностей твердых фаз композитов цинка и меди, полученные до и после обработки лазерным излучением УФ ($\lambda = 255, 271$ нм) и видимого ($\lambda = 510, 578$ нм) диапазонов. Исходные композиты цинка и меди имеют вид колоний плотно уложенных друг на друга пластинок (ламель) с линейными размерами от сотен нанометров до десяти и более микрон, толщина которых в поперечном направлении в четыре-десять раз меньше (рис.3,а и 4,а, в).

Картина существенно изменяется после обработки лазерным излучением УФ и видимого диапазонов (рис.3,б и 4,б, г). Очевидна фрагментация структур композитов. Длина ламелей препаратов цинка редко превышает ~1 мкм (150 –

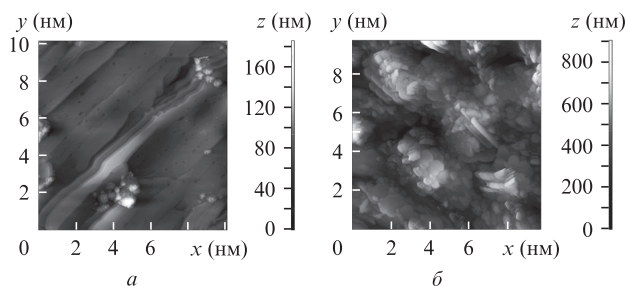


Рис.3. АСМ-снимки поверхности твердой фазы исходного коллоида (а) и коллоида после лазерного УФ облучения (б). Коллоид получен в результате лазерной абляции мишени из цинка в растворе SDS (0.01 M).

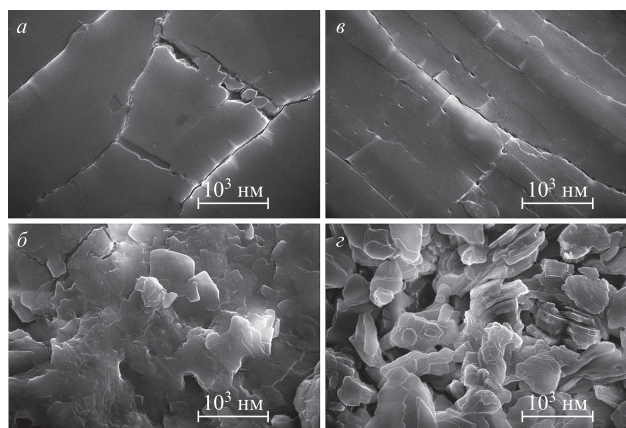


Рис.4. СЭМ-снимки поверхности твердой фазы коллоидов, полученных после лазерной абляции мишени из цинка (а, б) и меди (в, г): исходный коллоид (а, в) и коллоид после лазерного облучения в видимом диапазоне (б, г).

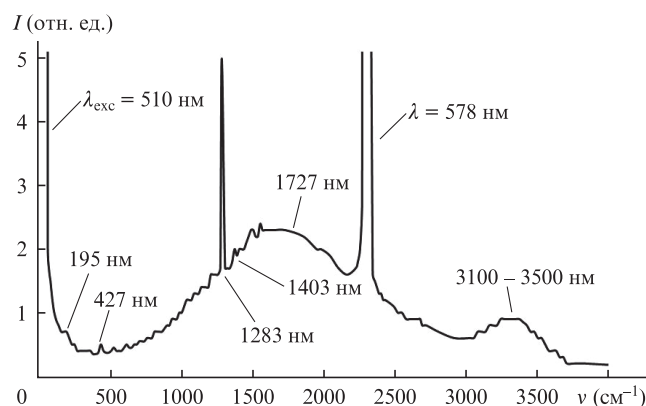


Рис.5. Спектры комбинационного рассеяния коллоида Zn(OH)₂DS ($\lambda_{exc} = 510$ нм), полученного после лазерного облучения ($\tau_{exp} = 1.5$ ч, $\lambda = 510$ и 578 нм): 195, 427, 1403 и 1727 см⁻¹ – ZnCO₃, 1283 см⁻¹ – SDS, 3100 – 3500 см⁻¹ – H₂O.

800 нм), а толщина составляет 20 – 50 нм. Аналогичные преобразования наблюдаются и у композитов меди.

Спектры комбинационного рассеяния цинкового образца после облучения ($\lambda = 510, 578$ нм) подтверждают его декомпозицию с появлением карбоната цинка ZnCO₃ (рис.5).

4. Заключение

Представленные экспериментальные данные указывают на нестабильность (фрагментация, изменение состава) фрактальных структур нанокомпозитов при воздействии на них достаточно интенсивного ($5 \times 10^5 - 10^7$ Вт/см²) импульсного лазерного УФ и видимого излучения. Основной причиной фрагментации твердой фазы коллоидов является нагрев наночастиц, составляющих коллоиды, лазерным излучением. Оценка температуры нагрева частиц при указанных плотностях мощности, выполненная по аналогии с работами [16, 17], демонстрирует возможность их плавления и разделения на мелкие фракции, а следовательно, дробления фрактальных структур. Изменение структуры и состава композитов, появление новых химических соединений, по-видимому, определяется разрывом ряда связей (С – Н, С – О, С – С и др., энергия связей ~400 кДж/моль)

молекул композита под действием достаточно энергичных квантов излучения УФ и видимого диапазонов.

1. Fujita W., Awaga K. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 4563 (1997).
2. Okazaki M., Toriyama K., Tomura S., Kodama T., Watanabe E. *Inorg. Chem.*, **39**, 2855 (2000).
3. Newman S.P., Jones W. *New J. Chem.*, **22**, 105 (1998).
4. Kandare E., Chigwada G., Wang D., Wilkie C.A., Hossenlopp J.M. *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 1781 (2006).
5. Usui H., Sasaki T., Koshizaki N. *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 063105 (2005).
6. Karen L. Van der Molen, Mosk A. P., Legendijk A. *Opt. Commun.*, **278**, 110 (2007).
7. Аверюшкин А.С., Андриенко О.С., Андриюшин И.А., Булычев Н.А., Казарян М.А., Леонтович А.М., Лидский В.В., Сачков В.И., Хохлов Э.М. В сб. *Труды симпозиума «Лазеры на парах металлов»* (Ростов-на-Дону: ЮФУ, 2012, с.8).
8. Varaksin A.Yu., Polezhaev Yu.V., Polyakov A.F. *High Temperature*, **36**, 744 (1998).
9. Varaksin A.Yu., Polezhaev Yu.V., Polyakov A.F. *Int. J. Heat Fluid Flow*, **21**, 562 (2000).
10. Nalawade P., Aware B., Kadam V.J., Hirlekar R.S. *J. Sci. Ind. Res.*, **68**, 267 (2009).
11. Бозон-Вердюра Ф., Брайнер Р., Воронов В.В., Кириченко Н.А., Симакин А.В., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **33** (8), 714 (2003).
12. Yang G.W. *Prog. Mater. Sci.*, **52**, 648 (2007).
13. Karpukhin V.T., Malikov M.M., Val'vano G.E., Borodina T.I., Gololobova O.A. *High Temperature*, **49**, 681 (2011).
14. Liang Ch., Shimizu Y., Masuda M., Sasaki T., Koshizaki N. *Chem. Mater.*, **16**, 963 (2004).
15. Karpukhin V.T., Malikov M.M., Val'vano G.E., Borodina T.I., Gololobova O.A. *J. Nanotechnol.*, **2012**, 910761 (2012).
16. Кириченко Н.А., Сухов И.А., Шафеев Г.А., Щербина Б.Е. *Квантовая электроника*, **42**, 175 (2012).
17. Werner D., Hashimoto Sh. *J. Phys. Chem. C*, **115**, 5063 (2011).
18. Kawasaki M. *J. Phys. Chem. C*, **115**, 5165 (2011).
19. Карпов С.В., Слабко В.В. *Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золей металлов* (Новосибирск: изд-во СО РАН, 2003).
20. Батенин В.М., Бохан П.А., Бучанов В.В., Евтушенко Г.С., Казарян М.А., Карпукhin В.Т., Климовский И.И., Маликов М.М. *Лазеры на самоограниченных переходах атомов металлов – 2* (М.: Физматлит, 2011, т.2).
21. Смирнов Б.М. *Физика фрактальных кластеров* (М.: Наука, 1991).
22. Shalaev V.M. *Phys. Rep.*, **272**, 61 (1991).
23. Heard S.M., Griezzer F., Barrachlough C.G., Sanders J.V. *J. Coll. Interf. Sci.*, **93** (2), 545 (1983).
24. Карпов А.В., Попов А.К., Раутиан С.Г., Сафонов В.П. Слабко В.В., Шалаев В.М., Штокман М.И. *Письма в ЖЭТФ*, **48**, 528 (1988).
25. Kazakevich P.V., Simakin A.V., Shafeev G.A. *Phys. Wave Phenomena*, **13** (4), 173 (2005).
26. Kazakevich P.V., Simakin A.V., Shafeev G.A. *Chem. Phys. Lett.*, **421**, 348 (2006).
27. Kazakevich P.V., Simakin A.V., Voronov V.V., Shafeev G.A. *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 4373 (2006).
28. Данилова Е.Ю., Драчев В.П., Перминов С.В., Сафонов В.П. *Изв. РАН. Сер. физич.*, **60** (3), 18 (1996).
29. Карпов С.В., Попов А.К., Слабко В.В. *Письма в ЖЭТФ*, **66** (2), 97 (1997).
30. Карпов С.В., Слабко В.В., Чиганова Г.А. *Коллоидный журн.*, **64** (4), 474 (2002).