

## НАНОЧАСТИЦЫ

# Влияние размеров наночастиц на спектр экстинкции коллоидных растворов, полученных при лазерной абляции золота в воде

С.В.Старинский, Ю.Г.Шухов, А.В.Булгаков

*Измерены спектры экстинкции коллоидных растворов наночастиц золота, синтезированных при наносекундной лазерной абляции в воде для условий бимодального распределения частиц по размерам. Выполнен анализ спектров экстинкции растворов с помощью теории Ми и установлен вклад частиц разных размеров в ослабление излучения. Предложен способ определения концентраций отдельных популяций частиц в растворе на основе спектральной зависимости коэффициента экстинкции. Обсуждаются механизмы формирования наночастиц при лазерной абляции металлов в жидкости.*

**Ключевые слова:** лазерная абляция в жидкости, коллоидный раствор, спектр экстинкции, наночастицы золота, бимодальное распределение частиц по размерам, плазмонный резонанс, теория Ми.

Наночастицы благородных металлов обладают уникальными электронными, каталитическими и оптическими свойствами, к числу которых относится локализованный поверхностный плазмонный резонанс [1–3], представляющий интерес для многих приложений, включая солнечную энергетику, спектроскопию, создание сенсоров, медицину. Оптические свойства плазмонных наночастиц зависят от их размера, формы и концентрации, поэтому важно иметь средства контроля и управления параметрами синтезируемых частиц. Одним из наиболее эффективных и гибких методов синтеза наночастиц является лазерная абляция в жидкости [4–8], позволяющая получать коллоидные растворы с характеристиками, достижение которых другими методами невозможно [8]. Так, метод дает возможность синтезировать стабильные частицы без посторонних примесей и поверхностно-активных веществ, что является важным для многих медицинских приложений.

Наиболее распространенным методом анализа размеров коллоидных наночастиц является электронная микроскопия высокого разрешения [4–8], имеющая, однако, в данном случае ряд недостатков. Метод не позволяет анализировать частицы непосредственно в растворе и измерять их концентрацию, а приготовление образцов для анализа (осаждение на подложку) приводит зачастую к изменению исходных размеров частиц. Другие методы контроля, такие как малоугловое рентгеновское рассеяние [9] или анализ подвижности частиц [10], довольно дороги и имеют ряд специфических ограничений. В [11] разработана методика оценки среднего размера коллоидных частиц золота в диапазоне 4–25 нм на основе анализа их спектра экстинкции по теории Ми, позволяющая определить концентрацию частиц в растворе, а также учесть их несферичность. Однако методика неприменима в случае

бимодального распределения частиц по размерам, типичного для коллоидов, полученных при лазерной абляции в жидкости и часто включающих в себя популяции частиц с сильно различающимися размерами [4, 7, 8, 12–14].

В настоящей работе исследуются спектры экстинкции водных коллоидных растворов при бимодальном распределении наночастиц, синтезированных при абляции золота наносекундными лазерными импульсами. На основе теории Ми развит метод расчета спектров, позволивший оценить вклад в ослабление излучения разных популяций наночастиц и определить их концентрацию в растворе.

Абляция мишени из золота (пластина чистотой 99.99%) осуществлялась импульсами излучения Nd:YAG-лазера (длина волны 1064 нм, длительность импульса 9 нс, частота следования 5 Гц) по нормали к поверхности. Образец погружался в кювету с дистиллированной деионизованной водой (объем 20 мл, высота столба жидкости над мишенью 10 мм). Излучение лазера фокусировалось на поверхность в пятно диаметром  $\sim 1$  мм с помощью сканирующей оптической системы (поворотная призма и фокусирующая линза), позволяющей перемещать луч вдоль поверхности в процессе синтеза коллоидного раствора (полное число импульсов  $N$  варьировалось в диапазоне 3000–10000). В экспериментах использовались относительно малые плотности энергии облучения  $F_0$  в диапазоне 3–10 Дж/см<sup>2</sup>, незначительно превышающие порог абляции золота в воде (для наших условий  $\sim 2$  Дж/см<sup>2</sup> [15]), когда формирование двух популяций наночастиц отчетливо выражено. Для исследования оптических свойств полученных растворов применялся дифракционный спектрофотометр ДФС-458С. Размеры и форма наночастиц анализировались с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEOL-JEM2010, образцы для которого готовились путем выпаривания нескольких капель раствора на пленке аморфного углерода, нанесенной на медную сетку. Поверхность мишеней после облучения исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JSM-6700F.

На рис.1 показано типичное ПЭМ-изображение синтезированных частиц. Очевидно наличие двух популяций – малых наночастиц с характерным размером  $\sim 10$  нм, до-

С.В.Старинский, Ю.Г.Шухов, А.В.Булгаков. Институт теплофизики им. С.С.Кутателадзе СО РАН, Россия, 630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 1; e-mail: bulgakov@itp.nsc.ru

Поступила в редакцию 9 ноября 2016 г., после доработки – 6 февраля 2017 г.

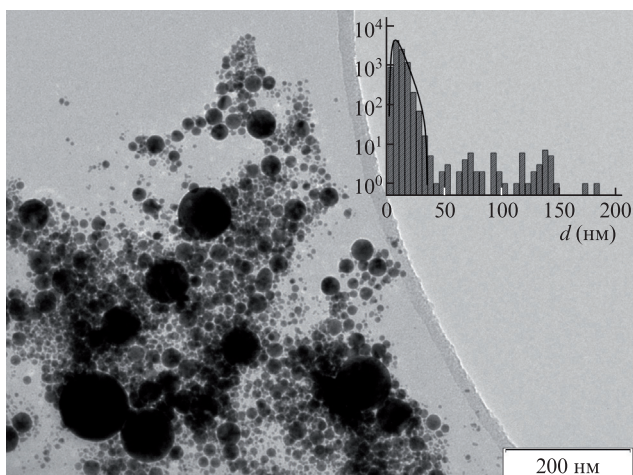


Рис.1. Типичное ПЭМ-изображение частиц, полученных при лазерной абляции золота в воде (плотность энергии излучения  $F_0 = 8.4$  Дж/см<sup>2</sup>, число лазерных импульсов  $N = 10000$ ). На вставке показана гистограмма распределения частиц по размерам, построенная на основе анализа восьми изображений для этого режима абляции; сплошная кривая соответствует распределению (1) для малых частиц.

минирующих в растворе, и небольшого количества крупных частиц размером 50–200 нм. Форма всех частиц близка к сферической. Разброс малых частиц по размерам хорошо аппроксимируется логарифмически-нормальным распределением

$$f(d) = \frac{A}{\sqrt{2\pi} wd} \exp\left[-\frac{\ln(d/d_a)}{2w^2}\right] \quad (1)$$

со средним размером частиц  $d_a = 9$  нм и дисперсией  $w = 0.4$ . Здесь  $A$  – константа, пропорциональная полной поверхностной концентрации малых частиц. Распределение крупных частиц по ПЭМ-изображениям оценить трудно из-за недостаточной статистики, однако можно предположить, что оно является, по-видимому, довольно широким (рис.1). Средний размер  $d_a$  малых частиц практически не зависит от плотности энергии излучения  $F_0$  и числа импульсов  $N$ , а доля крупных частиц уменьшается с увеличением  $F_0$  для рассматриваемых условий облучения вблизи порога абляции.

На рис.2 для двух режимов синтеза растворов показаны спектральные зависимости коэффициента экстинкции  $\gamma = \ln(I_0/I)$ , где  $I_0$  и  $I$  – интенсивности падающего и прошедшего через раствор излучения соответственно. На длине волны  $\sim 525$  нм достигается максимум ослабления света, что типично для сферических частиц золота в воде [5, 7, 8]. Положение пика плазмонного резонанса слабо зависит от  $F_0$ , что подтверждает данные, полученные по ПЭМ-изображениям, о неизменности функции распределения малых частиц, вносящих основной вклад в ослабление света. При уменьшении  $F_0$  резонансный пик становится шире, а коэффициент экстинкции уменьшается в длинноволновой части спектра менее резко, что связано с увеличением в растворе доли крупных частиц. Эти наблюдения также согласуются с результатами ПЭМ-анализа. Увеличение числа импульсов лазера ведет к линейному росту амплитуды спектра экстинкции раствора, что свидетельствует о повышении концентрации частиц без изменения их размеров.

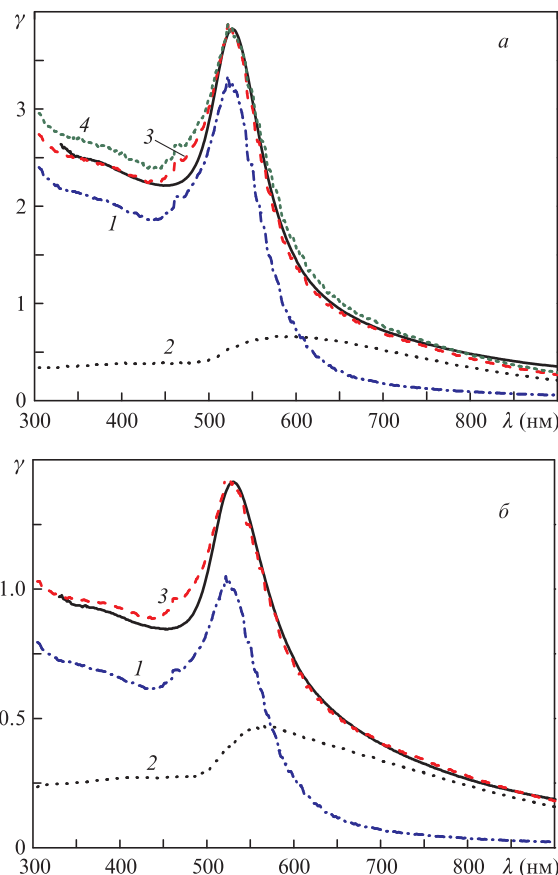


Рис.2. Экспериментальные (сплошные кривые) и расчетные (1–4) спектры экстинкции коллоидных растворов золота, полученных при лазерной абляции в воде с  $F_0 = 8.4$  (а) и  $5.5$  Дж/см<sup>2</sup> (б). Кривые 1 – вклад малых частиц, кривые 2 – вклад крупных частиц, кривые 3 – суммарный спектр, кривые 4 – суммарный спектр при фиксированном размере малых частиц 9 нм. Расчеты проведены для  $n_s = 9.3 \times 10^{12}$  см<sup>-3</sup>,  $n_l = 8 \times 10^8$  см<sup>-3</sup> (а) и  $n_s = 4.8 \times 10^{12}$  см<sup>-3</sup>,  $n_l = 5.5 \times 10^8$  см<sup>-3</sup> (б).

Для определения вклада частиц разных размеров в оптические характеристики коллоидных растворов был проведен расчет спектров экстинкции на основе полной теории Ми [16], которая дает для сферической частицы радиусом  $R$  следующее выражение для сечения экстинкции  $\sigma_{ext}$ :

$$\sigma_{ext} = \frac{\lambda^2}{2\pi n_0^3} \sum_{i=1}^{\infty} (2i + 1) \text{Re}(a_i + b_i). \quad (2)$$

Здесь  $\lambda$  – длина волны излучения;  $n_0$  – показатель преломления среды (для воды в расчетах принято  $n_0 = 1.33$ );  $a_i(R)$  и  $b_i(R)$  – коэффициенты, выражения для которых имеют вид [16]

$$a_i = \frac{m\psi_i(mx)\psi_i'(x) - \psi_i'(mx)\psi_i(x)}{m\psi_i(mx)\eta_i'(x) - \psi_i'(mx)\eta_i(x)},$$

$$b_i = \frac{\psi_i(mx)\psi_i'(x) - m\psi_i'(mx)\psi_i(x)}{\psi_i(mx)\eta_i'(x) - m\psi_i'(mx)\eta_i(x)},$$

$$m = \frac{n_p(R)}{n_0},$$

$$x = \frac{2\pi n_0 R}{\lambda},$$

где  $n_p$  – комплексный показатель преломления частицы;  $\psi_i$  и  $\eta_i$  – сферические функции Риккати–Бесселя. Расчет по формуле (2) ограничивался членом второго порядка, описывающим возбуждение квадрупольных мод электрического поля, что приемлемо для частиц размером менее 200 нм [16]. Зная сечение  $\sigma_{ext}(d)$ , можно определить измераемый коэффициент экстинкции  $\gamma$  для раствора, содержащего частицы разных размеров, с помощью соотношения

$$\gamma = L \sum_j v_j \sigma_{extj}, \quad (3)$$

где  $v_j$  – объемная концентрация частиц размером  $d_j$  в растворе, а суммирование ведется по всем размерам наночастиц;  $\sigma_{extj} = \sigma_{ext}(d_j)$ ;  $L = 10$  мм – длина оптического пути при спектральных измерениях. Полагалось, что распределение частиц по размерам в растворе подчиняется тому же логарифмически-нормальному распределению (1), так что  $v_j = f(d_j)\Delta d$ , где  $\Delta d$  – шаг по размеру при суммировании в (3) (в расчетах  $\Delta d = 1$  нм для  $d = 1–30$  нм и 10 нм для  $d > 30$  нм). Следовательно, если мы ограничиваемся вкладом в ослабление излучения только популяции малых частиц, константа  $A$  в (1) равна полной объемной концентрации этих частиц  $n_s$ , значение которой можно определить из сопоставления абсолютных величин коэффициентов экстинкции, полученных в расчете и в эксперименте. Варьировались также параметры  $d_a$  и  $w$  распределения (1) с целью достичь совпадения экспериментального и расчетного спектров. В расчетах использовались спектральные зависимости [17] для оптических характеристик золота. При этом учитывалась зависимость диэлектрической проницаемости частиц от их размера [1].

Полученный в расчете спектр экстинкции частиц со средним размером  $d_{as} = 9$  нм и распределением (1) не описывает экспериментальные данные в длинноволновой области спектра (см. рис.2). Расхождение было устранено при учете рассеяния и поглощения света на крупных частицах. В качестве распределения этих частиц по размерам была также выбрана зависимость (1) со свободными параметрами  $d_{a1}$ ,  $w_1$  и  $A = n_1$ , которые подбирались из условия наилучшего совпадения результатов расчета и эксперимента (здесь индекс «1» относится к крупным частицам,  $n_1$  – суммарная объемная концентрация этих частиц). При этом форма спектра экстинкции определяется отношением концентраций  $n_s/n_1$ , а не их абсолютными значениями. Для спектров на рис.2 найденные значения таковы:  $d_{a1} = 140$  нм (независимо от  $F_0$ ),  $n_s/n_1 = 1.2 \times 10^4$  (что качественно согласуется с данными ПЭМ-анализа на рис.1),  $w_1 = 0.2$  для  $F_0 = 8.4$  Дж/см<sup>2</sup> и  $n_s/n_1 = 9 \times 10^3$ ,  $w_1 = 0.5$  для  $F_0 = 5.5$  Дж/см<sup>2</sup>. Отметим, что для корректного описания спектра экстинкции необходимо учитывать распределение частиц по размерам. Так, расчет для случая малых частиц с фиксированным размером 9 нм (с учетом вклада крупных частиц) не описывает экспериментальный спектр в коротковолновой области (рис.2,а).

Сопоставление абсолютных величин коэффициента экстинкции, полученных в расчете и в эксперименте, позволило определить концентрации обеих популяций частиц в растворе, что невозможно сделать на основе ПЭМ-анализа. В частности, для  $F_0 = 8.4$  Дж/см<sup>2</sup> и  $N = 10000$  (рис.2,а) найденная концентрация малых частиц ( $d_{as} = 9$  нм)  $n_s = 9.3 \times 10^{12}$  см<sup>-3</sup>, а крупных ( $d_{a1} = 140$  нм) –  $n_1 = 8 \times 10^8$  см<sup>-3</sup>, т.е. на четыре порядка меньше. Зная концен-

трации, можно оценить суммарные массы частиц в растворе, которые составили 1.8 мг для малых частиц и 0.6 мг для крупных. Полная расчетная масса частиц 2.4 мг хорошо согласуется с результатом прямого взвешивания сухого остатка раствора после выпаривания воды ( $2.7 \pm 0.1$  мг).

Следует отметить, что предлагаемый способ допускает некоторую неоднозначность в определении размеров коллоидных наночастиц по спектрам экстинкции. Так, спектры на рис.2 можно одинаково хорошо описать, варьируя средний размер малых частиц в диапазоне 6–12 нм при незначительной корректировке размера крупных частиц. Анализ спектров, полученных при разных условиях, показал, что погрешность определения размеров для малых и крупных частиц с использованием теории Ми составляет примерно  $\pm 30\%$ .

Наличие в растворе двух типов частиц подразумевает разные механизмы их формирования [4, 8, 14]. Полагается, что малые наночастицы образуются в результате нуклеации и роста в лазерной плазме [7, 14] или при разбрызгивании расплава мишени под действием давления пара [5, 13], а основными механизмами формирования субмикронных частиц считаются эмиссия микрокапель при взрывном режиме абляции (фазовом взрыве) [4, 12] и агрегация частиц при схлопывании кавитационного пузыря [8, 14]. Наши эксперименты дают информацию о происхождении крупных частиц в рассматриваемых условиях. В частности, фазовый взрыв при использовании лазерных импульсов низкой интенсивности представляется маловероятным, поскольку он проявляется пороговым образом при плотностях энергии  $F_0$ , значительно превышающих порог абляции [18, 19]. В настоящей работе крупные частицы наблюдаются уже вблизи порога абляции, а их концентрация уменьшается с ростом  $F_0$ . Такое поведение характерно скорее для эмиссии микрокапель с поверхности расплава вследствие ее гидродинамической неустойчивости, т.е. для механизма, хорошо известного для случая наносекундной лазерной абляции в вакууме или фоновом газе [20–23]. Так, эксперименты по напылению тонких пленок при абляции металлов импульсами лазерного излучения низкой интенсивности демонстрируют, что эмиссия с поверхности капель микронных и субмикронных размеров уменьшается с ростом плотности энергии облучения [20, 24]. Анализ лазерных пятен методом сканирующей электронной микроскопии показывает, что изначально полированная поверхность золота уже после воздействия на нее 10 лазерных импульсов в воде приобретает мелкомасштабную волнообразную структуру (рис.3), свидетельствующую о развитии гидродинамической неустойчивости расплава [22, 25]. В пользу этого механизма говорит и сферическая форма крупных частиц (рис.1), менее вероятная при агрегации малых частиц [7], хотя коалесценцию жидких наночастиц в кавитационном пузыре исключить нельзя. Из рис.3 видно, что часть эмитированных частиц осаждается на поверхности мишени, что связано, по-видимому, с обратным движением продуктов абляции при схлопывании пузыря [14]. При воздействии последующих импульсов возможен унос этих частиц обратно в раствор в результате ударной кавитации.

Таким образом, в настоящей работе на основе теории Ми развит метод анализа спектров экстинкции коллоидных растворов, содержащих популяции наночастиц с сильно различающимися массами, который позволяет по спектральной зависимости коэффициента экстинкции ус-



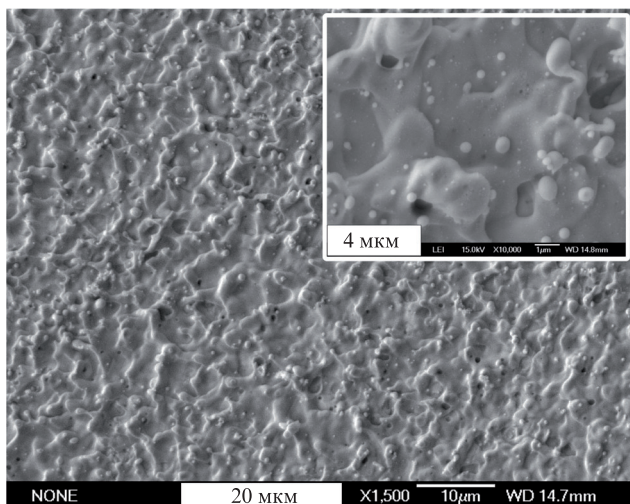


Рис.3. СЭМ-изображение поверхности золота после облучения ( $F_0 = 8.4$  Дж/см<sup>2</sup>,  $N = 10$ ). На вставке показан фрагмент поверхности в увеличенном масштабе.

тановить наличие бимодальности в распределении частиц по размерам, а также оценить средний размер и концентрации частиц отдельных популяций. Метод протестирован для случая наночастиц золота в воде, однако может быть использован и для анализа коллоидных растворов других металлов, синтезируемых путем лазерной абляции в жидкости.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 16-19-10506).

1. Kreibig U., Vollmer M. *Optical Properties of Metal Clusters* (Berlin–Heidelberg: Springer, 1995).
2. Link S., El-Sayed M.A. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8410 (1999).
3. Ghosh S.K., Pal T. *Chem. Rev.*, **107**, 4797 (2007).

4. Kabashin A.V., Meunier M. *J. Appl. Phys.*, **94**, 7941 (2003).
5. Simakin A.V., Voronov V.V., Kirichenko N.A., Shafeev G.A. *Appl. Phys. A*, **79**, 1127 (2004).
6. Yang G.W. *Prog. Mater. Sci.*, **52**, 648 (2007).
7. Amendola V., Meneghetti M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 3805 (2009).
8. Rehbock C., Jakobi J., Gamrad L., van der Meer S., Tiedemann D., Taylor U., Rath D., Barcikowski S. *Beilstein J. Nanotechnol.*, **5**, 1523 (2014).
9. Pleh A., Kotaidis V., Gresillon S., Dahmen C., von Plessen G. *Phys. Rev. B*, **70**, 195423 (2004).
10. Lenggoro I.W., Xia B., Okuyama K., de la Mora J.F. *Langmuir*, **18**, 4584 (2002).
11. Amendola V., Meneghetti M. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 4277 (2009).
12. Nichols W.T., Sasaki T., Koshizaki N. *J. Appl. Phys.*, **100**, 114912 (2006).
13. Kazakevich P.V., Simakin A.V., Voronov V.V., Shafeev G.A. *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 4373 (2006).
14. Wagener P., Ibrahimkuty S., Menzel A., Pleh A., Barcikowski S. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 3068 (2013).
15. Starinskiy S.V., Shukhov Yu.G., Bulgakov A.V. *Appl. Surf. Sci.*, **396**, 1765 (2017).
16. Bohren C.F., Huffman D.R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (New York: John Wiley & Sons, 1983).
17. Johnson P.B., Christy R.W. *Phys. Rev. B*, **6**, 4370 (1972).
18. Bulgakova N.M., Bulgakov A.V. *Appl. Phys. A*, **73**, 199 (2001).
19. Bulgakova N.M., Evtushenko A.B., Shukhov Yu.G., Kudryashov S.I., Bulgakov A.V. *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 10876 (2011).
20. Van de Riet E., Nillesen C.J.C.M., Dieleman J. *J. Appl. Phys.*, **74**, 2008 (1993).
21. Brailovsky A.B., Gaponov S.V., Luchin V.I. *Appl. Phys. A*, **61**, 81 (1995).
22. Bennett T.D., Grigoropoulos C.P., Krajnovich D.J. *J. Appl. Phys.*, **77**, 849 (1995).
23. Старинский С.В., Шухов Ю.Г., Булгаков А.В. *Письма в ЖТФ*, **42** (8), 45 (2016).
24. Siew W.-O., Lee W.-K., Wong H.-Y., Yong T.-K., Yap S.-S., Tou T.-Y. *Appl. Phys. A*, **101**, 627 (2010).
25. Stratakis E., Zorba V., Barberoglou M., Fotakis C., Shafeev G.A. *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 5346 (2009).