

# Спектральные особенности коллоидных растворов удлиненных наночастиц золота, полученных при лазерной абляции в водных растворах

М.И.Жильникова, Г.А.Шафеев, Е.В.Бармина, Ю.Л.Калачев, О.В.Уваров

*Экспериментально исследованы спектры экстинкции коллоидных растворов наночастиц золота, полученных при лазерной абляции в воде и в водных растворах солей с использованием двух лазеров ближнего ИК диапазона с длительностями импульсов 200 нс и 1 пс. Спектр экстинкции частиц, образованных при абляции в водных растворах, характеризуется повышенной оптической плотностью в красной и ИК областях спектра. Это обусловлено образованием удлиненных наночастиц золота, что подтверждается изображениями, полученными с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Изображения поверхности золотой мишени после многоимпульсной лазерной абляции содержат микронные и субмикронные структуры.*

**Ключевые слова:** лазерная абляция, жидкость, наночастицы золота.

## 1. Введение

Наночастицы золота являются объектом многих исследований. Это связано с особенностью их физико-химических свойств [1]. Одна из наиболее распространенных методик получения таких частиц – лазерная абляция в жидкости [2–6]. Разнообразные процессы, сопровождающие воздействие лазерного излучения на золотые мишени, были исследованы в ряде работ [7–11].

Формирование наночастиц – результат взаимодействия лазерного излучения с мишенью и последующего удаления ее частиц с поверхности мишени под действием давления паров окружающей жидкости. В работах [12–14] исследовались процессы генерации наночастиц золота и их оптические свойства. Отдельные наночастицы, генерируемые при лазерной абляции в жидкости, могут взаимодействовать с лазерным излучением внутри жидкости, что приводит к изменению их морфологии и функции распределения по размерам. Процесс абляции сопровождается образованием плазмы вблизи поверхности мишени и вокруг наночастиц, а также генерацией водорода, кислорода и пероксида водорода [15–17].

Ранее нами были исследованы удлиненные наночастицы золота, полученные методом лазерной абляции в воде [18]. В качестве источника излучения использовался волоконный иттербиевый лазер с длительностью импуль-

са 200 нс. Обнаружено, что присутствие в воде ионов  $\text{Ca}^{2+}$  (в результате диссоциации соли  $\text{CaCl}_2$ ) приводит к образованию цепочек наночастиц. Установлено, что на ранних стадиях облучения наночастицы агрегируют в цепочки длиной до 1 мкм. Проводился анализ взаимодействия лазерного излучения с водными коллоидами удлиненных наночастиц в зависимости от энергии импульса и длительности воздействия. Оказалось, что процесс агрегации наночастиц сменяется процессом фрагментации при длительном воздействии лазерного излучения на исходный коллоидный раствор. Следующая наша работа [19] была посвящена исследованию аналогичных процессов, происходящих при добавлении в воду других двухвалентных ионов (добавки в виде солей  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$  и  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2$ ). Как известно, особенностью несферических частиц является наличие двух плазмонных резонансов – продольного и поперечного, положения которых зависят от отношения длины частицы к ее диаметру (aspect ratio – аспектное отношение). Для вытянутых наночастиц продольный резонанс смещен в длинноволновую область. В спектрах экстинкции коллоидных растворов наночастиц золота, полученных при абляции в присутствии двухвалентных ионов, имеет место выраженный сдвиг максимума поглощения, соответствующего положению поперечного плазмонного резонанса, с ростом концентрации, а также появляется крыло в ИК области, что подтверждает удлиненную форму наночастиц. Золото, как и его частицы, является диамагнетиком. Однако при определенных условиях вытянутые наночастицы могут подвергаться влиянию внешнего магнитного поля. Например, при индукции 7 Тл пребывание данных наночастиц в таком магнитном поле в течение нескольких десятков минут сопровождается их дальнейшим удлинением и образованием наностержней с аспектным отношением до 17–18 [20].

В настоящей работе исследуются и сравниваются спектры экстинкции коллоидных растворов и морфология наночастиц золота, полученных с использованием лазерных импульсов с длительностями 200 нс и 1 пс, а также при добавлении в раствор различных двухвалентных ионов. Кроме того, исследуется влияние длительности лазерной аб-

**М.И.Жильникова.** Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Россия, Московская обл., 141701 Долгопрудный, Институтский пер., 9; e-mail: MZhilnikova@gmail.com

**Г.А.Шафеев.** Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Россия, 115409 Москва, Каширское ш., 31

**Е.В.Бармина, Ю.Л.Калачев, О.В.Уваров.** Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38

Поступила в редакцию 6 декабря 2019 г., после доработки – 12 февраля 2020 г.

ляции и концентрации двухвалентных ионов на спектры и морфологию наночастиц.

## 2. Техника эксперимента

Генерация наночастиц золота проводилась методом лазерной абляции твердой мишени в жидкости. В качестве источников лазерного излучения использовались импульсные иттербиевый волоконный лазер с длинами волн генерации 1060–1070 нм и лазер на кристалле иттербиевого калий-гадолиниевого вольфрамата (Yb:KGW) с длиной волны излучения 1060 нм. Излучения этих источников имели линейную поляризацию. Для волоконного лазера длительность импульсов излучения составляла 200 нс, частота их следования – 20 кГц, а для Yb:KGW-лазера – 1 пс и 1 кГц соответственно. Генерация наночастиц осуществлялась при абляции в воде Milli-Q, объем которой равнялся 12 мл. Мишенью служила пластина из золота с чистотой 99.9%. Горизонтальное перемещение сфокусированного на поверхность мишени лазерного пучка (диаметр пятна в плоскости фокусировки ~50 мкм для волоконного лазера и 30 мкм для Yb:KGW-лазера) обеспечивалось сканирующей системой LaserScan с объективом F-Theta. Электропривод системы позволял перемещать пучок по поверхности мишени со скоростью 500 мм/с. Толщина слоя жидкости над мишенью составляла 2–3 мм. В каждой серии экспериментов генерация наночастиц золота происходила в течение 1 мин в случае волоконного лазера и в течение 20 мин (в среднем) в случае Yb:KGW-лазера.

Спектральный анализ полученных коллоидных растворов проводился с помощью волоконного спектрометра для видимого диапазона Ocean Optics USB-LS-450 и спектрометров Shimadzu-3600 и Cary для ИК области. Плотность энергии лазерного излучения рассчитывалась через мощность излучения, частоту следования импульсов и площадь лазерного пятна. С использованием оптического микроскопа размеры лазерного пятна на мишени определялись как размеры контура облученной области.

Морфология полученных наночастиц исследовалась с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ), а поверхность самой золотой мишени – с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) и энерго-дисперсионного анализа (ЭДА).

## 3. Результаты

В первой серии экспериментов исследовалось взаимодействие лазерного излучения с твердой золотой мишенью в воде. Сначала источником излучения служил иттербиевый волоконный лазер с длительностью импульса 200 нс. Время облучения составляло 1 мин, средняя мощность излучения была равна 9.7, 13.0 и 16.2 Вт, а плотность энергии – 12.2, 13.7 и 13.0 Дж/см<sup>2</sup> соответственно. Здесь наблюдается отсутствие прямой зависимости между указанными величинами при возрастании средней мощности, что связано с различным диаметром лазерного пятна при различной мощности излучения. Порог абляции составлял 8.32 Дж/см<sup>2</sup>. Спектры экстинкции полученных коллоидных растворов наночастиц золота представлены на рис.1. Данные спектры, как и спектры на последующих рисунках, были нормированы на оптическую плотность на  $\lambda = 377$  нм. Это обусловлено тем, что мнимая часть диэлектрической проницаемости сферических нанокластеров золота на данной длине волны не зависит от их раз-

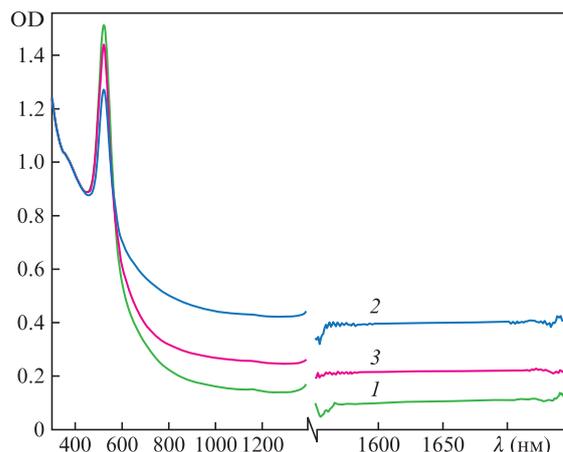


Рис.1. Спектры экстинкции (оптическая плотность OD) коллоидных растворов наночастиц золота в воде, полученных при абляции мишени излучением иттербиевого лазера с плотностью энергии 12.2 (1), 13 (2) и 13.7 Дж/см<sup>2</sup> (3). Разрыв на оси длин волн связан с тем, что на  $\lambda \approx 1400$  нм расположена сильная линия поглощения молекул H<sub>2</sub>O.

меров и морфологии [21]. Также следует отметить, что положение единственного пика поглощения, соответствующего поперечному плазмонному резонансу [22], не зависит от плотности энергии, а сам пик располагается вблизи  $\lambda = 523$  нм. При этом пики поглощения в ИК области не наблюдаются.

На рис.2 приведены спектры экстинкции коллоидных растворов наночастиц золота, полученных при абляции мишени излучением иттербиевого волоконного лазера в воде и в водных растворах. Видно, что при абляции в чистой воде спектр образованных наночастиц имеет пик поглощения, типичный для сферических наночастиц золота в воде, вблизи 523 нм, а при добавлении малого количества хлорида кальция (концентрация 0.8 мг/л) в воду, в которой проводилась абляция, образуются частицы уже с иным спектром, что связано с изменением их морфологии. В ближней ИК области между 600 и 1200 нм, а также между 1670 и 1750 нм присутствуют дополнительные пики поглощения. Подобное влияние среды на изменение спектров растворов наночастиц подробно описано в работе

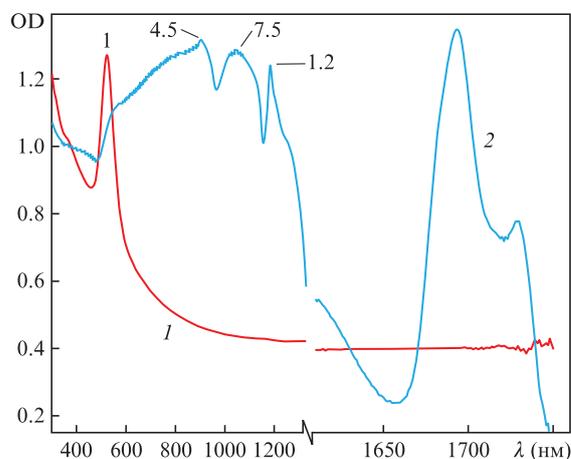


Рис.2. Спектры экстинкции коллоидных растворов наночастиц золота, полученных при абляции мишени излучением иттербиевого лазера в воде (1) и в воде с добавлением CaCl<sub>2</sub> (2) (концентрация 0.8 мг/л). Числа у пиков – аспектные отношения частиц, которым соответствуют эти пики.

[19]. Существование в спектрах этих пиков говорит о наличии в растворе удлиненных частиц, характеризующихся различными продольными резонансами. Таким образом, присутствие двухвалентных ионов в воде приводит к образованию в процессе лазерной абляции наночастиц с уникальной морфологией.

Необходимо отметить, что растворенные в воде соли не имеют полос поглощения в видимом и ИК диапазонах спектра.

При получении больших объемов коллоидных растворов наночастиц поверхность мишени подвергается

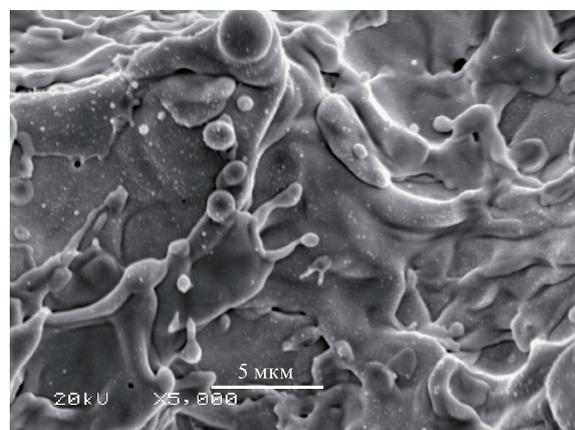
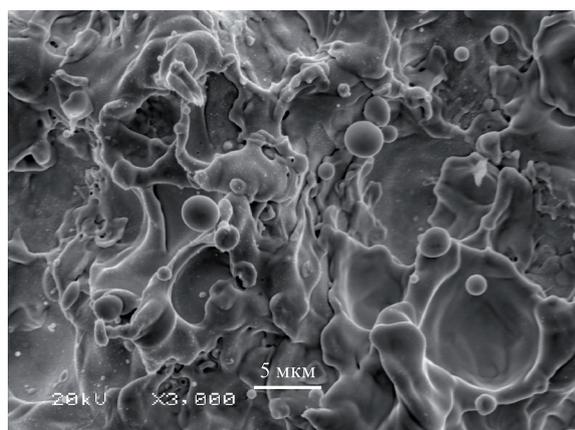
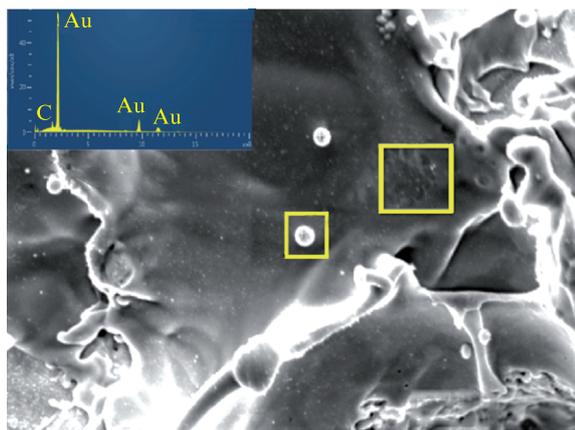


Рис.3. СЭМ-изображения поверхности золотой мишени после лазерной абляции, полученные при регистрации под углами 0 (а) и 20° (б, в). На вставке на рис.3,а приведен результат ЭДА (рентгеновский спектр) двух выделенных участков поверхности мишени, один из которых содержит микросферу. Элементный состав микросферы идентичен составу всей поверхности (а).

многотипульсному ( $10^8 - 10^9$  импульсов) лазерному облучению. В результате поверхность мишени уже не является плоской. На СЭМ-изображениях золотой мишени видно, что поверхность образца покрыта характерными сферическими структурами микронного и субмикронного размеров (рис.3). Имеется большое число микросфер размером порядка единиц микрометров. ЭДА подтверждает, что микросферы состоят из золота, как и окружающая их поверхность мишени, независимо от концентрации двухвалентных ионов в растворе. Также стоит добавить, что частицы указанного размера не дают вклада в плазмонный резонанс из-за его отсутствия, хотя составляют заметную часть аблированного материала. Поэтому каких-либо дополнительных пиков на спектре не наблюдается. На основе полученных изображений можно сделать заключение о том, что поглощательная способность у такого рода поверхностей значительно больше, чем у плоских. Кроме того, на поверхности мишени можно видеть большое число застывших выбросов, свидетельствующих об удалении материала мишени вследствие развития гидродинамических неустойчивостей на границе расплав-парогазовый пузырек.

Во второй серии экспериментов в воду в качестве источника двухвалентных ионов был добавлен сульфат магния (концентрация 5 мг/л). Время облучения мишени варьировалось. Из рис.4 видно, что увеличение времени

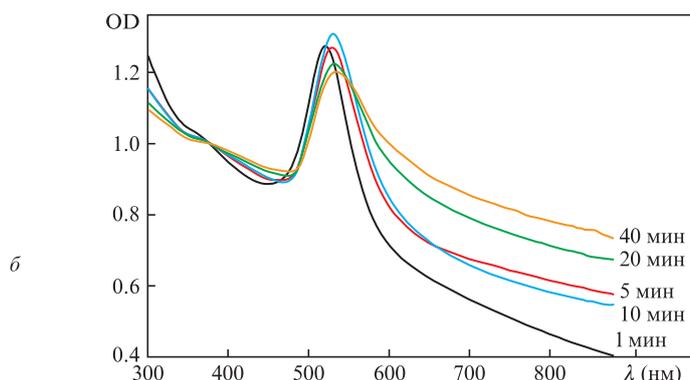


Рис.4. Спектры экстинкции коллоидных растворов наночастиц золота, полученных методом лазерной абляции в воде с добавлением  $MgSO_4$  (концентрация 5 мг/л). Время абляции 1 – 40 мин. Цветные варианты рис.4 и 5 помещены на сайте нашего журнала <http://www.quantum-electron.ru>.

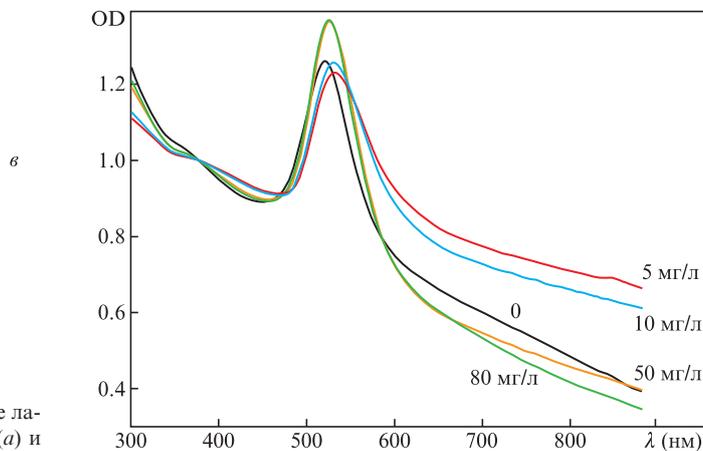


Рис.5. Спектры экстинкции коллоидных растворов наночастиц золота, полученных при лазерной абляции в водном растворе  $MgSO_4$  (концентрация 0–80 мг/л). Время абляции 5 мин.

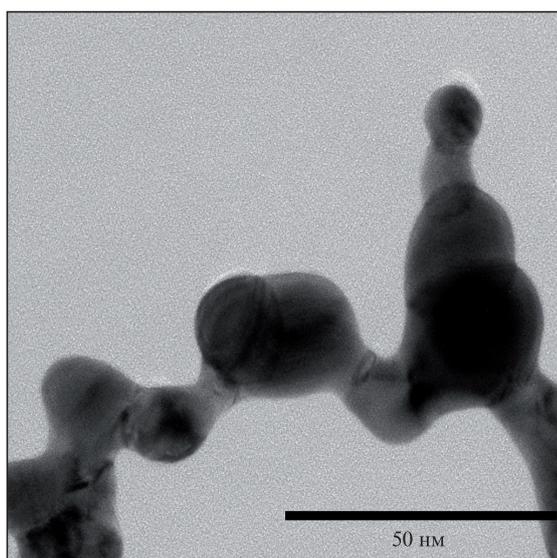
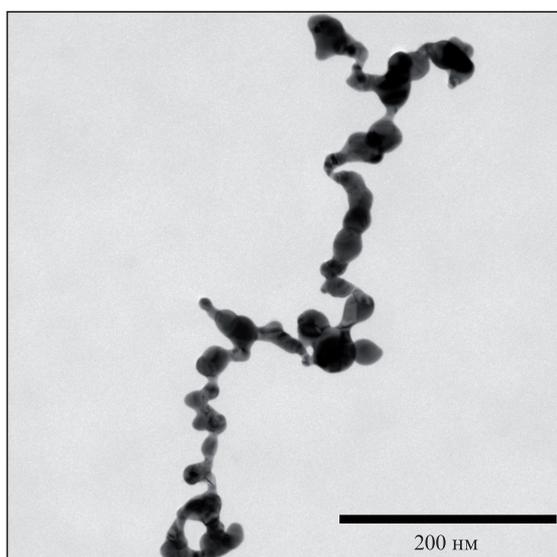
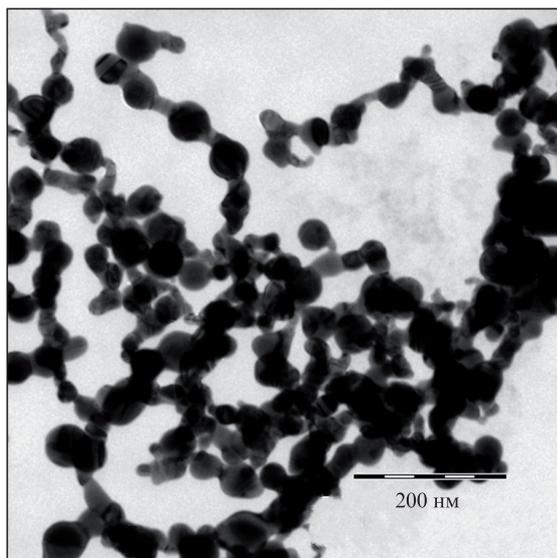


Рис.6. ПЭМ-изображения коллоидного раствора наночастиц золота, полученных при лазерной абляции в воде с добавлением соли  $MgSO_4$  с концентрацией 5 мг/л: общий вид (а), отдельная частица (б) и фрагмент отдельной частицы (в). Время абляции 5 мин.

абляции влияет на процесс удлинения наночастиц. Это следует из увеличения поглощения в красной области спектра. Необходимо обратить внимание на то, что при длительной абляции (до 40 мин) происходит смещение положения максимума плазмонного резонанса от 521 нм до 534 нм, что также свидетельствует об изменении морфологии частиц. Наличие широкого крыла в спектре обусловлено суперпозицией пиков продольного резонанса для наночастиц с различными аспектными отношениями [23, 24]. Нормировка спектров на оптическую плотность на  $\lambda = 377$  нм позволяет сделать вывод о том, что при увеличении времени облучения растет число удлиненных частиц, о чем свидетельствует увеличение площади под каждым отдельным спектром. При этом увеличение амплитуды пика поглощения, соответствующего поперечному резонансу, практически не происходит, что означает сохранение в коллоиде числа сферических частиц.

В последующих экспериментах концентрация сульфата магния в воде варьировалась от 0 до 80 мг/л. Время абляции составляло 5 мин. Из рис.5 видно, что для концентраций 5 и 10 мг/л оптическая плотность в области 600–900 нм больше, чем для остальных концентраций. Стоит отметить, что наличие магния при таких концентрациях не обнаруживается с помощью ЭДА в пределах чувствительности измерений.

На рис.6 представлены ПЭМ-изображения наночастиц золота, полученных при абляции золотой мишени в воде с добавлением соли  $MgSO_4$ . Видно, что длина таких частиц может превышать 400 нм.

На рис.7 приведены спектры экстинкции водного раствора наночастиц золота в случае использования для абляции  $Yb:KGW$ -лазера с длительностью импульса 1 пс. Здесь необходимо обратить внимание на то, что уже при достижении концентрации сульфата магния 5 мг/л в спектре экстинкции отсутствует крыло в ИК области, тогда как в случае абляции при другой длительности импульса (200 нс) этот эффект проявляется только при более высоких концентрациях (50 и 80 мг/л).

Согласно модели, представленной в работе [25], удлиненные наночастицы образуются из-за взаимодействия электростатического поля отталкивания наночастиц и их притяжения под действием сил Ван-дер-Ваальса. При ла-

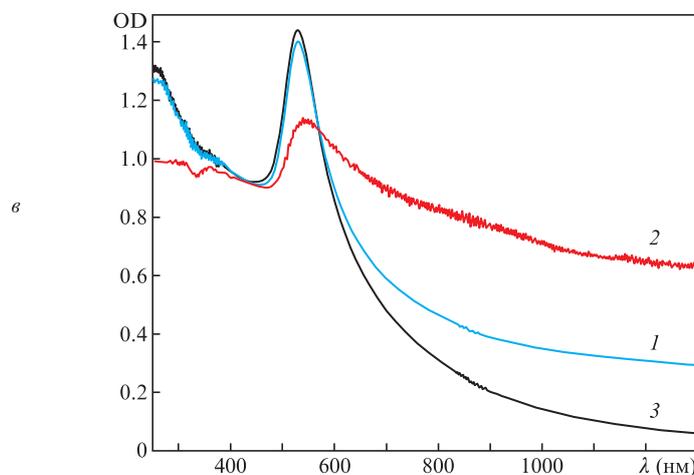


Рис.7. Спектры экстинкции коллоидных растворов наночастиц золота, полученных при абляции мишени излучением  $Yb:KGW$ -лазера в воде (1) и в водных растворах  $MgSO_4$  с концентрациями 1 (2) и 5 мг/л (3). Плотность энергии 10 Дж/см<sup>2</sup>. Время абляции 20 мин.

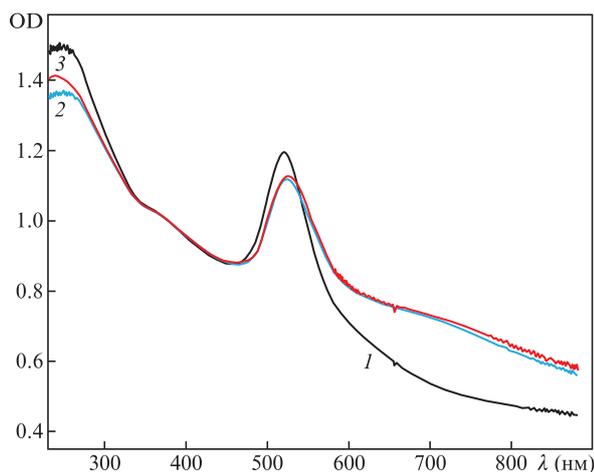


Рис.8. Спектры экстинкции коллоидных растворов наночастиц золота в воде (1) и после абляции мишени излучением иттербиевого лазера в водных растворах  $\text{CaCl}_2$  с концентрациями 10 (2) и 50 мг/мл (3). Цветной вариант рис.8 помещен на сайте нашего журнала <http://www.quantum-electron.ru>.

зерной абляции в жидкости две удлинённые наночастицы, каждая из которых окружена двухвалентными ионами, отталкиваются, находясь во взаимно перпендикулярном положении (преобладает электростатическая сила отталкивания), или же притягиваются, располагаясь параллельно друг другу (преобладают силы притяжения Ван-дер-Ваальса). Необходимо упомянуть, что в экспериментах при добавлении  $\text{CaCl}_2$  в водный раствор сферических наночастиц золота в отсутствие лазерного излучения также наблюдалось появление крыла, правда не очень выраженного, в красной области спектра экстинкции. Наличие ионов кальция практически не влияет на положение пика поглощения, соответствующего поперечному плазмонному резонансу (вблизи 520 нм) (рис.8).

В условиях настоящей работы наночастицы золота, образующиеся при абляции золотой мишени в воде, уже имеют отрицательный заряд (дзета-потенциал частиц при абляции импульсами длительностью 200 нс составляет  $-45$  мВ [19]). При наличии в жидкости двухвалентных ионов, например  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Mg}^{2+}$ , отрицательный заряд наночастиц частично или полностью компенсируется их адсорбцией на наночастице. В некотором диапазоне концентраций двухвалентных ионов компенсация происходит лишь частично, приводя к асимметрии взаимодействия двух частиц, описанной в [25]. Дзета-потенциал наночастиц золота, генерируемых при абляции мишени импульсами длительностью 1 пс (рис.7) не измерялся, но он, по-видимому, больше, чем при абляции импульсами длительностью 200 нс (рис.8), т. к. переход от удлинённой формы наночастиц к сферической происходит при другой концентрации двухвалентных ионов.

Таким образом, полученные в работе результаты показывают, что при лазерной абляции золота в водных рас-

творках солей двухвалентных ионов образуются удлинённые наночастицы с различным аспектным отношением. Увеличение времени лазерной абляции наносекундными лазерными импульсами приводит к увеличению числа удлинённых частиц. Подобные частицы могут найти применение в лазерной гипертермии.

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования ИОФ РАН, а также Э.Стратакис (E.Stratakis) и Э.Скулас (E.Skoulas) (IESL FORTH, Greece) за помощь в проведении экспериментов.

Работа частично поддержана грантами РФФИ № 18-52-70012\_е\_Азия\_а, 19-02-00061 А, 18-32-01044\_мол\_а и 20-32-70112\_Стабильность. Работа выполнена также в рамках Программы повышения конкурентоспособности НИЯУ МИФИ (контракт №02.а03.21.005 от 27.08.2013), при поддержке программы президиума РАН № 5 «Фотонные технологии в зондировании неоднородных сред и биообъектов» и частичной поддержке проекта NFFA ID 674.

- Amendola V., Pilot R., Frascioni M., Maragò O.M., Iatì M.A. *J. Phys. Condens. Matter*, **29**, 203002 (2017).
- Shafeev G.A., in *Laser Ablation: Effects and Applications* (New York: Nova Science Publishers, 2011, pp 191–225). Doi:10.1201/b11623-8.
- Itina T.E. *J. Phys. Chem. C*, **115**, 5044 (2011).
- Riabinina D. et al. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **102**, 153 (2011).
- Danilov P.A. et al. *Laser Phys. Lett.*, **14**, 056001 (2017).
- Maciulevičius M. et al. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **111**, 289 (2013).
- Saha K., Agasti S.S., Kim C., Li X., Rotello V.M. *Chem. Rev.*, **112**, 2739 (2012).
- Cho E.S. et al. *Nat. Mater.*, **11**, 978 (2012).
- Amendola V., Meneghetti M. *J. Mater. Chem.*, **22**, 24501 (2012).
- Maier S.A. *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (Springer, US, 2007). Doi:10.1007/0-387-37825-1.
- Luk'yanchuk B. et al. *Nat. Mater.*, **9**, 707 (2010).
- Oko D.N. et al. *Electrochim. Acta*, **159**, 174 (2015).
- Dell'Aglio M. et al. *Appl. Surf. Sci.*, **374**, 297 (2016).
- Barzan M., Hajjesmaeilbaigi F. *Eur. Phys. J. D*, **70**, 1 (2016).
- Barmina E.V., Simakin A.V., Shafeev G.A. *Chem. Phys. Lett.*, **678**, 192 (2017).
- Barmina E.V., Simakin A.V., Shafeev G.A. *Chem. Phys. Lett.*, **655-656**, 35 (2016).
- Kanitz A. et al. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **28**, 103001 (2019).
- Zhil'nikova M.I., Barmina E.V., Shafeev G.A. *Phys. Wave Phenom.*, **26**, 85 (2018).
- Zhilnikova M., Barmina E., Shafeev G., Rakov I., in *Gold Nanoparticles: Advances in Research and Applications* (New York: Nova Science Publishers, 2020, pp 63–86).
- Shafeev G.A. et al. *Appl. Surf. Sci.*, **466**, 477 (2019).
- Alvarez M.M. et al. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 3706 (1997).
- Creighton J.A., Eadon D.G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 3881 (1991).
- Chang S.-S., Shih C.-W., Chen C.-D., Lai W.-C., Wang C.R.C. *Langmuir*, **15**, 701 (1999).
- Link S., Burda C., Nikoobakht B., El-Sayed M.A. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 6152 (2000).
- Stover R.J. et al. *Langmuir*, **32**, 1127 (2016).