

Влияние среды на свойства наночастиц серебра, полученных методом лазерной абляции

Аймуханов А.К. *, Канапина А.Е.,
Ибраев Н.Х.

Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова, Институт молекулярной нанофотоники, г. Караганда, Казахстан
*E-mail: a_k_aitbek@mail.ru

В работе исследовано влияние среды на свойства наночастиц Ag, полученных абляцией серебряной мишени второй гармоникой твердотельного Nd лазера (SOLAR LQ 215, $\lambda_{ген} = 532$ нм, $E_{имп} = 90$ мДж, $\tau = 10$ нс). В качестве среды были использованы вода, изопропиловый спирт, ацетон, этиленгликоль, этилацетат и толуол. Концентрация наночастиц Ag определялась по изменению массы мишени до и после абляции и составила $3,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л в течение 10 мин аблирования. Измерения показали, что в зависимости от среды средний размер наночастиц имеет разные значения. Наименьший размер наночастиц серебра получается в воде ($d = 0,75$ нм), а наибольший – в ацетоне ($d = 72,4$ нм). Установлено, что во всех исследуемых растворителях наблюдается преимущественно сферическая форма наночастиц за исключением изопропилового спирта, где форма получаемых наночастиц тетрагональная. В спектрах поглощения наночастиц в ацетоне, этиленгликоле и этилацетате плазмонные пики поглощения наблюдаются на длинах волн, равных 410, 408 и 420 нм соответственно. Временные измерения оптических плотностей растворов показали, что стабильные наночастицы Ag получают в ряду: ацетон, вода, изопропиловый спирт.

Ключевые слова: лазерная абляция; наночастицы серебра; растворитель; спектры поглощения.

Лазерлік абляция әдісімен өндірілген күміс нанобөлшектерінің қасиеттеріне ортаның әсері

Аймуханов А.К. *, Канапина А.Е.,
Ибраев Н.Х.

Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті, Молекулалық нанофотоника институты, Қарағанды қ., Қазақстан
*E-mail: a_k_aitbek@mail.ru

Жұмыста қатты денелі Nd YAG (SOLAR LQ 215, $\lambda_{ген} = 532$ нм, $E_{имп} = 90$ мДж, $\tau = 10$ нс) лазерінің екінші гармоникасымен күміс нысананы еріткіште абляциялау арқылы алынған Ag нанобөлшектерінің қасиеттеріне әр түрлі ортаның әсері зертелді. Орта ретінде су, изопропил спирті, ацетон, этиленгликоль, этилацетат және толуол қолданылды. Ag нанобөлшектерінің концентрациясы абляцияға дейін және абляциядан кейін салмағының өзгеруімен анықталды және 10 минут абляция уақытында $3,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л-ге тең болды. Тәжірибеде ортаға байланысты нанобөлшектердің өлшемі өзгертіні байқалды. Нанобөлшектер өлшемінің ең кіші мәні суда ($d = 0,75$ нм), ал үлкен мәні ацетонда ($d = 72,4$ нм) алынатыны анықталды. Қолданған ертінділерде көбінесе сфералық, ал изопропил спиртінде тетрагоналды пішінді нанобөлшектер байқалады. Ацетонда, этиленгликольда және этилацетатта плазмонды жұтылу максимумдары 410, 408 және 420 нм-де байқалды. Оптикалық тығыздықтың мәндерін уақыт өткен сайын өлшегенде Ag тұрақты нанобөлшектері ацетон, су, изопропилді спирт қатары бойынша алынатыны анықталды.

Түйін сөздер: лазерлік абляция; күміс нанобөлшектері; еріткіш; жұтылу спектрлері.

The influence of environment on the properties of silver nanoparticles produced by laser ablation

Aimukhanov A.K. *, Kanapina A.E.,
Ibraev N.Kh.

Academician Y.A. Buketov Karaganda State University, Institute of Molecules Nanophotonics, Karaganda, Kazakhstan
*E-mail: a_k_aitbek@mail.ru

The influence of the medium on the properties of Ag nanoparticles prepared by ablation of the second harmonic silver target of solid-state Nd: YAG laser (SOLAR LQ 215, $\lambda_{ген} = 532$ nm, $E_{имп} = 90$ mJ, $\tau = 10$ ns) was studied. As a medium, water, isopropyl alcohol, acetone, ethylene glycol, ethyl acetate and toluene were used. The concentration of Ag nanoparticles was determined by weight change before and after the target ablation during 10 min ablation equaled to $3.5 \cdot 10^{-4}$ mol/l. The results showed that average size of the nanoparticles has different values depending on the medium. The smallest size of the silver nanoparticles was obtained in water ($d = 0.75$ nm), and the largest one – in the acetone ($d = 72.4$ nm). The spherical shape of nanoparticles was found out in all solvents except isopropyl alcohol in which the nanoparticles have the tetragonal form. Plasmon peaks of the nanoparticles in acetone, ethyl acetate, ethylene glycol we observed at wavelengths equal to 410, 408 and 420 nm, respectively. Time measuring of the optical densities of the solution showed that the stable Ag nanoparticles are obtained in the following solvents: acetone, water, isopropyl alcohol.

Keywords: laser ablation; silver nanoparticles; solvent; absorption spectra.



Влияние среды на свойства наночастиц серебра, полученных методом лазерной абляции

Аймуханов А.К.*, Канапина А.Е., Ибраев Н.Х.

Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова, Институт молекулярной нанофотоники, г. Караганда, Казахстан

*E-mail: a_k_aitbek@mail.ru

1. Введение

Лазерная абляция твердых тел в жидкостях является одним из альтернативных методов генерации наночастиц в жидкостях. В отличие от химических методов синтеза, наночастицы, получаемые в результате лазерной абляции твердых мишеней в жидкостях, в принципе могут быть свободны от поверхностно-активных веществ и посторонних ионов. Свойства наночастиц, образующихся в процессе лазерной абляции твердых тел в жидкостях, зависят от многих экспериментальных параметров, таких, как длина волны лазерного излучения, плотность энергии пучка на мишени, род жидкости и т.д. При облучении мишени неподвижным лазерным пучком в мишени образуется кратер, тогда как при облучении мишени в жидкости сканирующим лазерным пучком на поверхности мишени образуются периодические микроконуса, период которых практически совпадает с диаметром лазерного пучка на мишени [1,2]. В настоящее время количество работ, посвященных исследованию абляции твердых тел в жидкостях, непрерывно увеличивается [3–6]. Лазерное излучение также применяется для модификации размера коллоидных частиц Ag и наночастиц (НЧ), составленных из сплава золота с серебром, приготовленного химическим способом [7,8].

2. Эксперимент

Наночастицы Ag были получены абляцией серебряной мишени второй гармоникой твердотельного Nd лазера: YAG лазера (1) (SOLAR LQ 215, $\lambda_{ген} = 532$ нм, $E_{имп} = 90$ мДж, $\tau = 10$ нс). Схема установки для получения наночастиц методом лазерной абляции в жидкости представлена на рисунке 1. Излучение лазера направлялось с помощью зеркала (1) и

фокусировалось линзой (2) на горизонтально расположенную мишень – пластину серебра (5), находящуюся в кювете с жидкостью (4). Диаметр луча на поверхности мишени составлял $0,01$ см². В качестве среды были использованы вода, изопропиловый спирт, ацетон, этиленгликоль, этилацетат и толуол. Концентрация наночастиц Ag определялась по изменению массы мишени до и после абляции и составила $3,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л в течение 10 мин аблирования.

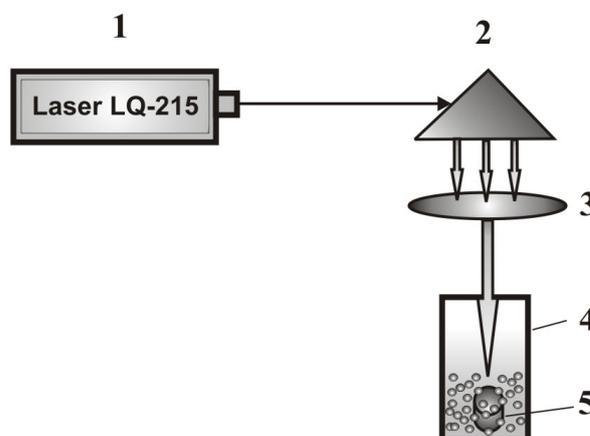


Рисунок 1 – Схема установки для получения наночастиц серебра методом лазерной абляции пластины металлического серебра в жидкости

3. Результаты и обсуждение

Интервалы размеров наночастиц Ag были определены методом динамического рассеяния света на анализаторе размера субмикронных частиц Zetasizer Nano ZS. Измерения

показали, что в зависимости от среды средний размер наночастиц имеет разные значения. Наименьший размер наночастиц серебра был получен в воде ($d=0,75$ нм, рисунок 2), а наибольший – в ацетоне ($d=72,4$ нм, рисунок 3).

Морфология поверхности наночастиц исследовалась на электронном микроскопе Tescan Mira 3MLU.

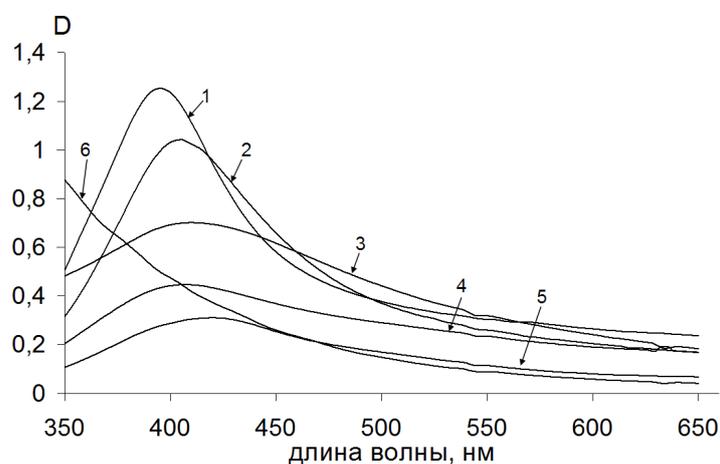
Для получения микроскопических снимков взвесью наночастиц в жидком растворителе (вода, изопропиловый спирт, ацетон, этиленгликоль, этилацетат и толуол) наносилась на поверхность подложки из стекла, покрытого проводящим слоем оксида индия и олова (ITO). Затем подложка высушивалась в термическом шкафу в течение 20 мин. По мере испарения растворителя на поверхности подложки наночастицы группируются в агломерированные наноструктуры, которые состоят из множества скоплений одиночных наночастиц. Установлено, что во всех исследуемых растворителях наблюдается преимущественно

сферическая форма наночастиц, за исключением изопропилового спирта, где форма получаемых наночастиц тетрагональная (рисунок 4).

Регистрация спектров поглощения исследуемых образцов осуществлялась на спектрометре Solar CM2203. Прибор позволяет записывать спектры поглощения, флуоресценции и спектры возбуждения флуоресценции в диапазоне от 220 до 820 нм. Точность измерения спектров поглощения составляет ± 2 нм, а точность измерения спектров флуоресценции ± 1 нм.

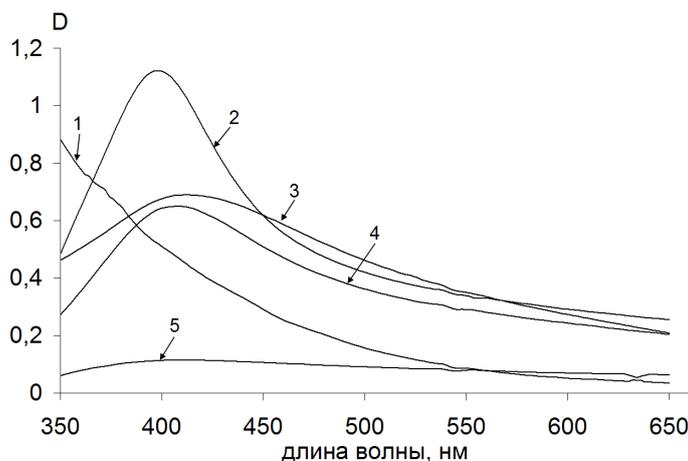
На рисунке 5 приведены спектры поглощения наночастиц серебра в разных средах.

Спектр поглощения наночастиц серебра в толуоле не имеет плазмонного пика поглощения (рисунок 5, кривая 6). В случае изопропилового спирта плазмонный пик поглощения расположен на длине волне 406 нм. В спектрах поглощения наночастиц в ацетоне, этиленгликоле



1 – вода; 2 – изопропиловый спирт; 3 – ацетон; 4 – этиленгликоль; 5 – этилацетат; 6 – толуол.

Рисунок 5 – Спектры поглощения наночастиц серебра, полученных методом лазерной абляции



1 – толуол; 2 – вода; 3 – ацетон; 4 – изопропиловый спирт; 5 – этиленгликоль

Рисунок 6 – Спектры поглощения наночастиц серебра, измеренные после 24 ч

и этилацетате плазмонные пики поглощения наблюдаются на длинах волн, равных 410, 408 и 420 нм соответственно. В таблице 1 приведены характеристики наночастиц Ag в разных растворителях.

Для изучения стабильности полученных наночастиц были исследованы динамики спектров поглощения коллоидных растворов, содержащих наночастицы, по истечении 24 часов после их получения. На рисунке 6 представлены спектры поглощения наночастиц Ag в исследуемых растворителях.

Из рисунка видно, что спектры поглощения в толуоле, воде, ацетоне, изопропиловом спирте не претерпевают изменений по форме, а изменения наблюдаются только в значениях оптических плотностей. В отличие от них спектр поглощения НЧ Ag в этиленгликоле изменил свою ширину, кроме этого также наблюдается уменьшение оптической плотности раствора. Плазмонный пик поглощения НЧ Ag в этилацетате отсутствует. Стабильные наночастицы Ag получают в ацетоне, поскольку изменения значений

оптических плотностей незначительны. Вслед за ним идут вода и изопропиловый спирт.

4. Заключение

Таким образом, в работе получены наночастицы Ag абляцией серебряной мишени второй гармоникой твердотельного Nd лазера:YAG лазера (SOLAR LQ 215, $\lambda_{\text{ген}}=532$ нм, $E_{\text{имп}}=90$ мДж, $\tau=10$ нс). Установлено, что в зависимости от среды средний размер наночастиц имеет разные значения. Микроскопические измерения показали, что во всех исследуемых растворителях наблюдается преимущественно сферическая форма наночастиц за исключением изопропилового спирта, где форма получаемых наночастиц тетрагональная. В зависимости от среды плазмонные пики поглощения наночастиц Ag имеют разные значения. В ходе проведенных исследований установлено, что стабильные наночастицы Ag получают в ацетоне, воде и изопропиловом спирте.

Список литературы

- 1 Казакевич П.В., Симакин А.В., Шафеев Г.А. Формирование поверхностных микро и нано структур при лазерной абляции металла в среде жидкого азота // Квантовая электроника. – 2005. – Т.35. – С.831-834.
- 2 Заведеев Е.В., Петровская А.В., Симакин А.В., Шафеев Г.А. Образование наноструктур при лазерной абляции серебра в жидкостях // Квантовая электроника. – 2006. – Т.36. – С.978-980.
- 3 Haruta M. Gold as novel catalyst in 21-st century: preparation, working mechanism and applications // Gold Bulletin. – 2004. – Vol.37,Is.1-2. – P.27-36.
- 4 Stampelcoskie K.G., Kamat, P.V. Synergistic effects in the coupling of plasmon resonance of metal nanoparticles with excited gold clusters // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2015. – Vol.6(5) – P.1870-1875.
- 5 Stepanov A.L. Fabrication of metal nanoparticles in sapphire by low-energy ion implantation // Reviews on Advanced Materials Science. – 2005. – Vol.9. – P.109-129.
- 6 Link S., Burda C., Nikoobakht B., El-Sayed M.A. Laser-induced shape changes of colloidal gold nanorods using femtosecond and nanosecond laser pulses // The Journal of Physical Chemistry B. – 2000. – Vol.104. – P.6152-6158.
- 7 Simakin A.V., Voronov V.V., Shafeev G.A., Brayner R., Bozon-Verduraz F. Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment // Chemical Physics Letters. – 2001. – Vol.348. – P.182-190.
- 8 Toshima N. Reactions in homogeneous solutions // Surfactant Science Series. – 2000. – Vol.92. – P.430-433.

References

- 1 Kazakevitch PV, Simakin AV, Shafeev GA (2005) Quantum electronics [Kvantovaya elektronika] 35:831-834. (In Russian)
- 2 Zebedee EV, Petrovskaya AV, Simakin AV, Shafeev GA (2006) Quantum electronics [Kvantovaya elektronika] 36:978-980. (In Russian)
- 3 Haruta M (2004) Gold Bull 37:27-36.
- 4 Stampelcoskie KG, Kamat PV (2015) Journal of Physical Chemistry Letters 6:1870-1875. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b00665>
- 5 Stepanov AL (2005) Rev Adv Mater Sci 9:109-129
- 6 Link S, Burda C, Nikoobakht B, El-Sayed MA (2000) J Phys Chem B 104:6152-6158. <http://dx.doi.org/10.1021/jp000679t>
- 7 Simakin AV, Voronov VV, Shafeev GA, Brayner R, Bozon-Verduraz F (2001) Chem Phys Lett 348:182-190. <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-004-2660-8>
- 8 Toshima N (2000) Surf Sci Series 92:430-433.