

УДК 621.375.826

**Применимость метода динамического
рассеяния света для анализа диапазона
размеров наночастиц золота и меди,
полученных при помощи лазерной абляции
твердых тел в жидкости**

Голубенко Ю. В.¹, Савкин А. Н.¹,
Сидоровнина Т. Ю.¹, Тимошенко В. А.^{1,*}

* valera251@bk.ru

¹МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия

Быстрое развитие нанотехнологий и их внедрение приводит к необходимости усовершенствования методов контроля характеристик получаемых наночастиц. В данной статье авторами рассмотрен метод получения наночастиц меди и золота при помощи лазерной абляции в жидкости. Приведены результаты измерений полученных коллоидных систем методом динамического рассеяния света. Описана суть метода и его особенности. Определены области применения данного метода и его точность для полидисперсных и неустойчивых коллоидных растворов. Полученные результаты подтверждены при помощи методов сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Так же в статье авторы обсуждают вопрос стабилизации коллоидных систем и приводят рекомендации по улучшению качества таких систем, синтезируемых при помощи метода лазерной абляции твердых мишеней в жидкости.

Ключевые слова: наночастицы, лазерная абляция, коллоидные растворы, динамическое рассеяние света

Введение

В последнее время существенно возрос интерес к исследованию наноразмерных структур. Наночастицы металлов обладают рядом особенностей, связанных с их размерами и строением, что приводит к возникновению необычных электрических, магнитных и оптических свойств, которые нехарактерны для макрочастиц. Существует ряд способов получения наноразмерных материалов. К ним относятся: прямые методы механического дробления; конденсация из газовой фазы; плазмохимические методы. Так же применяют ионно-лучевую эпитаксию, газофазное компактирование, контролируемую кристаллизацию, лазерную абляцию [1].

Одним из наиболее распространённых способов получения наночастиц с помощью лазерного излучения является импульсная лазерная абляция твердых мишеней в жидкости, газе или вакууме. Наночастицы получают в форме порошка, тонких пленок, а также коллоидных растворов [2]. При лазерной абляции твердых тел в жидкости воздействие излучения на мишень приводит к образованию пароплазменного облака, которое вырываясь в окружающую жидкость, быстро остывает и сопровождается формированием наночастиц. В свою очередь, пароплазменное облако образуется за счет высоких концентраций плотности мощности и малого времени воздействия лазерного излучения [3].

Данный метод по сравнению с более известными химическими способами синтеза наночастиц позволяет получить коллоидные системы высокой чистоты без содержания примесей и остатков продуктов реакции. В свою очередь, варьируя режимы лазерного излучения, такие как длина волны лазерного излучения, плотность энергии и длительность лазерного импульса, диаметр пятна воздействия, можно управлять размерами и формой образующихся частиц [4]. При химическом синтезе наноматериалов контроль протекания реакции осуществляется за счет изменения концентрации реагентов и температуры, что часто приводит к образованию побочных продуктов реакции. Но стоит отметить и недостатки лазерной абляции в жидкости. Одним из наиболее важных недостатков является малая производительность. Этот факт существенно не влияет на область применения данного метода.

Наночастицы благородных металлов применяются в основном в биологии и медицине и косметологии. На сегодняшний день наибольшие перспективы применения в медицине имеют наночастицы железа, меди, серебра, кремния, магния, золота и цинка. Железо и магний ускоряют регенерацию тканей, усиливают ранозаживление. Медь обладает кардиопротекторным действием (повышает выживаемость на 40% при инфаркте миокарда). Для меди, как и для серебра, ярко выражены бактерицидные свойства. Кремний обладает высокой биосовместимостью с организмом человека, что является важным требованием для адресной доставки лекарств в организме [5].

В ряде работ экспериментально доказано, что наночастицы золота могут использоваться для диагностики раковых опухолей. Данные наночастицы хорошо поглощают и рассеивают свет. Это позволяет при помощи методов микроскопии зафиксировать раковые клетки, в которых локализовались наночастицы. Было также замечено, что наночастицы золота ведут себя как ферромагнитные частицы с уменьшением их размеров. При этом обычное золото в природе является диамагнетиком, которое не проявляет никаких магнитных свойств [6].

Целью исследований, представленных в статье, является получение и изучение характеристик коллоидных систем меди и золота, синтезируемых при помощи метода лазерной абляции твердых мишеней в жидкости. Так же поставлена задача по оценке применимости метода динамического рассеяния света (ДРС) для определения диапазона размеров наночастиц в коллоидном растворе.

1. Техника эксперимента

Анализ литературных данных показал, что наиболее широкое применение в качестве энергетического источника для процесса лазерной абляции в жидкости получил Nd:YAG-лазер. В [7] проведен анализ наиболее популярных лазерных установок для абляции. В работе [8] для синтеза наноструктур на титане, никеле, молибдене, вольфраме при их абляции в жидкости использовалось излучение Nd:YAG-лазера.

Для изучения процесса лазерной абляции была выбрана вторая гармоника Nd:YAG-лазера с длиной волны 532 нм. Длительность импульса составляла 10 нс. Энергия импульса, получаемая при работе лазера, 500 мДж (для длины волны 532 нм).

Образцом являлась металлическая пластинка (медь, золото). Образец помещался в объем жидкости равный 25 мл. Пластинка в стационарном состоянии подвергалась воздействию импульсного лазерного излучения. В каждой точке воздействия количество импульсов было различным (от 1 до 3500).

Перед лазерным воздействием поверхность каждого из образцов полировалась до значения шероховатости равного 3 мкм с целью обеспечения равномерного снятия материала в ходе воздействия лазерного луча. Несомненно, имеет место влияние рельефа поверхности на размер наночастиц, что связано с более эффективным поглощением лазерного излучения обработанной мишенью с увеличенной шероховатостью. Однако предварительная полировка поверхности мишени приводит к снижению вероятности появления частиц различной формы в одном рабочем объеме.

В качестве жидкой среды использовались этанол и дистиллированная вода. Степень чистоты жидких сред оценивалась пропусканием лазерного луча с длиной волны 532 нм через объем жидкости. В дистиллированной воде достаточной степени очистки отсутствуют микрочастицы сторонних веществ, наличие которых отрицательно влияет на эффективность процесса абляции.

Процесс протекания лазерной абляции в жидкости представлен на рис.1.

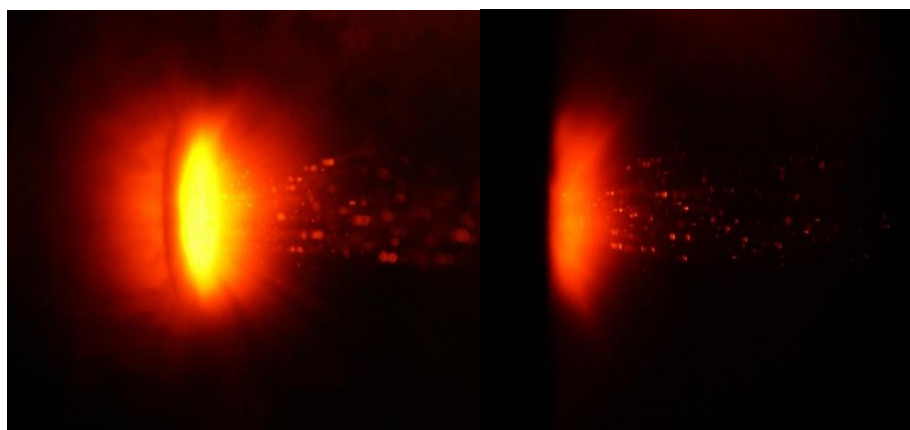


Рис. 1. Воздействие импульсного лазерного излучения на металлический образец

В рамках данной работы для исследования полученных коллоидных систем были использованы следующие методы: ДРС, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) и электронная сканирующая микроскопия (СЭМ).

При ДРС диапазон размеров наночастиц определяется за счет анализа спектра рассеянного света или временной корреляционной функции рассеянного света. Коэффициент диффузии дисперсных частиц определяется путем анализа корреляционной функции флуктуаций интенсивности рассеянного света. Далее, на основе коэффициента диффузии рассчитывается радиус наночастиц. В саму программу установки ДРС заложено то, что частицы имеют сферическую форму. Расчет диаметра производится через формулу Стокса-Эйнштейна:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$$

где k_B - константа Больцмана, T - абсолютная температура, η - сдвиговая вязкость среды, в которой взвешены частицы радиусом R . Диапазон, в котором данный метод эффективно работает, составляет от 0.5 нм до нескольких микрон. Метод ДРС не вносит возмущения в окружающую среду при измерении, не требуется специальная подготовка образцов. На рис.2 показана блок-схема фотонного корреляционного спектрометра, которая применялась для определения диапазона размеров наночастиц в ходе данной работы.

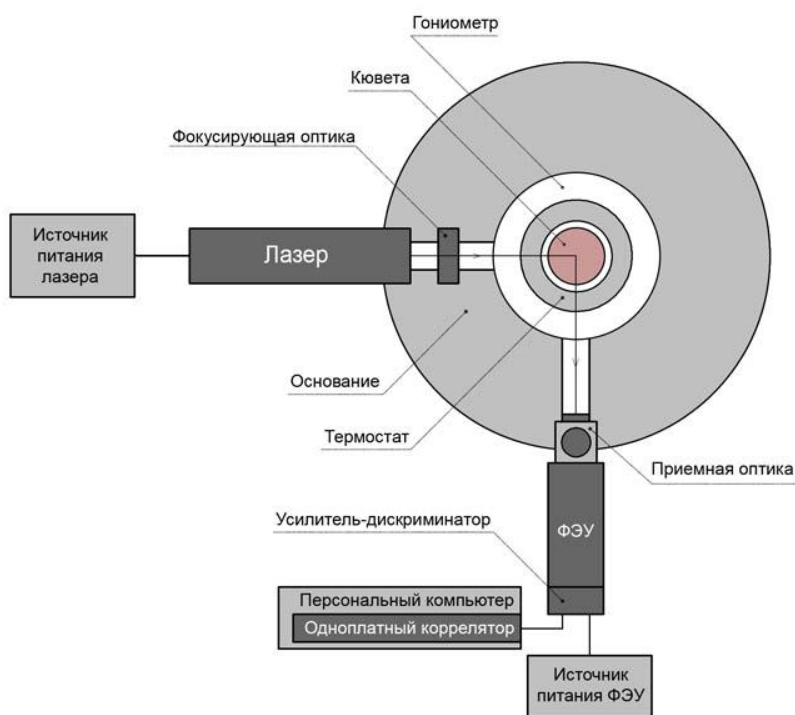


Рис. 2.Блок-схема фотонного корреляционного спектрометра

Просвечивающий электронный микроскоп FEI Tecnai G2 F20 + GIF использовался для определения конкретных размеров полученных наночастиц и подтверждения достоверности результатов, полученных методом ДРС для экспериментальных образцов.

Ускоряющие напряжения данного микроскопа составляют 200 кВ, разрешение по точкам - 0,19 нм. Так же для анализа коллоидных систем был применен сканирующий электронный двухлучевой микроскоп Helios NanoLab 660. Перед исследованием все образцы обрабатывались на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-А в течение 120 с.

2. Результаты и их обсуждение

Результатом процесса лазерной абляции является коллоидный раствор, представляющий смесь наночастиц с широким диапазоном размеров. При осуществлении процесса лазерной абляции необходимо учитывать ряд технологических особенностей, влияющих на качество получаемых коллоидных растворов. Под качеством коллоидного раствора понимают набор параметров полученной коллоидной системы. Среди них: чистота полученного раствора (отсутствие микрочастиц посторонних веществ); диапазон размеров наночастиц; скорость коагуляции наночастиц (скорость образования кластеров размером несколько микрометров).

2.1. Наночастицы меди

Контроль диапазона размеров наночастиц коллоидной системы меди (до диспергирования) по средствам метода ДРС показал, что средний размер агрегатов был около 600 нм. Присутствует бимодальное распределение частиц по размерам. Основной вклад в рассеяние происходит от частиц размера (радиуса) около 200 нм (рис. 3).

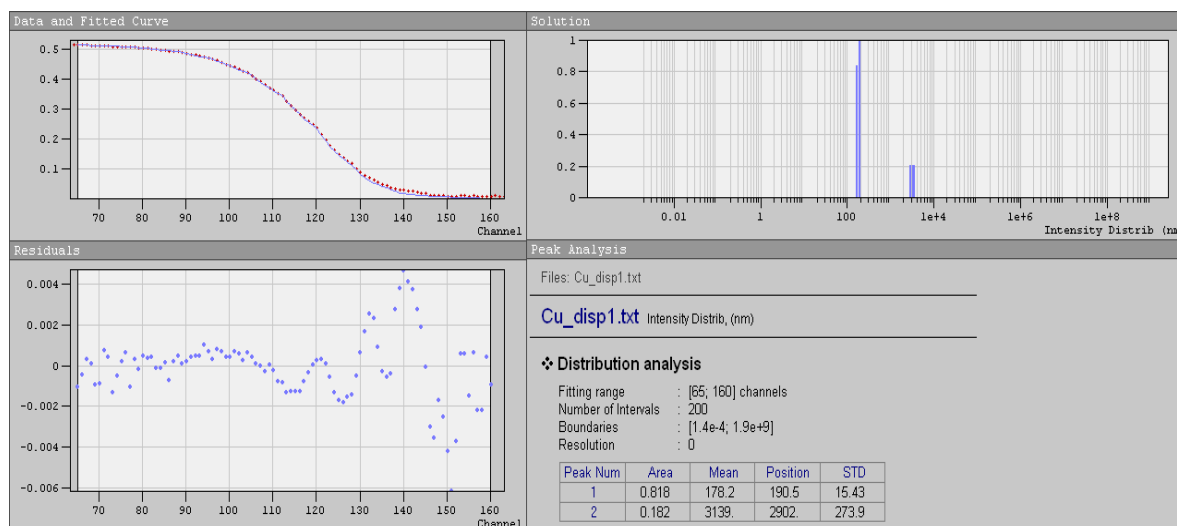


Рис. 3. График корреляционной функции, график изменения интенсивности рассеяния на частицах меди и некоторые параметры изучаемого образца.

Расчет радиуса наночастиц осуществляется из коэффициента диффузии. В свою очередь, коэффициент диффузии дисперсных частиц в жидкости определяется путем анализа корреляционной функции флуктуаций интенсивности рассеянного света.

Образец еще раз диспергировался и измерялась скорость коагуляции наночастиц. Таким образом определялась устойчивость коллоидной системы. Первые 23 часа измерения проходили каждую минуту, затем, измерения делались один раз в час. Фиксировалось изменение корреляционной функции, зависящей от изменения интенсивности рассеяния на наночастицах.

Полученные результаты показали, что образец после диспергирования достаточно устойчив во времени и имеет средний размер частиц около 200 нм (рис. 4).

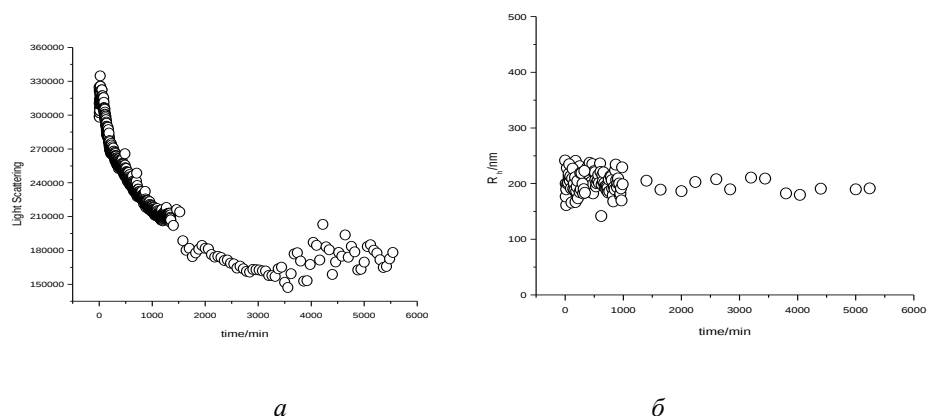


Рис. 4. Характеристики наночастиц меди: *а* – зависимость интенсивности рассеяния от времени; *б* – зависимость среднего размера частиц от времени.

Бимодальности не наблюдается. Вероятно, ультразвук разрушил крупные агрегаты. Система перешла в устойчивое состояние.

2.2. Наночастицы золота

Наночастицы золота так же изучались при помощи метода ДРС до диспергирования, как и наночастицы меди (рис.5).

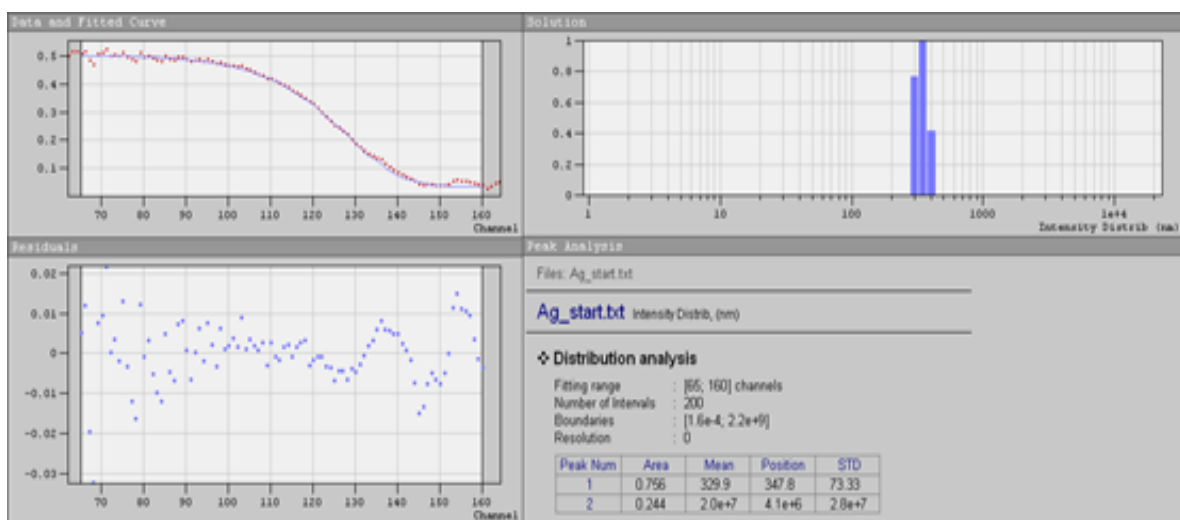


Рис. 5. График корреляционной функции, график изменения интенсивности рассеяния на частицах золота и некоторые параметры изучаемого образца до диспергирования.

Характерный размер частиц в образце – около 340 нм. В незначительном количестве присутствуют «крупные агрегаты», что может быть так же связано с недостаточной чистотой коллоидной системы. Далее образец диспергировался и проводились повторные измерения (рис. 6).

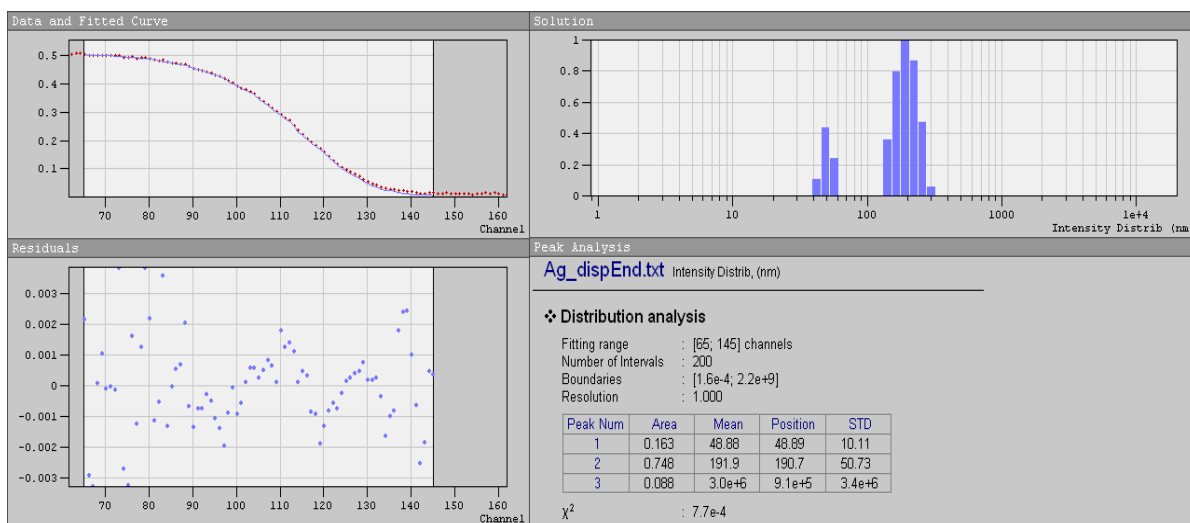


Рис. 6. График корреляционной функции, график изменения интенсивности рассеяния на частицах золота и некоторые параметры изучаемого образца после диспергирования

Основной вклад в рассеяние вносят, исходя из корреляционной функции, частицы с размерами около 50 и 200 нм. Образец еще раз диспергировался и измерялся длительное время.

Было зафиксировано необычное поведение интенсивности рассеяния. Функция не имеет явный экспоненциальный вид. Видимо, это связано с абсолютной неустойчивостью полученного раствора. При этом обработка корреляционных функций интенсивности рассеянного света характеризуют образец, как полидисперсный. Можно выделить две основные моды около 100-300 нм и 500-700 нм (рис. 7).

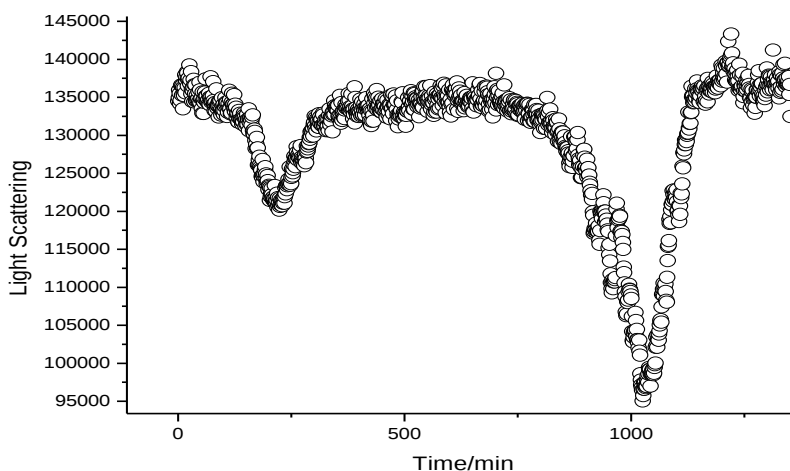


Рис. 7. Зависимость интенсивности рассеяния от времени золотых наночастиц

Для уточнения результатов метода ДРС и выявления истинных размеров полученных наночастиц золота были применены альтернативные методы измерения, такие как СЭМ и ПЭМ. На рис.8 видно, что наночастицы золота, закрепившиеся на мембране из аморфизированного углерода, имеют широкий диапазон размеров и действительно образуют полидисперсную структуру в виде агрегата с размером более 1 мкм.

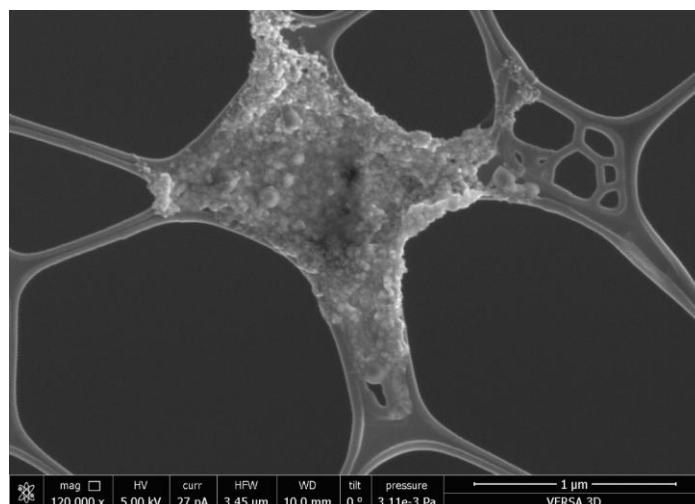


Рис. 8. Изображение наночастиц золота, полученное при помощи сканирующего электронного двухлучевого микроскопа Helios NanoLab 660 (детектирование вторичных электронов)

Производилось детектирование вторичных электронов и прошедших электронов. На изображении, полученном при детектировании прошедших электронов, видно, что наночастицы золота образуют агрегат, плотность которого увеличивается к центру (рис. 9).

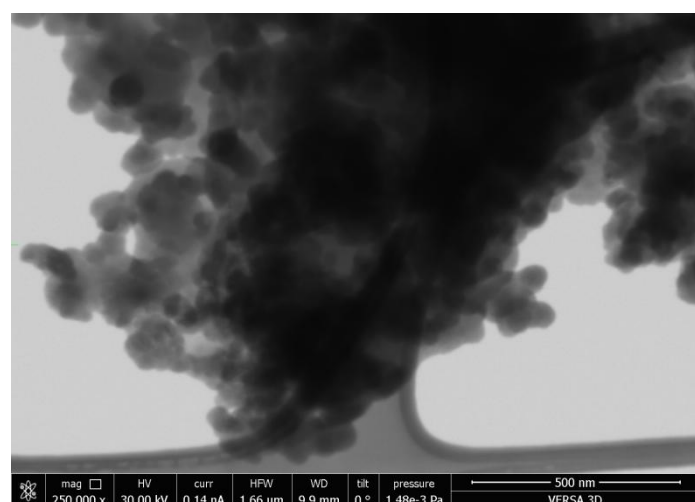


Рис. 9. Изображение наночастиц золота, полученное при помощи сканирующего электронного двухлучевого микроскопа Helios NanoLab 660 (детектирование прошедших электронов)

Изображения, полученные методом ПЭМ с помощью просвечивающего электронного микроскопа FEI Tecnai G2 F20 + GIF позволили обнаружить наночастицы золота меньшего размера с низкой степенью коагуляции. На рис. 10 видно, что наночастицы золота, полученные при абляции, имеют две формы: сферическую и гантелеобразную.

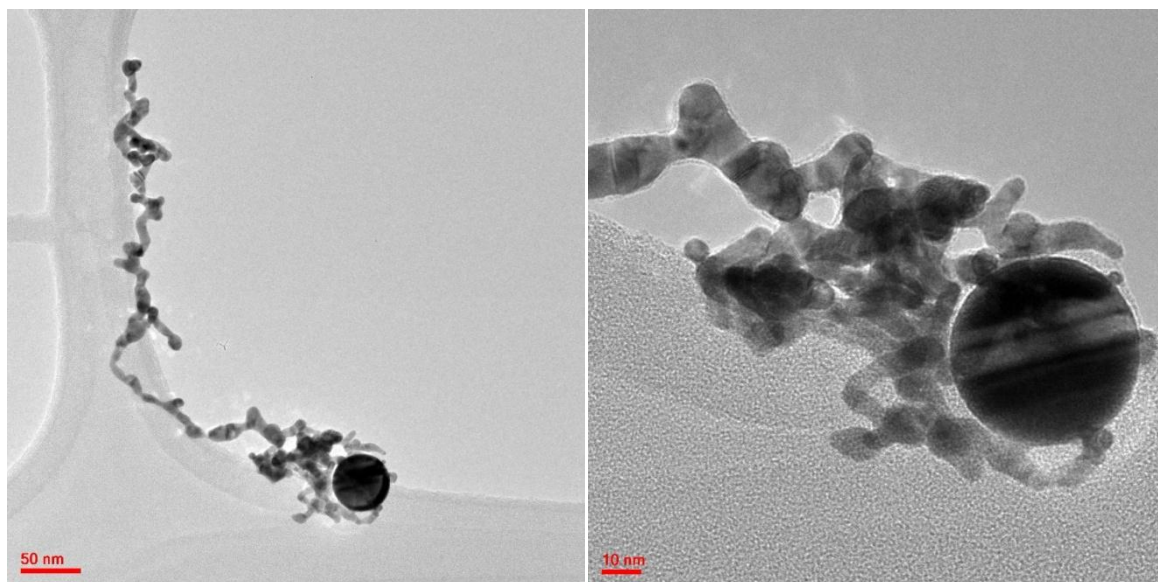


Рис. 10. Изображение наночастиц золота, полученное при помощи просвечивающего электронного микроскопа FEI Tecnai G2 F20 + GIF.

Сферические частицы имеют диаметр от 20 нм до 60 нм. Гантелеобразные частицы образуют связь в виде цепочки. Их размеры в поперечном сечении варьируются от 5 нм до 12 нм. Более крупные сферические частицы образуют вокруг себя плотный агрегат из гантелеобразных наночастиц.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что полученная коллоидная система представляет собой полидисперсную гетерогенную структуру, обладающую высокой степенью неустойчивости и способностью к быстрой коагуляции частиц. Широкий диапазон размеров частиц говорит о низком качестве полученного коллоидного раствора.

В связи с этим, появляется необходимость стабилизации коллоидного раствора золота, что может быть осуществлено путём замедления скорости коагуляции наночастиц.

3. Выводы

Результаты измерений метода ДРС показали, что коллоидный раствор меди в этаноле является достаточно устойчивой системой. Агрегация частиц с течением времени происходит медленно и не влияет на качество полученной системы. После диспергирования размер наночастиц меди стремится к значению 200 нм и остается таким в течение длительного периода.

По-другому дело обстоит с наночастицами золота. Полученная система является полидисперсной, неустойчивой и ведёт себя неоднозначно, имеет большой разброс размеров наночастиц, что было подтверждено при помощи фотографий полученных на просвечивающем электронном микроскопе FEI Tecnai G2 F20 + GIF и сканирующем электронном двух лучевом микроскопе Helios NanoLab 660.

Можно сделать вывод о том, что метод ДРС не дает полной информации о размерах наночастиц неустойчивых коллоидных систем с большим разбросом размеров. Более мелкие частицы «затеняются» более крупными агрегатами. В этом случае зафиксировать более мелкие наночастицы при помощи метода ДРС невозможно. Учитывая этот факт, метод ДРС возможно применять для первичной оценки размеров наночастиц устойчивых коллоидных систем. В таком случае результаты исследований можно считать достоверными. Для полидисперсных систем результаты, полученные методом ДРС, необходимо подвергать проверке при помощи СЭМ или ПЭМ. Либо стремиться к стабилизации и уменьшению разброса размеров наночастиц в коллоидной системе.

Проблему большого разброса частиц по размерам можно решить варьированием параметров лазерного излучения и обеспечением равномерности снятия материала с поверхности мишени, что зависит от состояния поверхности и распределения энергии по пятну воздействия. Если поверхность мишени расположена в перетяжке, то луч фокусируется в точку малого диаметра, что приводит к увеличению плотности мощности. Происходит интенсивное удаление материала на малой площади воздействия и быстрое заглубление луча в объем металла, вследствие этого могут быть получены частицы меньшего размера.

Для предотвращения повторного попадания выбитых наночастиц в лазерный луч необходимо внедрить схему с проточной кюветой, оснащённую дозирующим насосом с возможностью регулировки скорости потока. Это позволит сформировать коллоидный раствор, состоящий из частиц, максимально приближенных друг к другу по форме.

Авторы выражают благодарность В.Курьянову сотруднику института ФИАН за помощь в экспериментах и обсуждение результатов.

Список литературы

1. Богуславский Л.И. Методы получения наночастиц и их размерно-чувствительные параметры // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5, № 5. С. 3-12.
2. Солдатов А.Н., Васильева А.В. Эффект лазерной резонансной абляции в микро- и нанотехнологиях // Известия Томского политехнического университета. 2008. Т. 312, № 2. С 81-85.
3. Смагулов А.А., Лапин И.Н. Установка для синтеза наночастиц методом лазерной абляции // 9-я международная конференция студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Томск, 24–27 апреля 2012 г.): тр. Томск: ТПУ, 2012. С. 221-223.

4. Антипов А.А. Лазерные методы получения и осаждения коллоидных систем на поверхность твердых тел: дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., ИОФ РАН, 2013. 38 с.
5. Ткачук В.А. Нанотехнологии в медицине: состояние и перспективы // Научно-образовательный центр по нанотехнологиям МГУ: сайт. Режим доступа: http://nano.msu.ru/files/basics/lecture_Tkachuk.pdf (дата обращения 30.08.2014).
6. Загидуллин А.А. Получение и строение наночастиц золота // Казанский клуб нанотехнологий: сайт. Режим доступа: <http://nano.ksu.ru/download.php/ff16b4de6a7f9190b847e1fa8dd56b57> (дата обращения 02.09.2014).
7. Сидоровнина Т.Ю., Тимошенко В.А., Савкин А.Н., Голубенко Ю.В. Использование второй гармоники YAG:Nd лазера для абляции металлов в жидкости // Всероссийская научно-техническая конференция «Студенческая научная весна: Машиностроительные технологии» (МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2-3 апреля 2014 г.): тр. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана. Режим доступа: <http://www.studvesna.qform3d.ru/?go=articles&id=954> (дата обращения 02.09.2014).
8. Бармина Е.В., Стратакис С., Фотакис К., Шафеев Г.А. Генерация наноструктур при лазерной абляции металлов в жидкостях: новые результаты // Квантовая электроника. Электрон. журнал. 2010. № 11. С. 1012-1020. Режим доступа: http://www.mathnet.ru/php/archive.phtml?wshow=paper&jrnid=qe&paperid=14444&option_lang=rus (дата обращения 15.01.2014)

.

Validity of Dynamic Light Scattering Method to Analyze a Range of Gold and Copper Nanoparticle Sizes Attained by Solids Laser Ablation in Liquid

Yu.V. Golubenko¹, A.N. Savkin¹,
T.Iu.Sidorovnina¹, V.A. Timoshenko^{1,*}

* valera251@bk.ru

¹Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia

Keywords: nanoparticles, laser ablation, colloids, dynamic light scattering

Nanoparticles of metals possess a whole series of features, concerned with it's sizes, this leads to appearing or unusual electromagnetic and optical properties, which are untypical for particulates.

An extended method of receiving nanoparticles by means of laser radiation is pulse laser ablation of hard targets in liquid medium.

Varying the parameters of laser radiation, such as wavelength of laser radiation, energy density, etc., we can operate the size and shape of the resultant particles.

The greatest trend of application in medicine have the nanoparticles of iron, copper, silver, silicon, magnesium, gold and zinc.

The subject matter in this work is nanoparticles of copper and gold, received by means of laser ablation of hard targets in liquid medium.

The aim of exploration, represented in the article, is the estimation of application of the dynamic light scattering method for determination of the range of nanoparticles sizes in the colloidal solution.

For studying of the laser ablation process was chosen the second harmonic of Nd:YAG laser with the wavelength of 532 nm. Special attention was spared for the description of the experiment technique of receiving of nanoparticles.

As the liquid medium ethanol and distillation water were used.

For exploration of the received colloidal system have been used the next methods: DLS, transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM).

The results of measuring by DLS method showed that colloidal solution of the copper in the ethanol is the steady system. Copper nanoparticle's size reaches 200 nm and is staying in the same size for some time.

Received system from the gold's nanoparticles is polydisperse, unsteady and has a big range of the nanoparticle's sizes. This fact was confirmed by means of photos, got from the TEM

FEI Tecnai G2F20 + GIF and SEM Helios NanoLab 660. The range of the gold nanoparticle's sizes is from 5 to 60 nm. So, it has been proved that the DLS method is authentic for the analysis of the state colloidal system with a small range of particle's sizes.

References

1. Boguslavskii L.I. Methods of synthesis of nanoparticles and their dimension- sensitive physical parameters. *Vestnik MITKhT = Fine Chemical Technologies*, 2010, vol. 5, no. 5, pp. 3-12. (in Russian).
2. Soldatov A.N., Vasil'eva A.V. Effect of laser resonance ablation in micro- and nanotechnologies. *Izvestiia Tomskogo politekhnicheskogo universiteta = Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2008, vol. 312, no. 2, pp. 81-85. (in Russian).
3. Smagulov A.A., Lapin I.N. The experimental setup for the synthesis of nanoparticles by a laser ablation method. *9-ia mezhdunarodnaia konferentsiia studentov i molodykh uchenykh "Perspektivy razvitiia fundamental'nykh nauk": tr.* [Proc. of the 9th International Conference of students and young scientists "Prospects of Fundamental Sciences Development"], Russia, Tomsk, 24-27 April, 2012. Tomsk, Publ. of Tomsk Polytechnic University, 2012, pp. 221-223. (in Russian).
4. Antipov A.A. *Lazernye metody polucheniia i osazhdeniia kolloidnykh sistem na poverkhnost' tverdykh tel. Avtoref. kand. dis.* [Laser methods of production and deposition of colloidal systems on the surface of solid bodies. Abstract of cand. diss.]. Moscow, Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, 2013. 38 p. (in Russian).
5. Tkachuk V.A. *Nanotekhnologii v meditsine: sostoianie i perspektivy* [Nanotechnology in medicine: status and prospects]. MSU Nanotechnology Education and Research Center: website. Available at: http://nano.msu.ru/files/basics/lecture_Tkachuk.pdf , accessed 30.08.2014. (in Russian).
6. Zagidullin A.A. *Poluchenie i stroenie nanochastits zolota* [Obtaining and structure of gold nanoparticles]. Kazan club of nanotechnology: website. Available at: <http://nano.ksu.ru/download.php/ff16b4de6a7f9190b847e1fa8dd56b57> , accessed 02.09.2014. (in Russian).
7. Sidorovnina T.Iu., Timoshenko V.A., Savkin A.N., Golubenko Iu.V. Using the second harmonic YAG:Nd of laser for ablation of metals in liquid. *Vserossiiskaia nauchno-tekhnicheskaiia konferentsiia "Studencheskaia nauchnaia vesna: Mashinostroitel'nye tekhnologii": tr.* [Proc. of the All-Russian Scientific and Technology Conference "Student Scientific Spring: Mechanical Engineering Technology"], Moscow, Bauman MSTU, 2-3

April, 2014. Moscow, Publ. of Bauman MSTU. Available at:
<http://www.studvesna.qform3d.ru/?go=articles&id=954> , accessed 02.09.2014. (in Russian).

8. Barmina E.V., Stratakis S., Fotakis K., Shafeev G.A. Generation of nanostructures on metals by laser ablation in liquids: new results. *Kvantovaya elektronika*, 2010, no. 11, pp. 1012-1020. Available at:
http://www.mathnet.ru/php/archive.phtml?wshow=paper&jrnid=qe&paperid=14444&option_lang=rus , accessed 02.09.2014. (English translation: *Quantum Electronics*, 2010, vol. 40, no. 11, pp. 1012-1020. DOI: [10.1070/QE2010v040n11ABEH014444](https://doi.org/10.1070/QE2010v040n11ABEH014444)).