

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ZnO МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Мыслицкая Н.А., доцент*; Брюханов В.В., директор**

*Калининградский государственный технический университет;

**НОЦ «Лазерные нанотехнологии и информационная биофизика»

Балтийский федеральный университет

г. Калининград, Российская Федерация

Метод лазерной абляции твердых мишеней в жидкости является перспективным методом для получения растворов наночастиц и квантовых точек без дополнительных примесей, в отличие от методов химического синтеза. Методом лазерной абляции металлического цинка в жидкости получены растворы наночастиц ZnO в воде, этаноле и толуоле. Исследованы люминесцентные свойства полученных растворов наночастиц оксида цинка. Возбуждение люминесценции частиц происходит в ультрафиолетовой области спектра с максимумом на длине волны 250 нм в растворе этилового спирта, 290 нм в воде и 310 нм в толуоле. Раствор частиц в воде имеет яркую синюю люминесценцию с максимумом на длине волны 410 нм, растворы в этаноле и толуоле показывают интенсивную люминесценцию в ультрафиолетовой области с максимумами на длинах волн 310 и 360 нм соответственно. Кроме того, обнаружена менее интенсивная люминесценция наночастиц ZnO, растворенных в этаноле, в видимой области спектра с максимумом на длине волны 610 нм. Зарегистрированная люминесценция связана с переходами между донорными и акцепторными энергетическими уровнями, связанными с дефектами кристаллической структуры наночастиц. Различия в люминесцентных свойствах говорят о различном строении кристаллической решетки полученных частиц. Методом фотонной корреляционной спектроскопии определен размер полученных наночастиц. Радиус наночастиц изменяется от 50 до 100 нм в зависимости от режима абляции. Наночастицы ZnO, полученные методом лазерной абляции в жидкости, являются биосовместимыми, обладают яркой люминесценцией и могут быть использованы как люминесцентные маркеры при исследовании различных биологических объектов.

Ключевые слова: лазерная абляция в жидкости, наночастицы оксида цинка, люминесценция, возбуждение люминесценции

ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие мощного лазерного излучения с поглощающими средами приводит к абляции этой среды и распылению ее материала в окружающую среду [1]. При больших коэффициентах поглощения толщина удаляемого слоя весьма мала и составляет от единиц до нескольких десятков нанометров. Вне мишени удаляемый материал организуется в кластеры нанометровых размеров - наночастицы. Лазерная абляция твердых тел в жидкости является одним из методов синтеза наночастиц. При лазерной абляции в жидкости длина свободного пробега молекул невелика, так как испаренный материал мишени испытывает столкновения с парами окружающей мишень жидкости. В первом приближении давление паров жидкости близко к давлению ее насыщенных паров при температуре мишени, т.е. составляет сотни атмосфер. Это обстоятельство оказывает влияние на распределение частиц по размерам. Кроме того, в замкнутом объеме жидкости образовавшиеся наночастицы могут вновь вернуться в лазерный пучок вследствие конвективного движения, что при достаточно большом поглощении на длине волны лазерного излучения может приводить к изменению функции распределения частиц по размерам по мере облучения. Наночастицы в жидкости образуют коллоидный раствор.

Наночастицы также можно получать альтернативными, например, химическими методами синтеза [2-4] или при помощи лазерного напыления [5]. При химическом синтезе в растворе остаются продукты химических реакций, ионы, входящие в состав растворенных соединений. Эти ионы могут адсорбироваться на поверхности наночастиц, придавая им электрический заряд. Так же при химических методах для стабилизации используются поверхностно-активные вещества (ПАВ). Они фиксируются на поверхности полученных наночастиц в силу электростатического взаимодействия либо Ван-дер-Ваальсового притяжения. Особенность лазерной абляции в жидкости состоит в том, что образующиеся при этом наночастицы не содержат ни стабилизирующих ионов, ни поверхностно-активных веществ.

В процессе абляции происходит многократное увеличение границы раздела металл (или оксид металла) – жидкость. Например, в типичных условиях 1 см^3 раствора коллоидного золота имеет металлическую поверхность около 30 м^2 . Такая система становится существенно гетерогенной, хотя раствор остается совершенно прозрачным.

Во время лазерного импульса происходит теплопередача от материала частицы окружающей жидкости. Это приводит к образованию вокруг нее парового слоя. При достаточно большой пиковой мощности частица может расплавиться и разделиться на фрагменты. Сечение поглощения образующихся капель меньше, чем исходной наночастицы, так что при достаточно малых размерах дальнейшая фрагментация приостанавливается на заданном уровне пиковой мощности лазерного излучения. Система лазерное излучение – наночастицы стабилизируется вследствие этой отрицательной обратной связи. Вместе с тем, с уменьшением размеров частиц уменьшается их температура плавления, что создает положительную обратную связь.

Поверхностное натяжение расплавленной частицы стабилизирует ее, в тоже время давление паров окружающей жидкости стремится ее дефрагментировать. В первом приближение условие стабильности расплавленной капли в парах жидкости можно записать следующим образом:

$$2\sigma / R \propto p_{\text{vap}},$$

Где σ - поверхностное натяжение материала капли, R - ее радиус, p_{vap} - давление паров окружающей жидкости, для упрощения можно взять давление насыщенных паров жидкости при температуре плавления мишени, хотя это справедливо лишь на начальной стадии расширения парового облака.

Лазерная абляция металлических мишеней в жидкости в настоящее время является распространенным способом получения наночастиц металлов или оксидов металлов [6, 7]. Наноструктуры оксида цинка в настоящее время представляют интерес как флуоресцентные биомаркеры в биологии и медицине благодаря их совместимости с биологической тканью [7]. Они считаются менее токсичными, чем кадмий и другие тяжелые металлы, входящие в состав люминесцирующих квантовых точек. Также представляет интерес оптические свойства и структура энергетических состояний ZnO. Относительно большая ширина запрещенной зоны (3,36 эВ) позволяет подобрать органические красители для эффективного переноса электрона от наночастицы на молекулу красителя.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Для получения наночастиц ZnO использовался импульсный Nd-YAG лазер LQ-120 SOLAR LS. Абляция цинковой мишени осуществлялась излучением второй гармоники в режиме модуляции добротности (длина волны излучения $\lambda = 532 \text{ нм}$. Энергия импульса разряда изменялась от 12 до 16 Дж. Частота повторения импульсов 10 Гц.

Излучение лазера направлялось с помощью зеркала и фокусировалось линзой на горизонтально расположенную мишень – пластину цинка, находящуюся в кювете с жидкостью. Кювета с мишенью и растворителем двигалась в горизонтальной плоскости, осуществляя сканирование лазерного луча по поверхности цинковой пластины, чтобы избежать появления крупных каверн на поверхности мишени. В качестве растворителей в работе использовались этиловый спирт, вода и толуол. Время абляции варьировалось от 10 до 30 мин. Пластина металлического цинка, подвергавшаяся абляции взвешивалась на весах до и после процесса абляции. Разница в массе дает общую массу абляционных частиц в растворе.

В результате были получены растворы, прозрачные в видимой области.

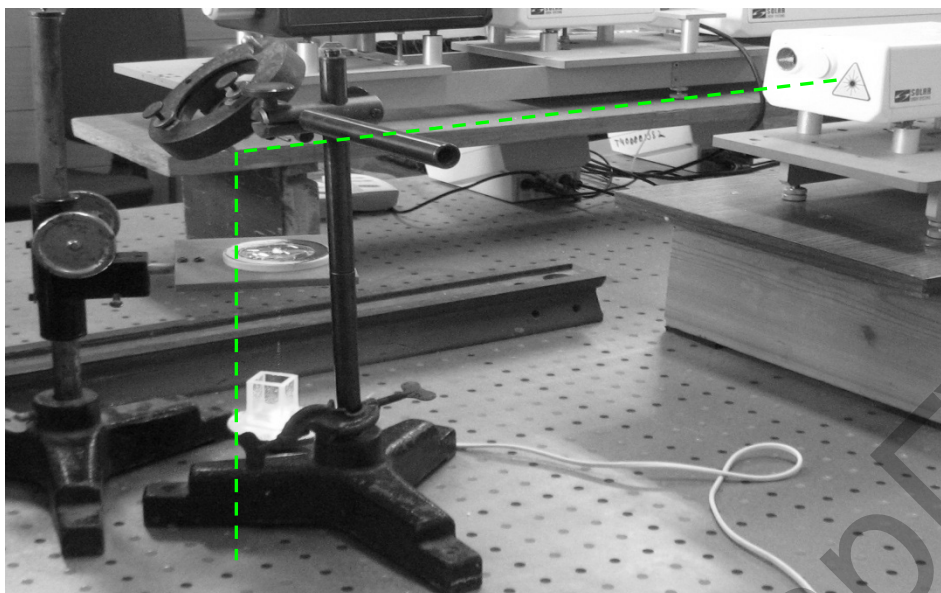


Рис. 1. Фотография установки для получения наночастиц ZnO методом лазерной абляции пластины металлического цинка в жидкости

Спектральные свойства полученных наночастиц исследовались на спектрофлуориметре «Shimadzu» Научно-образовательного центра «Лазерные нанотехнологии и информационная биофизика» Балтийского федерального университета им. И. Канта. Было замечено, что в водных и спиртовых растворах сразу после абляции люминесценция не наблюдается. Она появляется через 2-5 дней после приготовления образца и в течение нескольких дней ее интенсивность увеличивается до насыщения. Вероятно, это объясняется медленными процессами окисления и превращения цинка в оксид цинка.

На рисунке 2 представлены спектры возбуждения люминесценции и люминесценции частиц ZnO, полученных при помощи лазерной абляции в этаноле. Наблюдается узкий пик излучения большой интенсивности в ультрафиолетовой области с максимумом на длине волны 310 нм и значительно менее интенсивное излучение в видимом диапазоне в красной области спектра. В работе [6] наоборот, зарегистрировано яркая люминесценция в видимой области и узкая слабая полоса в ультрафиолете, соответствующая прямому межзонному переходу в кристалле ZnO. Спектр возбуждения люминесценции лежит в ультрафиолетовой области с максимумом на длине волны 250 нм.

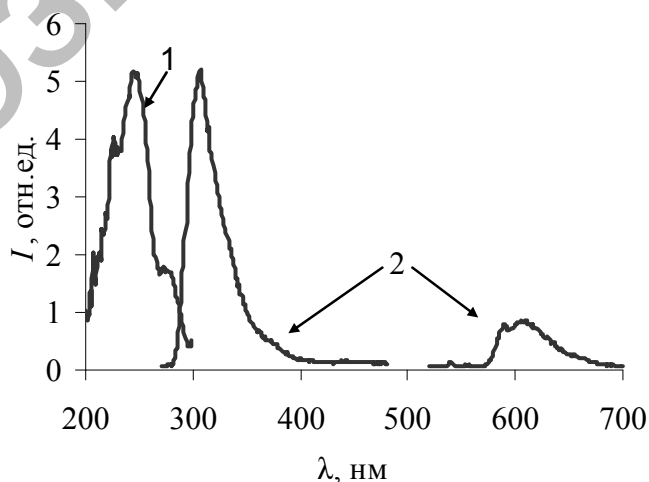


Рис. 2. Спектр возбуждения люминесценции при регистрации излучения на длине волны 310 нм (кривая 1) и спектр люминесценции при возбуждении в максимуме полосы возбуждения (250 нм) (кривые 2) наночастиц ZnO полученных абляцией в этаноле.

На рис. 3 представлены спектры возбуждения люминесценции и люминесценции частиц ZnO полученных лазерной абляцией в воде с добавлением пероксида водорода. Максимумы возбуждения и люминесценции смещены в красную область по сравнению с аналогичными процессами в спирте. Присутствует люминесценция фиолетового цвета, видимая глазом. Зарегистрирована только одна полоса люминесценции. Данные результаты согласуются с данными статьи [6] о люминесценции образца ZnO, полученного абляцией в кислородной атмосфере в воде.

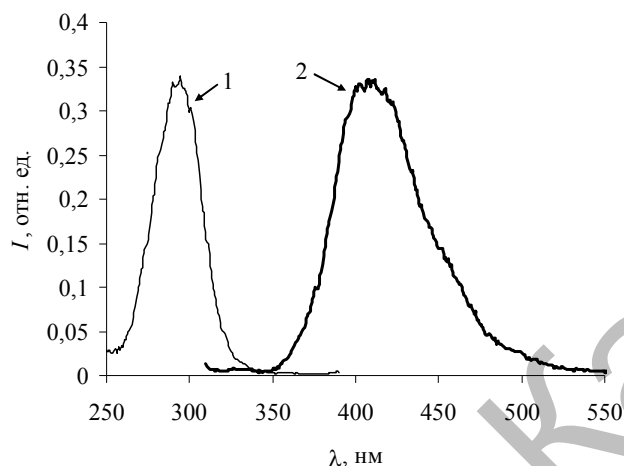


Рис. 3. Спектр возбуждения люминесценции (кривая 1) и спектр люминесценции (кривая 2) наночастиц ZnO, полученных абляцией в воде.

Также представлены спектры флуоресценции при абляции в толуоле. Положение максимумов спектров отличается предыдущих измерений. Максимум флуоресценции находится на длине волны $\lambda_{\text{max}} = 360$ нм, максимум спектра возбуждения на $\lambda_{\text{ex max}} = 310$ нм.

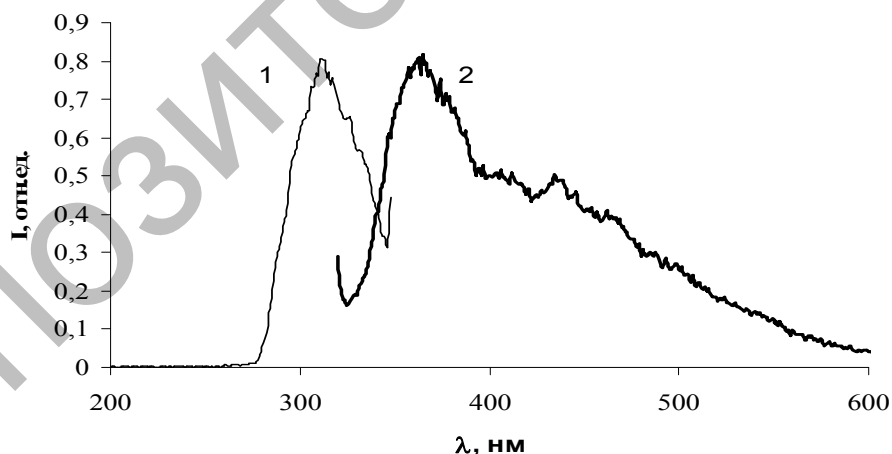


Рис. 4. Спектры возбуждения флуоресценции (1) и флуоресценции (2) наночастиц ZnO, полученных абляцией в толуоле.

Различия спектральных свойств объясняются различными размерами полученных наночастиц и различиями в их кристаллической структуре. По видимому, такие физические параметры растворителя, как плотность, теплопроводность, давление насыщенных паров, температура кипения влияют на процесс кристаллизации и на скорость окисления, благодаря чему в кристаллической решетке образуются различные дефекты. Известно, что люминесценция ZnO в видимом диапазоне обусловлена переходами между донорными и акцепторными уровнями в запрещенной зоне, связанными с дефектами кристаллической решетки. В условиях, препятствующих окислению,

возникает избыток цинка в междоузлиях кристаллической решетки, и при переходе между уровнями этих дефектов наблюдается синяя люминесценция. При избытке кислорода (кислород в междоузлиях) регистрируется красная люминесценция [7].

Для исследования влияния мощности импульса на размеры наночастиц, была проведена серия экспериментов по абляции цинка в воде при различных значениях импульса разряда от 12 до 16 Дж. Далее размеры полученных частиц были оценены на установке фотонной корреляционной спектроскопии рассеянного лазерного излучения «Photocor-FC».

Обнаружено, частицы имеют размеры порядка от единиц до нескольких десятков микрометров, достаточно большие размеры, при которых квантово-размерные эффекты не проявляются.

Таблица. Зависимость размеров абляционных частиц ZnO от энергии импульса разряда лазера.

$E_{\text{имп}}, \text{ Дж}$	12	13	14	15	16
$R, \text{ мкм}$	42	65	39	8,5	2,6

Уменьшение размеров частиц с увеличением энергии импульса по-видимому объясняется тем, что в процессе абляции, когда в растворе появляются наночастицы, рассеяние лазерного излучения на них со временем увеличивается, частицы, попавшие под излучение, вторично подвергаются абляции, и распадаются на более мелкие частицы, а до образца доходит излучение уже с меньшей энергией.

В люминесцентных свойствах образцов различий не обнаружено.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом лазерной абляции металлического цинка в жидкости получены растворы наночастиц ZnO в воде, этаноле и толуоле. Исследованы люминесцентные свойства этих частиц. Из полученных данных можно сделать вывод, что в разных растворителях образуются наночастицы с различной кристаллической структурой. Для продолжения исследований требуется применение методов микроскопии для анализа функции распределения частиц по размерам.

Результаты получены в рамках государственного задания Минобрнауки России № 3.809.2014/К.

Литература:

1. Симакин А.В. Образование наночастиц при лазерной абляции твердых тел в жидкостях // А.В. Симакин, В.В. Воронов, Г.А. Шафеев // Труды института общей физики им. А.М. Прохорова. – 2004 г. – Т. 60. – С. 83-107.
2. Бондарь Н.В. Перколяция и люминесценция экситонов в двухфазных структурах SiO₂/ZnO с большой плотностью и случайным распределением квантовых точек по сферической поверхности // Физика и техника полупроводников. -2011. – Т. 45. – В. 4. – С. 481-487.
3. Небукина Е.Г. Наночастицы оксида цинка в матрице этиленпропилендиенового каучука / Е.Г. Небукина, А.А. Аршакуни, С.П. Губин // Журнал неорганической химии. – 2009. – Т. 54. – N. 11. – С. 1763-1766.
4. Грузинцев А.Н. Зависимость порога стимулированной люминесценции нанокристаллов ZnO от их геометрической формы / А.Н. Грузинцев, А.Н. Редькин, К. Бартхоу // Физика и техника полупроводников. – 2010. – Т. 44. – Вып. 5. – С. 654-659.
5. Жерихин А.Н. Лазерное напыление пленок ZnO на кремниевые и сапфировые подложки / А.Н. Жерихин, А.И. Худобенко, Р.Т. Вильямс, Дж. Вилкинсон, К.Б. Усер, Г. Хионг, В.В. Воронов // Квантовая электроника. – 2003. – Т. 33. - № 11. – С. 975-980.
6. Ajumsha R.S. Luminescence from surfactant-free ZnO quantum dots prepared by laser ablation in liquid / R.S. Ajumsha, G. Anoop, Arun Aravind, M.K. Jayaraj // Electrochemical and solid-state Letters. – 2008. -11 (2). – P. K14 – K17.
7. Светличный В.А. Структура и свойства наночастиц, полученных методом лазерной абляции объемных мишеней металлического Zn в воде и этаноле / В.А. Светличный, И.Н. Лапин // Известия вузов. Физика. - 2013. – Т. 56. – № 5. – С. 86-91.
8. Мыслицкая Н.А. Люминесцентные свойства наночастиц ZnO, полученных методом лазерной абляции в жидкости / Н.А. Мыслицкая, А.М. Иванов, В.В. Брюханов // Материалы XX всероссийской конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред», Краснодар, 14 – 20 сентября 2014 г. – Краснодар. ФТФ ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет». – 2014. – С. 68-72.