

Генерация наночастиц при лазерной абляции железной мишени в жидкости

И.А.Сухов, А.В.Симакин, Г.А.Шафеев, Г.Вье, С.Гарсиа

Экспериментально исследовано образование наночастиц при лазерной абляции массивной железной мишени в воде и изопропаноле импульсным лазерным излучением ближнего ИК диапазона. В экспериментах использовались неодимовый лазер с длительностью импульса 3 нс и волоконный иттербиевый лазер с длительностью импульса 100 нс. Получена функция распределения наночастиц по размерам, которая имеет максимум вблизи 15 нм. На дифрактограммах наночастиц отчетливо видны пики, соответствующие металлическому железу. Анализ полученных наночастиц с помощью просвечивающей электронной микроскопии показывает, что в ряде случаев частицы имеют структуру ядро–оболочка. Наночастицы обладают выраженными магнитными свойствами. На спектрах поглощения коллоидов наблюдаются максимумы, предположительно соответствующие плазмонному резонансу электронов в наночастицах железа.

Ключевые слова: магнитные наночастицы, лазеры, абляция, жидкость, железо.

1. Введение

Получение химически чистых и биосовместимых наноразмерных частиц является актуальной проблемой современной науки, что обусловлено увеличением областей применения наночастиц в медицине и биологии [1, 2]. Генерация таких частиц возможна с использованием лазерной абляции в жидкостях [3]. При воздействии на твердое тело, находящееся в жидкости, достаточно мощного лазерного импульса частицы вещества удаляются с мишени в окружающую среду. Этот процесс характеризуется высокими температурами и давлением в сотни атмосфер в области лазерного воздействия на мишень. В таких условиях, как правило, из материала облучаемого твердого тела формируются наночастицы сферической формы, что связано с действием сил поверхностного натяжения расплава. Размер наночастиц зависит от типа жидкости, материала мишени и экспериментальных параметров (мощность и длина волны излучения, длительность импульса, диаметр пятна в фокальной плоскости) [4].

В отличие от химических способов синтеза наночастиц, при лазерной абляции в полученных коллоидах отсутствуют стабилизирующие ионы и активно-поверхностные вещества. Получаемые частицы состоят только из материала мишени и жидкости. Взаимодействие вещества наночастиц с жидкостью в процессе их лазерной генерации часто оказывается неизбежным, но данный эффект можно минимизировать подбором жидкости и экс-

периментальных параметров. Методика лазерной абляции универсальна, т. к. в качестве твердотельной мишени можно использовать различные материалы – металлы, диэлектрики или полупроводники. И если при получении наночастиц в вакууме или в газе процесс их сбора затруднен, поскольку они адсорбируются на подложке либо на стенках камеры, то в случае абляции в жидкости наночастицы остаются в получаемом коллоиде.

На сегодняшний день осуществлены эксперименты по лазерной абляции в жидкости самых различных элементов – золота, серебра, меди, титана, олова и др. [5]. Исследован процесс лазерного синтеза сплавных наночастиц золота и серебра [3]. При этом в качестве жидкости используются как органические вещества (этанол, ацетон, изопропиловый спирт), так и неорганические (например, вода).

Магнитные наночастицы железа и магнетита Fe_3O_4 широко применяются в медицине и биологии для диагностики, транспортировки лекарственных веществ, разрушения опухолей путем их нагрева (гипертермия) и в других целях. В биомедицине обычно используются наночастицы магнетита [1]. При уменьшении размеров магнитных частиц до нескольких нанометров происходит формирование высокого магнитного момента и так называемого суперпарамагнетизма. Подобные свойства частиц оксида железа хорошо изучены [6, 7]. Преимуществом магнитных наночастиц является возможность управления их движением в биологических тканях с помощью внешнего магнитного поля.

Получение наночастиц железа с помощью лазерной абляции осложнено его высокой химической активностью, в особенности при повышенной температуре в области лазерного воздействия на мишень. Можно ожидать, что состав наночастиц, генерируемых при лазерной абляции железной мишени в жидкостях, будет зависеть от типа жидкости. С другой стороны, получение магнитных наночастиц с помощью лазерной абляции позволяет в полной мере реализовать преимущество этого метода по сравнению с химическим синтезом. Так, в работе [8] были

И.А.Сухов, А.В.Симакин, Г.А.Шафеев. Научный центр волновых исследований Института общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail:wrc@kapella.gpi.ru, shafeev@kapella.gpi.ru

G.Viau, C. Garcia. Université de Toulouse, INSA-LPCNO, CNRS UMR 5215, IRSAMC, 135, av. de Ranguel, F-31077 Toulouse, Cedex 4, France

Поступила в редакцию 24 октября 2011 г., после доработки – 21 февраля 2012 г.

получены наночастицы железа с помощью лазерной абляции в органических жидкостях. Получение наночастиц железа в водных средах может способствовать их более широкому применению в медицине.

2. Техника эксперимента

В экспериментах использовались два источника лазерного излучения с диодной накачкой: импульсный иттербиевый волоконный лазер LDesigner и неодимовый лазер. Средняя мощность излучения первого лазера составила 20 Вт, спектральный диапазон простирался от 1060 до 1070 нм, энергия в одном импульсе была равна 0.5 мДж, длительность импульса – 100 нс, частота следования импульсов – 20 кГц.

Для уменьшения поглощения лазерного излучения коллоидом при абляции железа излучением иттербиевого лазера использовалась проточная кювета, которая позволяла создавать поток жидкости над поверхностью мишени и уменьшать вероятность повторного попадания наночастиц в лазерный пучок. Мишенью служила пластина из железа (99.9%) толщиной 1–2 мм. Толщина слоя жидкости (вода или изопропанол) над поверхностью пластины составляла 1 мм, скорость потока была равна 1–2 см/с. Сфокусированный мощный пучок перемещался по поверхности мишени с шагом 1/35 мм и скоростью 50 мм/с. Диаметр пучка на мишени составлял 35 мкм. В ряде экспериментов с целью подавления возможного окисления генерируемых наночастиц через рабочую жидкость пропускался газообразный водород, получаемый с помощью электролизера. Подача водорода в циркулирующую жидкость начиналась за 15 мин до начала абляции и продолжалась в процессе генерации наночастиц.

У второго источника излучения – неодимового лазера – частота следования импульсов составляла 10 кГц, длительность импульса была равна 3 нс при средней мощности излучения 6 Вт. При абляции с помощью неодимового лазера использовалась кювета без протока жидкости, излучение заводилось в кювету через прозрачную стенку.

Наночастицы, полученные при лазерной абляции, исследовались при помощи дисковой центрифуги CPS DC2400, позволяющей измерять функцию распределения наночастиц по размерам (от 10 до 200 нм). Спектры поглощения коллоидов на длинах волн 200–800 нм записывались с помощью волоконного спектрометра OceanOptics. Из-за ограниченного динамического диапазона спектрометра коллоиды исследовались при разных концентрациях. Для уменьшения концентрации образца в коллоид добавлялась жидкость, в которой производилась абляция. Дифрактограммы порошка из наночастиц, полученного выпариванием коллоидных растворов, исследовались с помощью рентгеновского дифрактометра PANalytical Empyrean, в котором использовалась K_{α} -линия кобальта.

Фотографии наночастиц были получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEOL. Для этого коллоидные растворы наносились на специальную углеродную мембрану и выпаривались.

3. Результаты

Оптическая плотность генерируемого коллоидного раствора возрастает с увеличением времени лазерной экспозиции мишени. В видимой области спектра раствор практически прозрачен, а характерные пики поглощения

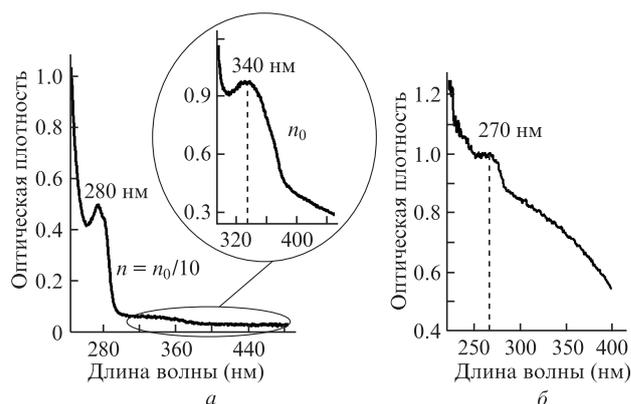


Рис.1. Спектры поглощения коллоидов, полученных при лазерной абляции железа излучением иттербиевого лазера в изопропанол, насыщенном водородом (а), и в воде (б); n_0 – концентрация коллоида.

наблюдаются в ультрафиолетовой области спектра. Спектр поглощения коллоида, полученного при лазерной абляции железа в насыщенном водородом изопропанол, характеризуется максимумом на $\lambda = 340$ нм, который наблюдается при исходной концентрации коллоида (рис.1,а). При десятикратном разбавлении коллоида можно увидеть второй максимум на $\lambda = 280$ нм (рис.1,а). Спектры поглощения, полученные в случае абляции мишени при пропускании через изопропанол водорода и без него, качественно не различаются. На спектре поглощения наночастиц, полученных при абляции железа в воде, наблюдается максимум на $\lambda = 270$ нм (рис.1,б).

Функция распределения по размерам наночастиц, полученных при абляции железа в изопропанол, имеет два максимума, соответствующих наночастицам с размерами 15 и 95 нм (рис.2,а). Функция распределения наночастиц, полученных при абляции железа в воде, имеет один максимум на 10 нм (рис.2,б).

Как показывают дифрактометрические исследования, наночастицы, генерируемые и в изопропанол, и в воде, характеризуются кристаллической структурой. На дифрактограмме порошка, полученного выпариванием коллоидов наночастиц в изопропанол (рис.3), различимы рефлексы, соответствующие наиболее сильным пикам металлического железа с кубической гранцентрированной решеткой. Пики существенно уширены, что свидетельствует

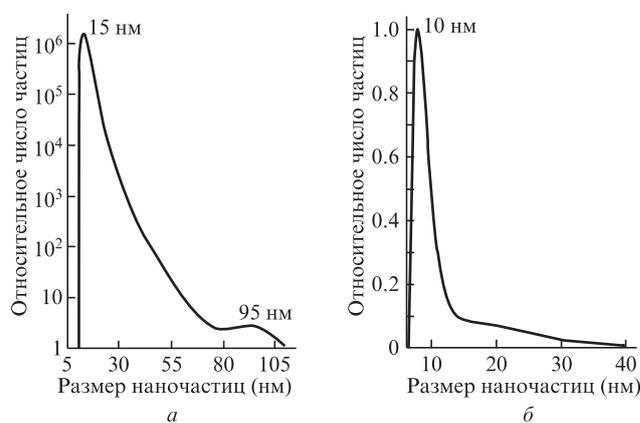


Рис.2. Функции распределения по размерам наночастиц, полученных при абляции железа излучением иттербиевого лазера в изопропанол, насыщенном водородом (а), и в воде (б).

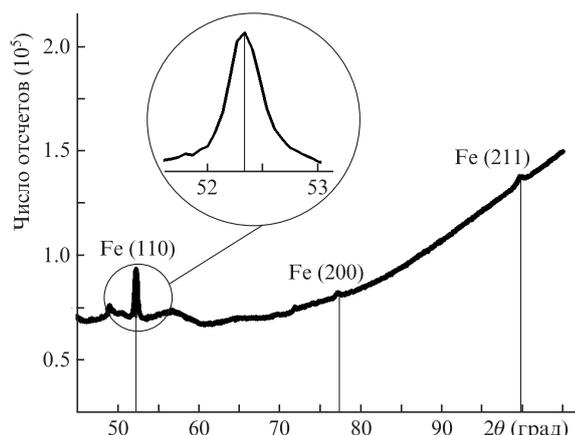


Рис.3. Дифрактограмма образца, полученного при абляции железа излучением иттербиевого лазера в изопропанол, насыщенном газообразным водородом. На вставке – фрагмент дифрактограммы, на котором заметно уширение пика Fe (110); 2θ – угол дифракции.

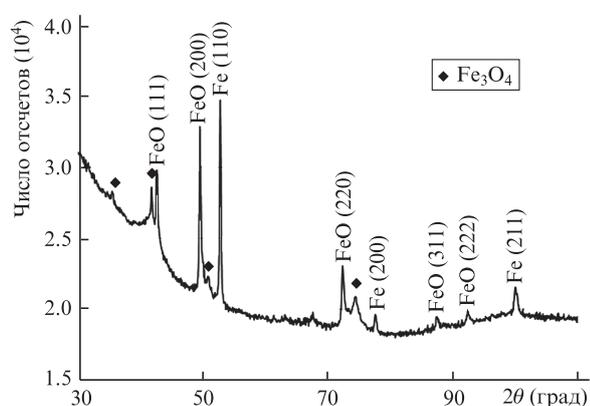


Рис.4. Дифрактограмма наночастиц, полученных при абляции железа в воде излучением иттербиевого лазера.

ует о малости размеров областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения.

На дифрактограмме наночастиц, полученных при лазерной абляции железа в воде, наблюдаются максимумы, соответствующие не только соединениям железа с кислородом, но и металлическому железу (рис.4).

На рис.5–7 представлены результаты микроскопического анализа образцов. Из полученных фотографий видно, что большая часть частиц имеет размер менее 50 нм, что хорошо согласуется с данными о функции распределения по размерам, полученными с помощью центрифуги. Частицы имеют структуру ядро–оболочка.

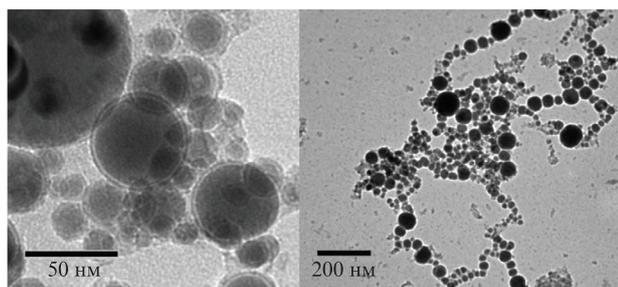


Рис.5. ПЭМ-фотографии наночастиц, полученных при абляции железа в изопропанол излучением иттербиевого лазера.

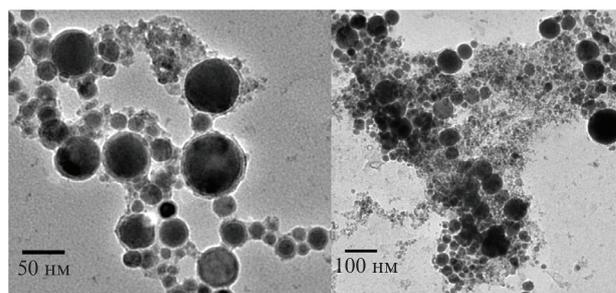


Рис.6. ПЭМ-фотографии наночастиц, полученных при абляции железа в изопропанол излучением неодимового лазера.

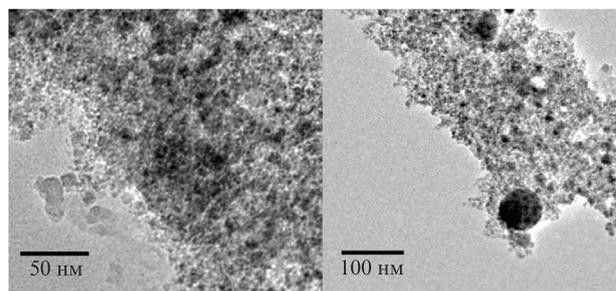


Рис.7. ПЭМ-фотографии наночастиц, полученных при абляции железа в воде излучением иттербиевого лазера.

Независимо от рода жидкости, в которой осуществлялась абляция железной мишени, все полученные наночастицы обладают ярко выраженными магнитными свойствами. В частности, неоднородное внешнее магнитное поле, приложенное к сосуду с полученными коллоидами, приводит к стягиванию всех наночастиц из объема раствора в область приложения поля.

4. Обсуждение

По результатам дифрактометрических измерений (рис.3, 4) можно сделать вывод, что при лазерной абляции железа в жидкости (изопропанол и вода) происходит формирование наночастиц железа и его оксидов (FeO , Fe_3O_4). На фотографиях (рис.5, 6) видно, что частицы покрыты оболочкой, которая имеет меньший контраст по сравнению с ядром, т.е. в оболочке наночастиц электронная плотность меньше, чем в веществе ядра. Исходя из дифрактометрических данных логично предположить, что оболочка наночастиц состоит из оксида железа. Отметим, что, несмотря на высокую химическую активность, даже при абляции в воде значительная часть получаемых наночастиц имеет металлическое ядро.

Присутствие металлических наночастиц может быть причиной наличия максимума на длине волны 340 нм в спектре поглощения коллоида (см. рис.1,а). Форма и величина этого максимума, а также концентрация коллоида, при которой он наблюдается, указывают на его связь с плазмонным резонансом наночастиц металлического железа, максимум которого смещается в ультрафиолетовую область при уменьшении размеров частиц металла до нескольких нанометров [9]. Аналогичный максимум имеется в спектре поглощения наночастиц, полученных с помощью лазерной абляции железа в ацетонитриле [8]. В спектре поглощения коллоида, полученного лазерной абляцией железа в изопропанол (рис.1,а), имеется также

максимум на $\lambda = 280$ нм, который предположительно связан с продуктами распада изопропанола. В спектре поглощения коллоида, полученного при лазерной абляции железа в воде, имеется максимум на $\lambda = 270$ нм (см. рис.1,б). Подобный максимум наблюдается в работе [10], в которой исследовано поглощение наночастиц, полученных при взрыве железной проволоочки в воде. Максимум плазмонного резонанса наночастиц железа размерами 10 нм в воде по теоретическим оценкам лежит на $\lambda = 220$ нм. [9]. Отличие положения максимумов на кривой поглощения полученных коллоидов от теоретического значения может быть вызвано тем, что частицы покрыты оболочкой из оксида. Его показатель преломления в ультрафиолетовой области значительно превышает показатель преломления воды, что приводит к смещению плазмонного резонанса в длинноволновую область спектра.

Функции распределения наночастиц по размерам (см. рис.2) показывают, что в коллоиде, полученном при лазерной абляции железа в изопропаноле, содержатся преимущественно частицы размером 15 нм. Максимум, соответствующий размерам наночастиц 95 нм, может быть связан с наличием как агрегатов, так и наночастиц большего размера. Методы анализа, используемые в настоящей работе, не позволяют сделать точное заключение. По результатам электронной микроскопии можно сделать вывод, что насыщение водородом жидкостей, в которых производилась абляция железа, не приводит к образованию полостей в наночастицах, что наблюдалось в предыдущих работах по лазерной абляции алюминиевой мишени в этаноле, насыщенном водородом [11].

5. Выводы

Таким образом, экспериментально реализована генерация наночастиц при лазерной абляции железной мишени в воде и изопропаноле. Химический состав и кристаллическая структура наночастиц, определенные с помощью рентгеновской дифракции, показывают, что полученные наночастицы содержат металлическое железо наряду с его оксидами. Средний размер частиц составляет 15 и 10 нм при лазерной абляции в изопропаноле и воде

соответственно. В спектрах поглощения коллоидных растворов наблюдаются максимумы, предположительно связанные с плазмонным резонансом наночастиц железа. Однако положения этих максимумов не совпадают с результатами теоретических расчетов. Анализ полученных наночастиц с помощью просвечивающей электронной микроскопии позволяет сделать вывод, что морфология и средний размер частиц практически не зависят от длительности импульса ИК излучения, а частицы имеют структуру ядро–оболочка. Ядро состоит из металлического железа, оболочка – из оксида железа. Генерируемые частицы демонстрируют магнитные свойства. Продолжение работы будет связано с тестированием полученных наночастиц на образцах биотканей и сопоставлением их свойств со свойствами магнитных наночастиц, получаемых химическими методами.

Выражаем благодарности П.Г.Кузьмину за помощь в проведении эксперимента.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты № 10-02-90044-а, 11-08-00574-а) и гранта Президента РФ поддержки ведущих научных школ № НШ-214.2012.2.

1. Анисимов С.В., Белостоцкая Г.Б. и др. *Нанотехнологии в биологии и медицине* (С.-Петербург: Любавич, 2009 г.).
2. Chornya M., Fishbeina I., Yellenb B.V., et al. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **107** (18), 8346 (2010).
3. Shafeev G.A., in *Lasers in Chemistry* (Wienheim: Wiley VCH Verlag GmbH&Co, 2008, vol. 2, pp. 713 – 741).
4. Анисимов С.И., Лукьянчук Б.С. *УФН*, **172** (3), 301 (2002).
5. Shafeev G.A., in *Encyclopedia of Nanotechnology* (New York: Nova Sci. Publ. Inc., 2009, p. 991).
6. Jacobs I.S., Bean C.P., in *Magnetism* (New York: Acad. Press, 1963, vol. 3, p. 271).
7. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. *Ученые химии*, **74** (6), 539 (2005).
8. Amendola V., Riello P., Meneghetti M. *J. Phys. Chem. C*, **115**, 5140 (2011).
9. Creighton J.A., Eadon D.G. *Chem. J., Soc. Faraday Trans.*, **87** (24), 3881 (1991).
10. Alqudami A., Annapoorni S. *Plasmonics*, **25**, 13 (2007).
11. Viau G., Collière V., Lacroix L.-M., Shafeev G.A. *Chem. Phys. Lett.*, **501**, 419 (2011).