

**ДИНАМИКА ФОРМИРОВАНИЯ И РАСПАДА  
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДНОГО КОЛЛОИДА СЕРЕБРА  
В УСЛОВИЯХ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ**

**<sup>1</sup>Н.В. Минаев, <sup>2</sup>В.Г. Аракчеев, <sup>3</sup>А.О. Рыбалтовский, <sup>3</sup>В.В. Фирсов,  
<sup>1</sup>В.Н. Баграташвили\***

<sup>1</sup>*ФГБУН Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН,  
Троицк (Москва), Россия*

<sup>2</sup>*Международный учебно-научный лазерный центр Московского государственного  
университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

<sup>3</sup>*НИИ ядерной физики Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия*

\*victor.bagratashvili@gmail.com

Поступила в редакцию 20.06.2014 г.

Методом *in situ* спектроскопии поглощения исследовано влияние плотности сверхкритического диоксида углерода (СК-СО<sub>2</sub>) на динамику формирования сверхкритического флюидного (СКФ) коллоида серебра в процессе импульсной лазерной абляции, а также на распад таких коллоидов. Показано, что в процессе абляции в СК-СО<sub>2</sub> формируются наночастицы Ag различных форм и размеров — квазисферические частицы диаметром ~4 нм, а также наночастицы Ag больших размеров (до сотен нанометров). Изменение плотности среды (СК-СО<sub>2</sub>) от 0,24 г/см<sup>3</sup> до 0,82 г/см<sup>3</sup> существенно изменяет динамику формирования больших и малых частиц в процессе абляции, скорости агрегации малых частиц Ag с образованием больших частиц, а также скорости процессов гравитационной седиментации наночастиц в СКФ коллоиде серебра.

Ключевые слова: СКФ коллоиды, наночастицы серебра, плазмонный резонанс.

**ВВЕДЕНИЕ**

Одним из широко используемых подходов к получению наночастиц (НЧ) различных структур и размеров является импульсная лазерная абляция твердой мишени в жидкости [1—5] с использованием лазерных импульсов длительностью от 10<sup>-8</sup> до 10<sup>-13</sup> с. В работах [6—9] предложено развитие такого подхода, основанное на проведении процесса лазерной абляции в среде сверхкритического флюида (СКФ), в первую очередь — сверхкритического диоксида углерода (СК-СО<sub>2</sub>) вместо жидкой фазы. В этом случае появляется возможность настраивать плотность среды в реакторе в широком диапазоне — от 0,2 до 1,4 г/см<sup>3</sup> — путем изменения ее давления и температуры [6]. Кроме того, в среде СКФ скорости тепло- и массопереноса существенно выше, чем в жидкости. Все это позволяет варьировать размеры и морфологию формируемых при лазерной абляции наночастиц [6—9]. Кроме того, при использовании СК-СО<sub>2</sub> уменьшается влияние на процесс лазерной абляции посторонних примесей из органических растворителей, обычно применяемых при лазерной абляции [10], которые могут загрязнять НЧ и

оказывать прямое влияние на синтез получаемых частиц. Такие примеси могут возникнуть, в частности, за счет термического разложения молекул растворителя в поле интенсивного лазерного излучения.

По существу, процесс лазерной абляции в СКФ приводит к формированию сверхкритических флюидных коллоидов [11–15], которые все шире используются для эффективного введения НЧ в различные материалы (полимеры, пористые стекла, опаловые матрицы, аэрогели, трековые мембраны и др.) с целью создания соответствующих нанокompозитов. Важно, что, используя среду СК-СО<sub>2</sub>, можно одновременно с абляционным получением НЧ осуществлять процесс импрегнации полученными НЧ материалов, расположенных в том же реакторе, и тем самым создавать нужные нанокompозиты.

В настоящей работе с помощью *in situ* спектроскопической диагностики исследована динамика формирования коллоида на основе наночастиц серебра и СК-СО<sub>2</sub>, получаемого в процессе лазерной абляции, а также распада этого коллоида после окончания процесса абляции.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

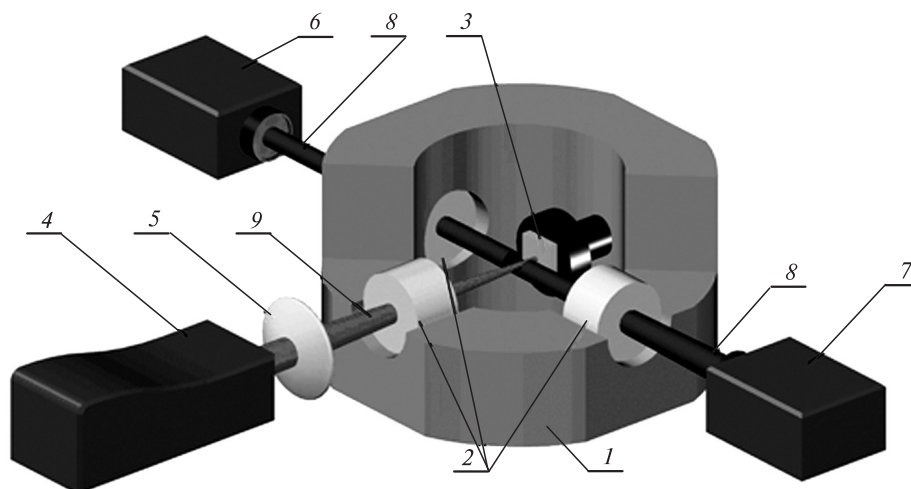
Процесс абляции серебряной мишени проводили с использованием Nd:YAG лазера BRIO (Quantel, Франция), генерирующего излучение с длиной волны 1,06 мкм, длительностью импульса 5 нс, энергией в импульсе до 130 мДж и частотой следования импульсов от 2 до 20 Гц. Лазерное излучение фокусировали в пятно на поверхности серебряной мишени диаметром ~100 мкм с помощью линзы с фокусным расстоянием 10 см. При этом плотность энергии на мишени за один лазерный импульс достигала  $2 \cdot 10^3$  Дж/см<sup>2</sup>, а плотность мощности —  $4 \cdot 10^{11}$  Вт/см<sup>2</sup>. Эксперимент проводили при четырех разных параметрах среды СК-СО<sub>2</sub> с различной плотностью: 0,24 г/см<sup>3</sup> (100 бар, 70 °С); 0,41 г/см<sup>3</sup> (100 бар, 50 °С); 0,63 г/см<sup>3</sup> (130 бар, 50 °С); 0,82 г/см<sup>3</sup> (170 бар, 40 °С).

Процесс лазерной абляции серебра осуществляли в оригинальном модульном реакторе высокого давления [16] (рис. 1). Облучение проводили с одинаковой частотой (8 Гц) и энергией импульса (100 мДж) при четырех вышеуказанных плотностях СК-СО<sub>2</sub>. В реакторе были установлены 3 окна из лейкосапфира под углами 90° друг к другу (рис. 1). Два окна, расположенные друг напротив друга, использовали для *in situ* регистрации плазмонных спектров поглощения наночастиц Ag, образующихся в результате лазерной абляции в среде СК-СО<sub>2</sub>. Через третье окно (рис. 1) вводили лазерное излучение, которое фокусировали на мишень из серебра, закрепленную на механическом подвижном манипуляторе, позволяющем перемещать мишень в объеме реактора.

Термостатирование реактора с точностью 0,5 °С осуществляли с помощью четырех патронных нагревателей мощностью 200 Вт, помещенных в корпус реактора и подключенных к ПИД-регулятору.

В работе использовали диоксид углерода марки «ос.ч.» (Линде Газ Рус), который нагнетался в реактор с помощью ручного насоса высокого давления (HIP, США). Давление в реакторе контролировали с помощью прецизионного датчика давления (производства компании WIKA, Германия), а температуру — с помощью калиброванной термопары.

Для регистрации плазмонных спектров поглощения НЧ Ag в видимой и ближней УФ областях использовали систему, состоящую из спектрофотометра Maya 2000Pro (Ocean Optics, США) и источника света DH-2000 (Ocean Optics, США).



**Рис. 1.** Блок-схема установки для проведения экспериментов по лазерной абляции мишеней в СК-СО<sub>2</sub> с одновременным наблюдением за спектрами поглощения образующегося коллоида серебра:

1 — корпус реактора высокого давления (показан в разрезе); 2 — порты высокого давления; 3 — серебряная мишень на подвижном штоке; 4 — лазер; 5 — система фокусировки излучения; 6 — источник света; 7 — волоконный спектрометр; 8 — оптические волокна для зондирующего излучения; 9 — аблирующее лазерное излучение

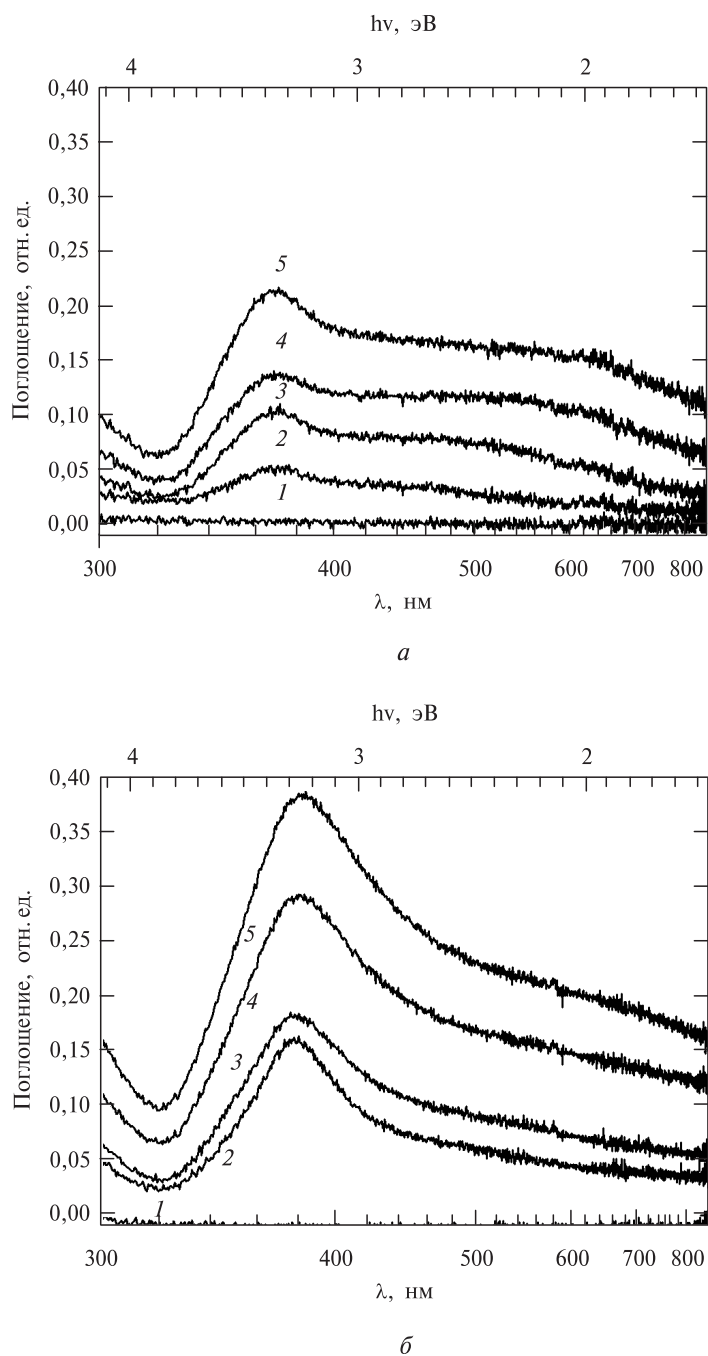
Перед оптическими окнами реактора устанавливали коллиматоры, к которым с помощью оптических волокон подсоединяли оптоволоконные разъемы спектрофотометра и источника света. Спектры поглощения регистрировали из области, находящейся перед серебряной мишенью (рис. 1), с интервалами 0,5 или 1,0 с.

Наночастицы Ag, полученные в результате лазерной абляции мишени в среде СК-СО<sub>2</sub>, наблюдали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 1430 (Karl Zeiss, Германия), который позволял регистрировать частицы с минимальным размером до 40–50 нм. Для проведения таких исследований частицы осаждали на кремниевые пластинки, расположенные горизонтально на фторопластовой подставке на дне реактора. В качестве мишени использовали металлическое серебро чистотой 99,9 %.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

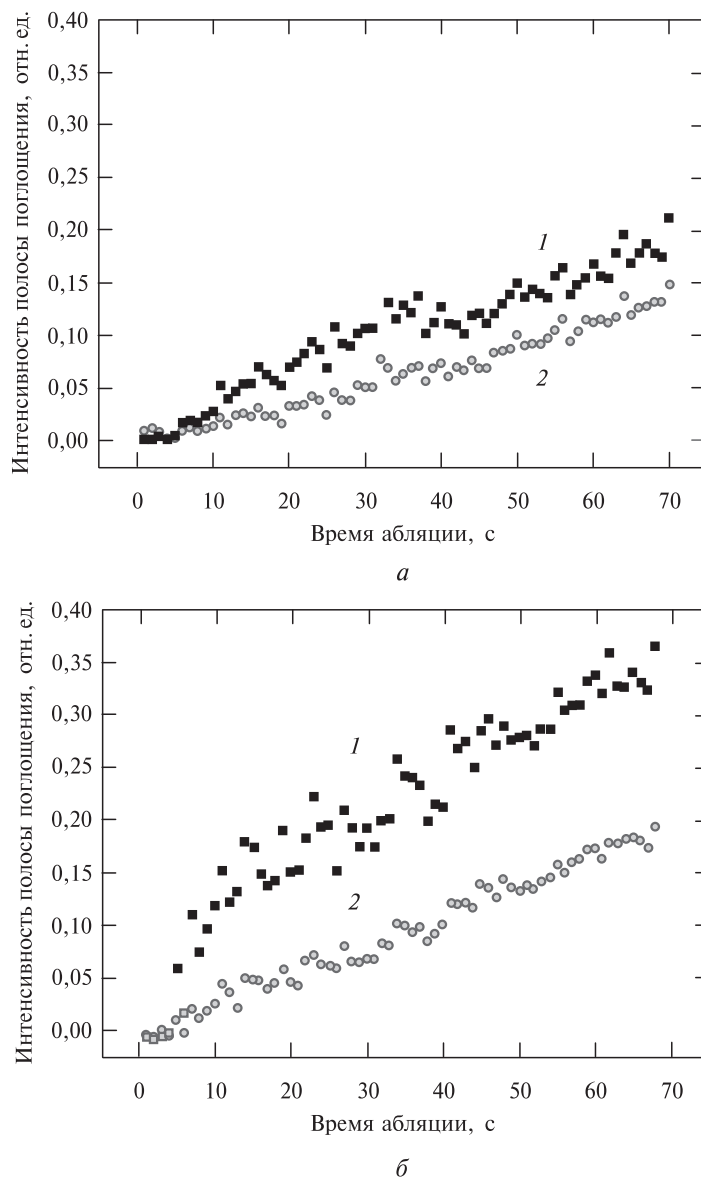
Лазерная абляция серебряной мишени в СК-СО<sub>2</sub> приводит к формированию коллоида серебра, что отчетливо фиксируется в спектрах поглощения среды в реакторе при разных ее плотностях по появлению полос плазмонного поглощения наночастиц Ag с ярко выраженным пиком в коротковолновой части спектра (в области 370–380 нм) и широким длинноволновым «крылом», простирающимся в длинноволновую область далее 800 нм (рис. 2 и 3).

На рис. 2 представлены спектры поглощения среды в реакторе во время лазерной абляции мишени для двух значений плотности среды — 0,24 г/см<sup>3</sup> и 0,82 г/см<sup>3</sup>. При этом коротковолновый пик, который связан с плазмонным резонансом для частиц Ag малых размеров сферической формы (от 4 до 10 нм) [17, 18], несколько



**Рис. 2.** Спектры поглощения, полученные в процессе лазерной абляции серебряной мишени в среде СК- $\text{CO}_2$  с плотностью  $0,24 \text{ г/см}^3$  (а) и  $0,82 \text{ г/см}^3$  (б) при временах абляции:

1 — 0 с; 2 — 10 с; 3 — 30 с; 4 — 50 с; 5 — 70 с

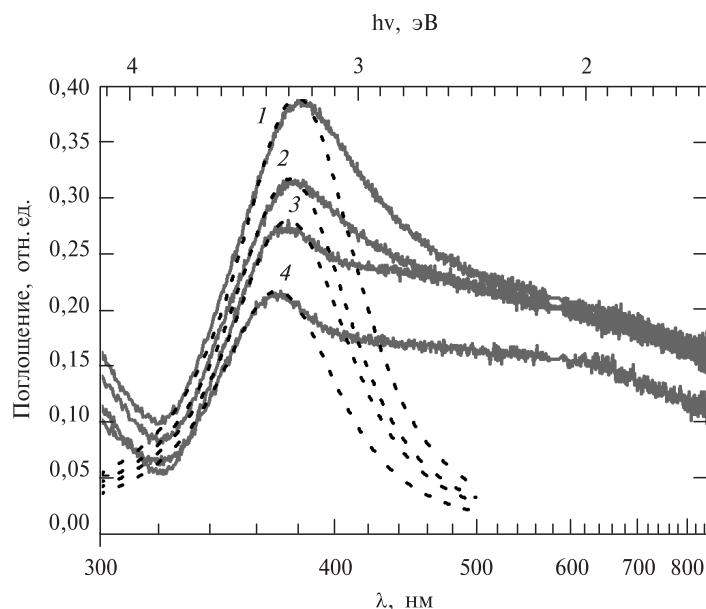


**Рис. 3.** Динамика роста интенсивности коротковолнового пика на длине волны 374 нм (1) и длинноволнового «крыла» на длине волны 691 нм (2) в спектрах поглощения НЧ Ag, полученных во время абляции мишени в СК-СО<sub>2</sub> плотностью 0,24 г/см<sup>3</sup> (а) и 0,82 г/см<sup>3</sup> (б)

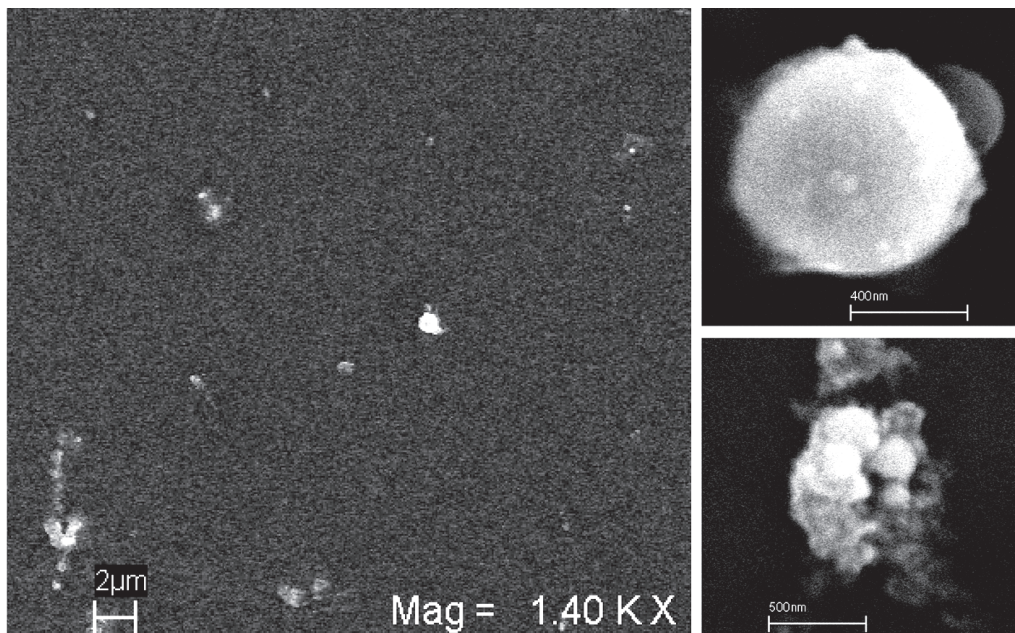
сдвигается с изменением плотности среды  $\rho$ : от 369 нм для среды с  $\rho = 0,24$  г/см<sup>3</sup> до 382 нм для среды с  $\rho = 0,82$  г/см<sup>3</sup> (рис. 4). Наблюдаемый регулярный сдвиг максимума коротковолнового плазмонного пика с ростом плотности среды объясняется ростом диэлектрической проницаемости окружающей среды [18], которая пропорциональна величине  $\rho$ . Поскольку известно, что выраженный максимум в коротковолновой области спектра обусловлен квазисферическими НЧ Ag малого размера, то было проведено моделирование спектров экстинкции в дипольном приближении. В результате была получена величина эффективной диэлектрической прони-

цаемости коллоида Ag при различных значениях его плотности, а также размера НЧ и степени асферичности. Согласно результатам моделирования (рис. 4) диэлектрическая проницаемость окружения НЧ изменялась от 1,35 (при  $\rho = 0,24 \text{ г/см}^3$ ) до 1,55 (при  $\rho = 0,82 \text{ г/см}^3$ ). Отметим, что ее значения для газообразного диоксида углерода при этих плотностях составляют соответственно 1,1 и 1,5 [20]. Полученные при моделировании несколько завышенные значения диэлектрической проницаемости при  $\rho = 0,24 \text{ г/см}^3$  связаны, вероятно, с адсорбцией диоксида углерода на поверхности НЧ аналогично тому, как это наблюдалось при формировании НЧ кремния в сходных условиях [21]. Размер серебряных НЧ влияет на рассеяние электронов на их поверхности, что в свою очередь определяет ширину пика поглощения; в то же время профиль спектра также модифицируется при отклонении формы НЧ от сферы [17, 19]. Для учета асферичности НЧ применяли модель сфероидов, распределенных по аспектному соотношению вокруг среднего значения. На рис. 4 приведены расчетные спектры поглощения, наиболее точно описывающие результаты эксперимента в области выраженного пика поглощения и его коротковолнового крыла. Диаметр сечения сфероидов составляет  $\sim 4 \text{ нм}$  при аспектном соотношении, имеющем гауссово распределение вблизи единицы с дисперсией  $\sim 0,2$ . Таким образом, наблюдаемый в эксперименте пик поглощения соответствует тому, что при абляции в указанных условиях формируются НЧ серебра квазисферической формы диаметром  $\sim 4 \text{ нм}$ , покрытые слоем адсорбированных молекул диоксида углерода.

Широкое длинноволновое «крыло» в плазмонном спектре поглощения полученного СКФ коллоида серебра связано с наличием частиц больших размеров (до сотен нанометров) либо частиц более сложной формы [17, 19]. Это качественно подтверждается данными по наблюдению с помощью СЭМ за образовавшими-



**Рис. 4.** Спектры поглощения: экспериментальные (сплошные линии), полученные при максимальной лазерной экспозиции мишени (70 с облучения) в среде СК-СО<sub>2</sub> плотностью 0,24 г/см<sup>3</sup> (1); 0,41 г/см<sup>3</sup> (2); 0,63 г/см<sup>3</sup> (3); 0,82 г/см<sup>3</sup> (4) и расчетные (пунктирные линии), построенные для сфероидальных НЧ с диаметром сечения 4 нм и гауссовым распределением аспектного соотношения вокруг единицы с дисперсией 0,2

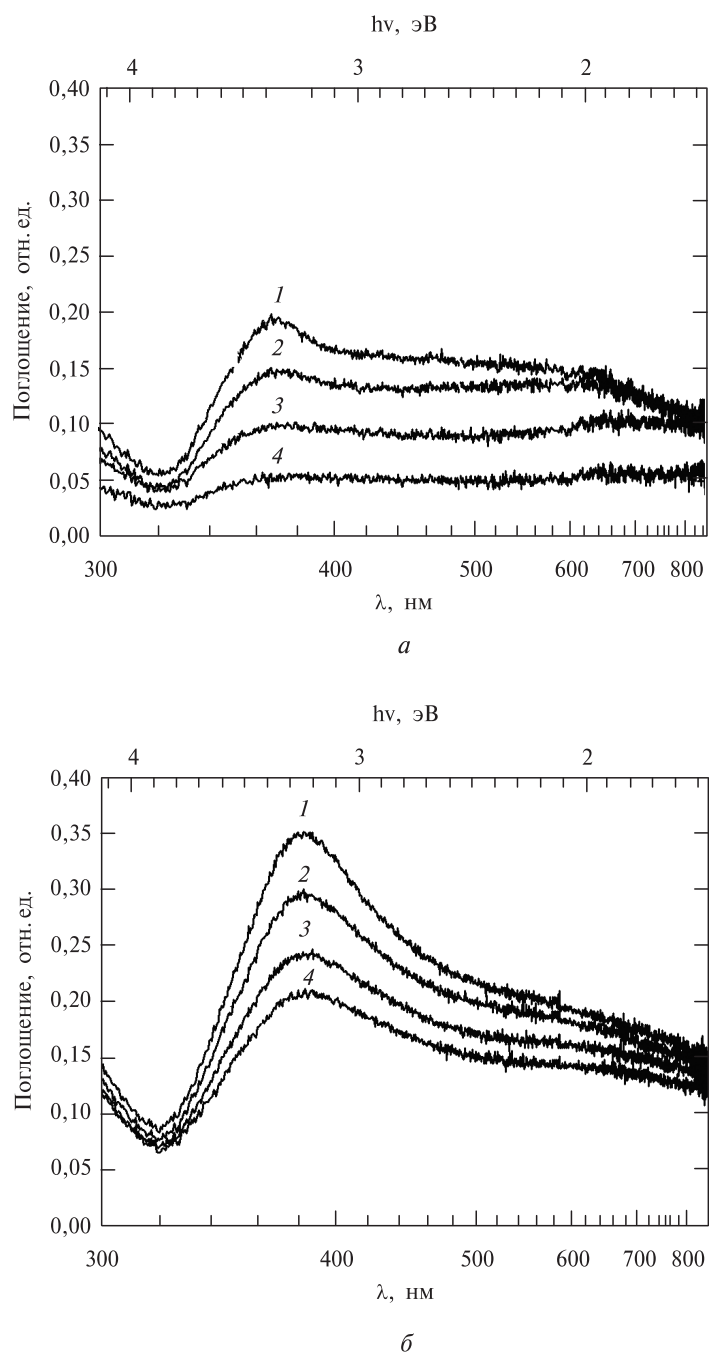


**Рис. 5.** Микрофотографии со сканирующего электронного микроскопа, полученные при осаждении продуктов абляции серебра на кремниевые пластинки при плотности среды  $\rho = 0,63 \text{ г/см}^3$

мися и осажденными на кремниевую пластинку частицами (рис. 5). Согласно этим данным (как и в работах [6, 8]) кроме частиц с размерами, не превышающими несколько десятков нанометров, появляются частицы с размерами до сотен нанометров. Из этих изображений отчетливо видно, что на частицы серебра больших размеров могут налипать малые частицы, а кроме того, могут появляться цепочечные структуры совершенно аналогично тому, как это наблюдалось в [6, 8].

Наши эксперименты показали, что при увеличении плотности среды от  $0,24 \text{ г/см}^3$  до  $0,82 \text{ г/см}^3$  имеет место изменение соотношения интенсивностей коротковолновой и длинноволновой полос в спектрах поглощения, полученных как в процессе облучения, так и после него. С увеличением дозы облучения наблюдается преобладающий рост интенсивности коротковолнового пика поглощения относительно интенсивности длинноволнового «крыла» (см. рис. 2 и 3). Мы полагаем, что с ростом плотности коллоида процесс образования более крупных НЧ Ag за счет агрегации частиц малых размеров становится более затрудненным, чем в случае разреженной среды. В случае разреженной среды ( $\rho = 0,24 \text{ г/см}^3$ ) нарастание интенсивности спектров поглощения в зоне наблюдения идет практически с одной и той же скоростью во всем диапазоне времен облучения (см. рис. 2а и 3а), что, видимо, обусловлено эффективными процессами агрегации НЧ малых размеров в большие. В результате баланс концентраций частиц сдвигается в сторону НЧ больших размеров.

После окончания лазерного облучения происходит распад СКФ коллоидов Ag, вызванный гравитационной седиментацией НЧ как малых, так и больших размеров. При малых плотностях коллоида ( $\rho = 0,24 \text{ г/см}^3$ ) наблюдаются ярко выраженные изменения спектров поглощения коллоида со временем, которые отражены на рис. 6а и 7а. Видно постоянное уменьшение интенсивности коротковолнового

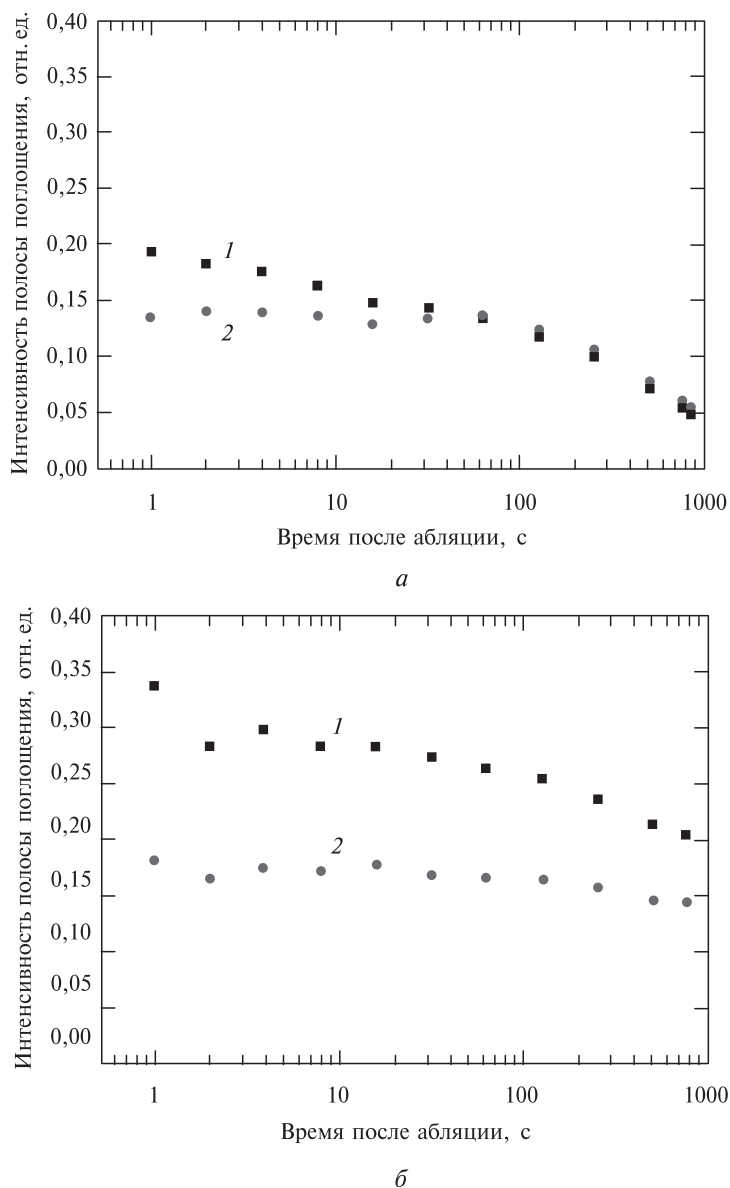


**Рис. 6.** Спектры поглощения, полученные после абляции серебряной мишени в среде СК-СО<sub>2</sub> плотностью 0,24 г/см<sup>3</sup> (а) и 0,82 г/см<sup>3</sup> (б) при временах после окончания облучения:

1 — 1 с; 2 — 16 с; 3 — 256 с; 4 — 768 с



**Динамика формирования и распада сверхкритического  
флюидного коллоида серебра в условиях импульсной лазерной абляции**



**Рис. 7.** Кинетика спада интенсивности коротковолнового пика на длине волны 371 нм (1) и длинноволнового «крыла» на длине волны 691 нм (2) в спектрах поглощения НЧ серебра, полученных после абляции в СК-СО<sub>2</sub> плотностью 0,24 г/см<sup>3</sup> (а) и 0,82 г/см<sup>3</sup> (б)

пика плазмонного резонанса в течение всего времени наблюдения (от 0 до 1000 с), в то время как для длинноволнового «крыла» спад поглощения наблюдается только при больших временах. Сохранение постоянного уровня интенсивности длинноволнового «крыла» в течение первой минуты после окончания процесса абляции вызвано, скорее всего, постоянной подпиткой резервуара больших НЧ за счет агрегирующих НЧ малого размера, что поддерживает в течение некоторого времени (до 100 с) концентрацию больших НЧ в процессе их гравитационного осаждения практически постоянной. Когда резервуар малых частиц исчерпывает-

ся за счет их агрегации, начинает проявляться процесс ухода больших НЧ из зоны наблюдения и поглощение на «крыле» падает. В случае большой плотности коллоида ( $0,82 \text{ г/см}^3$ ) падение интенсивности коротковолнового пика плазмонного резонанса за тот же период наблюдения происходит со скоростью в 3 раза меньшей, чем в первом случае, а изменение интенсивности длинноволнового «крыла» вообще малозаметно (см. рис. 6б и 7б). Это вполне объяснимо с учетом более высокой (в 3,5 раза) плотности СКФ коллоида в последнем случае, препятствующей седиментации даже относительно «больших» НЧ размером в десятки и сотни нанометров.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе с помощью *in situ* спектроскопической диагностики исследована динамика процесса формирования СКФ коллоидов серебра в процессе импульсной лазерной абляции серебряной мишени в среде СК-СО<sub>2</sub>, а также распада таких коллоидов, вызванного гравитационной седиментацией наночастиц Ag. Полученные спектры поглощения СК-СО<sub>2</sub> коллоидов Ag указывают на наличие в них наночастиц Ag различных форм и размеров. При этом наблюдаемый пик поглощения в коротковолновой области (вблизи 371 нм) соответствует квазисферическим частицам диаметром  $\sim 4$  нм. Широкое длинноволновое «крыло» (более 500 нм) в плазмонном спектре поглощения полученного СКФ коллоида вызвано наличием в нем наночастиц Ag больших размеров (до сотен нанометров) либо наночастиц более сложной формы. Эти частицы образуются как непосредственно при лазерной абляции, так и в результате агрегации частиц малых размеров. При варьировании плотности среды изменяются выход больших и малых частиц в процессе абляции, скорость агрегации малых частиц серебра, а также скорости процессов гравитационной седиментации наночастиц в СКФ коллоиде.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят М.А. Тимофеева за помощь в проведении электронно-микроскопических измерений. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 13-02-12057, 13-02-12433) и Правительства РФ (грант Правительства РФ для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых, контракт 14.В25.31.0019).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kazakevich P.V., Simakin A.V., Voronov V.V., Shafeyev G.A. Applied Surface Science. 2006. Vol. 252. P. 4373.
2. Sajti C.L., Sattari R., Chichkov B.N., Barcikowski S. J. Phys. Chem. C. 2010. Vol. 114. P. 2421.
3. Barcikowski S., Mafun F. J. Phys. Chem. C. 2011. Vol. 115 (12). P. 4985.
4. Tilaki R.M., Zad Al and Mahdavi S.M. J. Nanoparticle Res. 2007. Vol. 9. P. 853.
5. Zeng H., Du X.-W., Singh S.C., Kulinich S.A., Yang S., He J., Cai W. Adv. Funct. Mater. 2012. Vol. 22. P. 1333.
6. Saitow K.-I., Yamamura T., Minami T. J. Phys. Chem. C. 2008. Vol. 112. P. 18340.
7. Machmudah S., Wahyudiono, Kuwahara Y., Sasaki M., Goto M. J. of Supercrit. Fluids. 2011. Vol. 60. P. 63.
8. Machmudah S., Sato T., Wahyudiono, Sasaki M., Goto M. High Pressure Research. 2012. Vol. 32. P. 60.
9. Wei S., Saitow K. Rev. Scientific Instruments. 2012. Vol. 83. P. 73110.

10. Симакин А.В., Воронов В.В., Шафеев Г.А. Труды Института общей физики им. А.М. Прохорова. 2004. Т. 60. С. 83.
  11. Баграташвили В.Н. Тезисы докладов VII научно-практической конференции «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации». Зеленоградск, Калининградская обл. 2013. С. 8.
  12. Popov V.K., Bagratashvili V.N., Krotova L.I., Rybaltovskii A.O., Smith D.C., Timashev P.S., Yang J., Zavorotnyi Yu.S., Howdle S.M. Green Chemistry. 2011. Vol. 3. P. 2696.
  13. Баграташвили В.Н., Соловьева А.Б., Глаголев Н.Н., Черкасова А.В., Андреева И.В., Тимашев П.С. СКФ-ТП. 2011. Т. 6. № 2. С. 49.
  14. Баграташвили В.Н., Вахитейн М.С., Заворотный Ю.С., Кротова Л.И., Маняшин А.О., Попов В.К., Рыбалтовский А.О., Тараскина И.И., Тимашев П.С. Перспективные материалы. 2010. Т. 2. С. 39.
  15. Баграташвили В.Н., Дорофеев С.Г., Ищенко А.А., Колташев В.В., Кононов Н.Н., Крутикова А.А., Рыбалтовский А.О., Фетисов Г.В. СКФ-ТП. 2010. Т. 5. № 2. С. 79.
  16. Минаев Н.В., Рыбалтовский А.О., Фирсов В.В., Паренаго О.О., Данилюк А.Ф., Баграташвили В.Н. Тезисы докладов VII научно-практической конференции «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации». Зеленоградск, Калининградская обл. 2013. С. 27.
  17. Khlebtsov N.G., Dykman L.A. J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer. 2010. Vol. 111. P. 1.
  18. Kelly K.L., Coronado E., Zhao L.L., Schatz G.C. J. Phys. Chem. B. 2003. Vol. 107. P. 668.
  19. Климов В.В. Наноплазмоника. М.: Физматлит, 2010. 480 с.
  20. Zhang Y., Yang J., Yu Y.-X. J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. P. 13375.
  21. Saitow K.-I. J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. P. 3731.
- 
- 

## **DYNAMIC OF FORMATION AND DECAY OF SUPERCRITICAL FLUID COLLOID OF SILVER IN THE CONDITIONS OF PULSE LASER ABLATION**

**<sup>1</sup>N.V. Minaev, <sup>2</sup>V.G. Arakcheev, <sup>3</sup>A.O. Rybaltovskii, <sup>3</sup>V.V. Firsov,  
<sup>1</sup>V.N. Bagratashvili**

<sup>1</sup>*Institute of Laser and Information Technologies, Russian Academy of Sciences,  
Troitsk (Moscow), Russia*

<sup>2</sup>*International Laser Center of Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

<sup>3</sup>*Research Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

Effects of supercritical carbon dioxide (SC-CO<sub>2</sub>) density on the dynamics of formation of supercritical fluid (SCF) colloids of silver in the course of pulse laser ablation and their post-pulse degradation are studied using *in situ* UV/vis absorption spectroscopy. Laser irradiation of silver target in SC-CO<sub>2</sub> causes an ablative formation of Ag nanoparticles of different sizes and shapes, specifically quasi-spherical nanoparticles (~4 nm), as well as nanoparticles of larger sizes (hundreds of nanometers). Variations in the colloid density from 0.24 g/cm<sup>3</sup> to 0.82 g/cm<sup>3</sup> cause significant changes in the ablative formation of small and large nanoparticles, in the rate of small particles aggregation into larger ones, as well as in the rates of gravitation induced sedimentation of small and large nanoparticles in SCF colloid.

**Key words:** SCF colloids, silver nanoparticles, plasmonic resonance.

---

---