

Размерные параметры наночастиц цветных металлов при абляции в жидкости

С. С. Ануфрик, С. Н. Анучин, И. Г. Сергиенко

Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Гродно, Беларусь,
e-mail: anufrick@grsu.by, anuchin_sn@grsu.by, sergienko_ig@grsu.by

В статье приведены результаты исследования размерных параметров наночастиц цветных металлов (Ag, Co, Se, Au), полученных методом лазерной абляции и осаждённых из коллоидных растворов. Установлено, что АСМ обеспечивает изучение морфологии поверхности и опосредованное представление о видах и форме образующихся наноструктур, а метод ПЭМ позволяет отчётливо наблюдать форму и определять размеры отдельных наночастиц и их габитус.

Ключевые слова: наночастицы; цветные металлы; атомно-силовая микроскопия; просвечивающая электронная микроскопия; габитус.

Dimensional parameters of non-ferrous metal nanoparticles during ablation in liquid

S. S. Anufrick, S. N. Anuchin, I. G. Sergienko

Yanka Kupala State University of Grodno, Grodno, Belarus,
e-mail: anufrick@grsu.by, anuchin_sn@grsu.by, sergienko_ig@grsu.by

The article presents the results of a study of the dimensional parameters of non-ferrous metal nanoparticles (Ag, Co, Se, Au) obtained by laser ablation and deposited from colloidal solutions. It has been established that AFM provides the study of surface morphology and an indirect idea of the types and shape of the resulting nanostructures, and the TEM method makes it possible to clearly observe the shape and determine the sizes of individual nanoparticles and their habit.

Keywords: nanoparticles; non-ferrous metals; atomic force microscopy; transmission electron microscopy; habit.

Введение

Анализ литературных источников показывает, что несмотря на большое количество публикаций, низкоразмерные характеристики наночастиц (НЧ) цветных металлов изучены ещё недостаточно [1–3]. Размерные параметры наночастиц могут существенно отличаться от режимов лазерной абляции, энергетических и временных характеристик лазеров, а также методов изучения морфологии и габитуса НЧ [3].

В настоящее время для исследования наночастиц наиболее широко используются методы оптической, электронной и атомно-силовой микроскопии (АСМ) [4]. АСМ обеспечивает достаточно высокую точность измерений при выборе соответствующих кантиллеров. Однако, при высоких концентрациях наночастиц в коллоидных растворах, при их выпаривании и последующем осаждении на диэлектрическую поверхность, возможно образование сплошного или дискретного покрытия, содержащего конгломераты наночастиц, вследствие их агрегации, а также формирование более крупных микрообъектов. Просвечивающая (растровая) или

конфокальная электронная микроскопия является более предпочтительной, поскольку позволяет исследовать не только размеры, но и форму отдельных наночастиц. При этом можно анализировать более высокие концентрации наночастиц и исследовать различные участки поверхности с вариацией разрешения в одном измерении.

В этой связи, актуальными являются исследования по сравнению размерных параметров наночастиц, полученных различными методами спектроскопии. Настоящая работа посвящена исследованию размерных характеристик цветных металлов, полученных методами атомно-силовой (АСМ) и электронной микроскопии (ПЭМ).

1. Основной текст

Используемые в работе наночастицы серебра, кобальта, селена и золота были синтезированы методом лазерной абляции в жидкости по отработанной методике [5–7]. В ходе синтеза цвет коллоидных растворов получаемых наночастиц приобретал различную окраску, что косвенно подтверждало формирование наночастиц.

Оптические свойства синтезированных наночастиц изучались на спектрофотометре УФ/видимого диапазона Specord 200 (Analytik Jena, Германия). Размерные параметры и форма наночастиц, осаждённых из коллоидных растворов, исследовались на сканирующем зондовом микроскопе NT-206 (ОДО «Микротестмашины», Беларусь). Электронно-микроскопическое изучение наночастиц осуществлялось на просвечивающем электронном микроскопе JEM-1011 (JEOL Ltd., Япония) при ускоряющем напряжении 80 кВ, с вмонтированной цифровой камерой Olympus MegaView III (Германия) и программой iTEM для обработки изображений. В качестве пробоподготовки применялся метод сорбции наночастиц на предварительно покрытую формваром медную сеточку для просвечивающей электронной микроскопии.

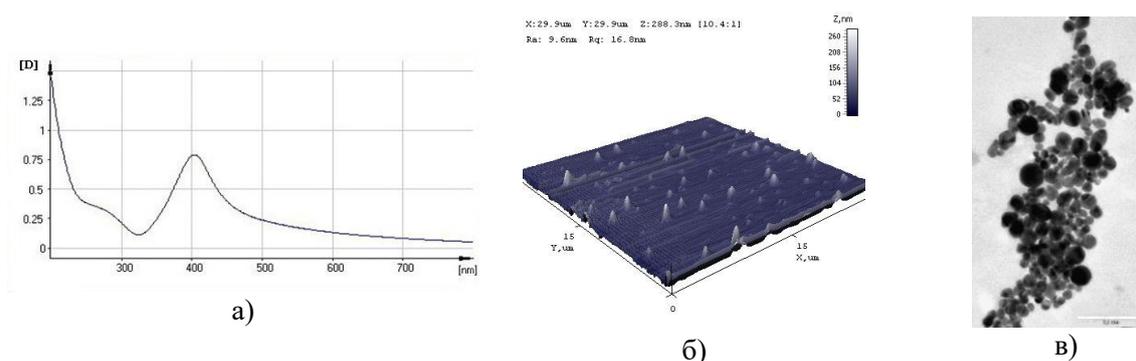


Рис. 1. Наночастицы Ag: а) спектр поглощения коллоидного раствора; б) снимок АСМ; в) снимок ПЭМ (длина масштабной линии – 100 нм)

На рис. 1, а приведен спектр оптической плотности наночастиц серебра. Как видно из рисунка, основной максимум поглощения расположен в области 400 нм и соответствует поглощению наночастиц серебра. При этом раствор приобретает жёлто-коричневый цвет.

Из рис. 1, б видно, что основную массу составляют мелкие наночастицы Ag пирамидальной формы с размерами ~10-20 нм. Наблюдаются также отдельные, более крупные (от 50 до 260 нм), наночастицы конической формы.

Представленные на снимке ПЭМ (рис. 1, в) наночастицы Ag имеют округлую форму с выделяющимися гранями и характеризуются двумя типоразмерами: мелкие ~20 нм и более крупные от ~50 до 100 нм, что соответствует данным АСМ.

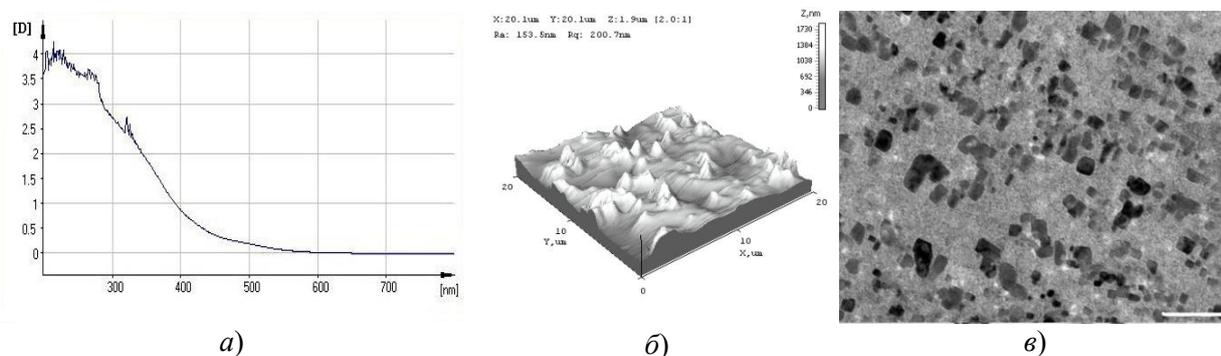


Рис. 2. Наночастицы Co: а) спектр поглощения коллоидного раствора; б) снимок АСМ; в) снимок ПЭМ (длина масштабной линии – 500 нм)

Спектр оптической плотности коллоидного раствора кобальта (рис. 2, а) содержит уширенный максимум в области 280 нм, что соответствует, вероятно, конгломератам наночастиц, а также отдельный пик на $\lambda \sim 320$ нм. Оптическая плотность раствора достаточно велика и составляет (3.5–4) D. Раствор имеет насыщенный красный цвет.

Представленная на рис. 2, б морфология поверхности осаждённых наноструктур кобальта имеет волнообразный вид с выделяющимися вершинами пирамидальной формы. Отдельные пирамидальные наночастицы (150–200 нм), образуют конгломераты высотой до 1,7 мкм и 3–5 мкм по основанию.

На снимке ПЭМ (рис. 2, в) отчётливо видны наночастицы кубической и призматической формы с размерами от ~100–200 нм, образующие, вероятно, волнообразное покрытие на снимке АСМ (рис. 2, б).

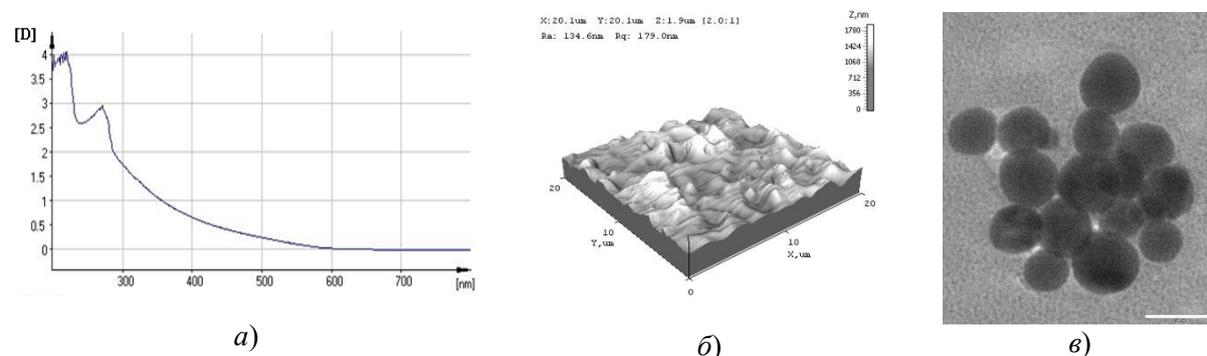


Рис. 3. Наночастицы Se: а) спектр поглощения коллоидного раствора; б) снимок АСМ; в) снимок ПЭМ (длина масштабной линии – 50 нм)

Представленный на рис. 3, *а* спектр оптической плотности наночастиц селена содержит 2 максимума. Максимум в области $\lambda \sim 270$ нм, с оптической плотностью 3 D соответствует собственному поглощению наночастиц селена. Максимум при $\lambda \sim 210$ – 220 нм обусловлен поглощением кварцевой кюветы спектрометра. Раствор имеет оранжевый цвет и характерный запах.

АСМ изображение (рис. 3, *б*) содержит неоднородное покрытие, образованное, вероятно, отдельными мелкими округлыми и эллиптическими наночастицами (135–180 нм), собранными в конгломераты конической формы, высотой до 1,8 мкм и 2–5 мкм по основанию.

На рис. 3, *в* представлен ПЭМ снимок наночастиц Se в меньшей концентрации, так как высокая оптическая плотность исходного раствора не позволяла получить изображение отдельных наночастиц. На снимке представлены скопления округлых и сферических наночастиц, средний размер которых составляет ~ 20 – 30 нм.

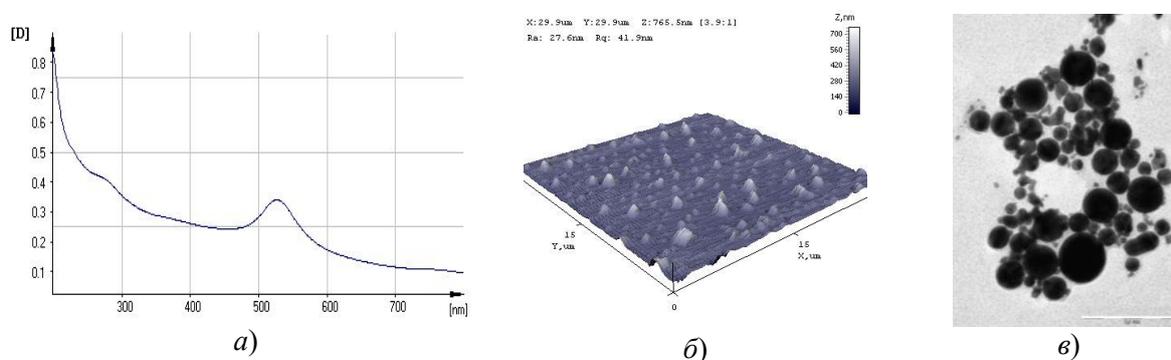


Рис. 4. Наночастицы Au: *а*) спектр поглощения коллоидного раствора; *б*) снимок АСМ; *в*) снимок ПЭМ (длина масштабной линии – 100 нм)

На рис. 4, *а* приведен спектр оптической плотности наночастиц Au. Спектр поглощения содержит два максимума – основной, на 520–530 нм, обусловленный поглощением мелкими наночастицами, и уширенный побочный, в области 280–290 нм, соответствующий, вероятно, конгломератам и более крупным наночастицам. Раствор фиолетового цвета.

Представленное на рис. 4, *б* АСМ-изображение содержит два типа осаждённых наночастиц овальной формы, отличающихся размерами по основанию и высоте. Основная масса наночастиц имеет размер от 28 до 42 нм, а отдельные наноструктуры (~ 280 – 700 нм по высоте и до 1 мкм по основанию), образованы, вероятно, агрегацией мелких частиц.

Снимок ПЭМ наночастиц золота (рис. 4, *в*) показывает наличие как наиболее мелких, так и более крупных частиц сферической формы. Самые мелкие наночастицы имеют характерный размер 7–8 нм, а более крупные – до 40–50 нм.

Заключение

Таким образом, проведенное сравнение методов исследования размерных характеристик наночастиц показывает, что атомно-силовая микроскопия обеспечивает изучение морфологии поверхности и опосредованное представление о видах и форме образующихся наноструктур при достаточно высоких концентрациях коллоидных растворов (1–3 D). При меньших концентрациях возможна идентификация отдельных крупных наночастиц без точного установления формы. Метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) позволяет отчётливо наблюдать форму и определять размеры отдельных наночастиц и их габитус. Используя соответствующее разрешение, можно выделить отдельные наночастицы и определить их размерные характеристики.

Библиографические ссылки:

1. Наночастицы и нанотехнологии в медицине сегодня и завтра /Л. Ф. Абаева [и др.] // Альманах клинической медицины. 2010. № 22. С. 10–16.
2. Макаров Г. Н. Применение лазеров в нанотехнологии: получение наночастиц и наноструктур методами лазерной абляции и лазерной наноитографии // Успехи физических наук. 2013. Т. 183, № 7. С. 673–718.
3. Лещик, С. Д. Исследование частиц, генерированных лазерной абляцией твердых тел в жидкости / С. Д. Лещик, К. Ф. Зноско, Ю. К. Калугин // Вестник Брестского государственного технического университета. 2014. № 4. С. 6–10.
4. Синтез наночастиц методом лазерной абляции металлических материалов в жидкости в режиме наносекундных импульсов / С. Д. Лещик [и др.] // Веснік Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Серыя 6. Тэхніка. 2016. Т.6. № 2 (212). С. 44–53.
5. Ануфрик С. С. Морфология поверхностных наноструктур цветных металлов, осажденных из растворов аблированных наночастиц / С. С. Ануфрик, С. Н. Анучин, И. Г. Сергиенко // Веснік Гродзенскага дзяржаўнага ўніверсітэта імя Янкі Купалы. Сер. 6. Тэхніка. 2021. Т. 11. № 1. С. 59–65.
6. Антибактериальные и физико-химические свойства наночастиц серебра и оксида цинка / Р. И. Довнар [и др.] // Журнал Гродненского государственного медицинского университета. 2022. Т. 20. № 1. С. 98–106.
7. Наночастицы меди и селена как новое средство борьбы с антибиотикорезистентными патогенными микроорганизмами / Р. И. Довнар [и др.] // Хирургия. Восточная Европа=Surgey. Eastern Europe. 2022. Т. 11. № 3. С. 315–328.