

Влияние лазерной обработки на структуру и спектрально-люминисцентные свойства графеновых точек

© Е.П. Меньшова, Е.В. Селиверстова, Н.Х. Ибраев

Институт молекулярной нанофотоники, Карагандинский университет им. Е.А. Букетова,
100024 Караганда, Казахстан

e-mail: genia_sv@mail.ru

Поступила в редакцию 30.11.2021 г.

В окончательной редакции 30.11.2021 г.

Принята к публикации 18.02.2022 г.

Изучены структурные и оптические свойства наноточек на основе оксида графена (GO), полученных при абляции лазерным излучением с различной длиной волны. Показано, что после лазерной абляции средний латеральный размер листов GO уменьшается с 820 ± 120 nm до 204 ± 40 nm и 105 ± 23 nm для образцов, приготовленных при $\lambda_{\text{gen}} = 355$ и 532 nm соответственно. При этом наблюдается изменение интенсивностей 2D- и G-полос, что указывает на уменьшение числа слоев в листах GO. Оптическая плотность дисперсий GO и интенсивность их флуоресценции зависят от условий аблирования. После аблирования оптическая плотность GO увеличилась на $\sim 13\%$ для образцов, полученных при $\lambda_{\text{gen}} = 355$ nm и на 20% для $\lambda_{\text{gen}} = 532$ nm. Интенсивность флуоресценции GO, аблированного при $\lambda_{\text{gen}} = 532$ nm, выросла на 57% относительно значения, зарегистрированного для GO до абляции. Для 355 nm интенсивность флуоресценции изменилась на 7%.

Ключевые слова: оксид графена, графеновые точки, абляция, структура, оптические свойства.

DOI: 10.21883/OS.2022.05.52429.21-22

Введение

Исследования в области использования углеродных наноструктур графена в последнее время привели к значительному росту публикаций, посвященных синтезу и изучению люминесцирующих углеродных и графеновых точек. В сравнении с традиционными полупроводниковыми квантовыми точками и органическими красителями фотолюминесцирующие углеродсодержащие точки обладают стабильностью в водных растворах, химической инертностью, фотостабильностью, биосовместимостью и низкой токсичностью [1–3].

Различными авторами показано, что оптические свойства графеновых точек зависят не только от их структуры и состава, но и от условий получения. Одним из способов получения графеновых точек является метод лазерной абляции.

Метод импульсной лазерной абляции является одностадийным, низкочастотным и быстрым способом приготовления графеновых точек с контролируемыми параметрами.

В частности, данный метод был использован в работе [4] для получения наноструктур оксида графена. Показано, что в процессе абляции происходит образование наноструктур оксида графена различной формы: ленты, хлопья и квантовые точки с одновременным фотовосстановлением оксида графена. Квантовые точки оксида графена обладают голубой фотолюминесценцией, являющейся результатом рекомбинации носителей заряда локализованных на зигзагообразных краях. При

этом интенсивность свечения варьируется для точек, полученных при различном времени облучения.

Также этот метод был использован для синтеза точек оксида графена в работе [5]. Диаметр получаемых структур варьируется от 5 до 30 nm, и они обладают хорошей стабильностью и кристаллическостью. Спектр свечения получаемых наноструктур расположен в желто-зеленой области, что является нетипичным для графеновых точек. Авторами показано, что эти точки обладают высокими оптоэлектронными свойствами и были использованы в качестве маркеров для отображения клеток рака.

В работах [6, 7] было показано, что эффективностью люминесценции графеновых точек можно управлять, изменяя время лазерной абляции.

Хорошо известно [8], что эффективность процесса лазерной абляции напрямую зависит не только от времени воздействия лазерного излучения, его энергии или мощности, но и от длины волны генерации (λ_{gen}). Совпадение используемой λ_{gen} с полосой поглощения используемого вещества будет приводить к падению эффективности абляции вследствие потерь энергии. В настоящей работе представлены результаты исследования структурных и оптических свойств наноточек на основе оксида графена (GO), полученных при абляции лазерным излучением с различной длиной волны.

Экспериментальная часть

Для приготовления дисперсий был использован однослойный оксид графена (GO, Cheaptubes). Концентра-

ция GO в деионизованной воде (AquaMax) составляла 0.25 mg/mL. Для получения дисперсии раствор обрабатывали ультразвуком в течение 30 min. После этого раствор центрифугировали при 6000 rpm в течение 1 h.

Абляция проводилась второй или третьей гармоникой твердотельного Nd:YAG-лазера (LQ215, SolarLS) с $\lambda_{\text{gen}} = 532 \text{ nm}$ и $\lambda_{\text{gen}} = 355 \text{ nm}$, $\tau_{\text{pulse}} = 10 \text{ ns}$ при плотности энергии в импульсе, равной 120 J/cm^2 . Условия эксперимента подбирались таким образом, чтобы плотность энергии на разных длинах волн лазерного излучения была одинаковой. Время абляции было равно 30 min. Высота аблируемой жидкости составляла 0.8 cm. Во время лазерной абляции дисперсия непрерывно перемешивалась с помощью магнитной мешалки.

Размер частиц GO определяли методом динамического рассеяния света с помощью анализатора Zetasizer nano S90 (Malvern). Морфологию частиц оксида графена на поверхности кремниевых пластин исследовали с помощью электронного сканирующего микроскопа Mira-3 LMU (Tescan). Спектры комбинационного рассеяния света (КР) приготовленных образцов регистрировали с помощью Confotec MR520 (3D Scanning Raman Confocal Microscope, Sol Instruments) с лазерным возбуждением на длине волны 532 nm.

Спектры поглощения измерены на спектрометре Cary-300 (Agilent). Флуоресценция была зарегистрирована с помощью спектрофлуориметра Eclipse (Agilent). Кинетики затухания флуоресценции графеновых точек были измерены с помощью TCSPC (time-correlated single photon counting) системы (Becker&Hickl) при длине волны возбуждения $\lambda_{\text{exc}} = 375 \text{ nm}$. Времена жизни флуоресценции оценивали при обработке кинетики затухания с помощью программного обеспечения SPCImage (Becker&Hickl) по методике работ [9, 10]. Все измерения проводили в 1 cm кварцевых кюветах при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение

Измерения показали (рис. 1), что сразу после приготовления дисперсии более 50% частиц GO имеют латеральный размер около 710–820 nm, по 15 процентов приходится на частицы размером 615 и 955 nm.

Частицы меньшего диаметра представлены только 10–15% от общего числа частиц и имеют размеры порядка 350–500 nm. После абляции GO УФ лазерным излучением средний размер листов заметно уменьшается до $204 \pm 40 \text{ nm}$. В образцах, аблированных при 532 nm, средний диаметр частиц GO уменьшился до $105 \pm 23 \text{ nm}$ (рис. 1).

Как показали исследования морфологии синтезированных графеновых точек с помощью СЭМ (рис. 2), в образцах, полученных при облучении с $\lambda_{\text{gen}} = 532 \text{ nm}$, размер частиц меньше, чем у GO, аблированного при 355 nm. Для обоих образцов наблюдается как уменьшение размера листов GO, так и изменение числа слоев в

Таблица 1. Положение и интенсивность рамановских полос GO в дисперсии после абляции при различной плотности энергии лазерного излучения

$\lambda_{\text{gen}}, \text{ nm}$	$D, \text{ cm}^{-1}$	$G, \text{ cm}^{-1}$	I_D/I_G	$2D, \text{ cm}^{-1}$	$I, \text{ r.u.}$	I_{2D}/I_G
до	1359	1602	0.93	2746	28602	0.65
355	1354	1598	0.93	2746	20938	0.57
532	1359	1602	0.93	2746	20285	0.56

них. В частности, на СЭМ изображениях образцов GO до аблирования можно различить морщины и складки, которые появляются в результате межслойного электростатического взаимодействия внутри частиц GO [11, 12]. После абляции морщины на поверхности образцов практически не различимы.

Уменьшение числа многослойных частиц в дисперсиях GO после абляции также было подтверждено данными КР-спектроскопии (рис. 3, a). В КР-спектрах проявляются D- и G-полосы, характерные для оксида графена. Как видно из данных табл. 1, при абляции GO лазерным излучением с $\lambda_{\text{gen}} = 532 \text{ nm}$ заметных сдвигов максимума D-, G- и 2D-полос не происходит. После абляции с $\lambda_{\text{gen}} = 355 \text{ nm}$ наблюдается сдвиг максимума полос рассеяния в область меньших частот, что могло бы указывать на уменьшение количества отдельных двойных связей, которые резонируют на более высоких частотах [13,14]. Однако при этом обычно наблюдается изменение соотношения интенсивностей D- и G-полос I_D/I_G .

В исследуемом случае соотношение I_D/I_G не изменилось, что указывает на постоянство химического состава GO при абляции как УФ, как и зеленым светом. Тем не менее после абляции наблюдается изменение интенсивностей I_{2D}/I_G [13], что указывает на уменьшение числа слоев в листах GO.

Согласно определению, данному в работе [15], графеновыми наноточками считают листы GO, толщиной не более 5 монослоев с латеральными размерами менее 100 nm. Этому условию соответствуют образцы, полученные при облучении светом с $\lambda = 532 \text{ nm}$.

Спектры поглощения GO до и после абляции представлены на рис. 3, b. В спектре поглощения можно выделить максимум на $\sim 230 \text{ nm}$ и неявно выраженное плечо около 300 nm. Первая полоса связана с электронно-возбужденными переходами между $\pi\pi^*$ -орбиталями в ароматических C=C-связях. Плечо около 300 nm обусловлено $n \rightarrow \pi^*$ переходами в C=O-связях [11,16]. После аблирования дисперсий форма полос поглощения не изменилась. При этом оптическая плотность увеличилась на $\sim 13\%$ для образцов, полученных при $\lambda_{\text{gen}} = 355 \text{ nm}$ и на 20% для $\lambda_{\text{gen}} = 532 \text{ nm}$.

Спектры флуоресценции GO до аблирования представляют собой широкие полосы с максимумом на 450 nm (рис. 4). При изменении длины волны возбуждения максимум флуоресценции не сдвигается. Макси-

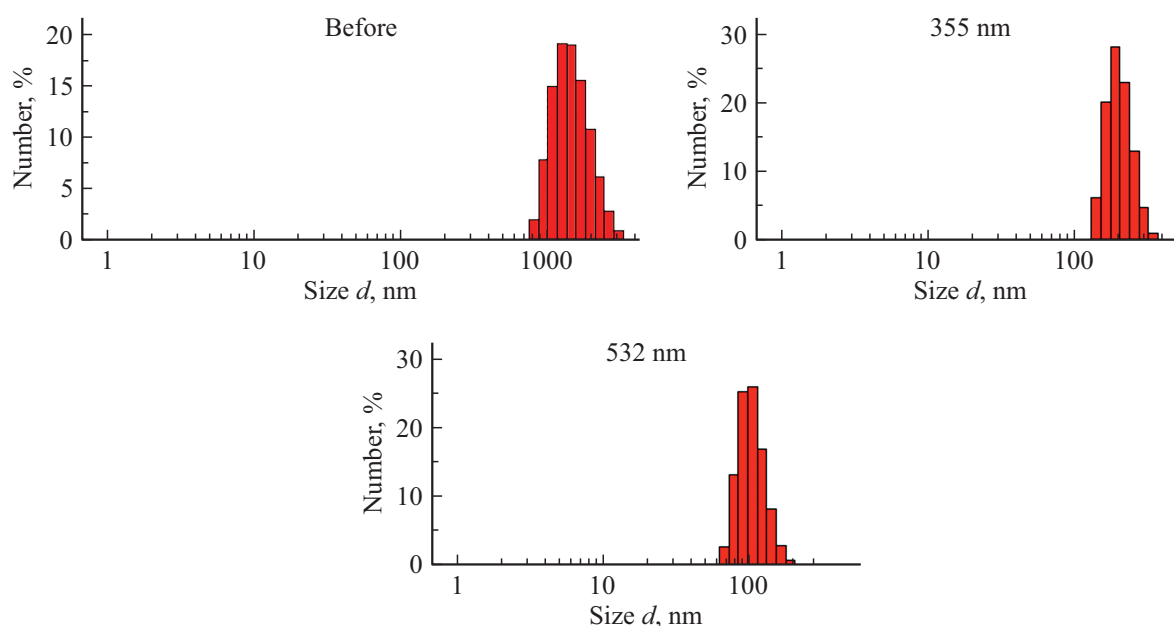


Рис. 1. Распределение размеров частиц GO в дисперсии до и после абляции при различных длинах волн лазерного излучения.

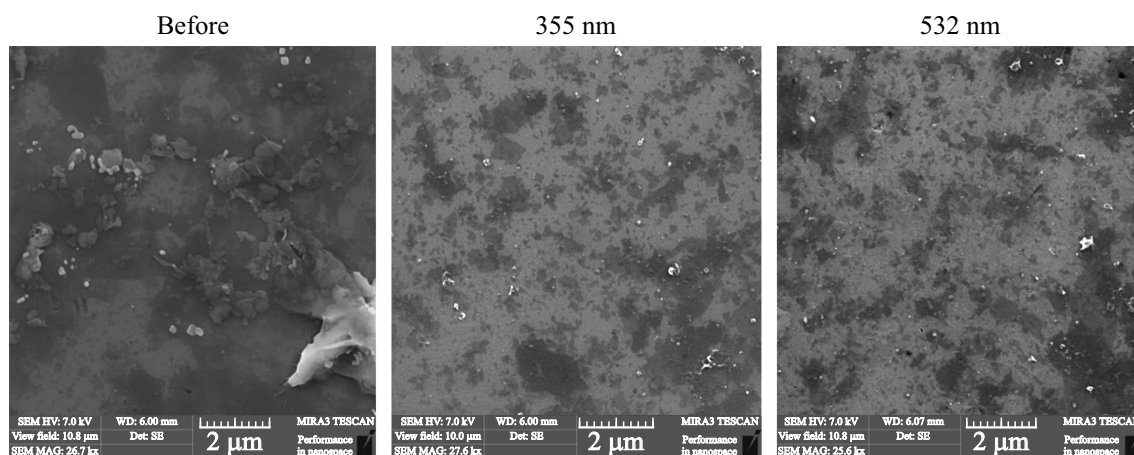


Рис. 2. СЭМ-изображения GO до и после абляции при различных длинах волн лазерного излучения.

максимальная интенсивность флуоресценции была зарегистрирована при её возбуждении на $\lambda_{exc} = 320$ nm.

Спектры флуоресценции образцов после абляции расположен в той же области длин волн, что и у GO до абляции. Для обоих типов образцов GO положение максимума полосы флуоресценции и ее интенсивность сильно зависят от λ_{exc} . Максимальная интенсивность флуоресценции на 450 nm была зарегистрирована при $\lambda_{exc} = 320$ nm, как и в случае GO до аблирования. При возбуждении на $\lambda_{exc} = 350$ nm максимум спектра флуоресценции батохромно сдвигается на ~ 5 nm с уменьшением общей интенсивности спектра. Когда спектр флуоресценции возбуждается на 370 nm, то максимум полосы проявляется около 500 nm. Интенсивность свечения при этом заметно ниже, чем в предыдущих двух случаях.

Стоит отметить, что люминесцирующая способность GO выше, когда дисперсия аблируется при $\lambda_{gen} = 532$ nm. Так, интенсивность флуоресценции выросла на 57% относительно значения, зарегистрированного для GO до абляции. Для 355 nm интенсивность флуоресценции изменилась лишь на 7%. Это может быть связано с тем, что при абляции на 355 nm свет преимущественно поглощается GO, поэтому, как видно выше, размер частиц после абляции больше, чем при использовании лазерного излучения с $\lambda_{gen} = 532$ nm.

Как показали измеренные спектры возбуждения флуоресценции (на вкладке рис. 4, а), основной вклад в свечение GO дают центры, активно поглощающие свет в области 320–340 nm. После лазерной абляции спектр возбуждения не изменяет своей формы. Возбуждение

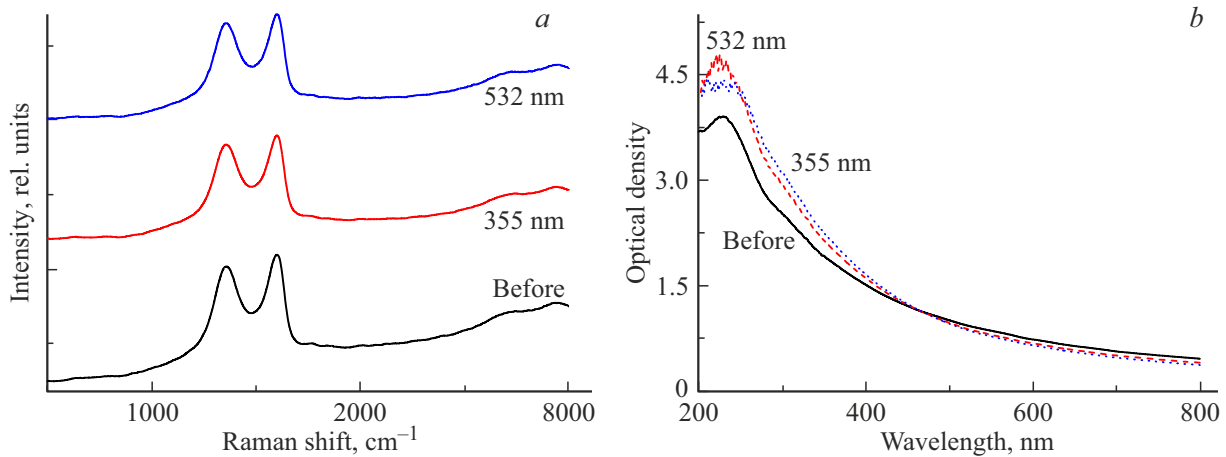


Рис. 3. Спектры КР (а) и поглощения (b) GO до и после абляции при различных длинах волн лазерного излучения.

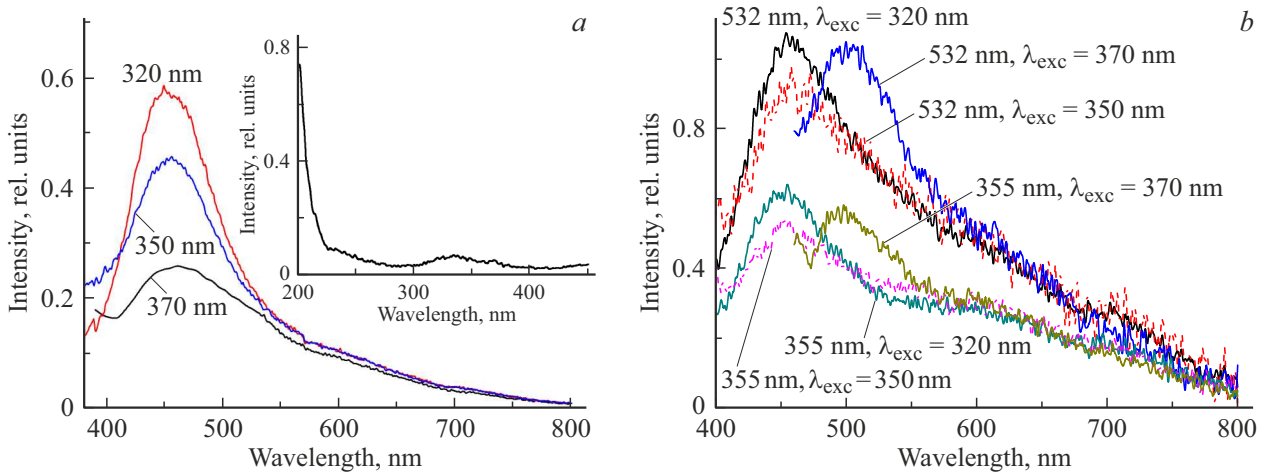


Рис. 4. Спектры флуоресценции GO до (а) и после (b) абляции при различных длинах волн лазерного излучения и λ_{exc} . На вкладке (а) спектры возбуждения GO до абляции при $\lambda_{reg} = 460$ nm.

свечения на 250 nm дало слабое свечение в сине-зеленой области спектра.

Время жизни флуоресценции GO до и после абляции представлено в табл. 2. Кривые затухания флуоресценции хорошо описываются биэкспоненциальным выражением, что свидетельствует о наличии как минимум двух источников свечения. Из данных видно, что после абляции среднее время жизни флуоресценции (τ_{av}) увеличивается. Это происходит за счет большей доли вклада и роста долговременной компоненты в суммарную кинетику свечения.

В настоящее время механизм возникновения флуоресценции в графеновых наноструктурах остается не до конца изученным, но большинство авторов считают [15,17,18], что она может быть отнесена к различным излучающим группам или локализованным электронно-дырочным парам благодаря изоляции sp^2 -кластеров внутри sp^3 -матрицы.

Таблица 2. Время жизни флуоресценции GO до и после абляции при различных длинах волн лазерного излучения

λ_{gen}, nm	τ_1, ns	A, %	τ_2, ns	A, %	τ_{av}, ns
до	0.34	92.0	2.71	8.0	0.53
355	0.32	92.0	2.80	12.0	0.63
532	0.30	79.0	3.10	21.0	0.89

Заключение

Таким образом, изучено влияние длины волны лазерного излучения, используемого при абляции GO на его структурные и оптические свойства. После лазерной абляции средний латеральный размер листов GO уменьшается с 820 ± 120 nm до 204 ± 40 nm и 105 ± 23 nm для образцов, приготовленных при $\lambda_{gen} = 355$ и 532 nm, соответственно. Данные о размерах наноточек GO, по-

лученные методом динамического светорассеяния света, подтверждаются размерами, полученными из СЭМ-изображений.

Исследования структурных свойств методом КР-спектроскопии показали, что после абляции наблюдается изменение интенсивностей I_{2D}/I_G , что указывает на уменьшение числа слоев в листах GO [13]. Причем эти изменения более заметны для образцов, полученных при $\lambda_{\text{ген}} = 532 \text{ nm}$. Как показали измерения, при этом заметных сдвигов максимума D -, G - и $2D$ -полос не происходит. После абляции с $\lambda_{\text{ген}} = 355 \text{ nm}$ происходит сдвиг максимумов полос рассеяния в область меньших частот.

Оптическая плотность получаемых растворов GO и интенсивность их флуоресценции зависят от условий аблирования. В спектре поглощения GO можно выделить максимум на $\sim 230 \text{ nm}$ и неявно выраженное плечо около 300 nm . После аблирования дисперсий форма полос поглощения не изменилась. При этом оптическая плотность увеличилась на $\sim 13\%$ для образцов, полученных при $\lambda_{\text{ген}} = 355 \text{ nm}$ и на 20% для $\lambda_{\text{ген}} = 532 \text{ nm}$.

Максимум спектра флуоресценции дисперсии GO до абляции приходится на 450 nm и не зависит от длины волны фотовозбуждения. Максимальная интенсивность флуоресценции варьируется от длины волны возбуждения. После аблирования как положение, так и интенсивность флуоресценции зависят от λ_{exc} . При этом люминесцирующая способность GO выше, когда дисперсия аблируется при $\lambda_{\text{ген}} = 532 \text{ nm}$. В частности, интенсивность флуоресценции выросла на 57% относительно значения, зарегистрированного для GO до абляции. Для 355 nm интенсивность флуоресценции изменилась лишь на 7% . Это может быть связано с тем, что при абляции на 355 nm свет преимущественно поглощается GO, поэтому, как видно выше, размер частиц после абляции больше, чем при использовании лазерного излучения с $\lambda_{\text{ген}} = 532 \text{ nm}$.

Кривые затухания флуоресценции аппроксимируются биэкспоненциальным выражением, что свидетельствует о наличии двух источников свечения. После абляции среднее время жизни флуоресценции τ_{av} увеличивается. Это происходит за счет большей доли вклада и роста долговременной компоненты в суммарную кинетику свечения.

Полученные результаты могут быть использованы для создания органических люминесцентных материалов, оптических нанотехнологий, а также в фотовольтаике, биофизике и биоимиджинге.

Финансирование работы

Данная работа выполнена в рамках научно-исследовательского гранта AP08052672, финансируемого Министерством образования и науки Республики Казахстан.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] H.-M.F. Murilo, S. Rodrigo, A.M. Luiza, S.C. Daniel. *Environ. Sci.: Nano.*, **7** (12), 3710 (2020). DOI: 10.1039/D0EN00787K
- [2] M.R. Younis, G. He, J. Lin, H. Peng. *Front. Chem.*, **8**, 424 (2020). DOI: 10.3389/fchem.2020.00424/
- [3] P. Tian, L. Tang, K.S. Teng, S.P. Lau. *Mater. Today Chem.*, **10**, 221 (2018). DOI: 10.1016/j.mtchem.2018.09.007
- [4] T.N. Lin, K.H. Chih, C.T. Yuan, J.L. Shen, C.A.J. Lince, W.R. Liud. *Nanoscale*, **7**, 2708 (2015). DOI: 10.1039/C4NR05737F
- [5] S. Kang, K.M. Kim, K. Jung, Y. Son, S. Mhin, J.H. Ryu, K.B. Shim, B. Lee, H. Han, T. Song. *Sci. Rep.*, **9**, 4101 (2019). DOI: 10.1038/s41598-018-37479-6
- [6] E. Seliverstova, N. Ibrayev, E. Menshova. *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, **30** (1), 119 (2021). DOI: 10.1080/1536383X.2021.1984899
- [7] E. Seliverstova, N. Ibrayev, E. Menshova, E. Alikhaidarova. *Mater. Res. Express*, **8** (11), 115601 (2021). DOI: 10.1088/2053-1591/ac31fc
- [8] Yu.S. Tveryanovich, A.A. Manshina, A.S. Tverjanovich. *Russ. Chem. Rev.*, **81** (12), 1091 (2012). DOI: 10.1070/RC2012v081n12ABEH004285
- [9] E.V. Seliverstova, D.A. Temirbayeva, N.Kh. Ibrayev, A.A. Ishchenko. *Theor. Exp. Chem.*, **55**, 115 (2019). DOI: 10.1007/s11237-019-09602-9
- [10] E.V. Seliverstova, N.Kh. Ibrayev, G.S. Omarova, A.A. Ishchenko, M.G. Kucherenko. *J. Lumin.*, **235**, 118000 (2021). DOI: 10.1016/j.jlumin.2021.118000
- [11] E.V. Seliverstova, N.K. Ibrayev, R.K. Dzhanaabekova. *Russ. J. Phys. Chem. A*, **91**, 1761 (2017). DOI: 10.1134/S003602441709028X
- [12] L.J. Cote, F. Kim, J.X. Huang. *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 1043 (2009). DOI: 10.1021/ja806262m
- [13] A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus G.F. *Raman spectroscopy in graphene related systems* (Wiley-VCH, Verlag, 2011). DOI:10.1002/9783527632695
- [14] J.I. Paredes, R.S. Villar, F.P. Solis, A.A. Martinez, J.M. Tascon. *Langmuir*, **25**, 5957 (2009). DOI: 10.1021/la804216z
- [15] S. Zhu, Y. Song, X. Zhao, J. Shao, J. Zhang, B. Yang. *Nano Res.*, **8** (2), 355 (2015). DOI: 10.1007/s12274-014-0644-3
- [16] E.A. Ganash, G.A. Al-Jabarti, R.M. Altuwirqi. *Mater. Res. Express*, **7** (1), 015002 (2020). DOI: 10.1088/2053-1591/ab572b
- [17] Sh. Lai, Yo. Jin, L. Shi, R. Zhou, Yu. Zhou, D. An. *Nanoscale*, **12**, 591 (2020). DOI: 10.1039/C9NR08461D
- [18] Q. Mei, B. Liu, G. Han, R. Liu, M.-Yo. Han, Zh. Zhang. *Adv. Sci.*, **6** (14), 1900855 (2019). DOI: 10.1002/adv.201900855