

05.3;13.1;14.1;15.2

## Получение частиц на основе титана и золота методом лазерной абляции тонких пленок в жидкости

© В.С. Жигарьков<sup>1</sup>, Е.В. Ивановская<sup>2</sup>, К.О. Айыыжы<sup>3</sup>, А.В. Овчаров<sup>4</sup><sup>1</sup> Институт фотонных технологий ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН, Москва, Троицк, Россия<sup>2</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия<sup>3</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия<sup>4</sup> Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Москва, Россия

E-mail: vzhigarkov@gmail.com

Поступило в Редакцию 9 июня 2023 г.

В окончательной редакции 2 октября 2023 г.

Принято к публикации 2 октября 2023 г.

Методом импульсной лазерной абляции тонких металлических пленок на стеклянных подложках, находящихся в контакте с водой, получены суспензии металлических частиц на основе титана и золота. Частицы охарактеризованы посредством растровой электронной микроскопии и динамического рассеяния света. Показано, что полученные частицы являются полидисперсными. Размер частиц варьируется в зависимости от энергии лазерного излучения. Для частиц на основе титана преимущественно выделяются две фракции с гидродинамическими диаметрами 74–180 и 510–635 нм. В случае наночастиц золота диаметр не превышает 100 нм, однако при максимальном значении энергии лазерного импульса появляется фракция  $420 \pm 30$  нм. Приведены значения  $\xi$ -потенциалов и концентрации полученных растворов частиц.

**Ключевые слова:** импульсная лазерная абляция, тонкие пленки, наночастицы титана и золота, динамическое рассеяние света, растровая электронная микроскопия.

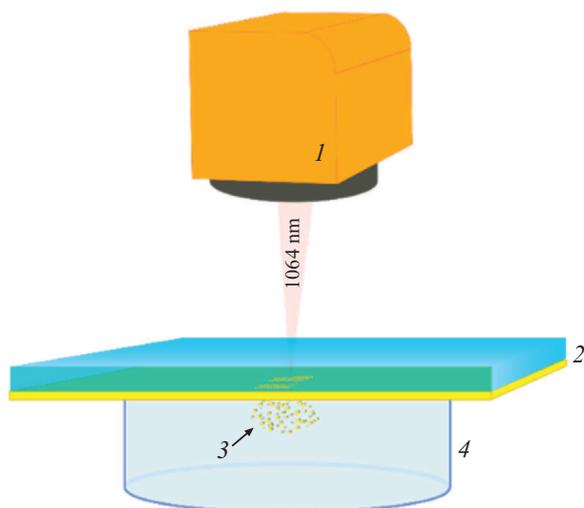
DOI: 10.61011/PJTF.2023.22.56597.19649

Изучение свойств и особенностей наночастиц, а также ансамблей на их основе представляет большой научный и практический интерес. Свойства и характеристики частиц зависят от способа их получения. Одним из таких способов является лазерный метод, в частности импульсная лазерная абляция (ИЛА) объемных металлических мишеней и тонких пленок, погруженных в жидкость. Преимущество ИЛА заключается в возможности получения частиц высокой степени чистоты. Кроме того, такой способ позволяет получать частицы с различными свойствами в больших количествах, что делает ИЛА универсальной технологией для многих приложений. В настоящее время синтезированные наночастицы широко применяются для биологических и медицинских задач. С одной стороны, этому способствуют их уникальные оптические свойства, которые позволяют использовать наночастицы в качестве оптических сенсоров для детектирования образцов [1]. С другой стороны, они имеют большую удельную площадь поверхности и повышенную реакционную способность, что позволяет им проникать сквозь биологические мембраны. В зависимости от концентрации наночастиц можно регулировать токсическое воздействие на клетки и получать, например, антибактериальные препараты [2]. В существующей технологии клеточной печати, основанной на прямом лазерно-индуцированном переносе вещества, используют донорные прозрачные стекла с металлическим поглощающим слоем на основе золота [3,4] или титана [4]. Однако воздействие импульсного излучения приводит к выбросу золотых частиц и частиц оксида титана в виде мусора вместе с каплей, содержащей живые клетки и биомолекулы [4].

В случае оксида титана немаловажную роль играет его кристаллическая фаза, которую также необходимо учитывать при проектировании биоматериалов на его основе [5]. Современный человек подвержен постоянному влиянию частиц  $\text{TiO}_2$  из продуктов питания и предметов личной гигиены, где эти частицы используются в качестве красителя [6]. От размера частиц, условий воздействия на биологические организмы зависит реакционная способность в клетках [7]. Частицы  $\text{TiO}_2$  размером менее 100 нм, например, хорошо усваиваются костными клетками, что приводит к окислительному стрессу и гибели клеток [5]. В то же время субмикронные частицы  $\text{TiO}_2$  обладают гораздо менее выраженной токсичностью [8]. В связи с этим дальнейшее расширение знаний о данном материале является актуальным и востребованным для многих областей.

Востребованность наночастиц золота в различных областях связана с их уникальными свойствами, заключающимися в большой удельной площади и весьма разнообразных свойствах поверхности. Это стало толчком для появления наноэлектронных чипов и послужило потенциалом для развития экологических и биомедицинских приложений [9]. В настоящее время они активно изучаются с целью разработки практических медицинских приложений. Наночастицы золота применяются в качестве маркеров клеток и биомолекул при проведении микроскопии и диагностики, используются в качестве носителей лекарственных веществ с целью увеличения эффективности лечения и снижения побочных эффектов, различной терапии [9,10].

Цель настоящей работы состоит в получении водных растворов частиц на основе титана и золота методом



**Рис. 1.** Общая схема эксперимента. 1 — гальваносканирующая головка с длиннофокусным объективом, 2 — доносная стеклянная подложка с металлической пленкой, 3 — металлические наночастицы, 4 — кювета с водой milli-Q.

ИЛА тонких пленок на стеклянных подложках. Представлены концентрации полученных растворов, распределения по размерам и значения  $\xi$ -потенциала, определяющего реакционную способность частиц.

Для синтеза наночастиц использовалась лазерная система на основе наносекундного лазера. Схема эксперимента представлена на рис. 1. В качестве источника излучения применялся импульсный волоконный лазер YLRM-1-4x200-20-20 (ООО НТО „ИРЭ-Полюс“, Россия), параметр распространения пучка  $M^2 < 1.5$ . Длина волны излучения составляла 1064 nm, а длительность импульса 8 ns. Для управления излучением использовалась двухзеркальная гальваносканирующая головка LscanH-10-1064 (АтекоТМ, Россия), снабженная F-theta объективом SL-1064-110-160 (Ronar-Smith, Сингапур) с фокусным расстоянием 160 mm, обеспечивающим диаметр лазерного пучка в фокусе  $30 \pm 2 \mu\text{m}$ . Энергия в импульсе была откалибрована с помощью пироэлектрического детектора QE8SP-MT-INT (Gentec-EO, Quebec City, QC, Канада). Диапазон энергий в эксперименте составлял 16–45  $\mu\text{J}$ .

В качестве мишеней использовались пленки титана и золота на предметных стеклах размером  $26 \times 76 \times 1 \text{ mm}$  (Menzel Glaser, Германия), которые наносились на поверхность стекол методом магнетронного напыления. Толщина металлических пленок составляла 50 nm.

Абляция металлических пленок донорных подложек производилась в воде milli-Q. Объем воды в кювете составил 3 ml. Лазерное воздействие осуществлялось последовательными импульсами в виде матриц  $150 \times 150$ . Расстояние между элементами матрицы составляло  $50 \mu\text{m}$ , а суммарное число импульсов — 45 000.

Анализ размеров, измерение концентрации, а также измерение  $\xi$ -потенциала синтезированных частиц осуществлялись методом динамического рассеяния света (ДРС) с использованием прибора Zetasizer Ultra

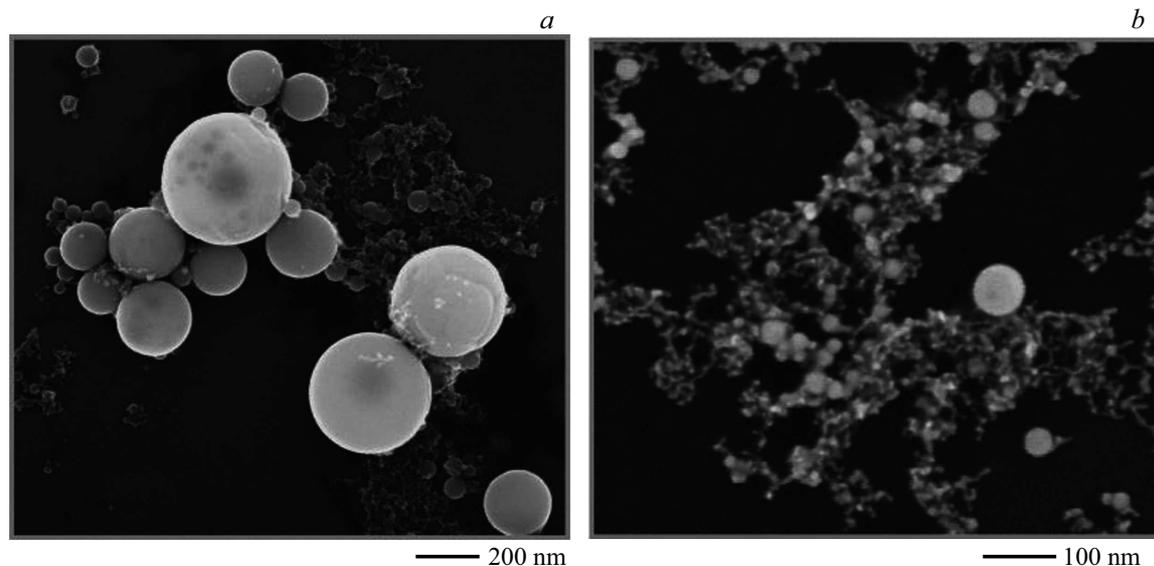
(Malvern Panalytical). Полученные наночастицы и микроструктуры были изучены с помощью растрового электронно-ионного микроскопа Helios Nanolab 600i (FEI, США).

Из изображений, полученных методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), представленных на рис. 2, видна полидисперсность полученных дисперсных систем с широким распределением частиц по размерам. Особенно наглядно это демонстрируется на рис. 2, а на примере частиц на основе титана, которые являются соединениями оксида титана (IV) [4]. Вообще диоксид титана применяется при разработке сенсоров, фотоэлектродов, солнечных элементов и фотокатализаторов для разложения широкого спектра органических и неорганических веществ [11]. Как было показано ранее, образуемый в результате лазерной абляции диоксид титана представлен в основном в виде рутила и анатаза [12]. Эти соединения обладают высокой каталитической и биологической активностью. Отметим, что на обоих РЭМ-изображениях наблюдается преимущественно сферическая форма частиц и их склонность к агрегации.

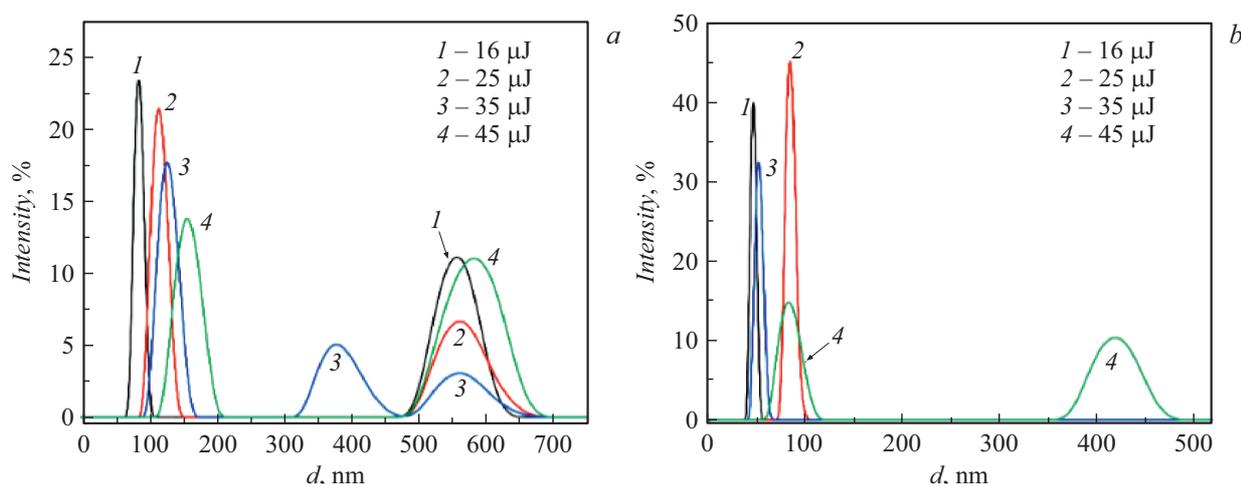
Для более точной характеристики полученных частиц были проведены стандартные измерения гидродинамического диаметра, концентрации частиц в растворе, а также заряда их поверхности. Данные по динамическому светорассеянию на рис. 3 были обработаны и представлены также в виде таблицы. Следует отметить, что крупные фракции, обнаруженные на РЭМ-изображениях, склонны к быстрой седиментации, поэтому однозначно детектировать их методом ДРС не удалось.

В таблице и на рис. 3 представлены результаты, полученные методом ДРС. При формировании частиц на основе оксида титана (IV) (рис. 3, а) во всех случаях образуются минимум две-три фракции частиц, различающиеся по размеру. Хорошо известно, что размер образующихся наночастиц в основном определяется теплопроводностью мишени и плотностью энергии излучения [13,14]. Кроме того, на функцию распределения оказывает влияние процесс взаимодействия наночастиц с лазерным пучком, вследствие которого возможна фрагментация частиц, вызванная плавлением и развитием гидродинамических неустойчивостей на границе раздела расплав–пары жидкости [13,14]. Однако наличие крупных фракций частиц в эксперименте может быть также обусловлено генерируемыми затопленными струями [15]. В каждом образце наблюдаются фракции с большой концентрацией  $10^7$ – $10^8$  particles/ml, гидродинамический диаметр частиц в которых не превышает 200 nm. Фракции крупных частиц имеют существенно более низкую концентрацию, составляющую  $10^4$ – $10^5$  particles/ml. Значения  $\xi$ -потенциала суспензий, полученных при энергии абляции 16 и 25  $\mu\text{J}$ , близки к нулю. В этом случае уместно говорить о склонности частиц к осаждению и коагуляции. При энергиях 35 и 45  $\mu\text{J}$  модуль  $\xi$ -потенциала не превышает 30 mV, что указывает на нестабильность полученной суспензии [16].

Для всех используемых энергий, кроме максимальной, средний гидродинамический диаметр золотых частиц



**Рис. 2.** РЭМ-изображения металлических частиц на кремниевой подложке. *a* — частицы на основе титана, полученные после воздействия на пленку с энергией  $16 \mu\text{J}$ ; *b* — золотые наночастицы после воздействия на пленку с энергией  $35 \mu\text{J}$ .



**Рис. 3.** Распределения по гидродинамическим диаметрам металлических частиц в воде, полученные методом ДРС. *a* — титановые частицы, *b* — золотые частицы.

не превышает  $100 \text{ nm}$  (рис. 3, *b*). Их концентрация на несколько порядков превосходит концентрацию частиц на основе титана, полученных при тех же режимах воздействия, и составляет  $10^{10} - 10^{12} \text{ particles/ml}$ . Это объясняется особенностями золотой пленки, заключающимися в низкой адгезии и ее ударном отслоении от поверхности подложки в результате импульсного лазерного воздействия [17,18]. Этим же объясняется наличие крупной фракции ( $420 \pm 30 \text{ nm}$ ), полученной при максимальной энергии в импульсе  $45 \mu\text{J}$ . С ростом энергии наблюдается рост модуля  $\zeta$ -потенциала. При энергии в импульсе  $16 \mu\text{J}$  измеренное значение модуля  $\zeta$ -потенциала дисперсной системы было минимальным и составило  $5.4 \text{ mV}$ . Это может указывать на коагуляцию полученного раствора [16]. При энергиях  $25$  и  $35 \mu\text{J}$  модуль  $\zeta$ -потенциала не превышает  $30 \text{ mV}$ , что позволяет судить о некоторой нестабильности коллоидной систе-

мы. А при  $45 \mu\text{J}$  модуль  $\zeta$ -потенциала уже превысил  $30 \text{ mV}$ , что свидетельствует об относительной устойчивости коллоида, обеспечивающей долговременное хранение раствора без выпадения частиц в осадок [16].

Из таблицы видно, что значения  $\zeta$ -потенциала полученных частиц варьируются. Это объясняется тем, что на его значения влияет химический состав частиц, их размер, форма, поверхностная функционализация, а также концентрация в растворе.

Таким образом, в работе методом ИЛА тонких пленок титана и золота, находящихся в контакте с водой, получены суспензии частиц и проведено их детальное исследование. Результаты представляют интерес для получения и характеристики частиц с различными физико-химическими свойствами и востребованы для прикладных задач биомедицины и ее приложений.

Характеристики, полученные с помощью динамического светорассеяния

Металлическая пленка	Энергия в импульсе, $\mu\text{J}$	Средний гидродинамический диаметр, nm	Концентрация, particles/ml	$\xi$ -потенциал, mV
Титан	16	$82 \pm 8$ $550 \pm 40$	$6.80 \cdot 10^8$ $3.23 \cdot 10^4$	-2.3
	25	$110 \pm 20$ $560 \pm 40$	$1.63 \cdot 10^8$ $3.11 \cdot 10^4$	-0.7
	35	$130 \pm 20$ $370 \pm 30$ $560 \pm 40$	$6.93 \cdot 10^7$ $1.37 \cdot 10^5$ $1.81 \cdot 10^4$	-17.3
	45	$150 \pm 30$ $580 \pm 60$	$2.53 \cdot 10^7$ $3.45 \cdot 10^4$	-22.1
Золото	16	$46 \pm 4$	$2.34 \cdot 10^{11}$	-5.4
	25	$84 \pm 7$	$6.58 \cdot 10^{10}$	-22.4
	35	$52 \pm 6$	$1.22 \cdot 10^{12}$	-24.2
	45	$80 \pm 10$ $420 \pm 30$	$4.19 \cdot 10^{10}$ $3.03 \cdot 10^7$	-32.4

## Благодарности

Электронная микроскопия выполнена в Ресурсном центре зондовой и электронной микроскопии НИЦ „Курчатовский институт“.

## Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 20-14-00286 в части лазерной абляции и частично в рамках государственного задания ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН в части магнетронного напыления тонких пленок.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] T. Mocan, C.T. Matea, T. Pop, O. Mosteanu, A.D. Buzoianu, C. Puia, C. Iancu, L. Mocan, J. Nanobiotechnol., **15**, 25 (2017). DOI: 10.1186/s12951-017-0260-y
- [2] L. Rizzello, P.P. Pompa, Chem. Soc. Rev., **43** (5), 1501 (2014). DOI: 10.1039/C3CS60218D
- [3] L. Koch, S. Kuhn, H. Sorg, M. Gruene, S. Schlie, R. Gaebel, B. Polchow, K. Reimers, S. Stoelting, N. Ma, P.M. Vogt, G. Steinhoff, B. Chichkov, Tissue Eng. C, **16** (5), 847 (2010). DOI: 10.1089/ten.tec.2009.0397
- [4] V. Zhigarkov, I. Volchkov, V. Yusupov, B. Chichkov, Nanomaterials, **11** (10), 2584 (2021). DOI: 10.3390/nano11102584
- [5] C.B. Tovani, C.R. Ferreira, A.M.S. Simão, M. Bolean, L. Coppeta, N. Rosato, M. Bottini, P. Ciancaglini, A.P. Ramos, ACS Omega, **5** (27), 16491 (2020). DOI: 10.1021/acsomega.0c00900
- [6] A. Weir, P. Westerhoff, L. Fabricius, K. Hristovski, N. von Goetz, Environ. Sci. Technol., **46** (4), 2242 (2012). DOI: 10.1021/es204168d
- [7] J. Hou, L. Wang, C. Wang, S. Zhang, H. Liu, S. Li, X. Wang, J. Environ. Sci., **75**, 40 (2019). DOI: 10.1016/j.jes.2018.06.010
- [8] M.I. Setyawati, C.Y. Tay, S.L. Chia, S.L. Goh, W. Fang, M.J. Neo, H.C. Chong, S.M. Tan, S.C.J. Loo, K.W. Ng, J.P. Xie, C.N. Ong, N.S. Tan, D.T. Leong, Nature Commun., **4** (1), 1673 (2013). DOI: 10.1038/ncomms2655
- [9] A. Sani, C. Cao, D. Cui, Biochem. Biophys. Rep., **10** (26), 100991 (2021). DOI: 10.1016/j.bbrep.2021.100991
- [10] N. Khlebtsov, L. Dykman, Chem. Soc. Rev., **40** (3), 1647 (2011). DOI: 10.1039/C0CS00018C
- [11] Н.В. Чиркунова, М.В. Дорогов, А.Е. Романов, Письма в ЖТФ, **49** (11), 7 (2023). DOI: 10.21883/PJTF.2023.11.55530.19522 [N.V. Chirkunova, M.V. Dorogov, A.E. Romanov, Tech. Phys. Lett., **49** (6), 5 (2023)].
- [12] A. Nath, S.S. Laha, A. Khare, Appl. Surf. Sci., **257** (7), 3118 (2011). DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.10.126
- [13] A.V. Simakin, V.V. Voronov, N.A. Kirichenko, G.A. Shafeev, Appl. Phys. A, **79** (4-6), 1127 (2004). DOI: 10.1007/s00339-004-2660-8
- [14] P.V. Kazakevich, A.V. Simakin, V.V. Voronov, G.A. Shafeev, Appl. Surf. Sci., **252** (13), 4373 (2006). DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.06.059
- [15] В.М. Чудновский, В.И. Юсупов, Письма в ЖТФ, **46** (20), 31 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.20.50153.18426 [V.M. Chudnovskii, V.I. Yusupov, Tech. Phys. Lett., **46** (10), 1024 (2020). DOI: 10.1134/S1063785020100211].
- [16] B. Salopek, D. Krsić, S. Filipović, Rudarsko-Geolosko-Naftni Zbornik, **4** (1), 147 (1992). https://hrcak.srce.hr/24757
- [17] В.С. Жигарьков, Н.В. Минаев, В.И. Юсупов, Письма в ЖТФ, **47** (11), 10 (2021). DOI: 10.21883/PJTF.2021.12.51059.18575 [V.S. Zhigarkov, N.V. Minaev, V.I. Yusupov, Tech. Phys. Lett., **47**, 633 (2021). DOI: 10.1134/S1063785021060298].
- [18] В.С. Жигарьков, Н.В. Минаев, В.И. Юсупов, Квантовая электроника, **50** (12), 1134 (2020). [V.S. Zhigarkov, N.V. Minaev, V.I. Yusupov, Quantum Electron., **50** (12), 1134 (2020). DOI: 10.1070/QEL17426].