

KEVERT ANYAGÚ NANORÉSZECSKÉK ELŐÁLLÍTÁSA ARANY ÉS EZÜST CÉLTÁRGYAK ÉRINTKEZÉSI VONALÁNAK VÍZ ALATTI ABLÁCIÓJÁVAL

Smausz Kolumbán Tamás¹, Kopniczky Judit¹, Mile Edina¹, Hopp Béla¹

¹Szegedi Tudományegyetem, Fizikai Intézet, Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék, Szeged

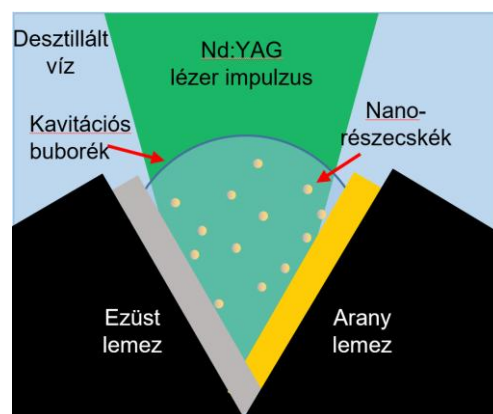
Bevezetés

A folyadék alatti lézeres abláció (Pulsed Laser Ablation in Liquid, PLAL) egy viszonylag egyszerű, de sokoldalú technika, mely alkalmas nagy tisztaságú fém nanorészecskék (NR-ék) előállítására. Mivel vegyszereket jellemzően csak az utólagos aggregáció csökkentésre használnak, maga az eljárás egy zöld technológiának tekinthető. A részecskekeltés folyamata igen összetett. A fókuszált impulzuslézerekkel besugárzott céltárgyból egy sűrű plazmafelhő lép ki, mely a vele érintkező folyadékréteget felforralva egy kavitációs buborékot hoz létre. A gyorsan táguló és hűlő plazmában beindul a nukleáció, az atomok nanorészecskékké állnak össze, melyek a kavitációs buborék összeomlásakor a folyadékba kerülnek. A keletkező NR-ék tulajdonságait a céltárgy anyagi jellemzői, a lézer paraméterei és az alkalmazott folyadék együttesen határozzák meg [1]. Az eljárás alkalmasnak bizonyult különböző összetételű és szerkezetű kompozit részecskék előállítására is, még olyan esetben is, amikor eleve rosszul keveredő elemekről van szó. Ilyen célra a szakirodalomban különböző, jellemzően többlépcsős PLAL módszert alkalmaztak [2]. A legkézenfekvőbb séma, hogy eleve fémötvözet [3] vagy kevert porból préselt [4] céltárgyat alkalmaznak, melynek eredményeként ötvözet NR-ék állíthatók elő. Ugyancsak ötvözet jellegű részecskék hozhatók létre úgy, hogy először tiszta NR kolloidokat állítanak elő, majd ezek keverékét sugározzák be lézerekkel [5]. Egy másik eljárás, hogy valamely anyagból létrehozott NR-ét tartalmazó folyadékban ablálnak egy másik céltárgyat, ilyenkor megfelelő kísérleti körülmények között mag-héj szerkezetű NR-ék is létrehozhatók [6]. Vékonyréteg struktúrák lézeres ablációjával ugyancsak sikerült kevert anyagú részecskéket előállítani [7,8], ugyanakkor jellegéből adódóan a folyamat kihozatala meglehetősen alacsony.

Kísérleteink célja egy olyan elrendezés alkalmazhatóságának vizsgálata volt, melyben két összeillesztett fém lemez (arany és ezüst) érintkezési vonalán történő ablációjával egyetlen lépésben állítunk elő nanorészecskéket. Az arany-ezüst kompozit NR-éket előszeretettel alkalmazzák pl. felületerősített Raman spektroszkópiában [5,6] és gáz szenzorokban [9]. A PLAL alapú előállítási módszer vizsgálatával és a keletkezett kolloidok analitikájával több publikáció is foglalkozik. A fentebb említett előállítási módok közül 532 nm és 1064 nm hullámhosszú lézereket alkalmazva főleg egykomponensű NR-ék keverékéből [5] és a két céltárgy egymás utáni ablációjával [10] állítottak elő mag-héj struktúrájú és ötvözet részecskéket.

Kísérletek

Arany és ezüst lemezeket egy V alakú vágattal ellátott mintatartóba helyeztünk (1. ábra), a lemezek egymással 60°-os szöget zártak be. A lemezeket az érintkezési vonal mentén egy frekvenciakétszerezett Nd:YAG impulzuslézer (532 nm hullámhossz, 6 ns impulzushossz) fókuszált nyalábjával sugároztuk be, ilyen módon a két fém egy egyszerre ablálva a felületükből kilépő plazma keveredhet és közös kavitációs buborékot hozhat létre. A vágat végei nyitottak voltak, hogy a keletkező NR-ék ne gyűljenek fel nagy mennyiségben az ablációs zónában. A mintatartó egy edényben volt elhelyezve, melybe 17 ml desztillált vizet töltöttünk, a folyadék magassága az abláció helyén 15 mm



1. ábra: V alakú céltárgytartó vázlat

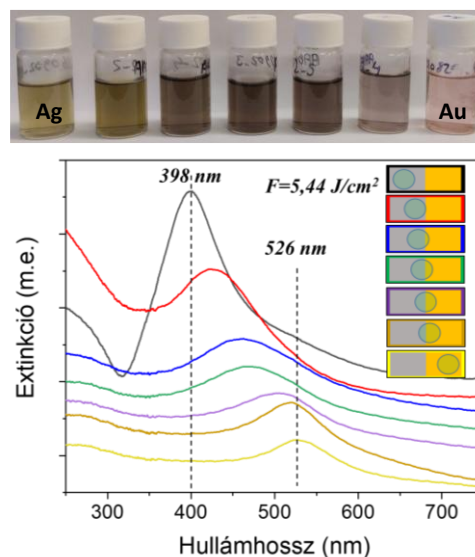
volt. A lézernyalábot egy lencsével az érintkezési vonalra fókuszáltuk úgy, hogy a lemezek síkjára vonatkoztatott terület $1,1 \text{ mm} \times 2,6 \text{ mm}$ nagyságú elliptikus folt volt, az energiasűrűséget $1,8\text{-}5,44 \text{ J/cm}^2$ tartományon változtattuk, a mintánként alkalmazott impulzusszám 3600 volt. Ahhoz, hogy különböző összetételű kolloid oldatot kapjunk, a lézer foltnak az érintkezési vonalra merőleges eltolásával változtattuk az Au:Ag felületarányt. Profilométeres mélységméréssel kimutattuk, hogy a közepes értékű energiasűrűsége ugyanakkora területről az arany maratási sebessége háromszor akkora, mint az ezüsté, ez a nagy különbség főleg a nagyon eltérő reflexiók tényezőikkel magyarázható ($R_{\text{Au}} \approx 0,715$, $R_{\text{Ag}} \approx 0,981$).

Eredmények

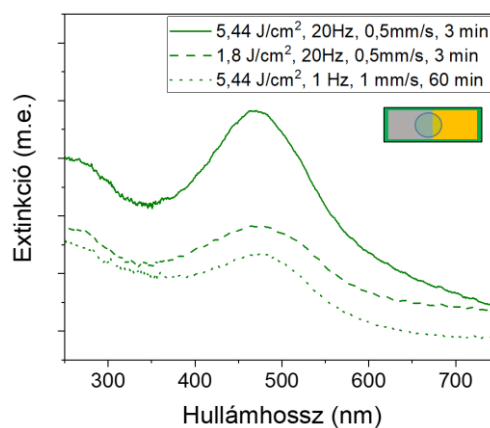
UV-látható spektroszkópiai mérések

A 2. ábrán láthatók a különböző Au:Ag felületi arányokkal készített kolloid oldatok fényképe, valamint a hozzájuk tartozó, közvetlenül az előállításuk után felvett UV-Vis extinkciós spektrumok. Az abláló folt laterális pozícióját és a felületi arányokat az ábra grafikusan szemlélteti. Minden felületarálynál csak egyetlen, széles csúcs látható a spektrumban, az arany felület 0-tól 100%-ig növelésével a csúcs helyzete fokozatosan eltolódik a tiszta ezüstre kapott 398 nm-ről az aranyra kapott 525 nm-ig. Egy korábbi szisztematikus vizsgálatban kimutatták, hogy az Au:Ag kevert anyagú nanorészecske kolloidok felületi plazmon rezonanciás csúcsa közel lineárisan tolódik az anyagösszetétel moláris koncentrációjának változásával [11]. Ez a tény, valamint az arany 3-szoros ablációs rátája megmagyarázza, hogy egyenlő felületi arányok esetén az extinkciós csúcs miért esik jóval közelebb az aranyéhoz. Amennyiben a NR-ék nem kevert anyagúak lennének, a spektrumban két, jól elkülönülő csúcs jelenne meg. A további, részletesebb vizsgálatok céljára a 2. ábrán zölddel jelölt felületarányt alkalmaztuk, melynek anyagösszetétele valószínűsíthetően közel esik az Au:Ag=50:50 atomszázalékos arányhoz.

Felmerül a kérdés, hogy az ötvöződés közvetlenül a céltárgyakból kilépő anyag keveredésének eredménye, vagy a vizsgált csúcs a vízben lebegő, főleg egyanyagú részecskék keverékének ablációja következtében jön létre. Szemmel látható volt, hogy a nanorészecskék a vajatból kiáramlanak és „lefolyanak” a mintatartó edény aljára, ugyanakkor az egymást követő impulzusok felületileg átfednek, ami növeli a már lebegő részecskék utólagos ablációjának valószínűségét. Ennek ellenőrzésére az ismétlési frekvenciát 20 Hz-ről 1 Hz-re csökkentettük, a pásztázási sebességet pedig 0,5 mm/s-ról 1 mm/s-ra növeltük, az impulzusszám nem változott. A két kolloid UV-Vis spektrumában a csúcs helyzete nem változott, csak az extinkció nagysága csökkent le a második esetben (lásd 3. ábra). Az energiasűrűség-függést vizsgálva az $1,8 - 5,44 \text{ J/cm}^2$ tartományon, azt figyeltük meg, hogy a csúcsok intenzitása csökken, viszont a csúcsok helyzetében nem figyeltünk meg jelentősebb eltolódást (3. ábra).



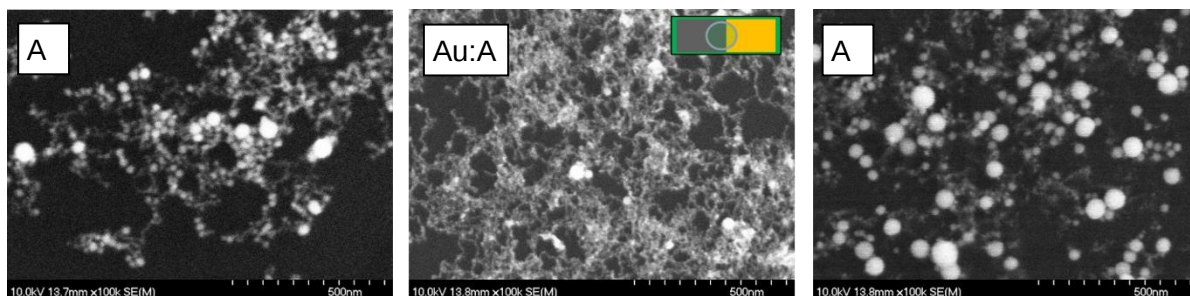
2. ábra Különböző összetételű kolloid oldatok fényképe, valamint a hozzájuk tartozó extinkciós spektrumok.



3. ábra Az ismétlési frekvencia és az energiasűrűség hatása az extinkciós spektrumra.

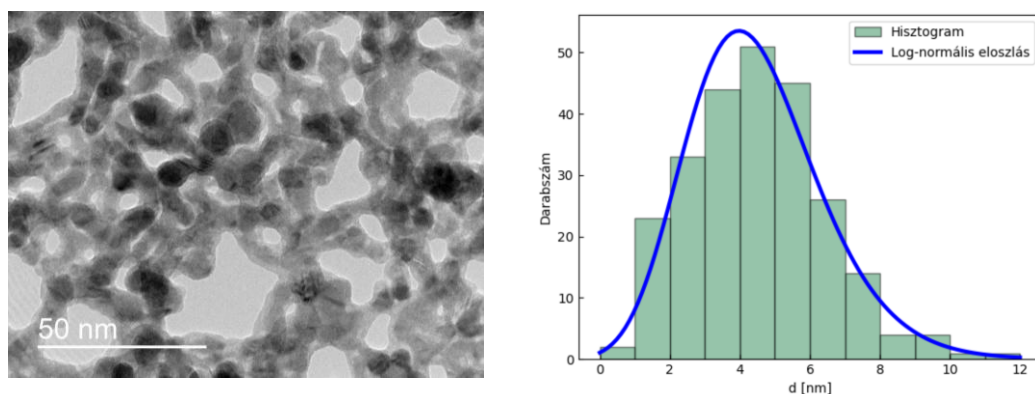
Elektronmikroszkópos vizsgálatok

Ahhoz, hogy egy átfogóbb képet kapjunk a részecskék mérettartományáról, pásztázó elektronmikroszkópos (Scanning Electron Microscopy, SEM) felvételeket készítettünk a kolloidokból szilícium lapokra csepegtetett és megszáritott mintákról. A 4. ábrán látható, hogy mind az egykomponensű, mind pedig a kevert anyagú NR-ék nagymértékben polidiszperzek, méretük jellemzően kisebb, mint 100 nm, azonban elvétve előfordultak sokszáz nanométeres méretűek is. A kisebb részecskék aggregálódtak, hosszabban elágazó láncokba rendeződtek.



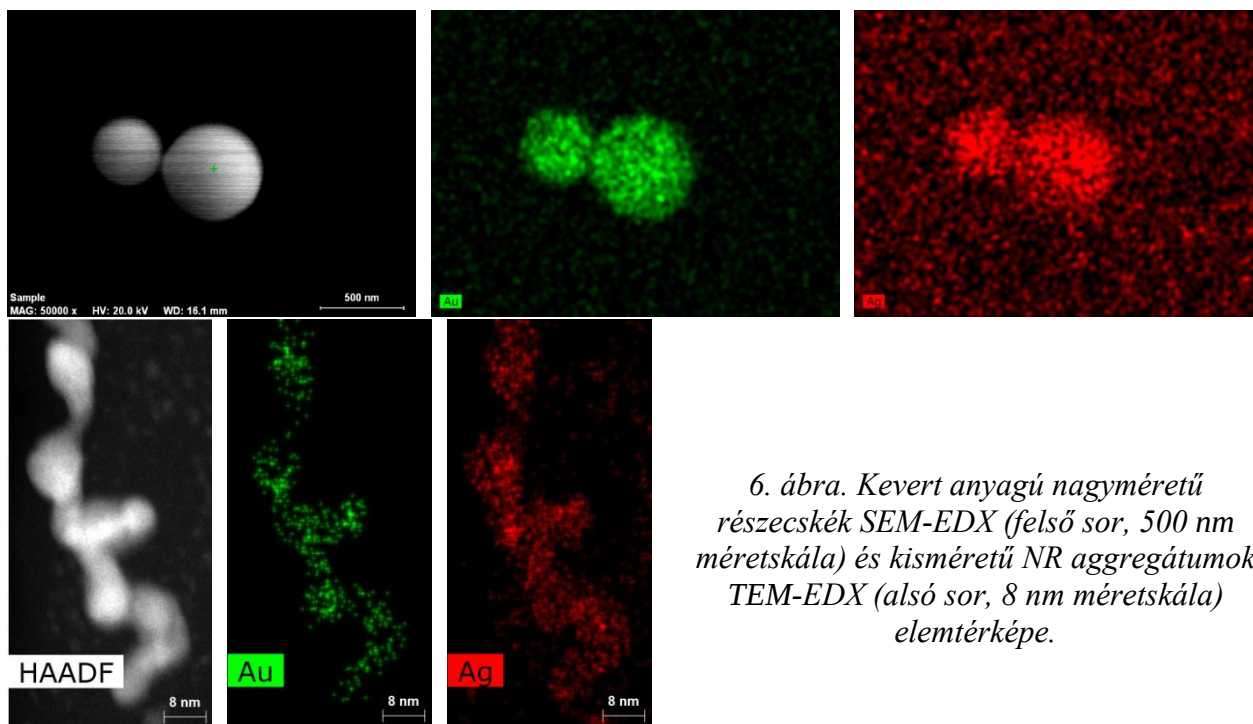
4. ábra. Szilícium lapra szárított nanorészecskék SEM képei

A kisméretű részecskék méreteloszlását transzmissziós elektronmikroszkóppal (Transmission Electron Microscope, TEM) vizsgáltuk. A TEM rácson úgyszintén láncszerű NR aggregátumok voltak megfigyelhetők, melyekre - valószínűleg a száradás folyamán – csapadék rakódott ki. Ezen részecskék jellemzően 10-11 nm-nél kisebbek voltak, 0,5 nm-nél kisebb részecskék a felbontási korlátok miatt nem voltak megfigyelhetők. A méreteloszlás az 5. ábrán látható, módusza 4 nm volt.



5. ábra Nanorészecske aggregátumok TEM képe és a méreteloszlást ábrázoló hisztogramm.

Az anyagösszetételt a SEM és TEM készülékekhez kapcsolt energiadiszperzív röntgen spektroszkóppal vizsgáltuk (Energy-dispersive X-ray Spectroscopy, EDX). A nagyobb méretű részecskék, melyek általában a céltárgy megolvadása révén keletkeznek, inkább egykomponensűek voltak, de akadtak kevert anyagúak is (6. ábra). Ez valószínűsíti azt, hogy az abláció következtében anyagátvitel történik a két fém lemez között és egy következő impulzus már egy némileg kevert összetételű felületet ér. A kis mérettartományon egykomponensű NR-ét csak elvétve találtunk, gyakorlatilag csak kevert összetételűeket találtunk (6. ábra). Kisebb részecskecsoportokra terület-átlagolva az aránytartalom 50 +/- 5 % körülnek adódott.



6. ábra. Kevert anyagú nagyméretű részecskék SEM-EDX (felső sor, 500 nm méretskála) és kisméretű NR aggregátumok TEM-EDX (alsó sor, 8 nm méretskála) elemtérképe.

Következtetések

A kísérleteink kimutatták, hogy két fém érintkezési vonalát impulzuslézerrel besugározva, kevert anyagú NR-ék hozhatók létre. A részecskék összetétele változó, polidiszperz méreteloszlású, ami pl. SERS alkalmazás esetén előnyös lehet. Az átlagos összetétel a besugárzott felületarányok révén hangolható. A továbbiakban tervezzük megvizsgálni, hogy a lemezek által bezárt szög milyen módon befolyásolja a keletkező részecskék tulajdonságait.

Köszönetnyilvánítás

A kísérletek finanszírozásához hozzájárult a Kulturális és Innovációs Minisztérium Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alap 2022-2.1.1-NL-2022-00012 azonosító számú Kooperatív Technológiák Nemzeti Laboratóriuma projekt és a TKP2021-NVA-19 pályázat.

Felhasznált irodalom:

- [1] A. H. Attallah, F. S. Abdulwahid, Y. A. Ali and A. J. Haider, *Plasmonics* **18**, 1307–1323 (2023)
- [2] J. Zhang, M. Chaker and D. Ma, *Journal of Colloid and Interface Science* **489**, 138–149 (2017)
- [3] A. Neumeister, J. Jakobi, C. Rehbock, J. Moysiga and S. Barcikowski., *Phys Chem Chem Phys* **16**, 23671–23678 (2014)
- [4] W.-J. Qin, J. Sun, J. Yang and X.-W. Du, *Mater Chem Phys* **130**, 425–430 (2011)
- [5] H. Qayyum, S. Amin, W. Ahmed, T. Mohamed, Z. U. Rehman and S. Hussain, *Journal of Molecular Liquids* **365**, 120120 (2022)
- [6] M. Vinod and K. G. Gopchandran, *Progress in Natural Science: Materials International* **24(6)**, 569-578 (2014)
- [7] V. Amendola, S. Scaramuzza, F. Carraro, E. Cattaruzza, *Journal of Colloid and Interface Science* **489**, 18–27 (2017)
- [8] Zs. Homik, J. Kopniczky, T. Smausz, D. Berkesi, B. Hopp, *Applied Physics A* **128**, 797 (2022)
- [9] Y.H. Khadim, U. M. Nayef and F. AH. Mutlak, *Plasmonics* **19**, 875–883 (2024).
- [10] A. Nyabadza, M. Vazquez and D. Brabazon, *Crystals* **13**, 253 (2023)
- [11] D. Tiedemann, U. Taylor, C. Rehbock, J. Jakobi, S. Klein, W. A. Kues, S. Barcikowski and D. Rath, *Analyst* **139**, 931–942 (2014)