

# 脉冲能量密度和照射时间对激光消融制备 有机染料纳米颗粒的影响

李 博

(浙江工业大学理学院应用物理系, 浙江 杭州 310023)

**摘要** 在水溶液中利用脉冲激光消融制备有机染料——酞菁氧钒(VOPc)纳米颗粒,利用原子力显微镜(AFM)观测显示,在入射光总能量一定的前提下 VOPc 纳米颗粒的平均直径随脉冲能量密度的增大而变大。其纳米颗粒胶状水溶液的紫外-可见(UV-Vis)吸收光谱显示,过长的激光消融时间并不能对纳米颗粒的产出提供持续贡献。纳米颗粒的再聚集直接影响了制备效率和制备所得纳米颗粒的尺寸,最终将和纳米颗粒的产出达到动态平衡,而水溶液中的疏水作用力是造成纳米颗粒再聚集的主要原因。

**关键词** 材料;激光技术;纳米颗粒;激光消融;有机染料;酞菁氧钒

**中图分类号** TN249 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201239.0206001

## Impact of Pulse Energy Density and Irradiation Time on Organic Dye Nanoparticles Preparation by Laser Ablation

Li Bo

(Department of Applied Physics, College of Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310023, China)

**Abstract** Organic dyes such as vanadium (IV) oxo(phthalocyaninato) (VOPc) nanoparticles have been fabricated by pulse laser ablation in aqueous solution. Under the condition of the same total incident light energy, the average diameter of VOPc nanoparticles, observed by an atomic force microscopy (AFM), increases with the pulse laser energy density. The ultraviolet-visible light (UV-Vis) absorption spectrum of VOPc nanoparticles colloid solution indicates that there is no more contribution for producing nanoparticles by so longer laser irradiation time. The nanoparticles reaggregation directly influences the preparation efficiency and the size of the produced nanoparticles, and finally it will achieve dynamic equilibrium with the process of producing nanoparticles. In aqueous solution the hydrophobic force is the main reason for the nanoparticles reaggregation.

**Key words** materials; laser technique; nanoparticles; laser ablation; organic dye; VOPc

**OCIS codes** 160.4236; 350.3390; 350.4990; 160.4890

## 1 引 言

金属和无机物纳米颗粒因具有尺寸效应<sup>[1]</sup>、表面效应<sup>[2]</sup>、宏观量子隧道效应<sup>[3]</sup>等奇特的物理和化学特性而备受关注,其激光消融制备至今仍是研究的热点<sup>[4~6]</sup>。随着有机物纳米颗粒尺寸效应的发现<sup>[7,8]</sup>,有机物纳米颗粒的激光消融制备也逐渐受到重视<sup>[9,10]</sup>。金属和无机物内分子以金属键或共价键结合在一起,这种分子间的作用力属于强相互作用力,而有机小分子材料里分子则以弱的范德瓦耳斯力结合。激光消融即利用激光脉冲瞬时加热的光

热消融机理使得分子间的键断裂而产生纳米颗粒,因此通常有机物的激光消融比金属和无机物所需的激光脉冲能量要低。金属酞菁作为一种有机染料,同时也是一种重要的有机半导体材料,已广泛应用在各种有机光伏器件中<sup>[11,12]</sup>,报道其纳米颗粒形式的应用也屡见不鲜<sup>[13~15]</sup>。尺寸大小一直是有机物纳米颗粒的重要参数,尺寸效应是指其光学特性会随着颗粒尺寸的改变而变化,因此在制备时控制纳米颗粒的尺寸显得尤为重要。本文以酞菁氧钒(VOPc)作为研究对象,采用脉冲激光消融的方法在水溶液

**收稿日期**: 2011-08-25; **收到修改稿日期**: 2011-10-21

**基金项目**: 国家自然科学基金(61008008)资助课题。

**作者简介**: 李 博(1975—),男,博士,副研究员,主要从事有机纳米材料激光消融制备及有机光电器件等方面的研究。

E-mail: libo@zjut.edu.cn

中制备其纳米颗粒。与本课题组前期工作<sup>[16,17]</sup>不同的是,本文通过改变能量密度观测脉冲激光对纳米颗粒尺寸的影响,从而找到可控制其尺寸的方法。同时通过改变激光消融的照射时间对比纳米颗粒的产出效率,进而优化制备过程。

## 2 实 验

### 2.1 样品及仪器

酞菁氧钒 (Wako Pure Chemical Industries Ltd., 纯度 98%), 在使用前经升华法提纯一次, 其化学结构如图 1 所示。使用紫外-可见分光光度计 (Jasco V-570) 测量溶液的吸收光谱, 利用原子力显微镜 (AFM) (Seiko SPA400) 来测量纳米颗粒的尺寸和形貌, 其扫描范围为 1500 nm × 1500 nm, 纳米颗粒的尺寸分布统计是通过软件分析 AFM 图像得出。工作在三次谐波、输出波长为 355 nm 的脉冲型 Nd:YAG 激光器 (Spectra-Physics quanta-ray DCR-3) 为激光消融用光源, 其脉冲频率和半峰全宽 (FWHM) 分别为 20 Hz 和 5 ns, 输出光斑直径为 2.5 mm。

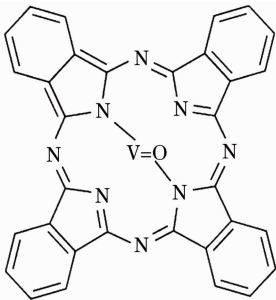


图 1 酞菁氧钒的化学结构图

Fig.1 Chemical structures of VOPc

### 2.2 纳米颗粒制备

将 10 mg 酞菁氧钒加入到 10 mL 蒸馏水中, 由于酞菁氧钒不溶于水, 因此得到其大颗粒的悬浮水溶液, 溶液没有颜色。均匀搅拌后取出其中 2 mL 装入 1 cm × 1 cm × 4 cm 的石英小容器中, 并在该容器中放入小磁棒, 容器放置在磁力搅拌仪上。在脉冲激光照射的同时, 不停搅拌溶液, 经过一段时间的照射后, 变成有颜色的透明胶状溶液, 表明产生了酞菁氧钒纳米颗粒。

## 3 结果与讨论

### 3.1 照射时间的影响

图 2 为在脉冲能量密度为 80 mJ/cm<sup>2</sup> 的激光消融前和经过 20 min 激光消融后溶液的吸收光谱。由于 VOPc 不溶于水, 在激光消融前溶液中只存在

VOPc 大颗粒的光散射, 因此其吸光度表现出不随波长而变化, 经过激光消融后, 吸收光谱中出现了明显的吸收峰, 溶液变成带有绿色的胶状溶液, 说明溶液中产生了大量的纳米颗粒, 导致表面积增大从而增强了对光的吸收。

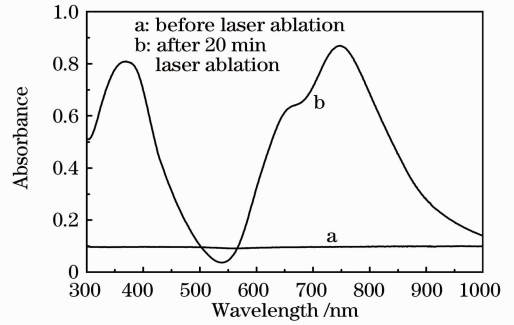


图 2 酞菁氧钒水溶液的吸收光谱

Fig.2 Absorbance spectra of VOPc aqueous solution

溶液吸光度的变化直接和纳米颗粒的浓度相关, 大吸光度说明有高浓度的纳米颗粒, 因此可利用吸收光谱获得溶液中纳米颗粒的产出效率。从图 2 可知, 酞菁氧钒纳米颗粒胶状水溶液在 740 nm 处有较强的吸收峰, 因此选取该波长为参考点来观察照射时间和吸光度的变化关系, 如图 3 所示。

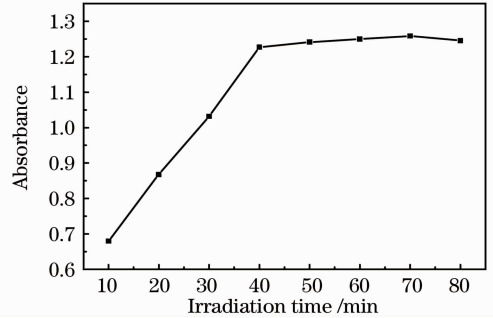


图 3 酞菁氧钒水溶液在 740 nm 处的吸光率和照射时间的关系

Fig.3 Relationship between absorbance at 740 nm and irradiation time for VOPc aqueous solution

测量显示吸收峰的位置在整个过程中保持不变, 但该吸收峰的吸光度在照射初期快速增大, 照射 40 min 后吸光度趋于稳定, 并在接下来的 40 min 照射过程中未有明显变化。这说明, 激光刚照射到酞菁氧钒悬浮水溶液后其纳米颗粒迅速产生, 并随着照射时间的增加纳米颗粒的浓度逐渐变大。当浓度到达一定数值后, 溶液中纳米颗粒的浓度不再随光照时间的增加而增加, 溶液处于一种平衡状态。随着溶液中纳米颗粒浓度的增加, 纳米颗粒在水溶液中容易再聚集到一起形成大的颗粒沉淀下来, 导致溶液的吸光度减小。当溶液中纳米颗粒再聚集速率

增大到和激光消融产生纳米颗粒的速率一致时,溶液便达到动态平衡状态,此时纳米颗粒的浓度将不再增加而保持不变,处于饱和状态,因此过长的激光消融时间将不能对纳米颗粒的产出提供持续的贡献。

要使两个颗粒重新聚集并结合在一起需要力的作用,在水溶液中存在一种具有长作用范围的力——疏水作用力,其大小比连续介质理论的范德瓦耳斯力高两个数量级<sup>[18,19]</sup>。可以认为疏水作用力是引起酞菁氧钒纳米颗粒再聚集的主要原因。酞菁氧钒不溶于水,其纳米颗粒在水中会受到水分子疏水作用力的排斥使得它们相互碰撞并重新结合成大颗粒,即纳米颗粒的再聚集。

### 3.2 脉冲能量密度的影响

纳米颗粒的产出和激光的脉冲能量密度有关,当能量密度大于该材料的激光消融阈值时可制备

得到纳米颗粒,酞菁氧钒的激光消融阈值约为  $20 \text{ mJ/cm}^2$ <sup>[20]</sup>。研究在此阈值之上制备所得纳米颗粒的平均尺寸和激光脉冲能量密度的对应关系非常重要,不但对了解激光消融过程中纳米颗粒的形成机理有帮助,而且还可以为控制纳米颗粒的尺寸找到新方法。通过调节激光器的输出功率使其输出脉冲能量密度分别为  $50, 120, 200 \text{ mJ/cm}^2$ ,为使在不同能量密度下照射的光子总数保持不变,因而控制以上不同能量密度下的照射时间分别为  $24, 10, 6 \text{ min}$ ,以考察在相同总能量照射下不同激光能量密度对纳米颗粒尺寸的影响。此时控制酞菁氧钒水溶液的浓度为  $0.5 \text{ mg/mL}$  以使制备所得纳米颗粒的分散性更好,且相应的照射时间均已使溶液处于饱和状态。在不同脉冲能量密度下制备所得酞菁氧钒纳米颗粒的 AFM 图像如图 4 所示。

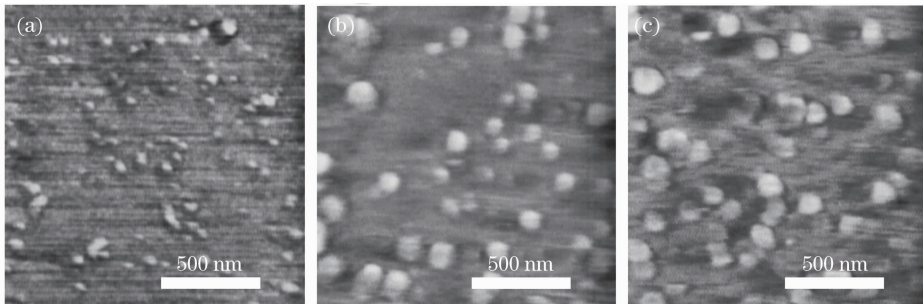


图 4 不同脉冲能量密度制备的酞菁氧钒纳米颗粒 AFM 图像。(a)  $50 \text{ mJ/cm}^2$ ; (b)  $120 \text{ mJ/cm}^2$ ; (c)  $200 \text{ mJ/cm}^2$

Fig. 4 AFM images of VOPc nanoparticles under different laser energy densities. (a)  $50 \text{ mJ/cm}^2$ ; (b)  $120 \text{ mJ/cm}^2$ ; (c)  $200 \text{ mJ/cm}^2$

对相同脉冲能量密度下制备所得的酞菁氧钒纳米颗粒进行多次 AFM 测量,经软件分析后得到其

尺寸分布图。不同脉冲能量密度下的纳米颗粒尺寸分布图如图 5 所示。

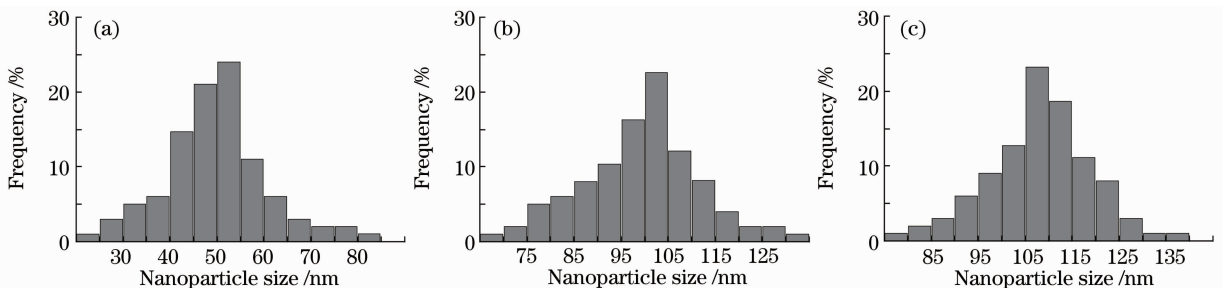


图 5 不同脉冲能量密度制备的酞菁氧钒纳米颗粒尺寸分布图。(a)  $50 \text{ mJ/cm}^2$ ; (b)  $120 \text{ mJ/cm}^2$ ; (c)  $200 \text{ mJ/cm}^2$

Fig. 5 Diameter distribution of VOPc nanoparticles under different laser energy densities. (a)  $50 \text{ mJ/cm}^2$ ; (b)  $120 \text{ mJ/cm}^2$ ; (c)  $200 \text{ mJ/cm}^2$

从图 4 和图 5 可知,随着脉冲能量密度的增大,制备所得的酞菁氧钒纳米颗粒的平均直径也逐渐增大,从  $50 \text{ mJ/cm}^2$  时的  $50 \text{ nm}$  增大到  $200 \text{ mJ/cm}^2$  时的  $105 \text{ nm}$ 。在激光消融制备金属纳米颗粒中也有纳米颗粒平均直径随脉冲能量密度的增大而增大的报道<sup>[21~23]</sup>。

当脉冲能量密度超过材料的激光消融阈值后,超快脉冲照射到有机物大颗粒上时,有机物大颗粒迅速吸收光能从而转变成热能,由于光热作用使大颗粒表面温度瞬时升高,导致颗粒表面和颗粒核心存在较大温差,进而引起分子间键的断裂,纳米颗粒得以从大颗粒中喷射出来。但随着脉冲能量密度的

继续增大,颗粒表面和核心的温差进一步增大,导致更多的分子间键的断裂,从大颗粒表面喷射出来的纳米颗粒将会增多,因此在其邻近的区域内纳米颗粒的浓度会增大。由于酞菁氧钒不溶于水,其生成的纳米颗粒在水溶液中会受到水分子的疏水作用力的排斥而相互吸引,在浓度大的地方这种吸引的趋势和几率将会增大,因而更容易再聚集起来而重新形成较大的颗粒。当脉冲能量密度减小时,酞菁氧钒大颗粒附近产生的纳米颗粒浓度会减小,导致它们再聚集的几率减小。因此在高于激光消融阈值后,过高的脉冲能量密度反而会使制备所得的纳米颗粒平均尺寸变大。水溶液中的疏水作用力使纳米颗粒的再聚集是导致以上现象的主要原因。

## 4 结 论

通过激光消融在水溶液中制备得到了酞菁氧钒纳米颗粒,研究了不同脉冲能量密度和照射时间与制备所得纳米颗粒的平均直径和产出效率间的关系。实验结果表明,当脉冲能量密度高于激光消融阈值后,酞菁氧钒纳米颗粒的平均直径随脉冲能量密度的增大而变大,过长的激光消融时间并不能对纳米颗粒的产出有持续贡献。经分析得知,水溶液中的疏水作用力使得纳米颗粒的再聚集是导致以上现象的主要原因。这对今后进一步完善水溶液中激光消融制备有机染料纳米颗粒以及控制纳米颗粒的尺寸都具有一定的参考意义。

## 参 考 文 献

- 1 A. P. Alivisatos. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots[J]. *Science*, 1996, **271**(5251): 933~937
- 2 F. Fødker, S. Mørup, S. Linderøth. Surface effects in metallic iron nanoparticles[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1994, **72**(2): 282~285
- 3 W. Wernsdorfer, E. Bonet Orozco, K. Hasselbach *et al.*. Macroscopic quantum tunneling of magnetization of single ferromagnetic nanoparticles of barium ferrite [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **79**(20): 4014~4017
- 4 Zhu Shiwei, Wang Lei, Chen Xing *et al.*. Synthesis and photoluminescence of silicon nanoparticles fabricated by pulse laser ablation[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(3): 882~886  
朱世伟, 王磊, 陈兴等. 脉冲激光烧蚀法制备硅纳米颗粒及其光致发光特征[J]. *中国激光*, 2010, **37**(3): 882~886
- 5 Huang Lijuan, Wang Lei, Wu Zhenglong *et al.*. TaSi<sub>2</sub> nanoparticles prepared by pulsed laser ablation[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(5): 1347~1351  
黄立娟, 王磊, 吴正龙等. 脉冲激光烧蚀制备 TaSi<sub>2</sub> 纳米颗粒[J]. *中国激光*, 2010, **37**(5): 1347~1351
- 6 Wang Junqiao, Zhang Xinzhen, Sun Liping *et al.*. Laser-induced deposition of silver nanoparticles films and microstructures onto glass substrates [J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(1): 0107001  
王俊俏, 张心正, 孙立萍等. 激光诱导银纳米颗粒薄膜和微结构

- [J]. *中国激光*, 2011, **38**(1): 0107001
- 7 Kasai Hitoshi, Kamatani Hirokazu, Okada Shuji *et al.*. Size-dependent colors and luminescences of organic microcrystals[J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1996, **35**(2B): L221~L223
- 8 Fu Hongbing, Yao Jiannian. Size effects on the optical properties of organic nanoparticles[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**(7): 1434~1439
- 9 I. Elaboudi, S. Lazare, C. Belin *et al.*. Organic nanoparticles suspensions preparation by underwater excimer laser ablation of polycarbonate [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2007, **253**(19): 7835~7839
- 10 Philipp Wagener, Jurij Jakobi, Stephan Barcikowski. Organic nanoparticles generated by combination of laser fragmentation and ultrasonication in liquid [J]. *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, 2011, **6**(1): 59~63
- 11 Zeng Wenjin, Yong Kiansoon, Kam Zhiming *et al.*. Effect of blend layer morphology on performance of ZnPc: C<sub>60</sub>-based photovoltaic cells[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **97**(13): 133304
- 12 Yu Bo, Huang Lizhen, Wang Haibo *et al.*. Efficient organic solar cells using a high-quality crystalline thin film as a donor layer[J]. *Advanced Materials*, 2010, **22**(9): 1017~1020
- 13 Zhang Xinran, Wang Yongfeng, Ma Yan *et al.*. Solvent-stabilized oxovanadium phthalocyanine nanoparticles and their application in xerographic photoreceptors[J]. *Langmuir*, 2006, **22**(1): 344~348
- 14 Chao Wei, Zhang Xinran, Chao Xiao *et al.*. An excellent single-layered photoreceptor composed of oxotitanium phthalocyanine nanoparticles and an insulating resin[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, **325**(1): 198~202
- 15 Msimelelo Siswana, Kenneth I. Ozoemena, Nyokong Tebello. Electrocatalytic behaviour of carbon paste electrode modified with iron (II) phthalocyanine (FePc) nanoparticles towards the detection of amitrole[J]. *Talanta*, 2006, **69**(5): 1136~1142
- 16 Li Bo, Kawakami Tomonori, Hiramatsu Mitsuo. Enhancement of organic nanoparticle preparation by laser ablation in aqueous solution using surfactants[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2003, **210**(3-4): 171~176
- 17 Li Bo, Bao Chao, Shi Baixuan *et al.*. Preparation and formation mechanism of polycrystalline vanadyl phthalocyanine nanoparticles[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2002, **18**(12): 1057~1061  
李博, 鲍超, 施柏焯等. 两种晶型酞菁氧钒纳米颗粒的制备及形成机理[J]. *物理化学学报*, 2002, **18**(12): 1057~1061
- 18 M. Sakurai, H. Tamagawa, K. Ariga *et al.*. Molecular dynamics simulation of water between hydrophobic surfaces. Implication for the long-range hydrophobic force [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **289**(5-6): 567~571
- 19 Richard M. Pashley, Patricia M. Mc Guiggan, Barry W. Ninham *et al.*. Attractive forces between uncharged hydrophobic surfaces: direct measurements in aqueous solution[J]. *Science*, 1985, **229**(4718): 1088~1089
- 20 Yoshiaki Tamaki, Tsuyoshi Asahi, Hiroshi Masuhara. Nanoparticle formation of vanadyl phthalocyanine by laser ablation of its crystalline powder in a poor solvent[J]. *J. Phys. Chem. A*, 2002, **106**(10): 2135~2139
- 21 M. F. Becker, J. R. Brock, Hong Cai *et al.*. Metal nanoparticles generated by laser ablation [J]. *Nanostructured Materials*, 1998, **10**(5): 853~863
- 22 H. Cai, N. Chaudhary, J. Lee *et al.*. Generation of metal nanoparticles by laser ablation of microspheres[J]. *Journal of Aerosol Science*, 1998, **29**(5-6): 627~636
- 23 Fumitaka Mafuné, Jun Ya Kohno, Yoshihiro Takeda *et al.*. Formation and size control of silver nanoparticles by laser ablation in aqueous solution[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**(39): 9111~9117