

В. Илясов, д.т.н., Б. Месхи, д.т.н., А. Рыжкин, д.т.н., И.Ершов, асп.,  
ЦКП ЛиОТ при ДГТУ, Ростов-на-Дону

# МЕДИЦИНСКИЕ АСПЕКТЫ

## ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ МЕТАЛЛОВ

**В** метаболизме живой клетки активную роль играют ионы металлов Mn, Fe, Mg, Co и их наноразмерные кластеры. Моделирование и синтез фракталов оксидов 3d-металлов, полученных методом лазерной абляции, дает возможность создать базу данных о корреляции химической связи и магнетизма в кластерах с биохимическими процессами в живой клетке, что в перспективе позволит проникнуть в тайны их воздействия на живой организм.

В 80-е годы прошлого века появился интерес к конструированию систем, свойства которых зависели от количества заключенных в них частиц. Было обнаружено, что образцы, которые содержат десятки и сотни атомов, образуют новую фазу вещества, отличную от твердых тел, газов и жидкостей. Они получили название кластеров. Как известно [1–3], в результате взаимодействия лазерного излучения с поглощающими средами в процессе лазерной абляции наблюдаются самоорганизующиеся процессы зарождения и рост фрактальных микрокластеров и углеродных наноструктур на подложке или стенках камеры. При использовании наносекундных лазеров одним из основных механизмов термоабляции является взрывное кипение (фазовый взрыв) [4]. Оно приводит к рассеиванию молекулярных ассоциатов в объеме реактора. При этом длина свободного пробега частиц в вакууме, как правило, составляет десятки сантиметров. Перспективным следует считать процесс лазерной абляции в жидкости [5]. Он позволяет решить проблему сбора наночастиц естественным образом: наночастицы образуют коллоидный раствор, который затем можно использовать как для нанесения наноразмерных покрытий различного назначения, так и в нанобионике и в фармакологии [6].

Получаемые лазерной абляцией фракталы оксидов 3d-металлов, в частности MnO, могут найти широкое применение в медицине. Это обусловлено той активной ролью марганца, которую он играет в регуляции многих биохимических процессов в организме, это – костеобразование, синтез и обмен нейромедиаторов, иммунная защита, обмен инсулина

и жиров. Марганец играет важную роль в метаболизме живой клетки. Известно, что метаболизм живых клеток обусловлен множеством ферментативных реакций и представляет собой высококоординированную и целенаправленную клеточную активность, обеспечиваемую участием многих взаимосвязанных мультиферментных систем. Для адекватного функционирования любой мультиферментной системы в большинстве случаев необходимо наличие как минимум трех взаимосвязанных составляющих: биокатализаторов, коферментов

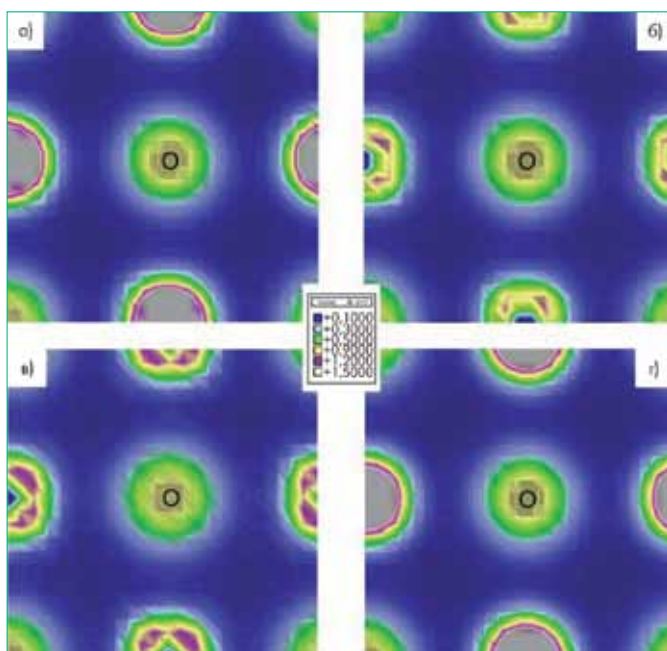


Рис. 1 Карты распределения электронной плотности 2D-систем: а) FeO; б) CoO; в) NiO; г) MnO

и активаторов. В качестве активаторов, увеличивающих скорость ферментативной реакции и способствующих образованию активного центра, наиболее часто выступают двухзарядные ионы металлов, таких как Mg, Mn, Co и Zn.

В настоящее время оксид марганца широко используют в фармакологии для лечения хронической усталости, раздражительности, ухудшения внимания, слабости. Дело в том, что марганец участвует в регуляции нейрохимических процессов в центральной нервной системе, в белковом и энергетическом обмене веществ, влияет на усвоение кальция и фосфора, способствует правильному обмену сахара и жиров, участвует в защите организма от свободных радикалов.

Мы проводили серию экспериментов по лазерной абляции и заметили, что при разных условиях испарения мишени свойства образованных фрактальных микрокластеров разнятся между собой. Начался поиск связи между этими параметрами. Мы разработали методику прогнозирования свойств получаемых материалов. Для этого провели квантово-механическое моделирование электронной структуры фрактальных микрокластеров. Как известно, при абляции твердых тел в вакууме и в жидкости образуются нанокластеры размерами от 2 до 10 и от 15 до 50 нм соответственно, в зависимости от химического состава мишени, мощности излучения и условий конденсации. В типичном кластере простого вещества, например кремния или германия, полученном абляцией, содержится от 18 до 50 атомов вещества. Для адекватного описания свойств таких объектов необходимо использовать модели и методы квантовой теории твердого тела.

Нами изучена зонная структура, электронные и магнитные свойства нанослоя оксидов переходных 3d-металлов, на основе *ab initio* расчётов. Расчёты зонной структуры оксидов выполнены полнопотенциальным методом псевдопотенциала (PPW) с использованием программного пакета Quantum-Espresso [7]. Анализ полученных результатов показал, что при синтезе двумерной системы типа 2D MeO (Me = Mn, Fe, Co, Ni) будет наблюдаться перестройка зонной структуры, ответственной за их электромагнитные свойства и, как мы полагаем, за особенности метаболизма живой клетки под влиянием данной системы. Особенности межатомных взаимодействий в системе MnO изучены на картах полной электронной плотности и показано различие в её локализации вдоль линий Me-O (рис.1), что обусловлено гибридизацией Me3d–O2p-состояний электронов.

Значения магнитных моментов, рассчитанные на атомах металла, содержащихся в рассмотренных ультратонких оксидных плёнках, представлены в таблице. Они сопоставлены с кристаллическими состояниями (3D), известными экспериментальными и теоретическими данными, полученными с

использованием разных аппроксимаций (LSDA, GGA, PPW)\*. Данные о магнетизме атомов металла в микрокластерах могут оказаться важными при выборе воздействия на живую клетку, включая и процедуры магнетотерапии.

Изучение таких систем с использованием как экспериментальных методов рентгеновской дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии, так и *ab initio* методов расчёта зонной структуры показало, что изменение электронной структуры валентной полосы коррелирует с энергией химической связи и особенностями их свойств. Данный подход расширяет базу данных о процессах, протекающих на начальной стадии в лазерной плазме и позволяет прогнозировать свойства получаемых материалов.

Теперь мы могли сравнить прогнозы со своими ранее полученными экспериментальными данными. Эксперименты по лазерному синтезу фрактальных микроструктур оксидов переходных 3d-металлов проводились на лазерном комплексе Д'Марк06 продукции ЦКП «ЛиОТ» (Санкт-Петербург). Предварительно были выполнены спектральные исследования излучения плазмы лазерного факела, формирующегося под воз-

\* LSDA (local spin densities approximation) – аппроксимация спин-поляризованной локальной плотности; GGA (gradient ground approximation) – градиентная аппроксимация; PPW – спин-поляризованный полнопотенциальный метод псевдопотенциала.

действием лазерного излучения ( $\lambda=1,06$  мкм,  $P=3 \cdot 10^8$  Дж/см<sup>2</sup>) на поверхности спрессованных порошковых смесей. Материал мишеней представлял собой порошок переходных металлов дисперсностью 1–5 мкм, а также массивные образцы латуни и стали. Длительность единичного импульса составляла 40 нс. Регистрация излучения плазмы лазерного факела проводилась при помощи системы регистрации: модуль регистрации, сетевой комбинированный прибор ОСЦИГЕН, управляющая программа OGVView. Интерференционные светофильтры позволяли осуществить селекцию спектра пропускания. Импульсы излучения регистрировались с применением быстродействующего рpп-фотодиода и виртуального цифрового осциллографа. Разрешение спектральной и пространственной селекции оптического сигнала составляло 1 нм и 0,2 мм соответственно. Для защиты фотоприёмного устройства от рассеянного лазерного излучения использовали защитное зеркало, которое помещали перед фотоприёмным устройством. Защитное зеркало представляет собой прозрачное оптическое стекло с нанесённым отражающим диэлектрическим покрытием на длину волны генерации Nd твердотельных лазеров. Наводка на интересующую область факела осуществлялась с помощью 2-координатной угловой юстировочной подвижки. Сигнал с фотоприёмного устройства поступал на усилитель сигналов, который осуществляет усиление слабых электрических сигналов. Таким образом, можно зарегистрировать участки лазерного факела со слабой светимостью. Использование только светофильтров в исследованиях плазменного факела в строго определенных спектральных диапазонах недостаточно. Поэтому был собран простейший монохроматор из коллиматора и диспергирующей призмы. Разложенный в спектр параллельный пучок лучей через объектив с переменным фокусным расстоянием попадал в мишень, защищенную диафрагмой с вырезанной щелью шириной 60 мкм. Вращение призмы смещало спектр относительно щели. Это позволяло регистрировать опреде-

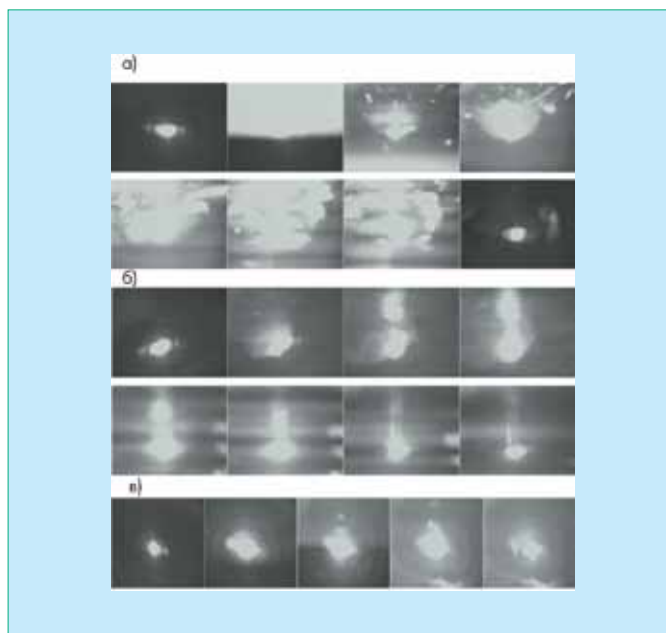


Рис.2 Динамика развития плазменного факела во времени для ультрадисперсных порошков: а) Fe, б) Ni, в) Cu.

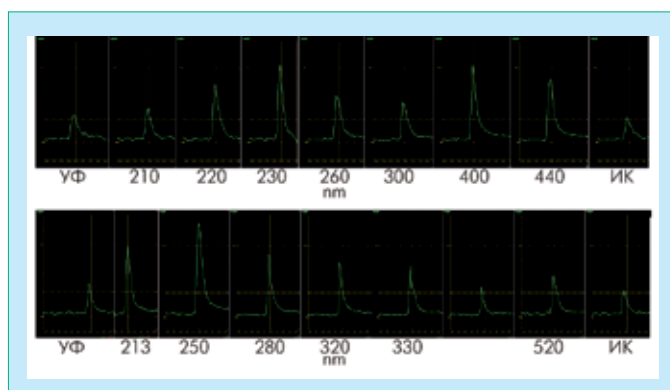
ленный (узкий) спектральный диапазон с помощью рpп-фотодиода. На рис.2 представлена динамика развития плазменного факела при абляции порошковых мишеней Fe, Ni, Cu. Время облучения – 1 с.

Из приведенных снимков видно, насколько отличаются процессы образования плазменного факела для различных материалов. Например, для железа наблюдается мощная вспышка, сопровождающаяся сильным выбросом расплавленных частиц порошка. Процесс испарения носит взрывной характер. В случае никеля процесс протекает иначе. При абляции никеля наблюдается образование плазменного «столба», который разделяется на две части, при этом не наблюдается интенсивного разлета вещества. При абляции меди образуется очень малый по размерам факел, время существования которого в два раза короче, чем для железа и никеля. Судя по всему, испарение

Магнетизм оксидных пленок (2D) и кристаллов (3D)

Оксид	Фаза	Эффективный магнитный момент атомов металлов( $\mu_B$ )			
		Результаты моделирования			Экспериментальные результаты*
		PPW	LSDA [10]	GGA [10]	
MnO	2D	4,45	Нет данных	Нет данных	Нет данных
	3D	4,58	3,72	4,15	4,58 [11]; 4,79
FeO	2D	3,70	Нет данных	Нет данных	Нет данных
	3D	3,68	3,33	3,38	3,32
CoO	2D	2,23	Нет данных	Нет данных	Нет данных
	3D	2,07	2,36	2,42	3,35; 3,8
NiO	2D	1,52	Нет данных	Нет данных	Нет данных
	3D	1,61	1,21	1,38	1,64; 1,9

\* Результаты получены авторами работы [10].



**Рис.3** Длительность горения факела в спектральных УФ- и ИК-диапазонах: для стали (а) и латуни (б)

меди имеет совершенно иной физический механизм. Получены осциллограммы излучения плазмы при абляции порошков Fe, Co, Ni и Cu для спектральных диапазонов: 200–400 нм, 400–600 нм и 600–900 нм. Анализ показал, что в диапазоне 600–900 нм не было зарегистрировано излучение факелов Fe, Co и Ni. Однако для Cu в этом диапазоне наблюдали наиболее продолжительную фазу горения факела. Следует отметить, что длительность излучения плазменного факела значительно превышает длительность лазерного импульса. Это может быть связано с Планковским свечением раскаленных наночастиц [8]. Длительности излучения континуума для синтезированных порошков лежат в интервале от 200 до 450 нс. Это может

свидетельствовать об излучении возбужденных ионов в случае малых длительностей и об излучении нейтральных атомов. Длительность излучения спектральных линий должна возрастать с понижением энергии верхнего заселенного состояния. На осциллограммах излучения меди можно наблюдать два максимума, что может быть связано с двумя фазами поверхностного испарения: под действием падающего лазерного излучения и от излучения ядра плазменного факела.

При абляции массивных образцов латуни и стали было использовано разложение излучения факела в спектр (рис.3). Отметим, что спектр железа имеет большое число близко расположенных друг к другу линий (в видимой и УФ-областях наблюдается до 4700 спектральных линий). Поэтому не имеют смысла попытки найти в полученном спектре все эти линии. Этого не позволяют сделать разрешающая способность монохроматора и размер щели. Все линии, находящиеся в спектре, будут представлять собой набор из достаточно большого числа характерных линий, и будут располагаться в определенном интервале длин волн. Группы линий на рис.3 отождествлялись по данным работы [9]. Здесь можно видеть, как изменяется длительность лазерного факела в различных диапазонах длин волн. Следует отметить появление второго пика в спектре латуни в диапазоне 280–330 нм, который отождествлялся как вторая фаза поверхностного испарения.

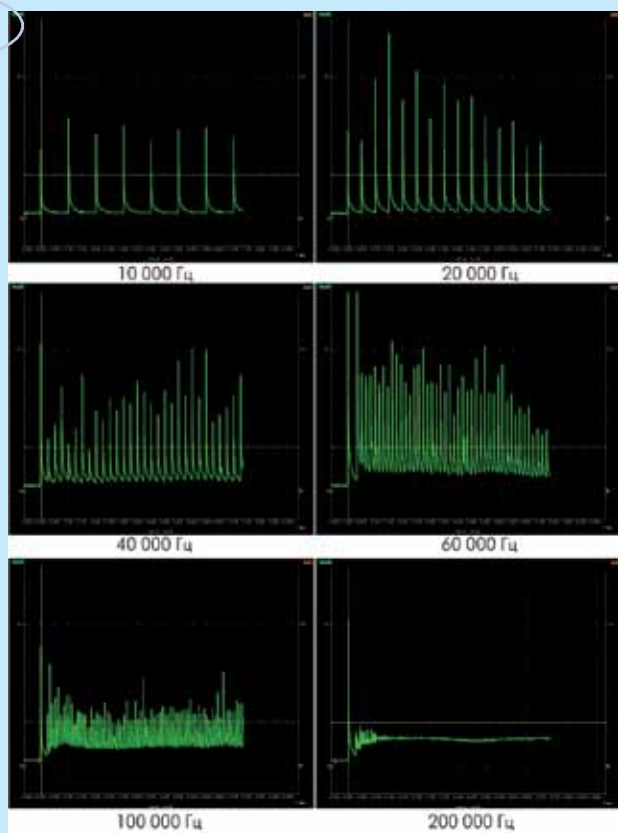


Рис.4 Осциллограммы излучения стали при различных частотах генерации

Некоторые особенности, связанные с импульсно-периодическим режимом работы, можно проследить при абляции стального образца на основе анализа осциллограмм излучения при различных частотах генерации (рис.4). Прослеживается изменение длительности импульсов при увеличении частоты генерации лазерного излучения. Также отметим неравномерное распределение интенсивностей при частотах более 10 кГц. При частоте генерации от 60 кГц максимальную интенсивность и длительность наблюдаем для первого импульса, тогда как остальные импульсы стремятся к минимальной длительности генерации (40 нс). При 60 кГц также наблюдаем слияние длительностей в одну полосу с приблизительно одинаковой интенсивностью (2 мВ). При увеличении частоты генерации до 200 кГц наблюдаем постепенное исчезновение отдельных импульсов и слияние их в один длительный импульс с небольшой интенсивностью. Такое слияние пиков резко увеличивает температуру в зоне абляции, и, по сути, излучение становится непрерывным. Непрерывный режим генерации излучения также имеет множество применений при синтезе наноматериалов.

Для исследования абляции в жидкостях были использованы образцы из латуни и стали. Процесс испарения проходил в дистиллированной воде, этиловом спирте и толуоле. Особый интерес представляла абляция латуни, так как этот процесс может происходить с образованием оболочечных наночастиц, что впервые было описано в работе [5]. При абля-

ции стальной и латунной мишеней в жидкостях наблюдалась характерная картина образования облака испаренных частиц, которые впоследствии образовывали коллоидный раствор. При облучении латуни раствор приобретал желтоватый оттенок, который со временем обесцвечивался. Однако уже после нескольких минут облучения в воде латунной пластинки раствор приобретал отчетливо различимый красноватый оттенок. Может быть, он обусловлен плазмонным резонансом меди и связан с поглощением раствора вблизи 510 нм [5]. Особенность абляции латуни заключается в том, что наночастицы меди, полученные абляцией массивной мишени, легко окисляются в воде или в спирте. Через 30–40 минут окраска раствора должна исчезнуть и приобрести серый цвет, а оставшиеся в жидкости наночастицы должны представлять собой оксид меди CuO. Вопреки этому предположению, окраска спиртового раствора не меняется даже через 2 дня. Это позволяет предположить, что при абляции латунной мишени образующиеся в жидкости частицы окружены пассивирующей их оболочкой, которая препятствует окислению. Предположительно оболочка состоит из оксида цинка ZnO. Как было показано в работе [5], плавление латунной мишени под слоем жидкости приводит к выносу расплавленных наночастиц мишени в жидкость. При этом возможна неравновесная сегрегация компонентов сплава, поэтому обогащенное медью ядро будет застывать раньше, чем обогащенная цинком оболочка. Последняя окисляется растворенным в жидкости кислородом, образуя пассивирующий слой. Для проверки предположения об образовании оксидной оболочки была проведена абляция латунной мишени в толуоле, не содержащем кислорода. В результате раствор не приобрел характерного для меди красноватого оттенка. Это свидетельствует о том, что медь не находится в свободном состоянии, а образует соединения с атомами углерода и (или) водорода. Цвет раствора, полученного при абляции стали, во всех трех жидкостях оставался без изменения. Таким образом, можно говорить о совершенно разных механизмах образования наночастиц меди и железа в кислородосодержащих жидкостях.

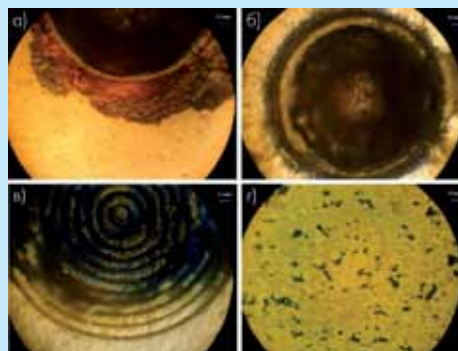


Рис.5 Микрофотографии трех образовавшихся при абляции оксидов: а) Fe, б) Co, в) Ni и г) кластеров, образовавшихся при абляции латуни

тях. Полученные оболочечные наночастицы могут представлять интерес для нанoeлектроники, так как они демонстрируют особенности, присущие малоразмерным квантовым объектам – квантовым точкам.

Выполнены исследования микро-(нано-) рельефа слоев на подложке. На рис.5 приведены микрофотографии трех образовавшихся при абляции порошков оксидов и кластеров, образовавшихся при абляции латуни в жидкости. Можно проследить, например, что для порошка Fe образуется оксид с цветом ржавчины, т.е. его химическая формула  $Fe_2O_3$ , в то время как для Co и Ni цвет оксидов соответственно черный и темно-зеленый, что говорит об образовании монооксидов.

Проведенные экспериментальные исследования не претендуют на исчерпывающую полноту и точность, однако они показывают, как много важной информации о процессах, происходящих при лазерной абляции, можно получить, используя упомянутые методы. С помощью методов эмиссионной спектроскопии можно получить информацию как о качественном, так и о количественном составе образующихся кластеров. В то же время, атомно-силовая и сканирующая зондовая микроскопия, дают значительную информацию о форме наночастиц и рельефе образующихся двумерных структур.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Козлов Г.И., Ассовский И.Г.** Синтез одностенных углеродных нанотрубок в расширяющемся парогазовом потоке продуктов лазерной абляции графита с катализатором. – ЖТФ, 73 (2003).
2. **Алексашенко В.А. и др.** Образование фракталов при высокой плотности испарённого вещества. – Вестник ЛГУ. Сер.4, вып.3 (1987) .
3. **Кузяков Ю.Я. и др.** Синтез пленок нитрида углерода методом лазерной абляции в двухимпульсном режиме. – Вестник МГУ. Сер.2. Химия, 48 (2007).
4. **Сейсян Р.П. и др.** Абляция тонких эпитаксиальных плёнок GaN под действием импульсного излучения KrF эксимерного лазера. – Письма в ЖТФ, 33 (2007).
5. **Симаков А.В. и др.** Образование наночастиц при лазерной абляции твердых тел в жидкости. – Тр. Ин-та общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 60 (2004).
6. **Proceeding of 9th Biennial International Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters»** 6-10 July, 2009, St.Petersburg.
7. **Baronu S. et al.** Code Quantum-Espresso. <http://www.pwscf.org/>.
8. **Шуаибов А.К. и др.** Оптическая диагностика лазерной плазмы индия. – Письма в ЖЭТФ, 26 (2000), вып. 18.
9. **Зайдель А.Н. и др.** Таблицы спектральных линий. 3-е изд. – М.: Наука, 1969.
10. **Dufek P. et al.** Generalized-gradient-approximation description of band splittings in transition-metal oxides and fluorides . – Phys. Rev. B, 49 (1994).
11. **Fang Z. et al.** First-principles study on electronic structures and phase stability of MnO and FeO under high pressure . – Phys. Rev. B. 59 (1999).