

УДК 535.4

СРАВНЕНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ПРОИСХОДЯЩИХ ПРИ ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОМ ПРОБОЕ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ НАНОЧАСТИЦ ТЕРБИЯ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ ОКИСЛЕНИЯ

© 2022 г. А. В. Симакин^{1,*}, И. В. Баймлер^{1,**}, В. В. Смирнова¹, М. Е. Асташев¹, В. В. Воронов¹, член-корреспондент РАН А. С. Дорохов², С. В. Гудков^{1,2,***}

Поступило 31.05.2022 г.

После доработки 31.05.2022 г.

Принято к публикации 27.06.2022 г.

Рассматривается методика синтеза наночастиц Tb при помощи техники лазерной абляции в различных жидких средах (MQ-вода, этанол, изопропанол, изобутанол) с целью получения коллоидных растворов наночастиц Tb, содержащих различное количество окисленных частиц. Генерация наночастиц в изобутиловом спирте демонстрирует наименьший процент окисленных частиц относительно общего числа частиц в полученном коллоиде с итоговым соотношением окисленных частиц Tb₂O₃ ко всем частицам, близким примерно к 5%. Исследовано влияние окисленных частиц на интенсивность физико-химических процессов (формирование плазмы, ударных волн и акустических сигналов, образование химических продуктов в результате распада молекул воды), происходящих при оптическом пробое коллоидных растворов. Общая тенденция влияния окисленных частиц выражается в увеличении интенсивности вышеперечисленных характеристик при лазерном пробое с увеличением доли Tb₂O₃ относительно общего числа частиц в коллоиде. Наблюдаемый эффект, предположительно, связан с высокой агрегационной способностью частиц Tb₂O₃, коэффициент поглощения частиц при пробое играет вторичную роль.

Ключевые слова: лазерное излучение, наночастицы, тербий, оптический пробой, оксиды

DOI: 10.31857/S2686740022060141

Синтез наночастиц при помощи техники лазерной абляции в жидкости является одним из самых распространенных методов получения частиц различных металлов [1, 2]. К преимуществам этой техники обычно относят простоту, скорость синтеза, а также “чистоту” метода, т.е. отсутствие сторонних химических соединений при синтезе наночастиц.

Последнее преимущество техники лазерной абляции хорошо демонстрируется на примере золотых наночастиц, для получения которых существует множество способов [3, 4], например, метод химического восстановления [5], позволяющий создавать наночастицы Au путем замещения

атома золота в химическом соединении на атом-донор электронов. Лазерная абляция золотой мишени в воде позволяет получать наночастицы золота напрямую без использования сторонних химических соединений, при этом возможно изменять размеры и распределение частиц, варьируя параметры лазерного излучения [6].

Однако получение металлических наночастиц большинства металлов в воде не всегда возможно из-за происходящего при абляции окисления [7], а также последующем взаимодействии с растворенным в воде кислородом [8]. Использование органических растворителей в качестве рабочей жидкости при лазерной абляции позволяет значительно снизить процент оксидов на частицах за счет образования на поверхности частиц углеродных пленок, образующихся при разложении органики в результате воздействия плазмы оптического пробоя [9]. Поэтому на текущий момент интенсивно исследуется влияние оптического пробоя и сопровождающих пробой физических и химических процессов на формирование и модификацию наночастиц при лазерной абляции и лазерной фрагментации.

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова
Российской академии наук, Москва, Россия

²Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ,
Москва, Россия

*E-mail: avsimakin@gmail.com

**E-mail: ilyabaymler@yandex.ru

***E-mail: s_makariy@rambler.ru

Известно, что при облучении коллоидных растворов наночастиц излучением инфракрасного диапазона большую часть энергии лазерного излучения поглощают свободные электроны металлической кристаллической решетки, поглощение излучения молекулами среды пренебрежимо мало. Оксиды большинства металлов имеют гораздо более низкий коэффициент поглощения в ближнем ИК по сравнению с чистыми металлами [10], поэтому можно предположить, что использование наночастиц металлов, не имеющих оксидных поверхностных слоев, будет приводить к более эффективному вложению электромагнитной энергии лазерного импульса в плазму пробоя и, как следствие, к увеличению интенсивности сопряженных с пробоем физических и химических процессов.

Таким образом, целью представленной работы является исследование качественных и количественных изменений, происходящих в физических и химических процессах, наблюдаемых при оптическом пробое коллоидов наночастиц Tb одинаковой концентрации и имеющих различное соотношение окисленных и металлических частиц.

Выбор наночастиц тербия в качестве материала наночастиц в данной работе обусловлен тем, что пики оксида тербия на рентгеновских дифрактограммах позволяют проводить качественную оценку доли окисленных частиц в коллоиде, таким образом, можно судить об эффективности использования различных жидких сред при лазерной абляции с целью получения металлических наночастиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Синтез наночастиц тербия

Наночастицы тербия были получены методом лазерной абляции в жидкости. Отполированную твердую мишень (Tb 99.99%) располагали на дне стеклянной кюветы под тонким слоем рабочей жидкости толщиной 2–3 мм и облучали лазерным излучением (90 Дж/см² на длине волны 1.064 мкм, длительность импульса 10 нс, частота 10 кГц, диаметр пучка 100 мкм). В случае летучих жидкостей кювету накрывают тонким стеклом, чтобы замедлить испарение. При этом рабочие жидкости подобраны по соотношению атомов и, как следствие, по соотношению образующихся окислительно-восстановительных эквивалентов (вода H/O – 2/1, этанол H/O – 6/1, изопропанол H/O – 8/1 и изобутанол H/O – 10/1).

Полученные в результате абляции частицы тербия были перемещены в MQ-воду при помощи центрифугирования и отмывки в MQ-воде. Первоначально наночастицы тербия осаждались при помощи центрифуги LMC-4200 (Biosan). Центрифугирование происходило при 15 000 об/мин в

течение 40 мин. Из раствора с осажденными наночастицами отбиралась органика, вместо спирта заливалась MQ-вода. Полученный коллоид помещался в ультразвуковую ванну (мощность ультразвука составляла 20 Вт) на 20 мин. Процедура отмывки производилась 6 раз для каждого образца наночастиц тербия.

Размер наночастиц определялся при помощи аналитической центрифуги DC24000 (CPS Instruments). Для подтверждения морфологии наночастиц использовали ПЭМ-изображения с просвечивающего электронного микроскопа Libra 200 FE HR (Carl Zeiss).

Запись дифрактограмм проводилась на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Discover A25 DaVinci Design. Источник излучения – керамическая рентгеновская трубка Siemens KFL, размеры фокуса: 0.4 × 12 мм. Режимы съемки: излучение CuK α , K β -фильтр, $U = 40$ кВ, $I = 40$ мА, геометрия Брэгга–Брентано, коллиматоры Соллера 2.50, щель – 0.638 мм, детектор LYNXEYE, интервал сканирования $2\theta = 15^\circ$ – 80° , шаг сканирования 0.02° , экспозиция в шаге 6 с. Радиус гониометра 280 мм. Спектры обрабатывались программой EVA 2.1.

Экспериментальная установка

Схема используемой установки для исследования физических и химических процессов, наблюдающихся при оптическом пробое, подробно описана в работе [11]. Лазерное излучение ($\lambda = 1064$ нм, $\tau = 10$ нс, $\nu = 10$ кГц, $\epsilon = 2$ мДж, диаметр пучка 40 мкм) вводили в кювету через прозрачное дно с помощью системы зеркал. Введение лазерного излучения указанным способом позволяет избежать дефокусировки лазерного излучения на всплывающих вверх пузырьках газа. Кювета заполнялась водным раствором наночастиц тербия в количестве 10 мл, концентрация наночастиц тербия $n = 10^9$ НЧ/мл. Выбор обозначенной концентрации наночастиц обусловлен эмпирически установленным фактом наибольшей интенсивности всех наблюдаемых процессов, начиная от максимальной интенсивности свечения вспышек плазмы и заканчивая наибольшими скоростями генерации химических продуктов. Чтобы пробой каждый раз происходил в невозмущенной среде, лазерное излучение перемещали по кювете с помощью гальвано-механического сканатора.

Фотосъемка плазмы, образующейся при оптическом пробое, происходила с помощью фотоаппарата Canon D75 (режим макросъемки, градация серого, выдержка 100 мс). На один лазерный импульс может приходиться от нуля до нескольких десятков пробоев, лежащих на разных расстояниях друг от друга, имеющих разные интенсивности

светимости, площади поперечного сечения, амплитуды и т.д. Все перечисленные параметры вычислялись при обработке фотографий с помощью автоматической программы LaserImage.

Акустический спектр лазерного пробоя регистрировался при помощи пленочного пьезодатчика, интегрированного в кювету. Плоскость датчика располагалась параллельно линии сканирования лазерного излучения. Акустический датчик присоединен к цифровому осциллографу (GW Instek GDS-72204E). Осциллограф синхронизировали с лазером с помощью pin-диода таким образом, чтобы сигнал лазера запускал развертку цифрового осциллографа. Для анализа данных использована специально разработанная программа LaserCav. Более детально измерения акустических сигналов и акустические процессы, происходящие в нашей системе, описаны ранее [12].

Химический анализ продуктов, образующихся при оптическом пробое, осуществляли вне экспериментальной кюветы. Отбор проб осуществляли с помощью системы быстрого отбора. Для количественного определения перекиси водорода использовали высокочувствительный метод усиленной хемилюминесценции в системе люминол-*p*-йодофенол-пероксидаза хрена. Детекцию люминесценции проводили с помощью хемилюминометра Биотокс-7АМ (“Экон”, Россия). Концентрацию образовавшейся перекиси водорода рассчитывали, используя калибровочные графики, для построения которых измеряли интенсивность хемилюминесценции образцов, содержащих добавленную перекись водорода известной концентрации. Исходную концентрацию H_2O_2 , используемую для калибровки, определяли спектрофотометрически при длине волны 240 нм с коэффициентом поглощения $43.6 \text{ (M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1})$. Образцы (3 мл) помещали в полипропиленовые флаконы (Vекман, США) и добавляли по 0.15 мл “счетного раствора”, содержащего: 1сМ Трис-НСl буфер рН 8,5, 50 мкМ *p*-йодфенол, 50 мкМ люминол, 10 нМ пероксидазы хрена при определении наномолярных концентраций H_2O_2 . “Счетный раствор” готовился непосредственно перед измерением. Чувствительность метода позволяет определять H_2O_2 в концентрации 0.1 нМ.

Определение продукции ОН-радикалов осуществляли с помощью реакции с кумарин-3-карбоновой кислотой (ККК), продукт гидроксирования которой – 7-гидроксикумарин-3-карбоновая кислота (7-ОН-ККК) – является удобным флуоресцентным зондом для определения образования этих радикалов. Раствор ККК (0.5 мМ) приготавливали в фосфатно-солевом буфере (Sigma, USA) рН 7.4. Наночастицы к раствору добавляли непосредственно перед воздействием лазерного излучения. Флуоресценцию продукта реакции ККК с гидроксильным радикалом – 7-ОН-

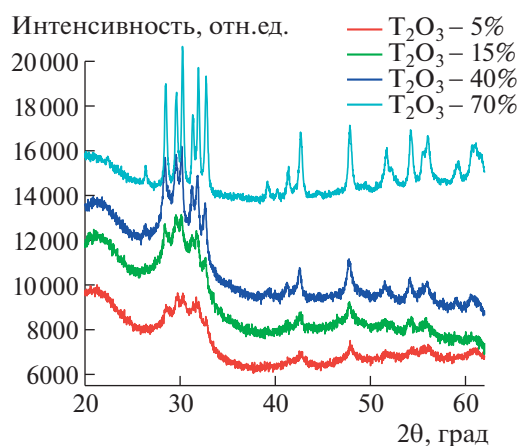


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы полученных образцов наночастиц тербия. Проценты означают количественное соотношение окисленных частиц тербия к общему числу частиц.

ККК, измеряли на спектрофлуориметре FP-8300 (JASCO, Япония) с $\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{em}} = 450 \text{ нм}$. Калибровку производили с помощью коммерческой 7-ОН-ККК (Sigma, USA).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Морфология наночастиц тербия

На рис. 1 представлены дифрактограммы четырех образцов наночастиц тербия, полученных при абляции в воде (Tb_2O_3 –70%), этаноле (Tb_2O_3 –40%), изопропанол-е (Tb_2O_3 –15%) и изобутаноле (Tb_2O_3 –5%). Пики оксида и металлического Tb часто перекрываются, что делает невозможным количественные оценки. Так, в интервале $2\theta = 27$ –34 градуса наблюдается секстет, содержащий 6 пиков Tb_2O_3 и 3 пика Tb. Последняя линия секстета сформирована из точно совпадающих пиков (–1 1 2) Tb_2O_3 и (1 0 1) Tb. Среднюю величину наночастиц Tb_2O_3 удастся оценить по пику (3 1 3) при $2\theta = 47.8$ град. Для образцов наночастиц тербия, полученных в воде, на долю оксида приходится более 70%, можно предполагать, что наночастицы, полученные в этаноле, в среднем состоят из оксидов на 40%, полученные в изопропанол-е на 15%, в изобутаноле на 5%.

Проведена оценка среднего диаметра всех полученных наночастиц (рис. 2а). Показано, что для 90% полученных частиц значение диаметра находится в диапазоне от 3.5 до 4.5 нм, у 99% наночастиц – от 2 до 7 нм. В то же время в коллоиде присутствуют частицы с более крупными размерами в основном от 50 до 200 нм, что отражается в распределении частиц тербия по массе, однако их количество в коллоиде пренебрежимо мало в сравнении с количеством мелких частиц (рис. 2б).

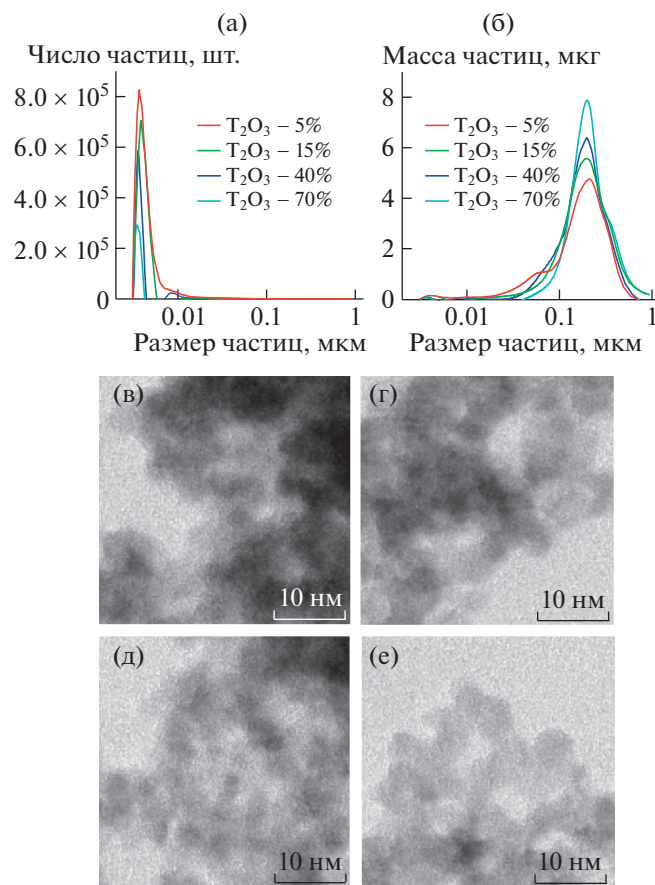


Рис. 2. Распределение числа наночастиц Tb в зависимости от размера (а) и распределение веса наночастиц Tb в зависимости от размера (б). ТЕМ-изображения наночастиц Tb, полученных при лазерной абляции, в изобутаноле (в), изопропаноле (г), этаноле (д) и воде MQ (е). Величина масштабной метки на ТЕМ-снимках – 10 нм.

Данные, полученные с дисковой центрифуги по определению среднего размера, подтверждены снимками с ТЕМ (рис. 2, в–е). Приведены изображения для каждой группы исследуемых частиц, полученных с использованием различных жидкостей – изобутанола, изопропанола, этанола и MQ-воды. Контраст микрофотографий с просвечивающего микроскопа подтверждает различное содержание оксидов тербия в наночастицах разных групп. Например, на рис. 2в изображены наночастицы Tb, полученные при лазерной абляции в изобутаноле, а на рис. 2е показаны частицы Tb, полученные при абляции в воде. Видно, что на рис. 2в контуры некоторых частиц оказываются более темными и контрастными в сравнении с изображением на рис. 2е, что говорит о присутствии на первом рисунке в основном металлических частиц, в то же время полностью окисленные частицы “менее контрастны”, что указывает на присутствие оксида.

Анализ вспышек плазмы пробоя

На рис. 3а–г представлены результаты по анализу пространственного распределения пробоев в

вспышках плазмы, а также исследование интенсивностей индивидуальных пробоев и общей интенсивности вспышек в зависимости от используемого типа частиц Tb. Зависимость среднего количества пробоев, приходящихся на один лазерный импульс, от степени окисленности частиц приведена на рис. 3а. Показано, что с увеличением доли окисленных в коллоидном растворе частиц среднее количество пробоев в одной вспышке увеличивается с 0.2 шт/импульс при использовании полностью металлических частиц (5%) до 0.3 шт/импульс пробоев в одной вспышке для почти полностью окисленных частиц (70%).

Одновременно с ростом числа отдельных пробоев в одном треке наблюдается и увеличение среднего расстояния между соседними пробоями (рис. 3б). Так, при облучении коллоидных растворов, содержащих только 5% окисленных частиц, среднее расстояние между соседними пробоями в лазерном треке составляет примерно 300 мкм. Увеличение числа окисленных частиц в облучаемом растворе приводит к росту расстояния измеряемого расстояния до 360 мкм для коллоида с 15%-м содержанием оксидов, около 430 мкм с 40%-м и до примерно 500 мкм при

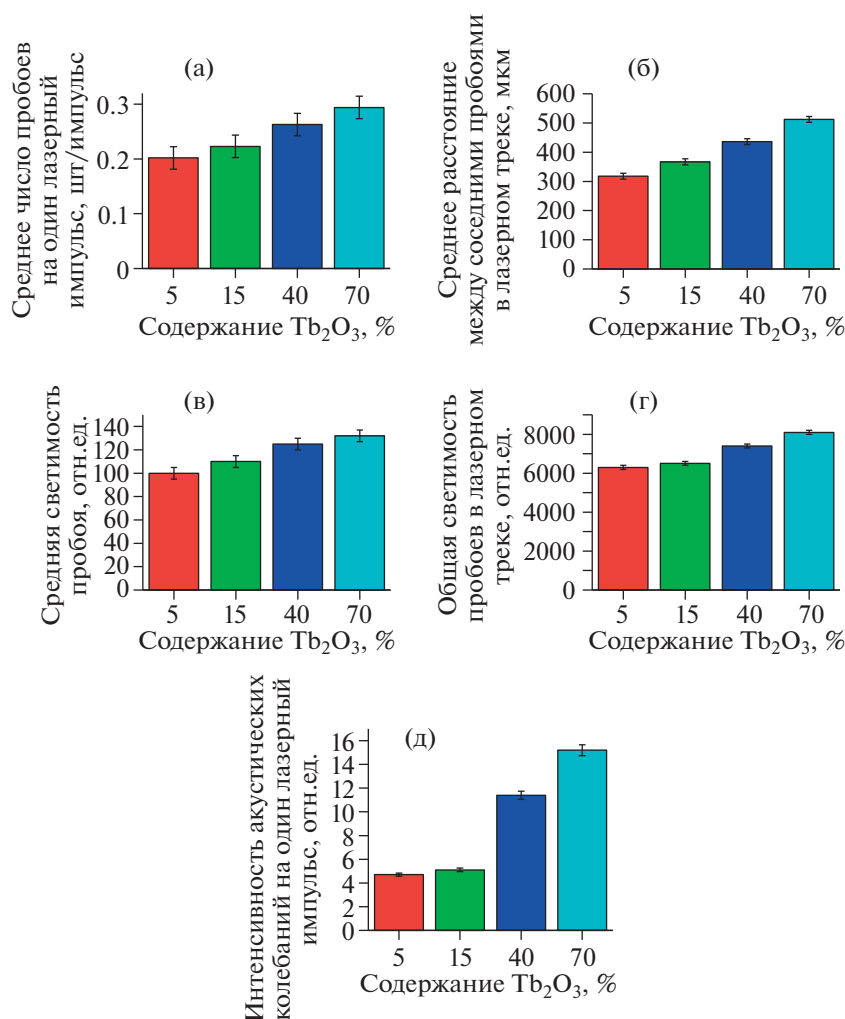


Рис. 3. Изменение пространственного распределения и характеристик пробоев в плазменной вспышке в зависимости от процентного содержания наночастиц Tb_2O_3 : а – зависимость среднего числа пробоев, приходящихся на один лазерный импульс, от степени окисленности коллоида; б – изменение среднего расстояния между ближайшими вспышками в зависимости от степени окисленности наночастиц в коллоиде; в – изменение средней интенсивности единичного пробоя от окисленности наночастиц; г – зависимость общей светимости плазменной вспышки от степени окисленности наночастиц; д – влияние степени окисленности наночастиц на величину интенсивности акустических сигналов, регистрируемых от одного лазерного импульса. Величины амплитуд акустических сигналов усреднены по 10 измерениям. Ошибки обозначают стандартное отклонение среднего (SEM).

облучении растворов с 70%-м содержанием окисленных наночастиц. Как результат, измеряемое среднее расстояние между пробоями увеличивается примерно на 40% при увеличении числа окисленных частиц в коллоиде с 5 до 70%.

Величина интенсивности свечения отдельных пробоев также демонстрирует рост (рис. 3в). При облучении коллоидных растворов с 5%-м содержанием окисленных частиц тербия средняя интенсивность вспышек плазмы составляет примерно 100 отн.ед. При увеличении количества частиц оксида Tb_2O_3 наблюдается монотонное увеличение средней интенсивности пробоев – с примерно 110 отн.ед. при облучении коллоида с 15%-м содержанием окисленных частиц до 120 отн.ед. при облу-

чении 40%-го коллоидного раствора и до 130 отн.ед., соответственно, для коллоида с окисленными частицами, составляющими 70% от общего числа. Таким образом, рост интенсивности вспышек составляет примерно 30% от изначального значения интенсивности.

Монотонный рост наблюдается и при измерении общей интенсивности вспышек плазмы (рис. 3г): увеличение общей светимости вспышки при добавлении различных типов частиц в раствор приводит к росту светимости примерно с 6200 отн.ед. (Tb_2O_3 – 5%) до 6400 (Tb_2O_3 – 15%), до 7400 отн.ед. (Tb_2O_3 – 40%) и до 8100 отн.ед. (Tb_2O_3 – 70%).

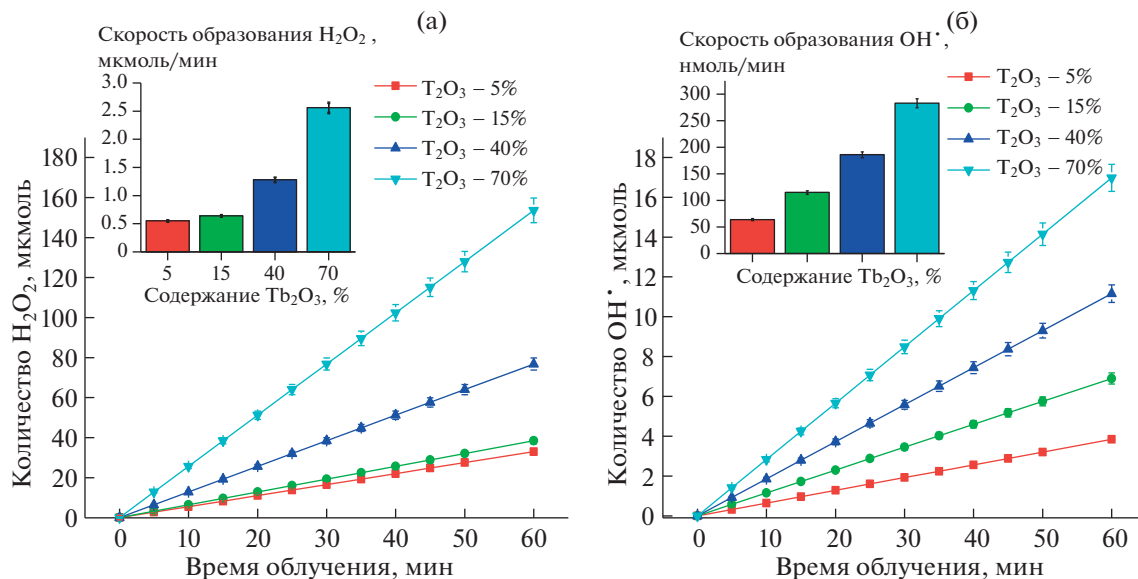


Рис. 4. Образование перекиси водорода и гидроксильных радикалов при лазерном пробое водных растворов наночастиц Tb; а – концентрация перекиси водорода в зависимости от времени облучения и скорость образования перекиси водорода в зависимости от содержания окисленных наночастиц Tb_2O_3 ; б – концентрация гидроксильных радикалов в зависимости от времени облучения и скорость образования гидроксильных радикалов в зависимости от степени окисленности коллоида наночастиц Tb. Значения измеряемых параметров усреднены по 5 измерениям, ошибки соответствуют стандартному отклонению среднего.

Анализ акустических сигналов при оптическом пробое

Изменения амплитуд ультразвуковых колебаний, индуцированных оптическим пробоем в зависимости от степени окисленности частиц Tb, представлены на рис. 3д. Показано, что интенсивность ультразвуковых колебаний увеличивается при увеличении доли окисленных частиц в облучаемом коллоиде. При изменении доли окисленных частиц с 5 до 15% от общего числа частиц интенсивность акустических колебаний изменяется незначительно. Увеличение числа окисленных частиц в облучаемом коллоиде до 40% приводит к резкому увеличению интенсивности ультразвука, а именно, пиковые значения амплитуд акустических колебаний в среднем увеличиваются в 2.5 раза. При дальнейшем увеличении доли окисленных частиц тербия интенсивность акустических колебаний возрастает и становится больше изначальных величин интенсивности акустики в 3 раза. При этом интенсивность акустических колебаний при оптическом пробое на наночастицах тербия, содержащих 70% оксидов, примерно на 20% больше по сравнению интенсивностью колебаний при оптическом пробое на наночастицах, содержащих примерно 40% оксидов.

Образование перекиси водорода и гидроксильных радикалов

Образование перекиси водорода и гидроксильных радикалов под действием оптического

пробоя, индуцированного лазерным излучением, на наночастицах тербия представлено на рис. 4. Показано, что количество окисленных наночастиц влияет на генерацию перекиси водорода и гидроперекисных радикалов под действием оптического пробоя, как показано на рис. 4а, 4б соответственно.

На рис. 4а показаны изменения концентрации перекиси водорода в растворе с увеличением длительности облучения для различных типов растворов. Для всех образцов характерно линейное увеличение концентрации перекиси водорода с ростом времени облучения. Наклон кривых позволяет определить скорость, с которой происходит образование перекиси водорода. Из рис. 4 видно, что при использовании наночастиц с процентным содержанием оксидов, варьирующихся от 5 до 15%, скорость генерации перекиси водорода составляет примерно 0.5–0.6 $\mu\text{mol/min}$ и не изменяется значительно. При использовании наночастиц тербия с процентной долей оксидов 40% происходит резкий рост величины скорости генерации – до примерно 1.4 $\mu\text{mol/min}$, а при облучении коллоидных растворов с 70%-м содержанием Tb_2O_3 скорость генерации составляет примерно 2.6 $\mu\text{mol/min}$, т.е. скорость генерации увеличивается примерно в 4 раза в сравнении с предыдущими значениями для коллоидов с низким содержанием оксидов.

Похожая картина наблюдается и при исследовании генерации гидроперекисных радикалов, рис. 4б. Генерация радикалов так же, как и в слу-

чае с перекисью водорода, описывается линейной функцией в зависимости от времени облучения коллоида. При этом рост доли окисленных частиц в облучаемом коллоиде приводит к монотонному росту скорости генерации гидроксильных радикалов. Так, например, при использовании наночастиц с содержанием оксидов, равным 5, 15, 40 и 70%, скорость генерации радикалов соответственно составляет примерно 60, 110, 180 и 280 нмоль/мин. Таким образом, величина скорости генерации увеличивается в 4.5 раза.

ОБСУЖДЕНИЕ

Как показывают результаты экспериментов, использование наночастиц оксида тербия T_2O_3 в качестве затравок для инициирования оптического пробоя при облучении наносекундным излучением Nd:YAG лазера приводит к изменению интенсивности пробоя. Общая тенденция эффекта при облучении коллоидных растворов сводится к увеличению интенсивности пробоя при увеличении относительного числа окисленных наночастиц в облучаемом коллоиде.

Ранее было указано, что величина коэффициента поглощения инфракрасного излучения для наночастиц металлов больше, чем для оксидов, что должно было выражаться в противоположной динамике, т.е. снижении общей интенсивности оптического пробоя при увеличении доли наночастиц оксидов тербия в коллоиде. Наблюдаемое расхождение в результатах эксперимента и ожидаемым эффектом можно рассмотреть со следующей точки зрения. Величина поглощенной наночастицей энергии лазерного импульса действительно может прямо коррелировать с величиной коэффициента поглощения [13]. Однако при этом также нужно учитывать и размер наночастиц, или, иначе, сечение поглощения.

В случае с наночастицами тербия, полученными в различных жидких средах, следует обратить внимание на полученные распределения по размеру и весу, рис. 2а, б. Из рис. 2б видно, что с увеличением количества окисленных частиц в коллоиде изменяется форма пика в расположенном в диапазоне 200 нм распределении частиц по весу. С увеличением степени окисленности коллоида доля крупных частиц возрастает и вместе с этим уменьшается полуширина распределения, что говорит о том, что способность к агрегации у окисленных частиц выше, чем у менее окисленных, вероятнее всего, за счет наличия вокруг не окисленных наночастиц углеродной оболочки, которая препятствует формированию агрегатов [14]. В этом случае сечение поглощения агрегатов наночастиц тербия будет выше, чем у отдельных частиц, и, следовательно, вероятность пробоя будет больше.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследован эффект влияния окисленных наночастиц тербия на интенсивность процессов, происходящих при оптическом пробое водных коллоидных растворов. Показано, что интенсивность акустики, свечения плазмы и скорость генерации продуктов разложения молекул воды возрастают при увеличении в коллоиде доли окисленных частиц относительно общего числа частиц. Результаты исследования показывают, что эффект изменения коэффициента поглощения для окисленных и не окисленных частиц носит второстепенный характер, в то время как интенсивность оптического пробоя в большей степени зависит от способности наночастиц к агрегации в растворе.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность О.В. Уварову за предоставленные изображения наночастиц с просвечивающего электронного микроскопа.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-22-00602.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kabashin A.V., Meunier M.* // J. Appl. Phys. 2003. V. 94. P. 7941–7943.
<https://doi.org/10.1063/1.1626793>
2. *Yang G.W.* // Prog. Mater. Sci. 2007. V. 52. P. 648–698.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.10.016>
3. *Khan A.K., Rashid R., Murtaza G., et al.* // Trop. J. Pharm. Res. 2014. V. 13. P. 1169–1177.
<https://doi.org/10.4314/tjpr.v13i7.23>
4. *Sardar R., Funston A.M., Mulvaney P., et al.* // Langmuir. 2009. V. 25. P. 13840–13851.
<https://doi.org/10.1021/la9019475>
5. *De Souza C.D., Nogueira B.R., Rostelato M.E.C.M.* // J. Alloys Compd. 2019. V. 798. P. 714–740.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.153>
6. *Dolgaev S.I., Simakin A.V., Voronov V.V., et al.* // Appl. Surf. Sci. 2002. V. 186. P. 546–551.
[https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00634-1](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00634-1)
7. *Burakov V.S., Tarasenko N.V., Savastenko N.A.* // Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc. 2001. V. 56. P. 961–971.
[https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00192-6](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00192-6)
8. *Tilaki R.M., Mahdavi S.M.* // Appl. Phys. A. 2007. V. 88. P. 415–419.
<https://doi.org/10.1007/s00339-007-4000-2>
9. *Amendola V., Riello P., Meneghetti M.* // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 5140–5146.
<https://doi.org/10.1021/jp109371m>
10. *Bradshaw D.S., Andrews D.L.* // Phys. Rev. A. 2005. V. 72. P. 33816.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevA.72.033816>

11. *Baimler I.V., Simakin A.V., Gudkov S.V.* // Plasma Sources Sci. Technol. 2021. V. 30. P. 125015. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/ac39ae>
12. *Baimler I.V., Lisitsyn A.B., Serov D.A., et al.* // Front. Phys. 2020. P. 604. <https://doi.org/10.3389/fphy.2020.622791>
13. *Baimler I.V., Lisitsyn A.B., Gudkov S.V.* // Front. Phys. 2020. V. 8. P. 1–6. <https://doi.org/10.3389/fphy.2020.620938>
14. *Maneeratanasarn P., Khai T. Van, Kim S.Y., et al.* // Phys. status solidi. 2013. V. 210. P. 563–569. <https://doi.org/10.1002/pssa.201228427>

COMPARISON OF THE INTENSITY OF CHEMICAL AND PHYSICAL PROCESSES OCCURRING DURING LASER-INDUCED BREAKDOWN OF COLLOID SOLUTIONS OF TERBIUM NANOPARTICLES WITH DIFFERENT OXIDATION DEGREES

A. V. Simakin^a, I. V. Baymler^a, V. V. Smirnova^a, M. E. Astashev^a, V. V. Voronov^a,
Corresponding Member of the RAS A. S. Dorokhov^b, and S. V. Gudkov^{a,b}

^a *Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

^b *Federal Scientific Agroengineering Center VIM, Moscow, Russia*

A technique of the synthesis of Tb nanoparticles using laser ablation in various liquid media (MQ-water, ethanol, isopropanol, isobutanol) is studied. The main goal is to obtain colloidal solutions of Tb nanoparticles containing various amounts of oxidized particles. The synthesis of nanoparticles in isobutyl alcohol shows the smallest percentage of oxidized particles relative to the total number of particles in the resulting colloid, with a final ratio of oxidized Tb₂O₃ particles to all particles close to about 5%. The influence of oxidized particles on the intensity of physicochemical processes (formation of plasma, shock waves and acoustic signals, formation rates of chemical products as a result of the dissociation of water molecules) occurring during optical breakdown of colloidal solutions has been studied. The general tendency is expressed in an increase in the intensity of the above characteristics during laser breakdown with an increase in the fraction of Tb₂O₃ relative to the total number of particles in the colloid. The observed effect is presumably related to the high aggregation of Tb₂O₃ particles; the absorption coefficient of particles plays a secondary role.

Keywords: laser radiation, nanoparticles, terbium, laser-induced breakdown, oxides