

Старинский С.В.¹, Шухов Ю.Г.¹, Булгаков А.В.^{1,2}¹ Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН,
630090, Россия, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 1² EaStCHEM, School of Chemistry, University of Edinburgh,
West Mains Road, EH9 3JJ, UK

Синтез наноматериалов одно из важнейших направлений современной науки и индустрии. Особое внимание уделяется наноматериалам на основе благородных металлов. Так, золотые наночастицы обладают уникальными свойствами (оптическими, каталитическими и т.д.), которые уже нашли применение в оптоэлектронике, медицине, химической промышленности [1-3].

Сегодня разрабатываются и внедряются различные методы синтеза наноструктур. Весьма перспективным методом является Импульсная Лазерная Абляция (ИЛА). К достоинствам ИЛА можно отнести в первую очередь высокую чистоту, универсальность по отношению к материалу и возможность контроля над процессом роста наноструктур. ИЛА уже зарекомендовала себя как эффективный метод синтеза золотых наноструктур [4].

Последние десятилетия особое внимание уделяется синтезу коллоидных растворов методом ИЛА в жидкости (ИЛАЖ). В отличие от традиционного подхода (напыления тонких пленок золота в вакууме и в фоновом газе), ИЛАЖ позволяет исключить из экспериментальной установки дорогостоящую вакуумную технику. Не смотря на большое количество работ в этой области, полного понимания процессов протекающих во время синтеза пока не достигнуто. Так, например, остается открытым вопрос о механизме уноса материала с поверхности мишени при лазерном облучении в жидкости [5-7].

Данная работа нацелена на многостороннее экспериментальное и теоретическое исследование ИЛАЖ золота. С помощью взаимодополняющих экспериментальных методик (Просвечивающая Электронная Микроскопия (ПЭМ), Абсорбционная Спектроскопия (АС), Сканирующая Электронная Микроскопия (СЭМ), Метод Теневой Фотографии (МТФ)) получена информация о корреляции между параметрами коллоидных частиц и условиями синтеза, проанализированы процессы протекающие на поверхности мишени и в окружающей среде, установлены важные закономерности.

В работе использовалось излучение твердотельного Nd:YAG лазера на длине волны 1064 нм, с длительностью импульса 7 нс. В экспериментах варьировались плотность энергии излучения ($F_0 = 1 - 10$ Дж/см²), количество импульсов ($N = 1000-10000$), площадь пятна лазера ($S = 0.1 - 1$ мм²). Золотая мишень (чистота 99,99%) погружалась в деионизованную дистиллированную воду ($V = 20$ см³). Для подготовки ПЭМ образцов несколько капель коллоидного раствора высушивались на поверхности специальной медной сетки. Для теневой фотографирования прозрачная кювета, с погруженной в воду мишенью,

устанавливалась между синхронизованными фотокамерой и стробоскопической подсветкой.

На Рис. 1.а. представлены спектральные зависимости экстинкции коллоидных растворов, синтезированных при различных плотностях энергии лазерного излучения. На 522 нм наблюдается резонансный отклик частиц на падающее излучение, характерный для сферических частиц размером 8-12 нм. Выявлено, что форма и положение резонансного пика слабо зависит от интенсивности излучения лазера. Схожие результаты наблюдаются при изменении числа импульсов и площади пятна лазера. Увеличение любого из перечисленных параметров синтеза влечет почти линейный рост амплитуды резонансного пика (см. вставку на Рис.1,а). Такое изменение оптических свойств коллоидных растворов происходит в результате увеличения концентрации наночастиц, при сохранении их размеров и геометрии.

Результаты АС хорошо согласуются результатами ПЭМ. На снимках ПЭМ зарегистрированы частицы сферической формы, со средним размером 10 нм. Распределение частиц по размерам весьма слабо зависит от плотности энергии лазерного излучения и числа импульсов лазера (см. вставку на Рис 2,б). Полученные гистограммы хорошо аппроксимируются логнормальным распределением, при этом дисперсия составляет всего 6,5 нм.

Для определения абсолютного значения концентрации частиц в растворе был проведен теоретический расчет спектров экстинкции коллоидных растворов. Расчет основывался на полной теории Ми [8] с учетом зависимости диэлектрической проницаемости от размера частиц, предложенной Крейбигом [9]. Спектр экстинкции был получен путем складывания расчетных спектров частиц различного размера, с учетом их распределения (см. вставку на Рис. 1,б). Достигнуто хорошее согласие экспериментального и расчетного положения резонансного пика (Рис. 1, б), при этом наблюдается большое различие в синей и красной области спектра экстинкции. Для устранения этого расхождения была проведена коррекция распределения частиц по размерам. Во-первых, была увеличена концентрация малых частиц (размером 2,5 нм). При высушивания коллоидного раствора на ПЭМ сетке малые частицы коагулировали между собой и большими частицами, в результате чего не были зарегистрированы на снимках. Так же в раствор включены большие частицы с очень малой концентрацией (>100 нм). После корректировки теоретический спектр экстинкции описал экспериментальные данные во всей видимой области (Синяя пунктирная линия на Рис.1,б). Таким образом в растворе присутствует два сорта частиц: наночастицы размером 2 – 20 нм, которые вероятно сформировались в результа-

те конденсации в лазерного факела, и крупные частицы размером более 100 нм.

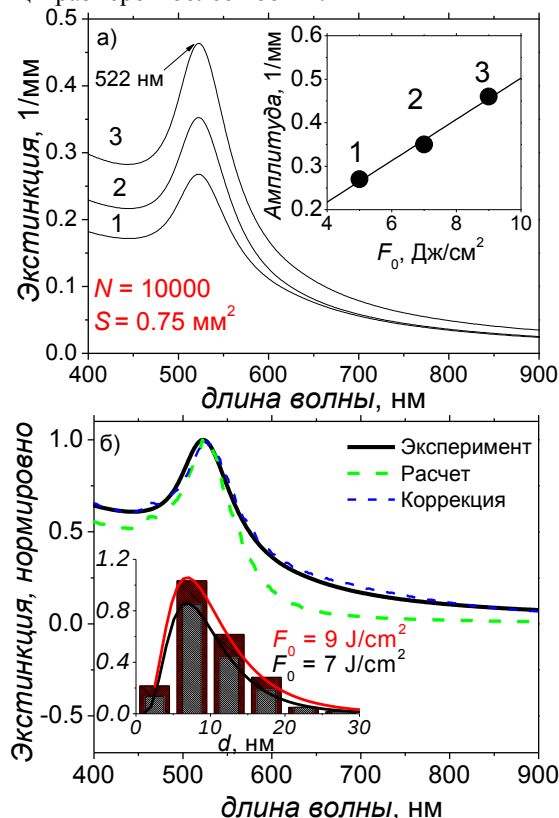


Рис. 1 (а). Спектральная зависимость экстинкции коллоидных растворов, синтезированных при различной плотности энергии 1 – 5 Дж/см², 2 – 7 Дж/см², 3 – 9 Дж/см². На вставке зависимость амплитуды резонансного пика от плотности энергии лазера. (б) Сравнение экспериментальной и теоретической спектральной зависимости экстинкции. На вставке распределение частиц по размерам, аппроксимировано логнормальным распределением.

Для выявления механизма формирования крупных наночастиц был проведен СЭМ анализ поверхности мишени после ее облучения в жидкости (воде) и в фоновом газе (атмосфере) (Рис. 7). На поверхности мишеней обнаружены неоднородности волнового характера. Причина появления таких неоднородностей связана с развитием гидродинамической неустойчивости расплава на поверхности мишени [10]. Развитие неустойчивости обусловлено наличием инерциальной силы, которая в данном случае возникает в результате ускоренного движения фронта расплава, причем чем выше эта сила, тем меньше размер неоднородностей. С ростом температуры поверхности мишени скорость фронта испарения увеличивается, при постоянстве скорости плавления, направленной вглубь мишени. Таким образом, с ростом интенсивности лазерного излучения достигаются все большие температуры поверхности, что приводит к уменьшению ускорения, а следовательно и инерционной силы, которую испытывает расплав, а значит и к увеличению характерного размера неоднородностей [11]. Рост характерного размера неоднородностей с увеличением плотности энергии лазера наблюдается как при абляции в жидкости, так и при абляции в фоновом газе, но в жидкости структура поверхности обладает более мелким масштабом в сравнение абляцией в газе. Это может быть объясне-

но, с одной стороны, эффективным отводом тепла от поверхности мишени в воду, с другой стороны более эффективной экранировкой мишени лазерной плазмой, что существенно влияет на динамику нагрева материала.

Известно, что в результате развития гидродинамической неустойчивости с поверхности мишени происходит эмиссия капель субмикронного размера. Вероятно, в отличие от случая абляции в фоновом газе, когда эмитируемые частицы свободно уносятся в окружающее пространство, при абляции в жидкости происходит обратное осаждение этих частиц на мишень в результате развития и схлопывания кавитационного пузыря, и только малый процент этих частиц остается в виде взвеси в растворе. Таким образом, мы полагаем, что образование крупных частиц, обусловлено микрокапельной эмиссией расплавленного металла.

Методом теневой фотографии проведена визуализация процессов, протекающих в жидкости после облучения лазером погруженной в нее мишени. Установлено, что абляция происходит в несколько этапов (Рис. 6): частичное поглощение лазерного излучения жидкостью и последующее ее вскипание вдоль оси луча; взаимодействие прошедшего излучения с мишенью, приводящее к нагреву и испарению; распространение ударной волны. За ударной волной над поверхностью пятна облучения происходит рост кавитационного пузыря. Пузырь достает до своего максимального размера на временах ~200 мкс затем происходит его схлопывание. За схлопыванием следует зарождение нового кавитационного пузыря. Процесс повторяется несколько раз, после чего образуются пузырьки малого размера. Первое схлопывание кавитационного пузыря происходит на временах, когда поверхность мишени успевает затвердеть, таким образом оно не может влиять на формирование волновой структуры, а следовательно и на эмиссию микрокапель.

Список литературы:

1. M.B. Cortie, E. Lingen. Catalytic gold nano-particles // Mater. Forum., 2002, Vol. 26, pp. 1-14
2. A. Moores, F. Goettmann. The Plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications // New J. Chem., 2006, Vol. 30, pp. 1121-1132
3. E. Boulais, R. Lachaine, A. Hatef, M. Meunier. Plasmonics for pulsed-laser cell nanosurgery: Fundamentals and applications // J. Photochem. Photobiol., C., 2013, Vol. 17, pp. 26-49
4. D. Bäuerle Laser Processing and Chemistry // Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2000
5. Z. Yan, D. B. Chrisey. Pulsed laser ablation in liquid for micro-/nanosstructure generation. // J. Photochem. Photobiol.C, 2012, Vol. 13, pp. 204-223
6. Y. Ishikawa, K. Kawaguchi, Y. Shimizu, T. Sasaki, N. Koshizaki. Preparation of Fe-Pt alloy particles by pulsed laser ablation in liquid medium. // Chem. Phys. Lett., 2006, Vol. 428, pp. 426-429
7. A.T. Izgaliev, A.V. Simakin, G.A. Shafeev, F. Bozon-Verduraz. Intermediate phase upon alloying Au-Ag nanoparticles under laser exposure of the mixture of individual colloids. // Chem. Phys. Lett., 2004, Vol. 390, pp. 467-471
8. К. Борен, Д. Хафмен. Поглощение и рассеяние света малыми частицами: Пер. с англ. // М: Мир, 1986 г.
9. U. Kreibitz, M. Volmer. Optical properties of metal clusters. // Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1995.
10. T.D. Bennet, C.P. Grigoropoulos, D.J. Krajnovich. Near-threshold laser sputtering of gold. // J. Appl. Phys., 1995, Vol. 77, pp 849-864
11. A.B. Brailovsky, S.V. Gaponov, V.I. Luchin. Mechanism of melt droplets and solid-particle ejection from target surface by pulsed laser action. // Appl. Phys. A., 1995, Vol. 61, pp 81-86