

ФАНО России
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения
Российской академии наук

На правах рукописи



Старинский Сергей Викторович

**ИМПУЛЬСНАЯ ЛАЗЕРНАЯ АБЛЯЦИЯ СЕРЕБРА, ЗОЛОТА И ИХ
СПЛАВОВ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ В РЕЖИМАХ СИНТЕЗА
НАНОСТРУКТУР**

01.04.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Булгаков Александр Владимирович

Новосибирск – 2017

Оглавление

Оглавление	2
Введение	5
1 Наноструктуры золота и серебра: применение и методы получения.....	10
1.1 Приложения наночастиц серебра и золота.....	11
1.2 Методы синтеза наноматериалов на основе благородных металлов	15
1.2.1 Синтез наноматериалов в жидкости	16
1.2.2 Синтез наночастиц в газовой фазе	18
1.3 Импульсная лазерная абляция как метод синтеза наноструктур	21
1.3.1 Взаимодействия лазерного излучения с металлами.....	22
1.4 Нерешенные вопросы	29
2 Экспериментальные и теоретические методы и подходы	31
2.1 Экспериментальные методы.....	31
2.1.1 Исследуемые материалы.....	31
2.1.2 Лазерная система	31
2.1.3 Измерение порогов модификации и эффективной площади пятна лазера.....	32
2.1.4 Измерение коэффициентов отражения мишеней	33
2.1.5 Масс-спектрометрия продуктов абляции в вакууме и газовой фазе	35
2.1.6 Измерение углового распределения разлета продуктов абляции.....	37
2.1.7 Весовые измерения.....	39
2.1.8 Экспериментальные установки для синтеза наноструктур на поверхности и в объеме жидкости	40
2.2 Методы анализа синтезированных материалов.....	41
2.2.1 Сканирующая электронная микроскопия	41
2.2.2 Просвечивающая электронная микроскопия.....	42
2.2.3 Абсорбционная спектрофотометрия.....	42
2.2.4 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	42

2.2.5	Неопределенность измерений	43
2.3	Моделирование	44
2.3.1	Моделирование абляции серебра и золота.....	44
2.3.2	Моделирование спектров пропускания коллоидных растворов.....	47
2.3.3	Данные, используемые в расчетах	48
3	Синтез наноструктур благородных металлов методом ИЛА в вакууме	51
3.1	Масс-спектрометрия продуктов ИЛА Ag, Au и AgAu.....	51
3.2	Удаленная масса	56
3.3	Угловое распределение вещества в лазерном факеле.....	57
3.4	Измерение коэффициентов отражения.....	60
3.5	Теоретический анализ лазерной абляции Ag и Au в вакууме с помощью тепловой модели.....	62
3.6	Синтез тонких пленок Ag, Au.....	65
3.7	Эмиссия микрокапель. Микроскопия поверхности лазерного кратера	68
3.8	Выводы по главе	71
4	Синтез наноструктур при лазерной абляции благородных металлов в фоновом газе.....	73
4.1	Масс-спектрометрия продуктов абляции Ag, Au, и AgAu в фоновом газе	73
4.2	Синтез наноструктурных пленок при лазерной абляции в фоновом газе.....	80
4.2.1	Влияние давления и температуры газового окружения	80
4.2.2	Синтез пленок оксидных наноструктур	83
4.3	Выводы по главе	85
5	Синтез коллоидных растворов при лазерной абляции благородных металлов в жидкости	86
5.1	Пороги модификации Ag, Au, AgAu ₄ , AgAu	86
5.2	Синтез коллоидных растворов	92
5.3	Оптические свойства коллоидных растворов. Концентрация частиц.....	94
5.4	Сопоставление механизмов формирования наноструктур при импульсной лазерной абляции в различных средах.....	98
	Заключение по диссертационной работе	101

Список сокращений.....	103
Список литературы.....	107

Введение

Актуальность темы диссертации. Наноматериалы на основе благородных металлов привлекают все больший интерес, что обусловлено растущим кругом задач, в которых такие материалы могут быть использованы. Особые, порой уникальные свойства, которые золото и серебро проявляют на наномасштабе (например, поверхностный плазмонный резонанс в видимой области спектра), привлекательны для использования в фотовольтаике, катализе, оптоэлектронике, для создания высокоэффективных химических и биологических сенсоров. Рассматривается также возможность использования функционализированных наночастиц благородных металлов как альтернативный подход для диагностики и лечения различных заболеваний. Большой интерес в последнее время проявляется также к биметаллическим наночастицам золото-серебро, перспективным для медицинских приложений, поскольку они сочетают антибактериальные свойства серебра с биологической совместимостью золота.

Область применения наноматериалов связана зачастую со способом их получения, поскольку выбранный метод обладает, как правило, своими ограничениями, что определяет характеристики получаемого материала. Так, традиционное термовакуумное осаждение тонких пленок с последующим их отжигом не позволяет одновременно контролировать размер и поверхностную концентрацию наночастиц, что ограничивает применимость этого метода для создания сенсоров на принципе гигантского комбинационного рассеяния. Альтернатива, которая позволяет контролировать параметры наноструктур – это химический синтез наноматериалов, но и этому подходу свойственны некоторые ограничения. При химическом осаждении наноструктурных пленок газы-прекурсоры разлагаются на поверхностях, разогретых до нескольких сотен градусов, что значительно сужает класс возможных подложек. Химический синтез в объеме, например, в жидкой фазе, предполагает удаление побочных продуктов реакции, что достаточно трудоемко, а порой невозможно. Это препятствует использованию получаемого материала в задачах с требованием высокой чистоты (например, в медицине и биотехнологиях).

Импульсная лазерная абляция (ИЛА) зарекомендовала себя как нетоксичный метод синтеза, обладающий достаточной гибкостью, чтобы получать наноструктуры с заданными характеристиками. Основное достоинство метода ИЛА – возможность практически исключить наличие посторонних примесей и, следовательно, получать высокочистые наноматериалы. ИЛА не ограничена по выбору исходных материалов, а также сред, в которых осуществляется синтез. Наноструктуры могут быть получены как на поверхности облучаемого материала, так и на поверхности подложки при осаждении продуктов ИЛА в вакууме или фоновом газе, а также в

объеме жидкости. Метод обладает значительным количеством параметров, позволяющих регулировать процесс роста наноструктур – длина волны и интенсивность излучения, длительность импульса лазера, сорт и характеристики окружающей среды (температура, давление), частота повторения импульсов и т.д. Основным недостатком метода заключается в относительно невысоком выходе получаемого продукта, а также в том, что требуются дорогостоящие лазерные установки. Но при этом в ряде случаев ИЛА является единственным возможным подходом, поскольку для получения наноструктур с заданными характеристиками необходимы состояния исходного материала (например, сверхкритический перегрев, неравновесная плазма), которые не реализуются другими способами.

Широкий спектр преимуществ делает метод ИЛА привлекательным для получения наноматериалов на основе благородных металлов. Метод позволяет не только контролировать размеры, геометрию и концентрацию металлических наночастиц, но и получать новые наноразмерные соединения контролируемого состава при синтезе в различных средах. Например, при лазерной абляции серебра в атмосфере кислорода был получен уникальный материал, состоящий из кластеров Ag_4O_4 [1]. В ряде работ было отмечено, что при абляции сплавов Ag_xAu_y в жидкости происходит формирование наночастиц, состав которых идентичен исходной мишени, что позволяет управлять составом сплавных наночастиц [2]. Отметим, что получение биметаллических наночастиц заданного состава с помощью химических методов затруднено, поскольку соли-прекурсоры, содержащие разные металлы, обладают различной активностью, что приводит к формированию наночастиц с широким спектром составов.

Несмотря на накопленную большую экспериментальную и теоретическую базу в области получения наноструктур методом наносекундной ИЛА, полного понимания процессов, сопутствующих синтезу, пока не достигнуто, а режимы облучения определяются преимущественно эмпирическим путем. Так, остаются открытыми вопросы о том, какие механизмы уноса вещества реализуются при различных режимах облучения в различных окружающих средах, как влияют параметры осаждаемых частиц лазерного факела на свойства получаемых наноструктурных пленок, какова роль кластеров факела в формировании наноструктур. Недостаточно изучены процессы лазерной абляции в жидкости, в частности, остается неясным механизм синтеза наночастиц. Таким образом, исследование с единых позиций формирования наноструктур благородных металлов при ИЛА в различных средах в идентичных условиях облучения является весьма актуальным как для более глубокого понимания процессов взаимодействия лазерного излучения с веществом, так и для развития и оптимизации лазерных методов синтеза наноструктур.

Целью диссертационной работы являлось установление основных закономерностей синтеза наноструктурных материалов при наносекундной импульсной лазерной абляции серебра и золота в вакууме, фоновом газе и жидкости.

В соответствии с указанной целью были поставлены следующие **задачи**:

определение механизмов уноса вещества при лазерной абляции благородных металлов и их сплавов в различных средах;

установление состава и динамики разлета продуктов абляции при различных режимах лазерного облучения;

лазерный синтез тонких пленок благородных металлов в вакууме и фоновом газе, выявление корреляций между условиями синтеза, параметрами осаждаемых частиц и свойствами пленок;

лазерный синтез коллоидных растворов благородных металлов и определение влияния условий облучения на их свойства;

анализ механизмов формирования наноструктур в различных средах, а также определение оптимальных условий синтеза для получения наноматериалов с заданными характеристиками.

Научная новизна

1. Впервые с единых позиций рассмотрена импульсная лазерная абляция металлов при идентичных условиях облучения в трех различных средах – вакууме, фоновом газе и жидкости.

2. Впервые установлены корреляции между наличием и параметрами кластеров в продуктах лазерной абляции золота и серебра с размерными и композиционными свойствами напыляемых наноструктурных пленок.

3. Впервые с использованием методов масс-спектрометрии показано, что лазерное испарение сплава золото-серебро происходит неконгруэнтным образом, и формирование стехиометрических кластеров в лазерном факеле является маловероятным.

4. Впервые с помощью численного моделирования продемонстрировано, что при наносекундном лазерном нагреве металлов отвод тепла в жидкость не объясняет увеличения пороговой плотности модификации поверхности в сравнении со случаем облучения в воздухе. Выдвинута и обоснована гипотеза, что причиной высоких порогов модификации металлов в жидкости является рассеяние излучения в перегретой жидкости и на паровой пленке.

5. Впервые экспериментально доказано, что, в отличие от случаев облучения в вакууме и фоновом газе, основным механизмом абляции металлов в жидкости является прямая эмиссия наночастиц с поверхности

Практическая значимость

Полученные результаты могут быть использованы при разработке и оптимизации лазерных методов синтеза наноструктур, в частности при выборе режимов лазерной абляции для синтеза наноструктур благородных металлов, в том числе биметаллических и оксидных.

Предложенный метод определения размеров и концентраций отдельных популяций наночастиц на основе анализа спектров экстинкции коллоидных растворов может быть использован при разработке оптических приборов контроля за процессом изготовления коллоидных растворов наночастиц с заданными свойствами.

На защиту выносятся

1. Результаты многопараметрического экспериментального исследования импульсной лазерной абляции серебра золота и их сплавов в вакууме, в атмосфере фонового газа и в жидкости.

2. Результаты численного моделирования теплофизических процессов, протекающих при наносекундном лазерном нагреве исследуемых металлов в различных окружающих средах.

3. Новые данные о влиянии условий лазерной абляции на формирование наноструктур благородных металлов в газовой фазе, в жидкости и на поверхности.

4. Выводы о механизмах формирования наноструктур при лазерной абляции в различных средах.

5. Метод определения размеров и концентраций наночастиц в коллоидных растворах на основе теории Ми по их спектрам экстинкции для условий бимодального распределения наночастиц по размерам.

6. Обоснование гипотезы о том, что причиной высоких порогов лазерной модификации металлов в жидкости является рассеяние излучения в перегретой жидкости и на паровой пленке.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современных методов диагностики, анализом неопределенностей измерений, проведением калибровочных и тестовых измерений. Результаты расчетов и моделирования описывают не только качественно, но и количественно полученные экспериментальные данные. Выбранные экспериментальные режимы характеризуются хорошей воспроизводимостью и согласуются с результатами работ других авторов.

Апробация работы

Материалы диссертации были представлены на следующих международных и всероссийских конференциях: XLIX и XLX Межд. научная студ. конф. (Новосибирск, 2011,

2012); XVII Всерос. научная конф. студентов-физиков и молодых ученых (Екатеринбург, 2011); Всерос. школа-конф. молодых ученых «Актуальные вопросы теплофизики и физической гидрогазодинамики» (Новосибирск, 2010, 2014, 2016); X Int. Conf. “Atomic and Molecular Pulsed Lasers” (Tomsk, Russia, 2011, 2013); 9th Int. Conf. on Advanced Laser Technologies, (Golden Sands, Bulgaria, 2011); V и VI Всерос. конф. «Взаимодействие высококонцентрированных потоков энергии с материалами в перспективных технологиях и медицине», (Новосибирск, 2013, 2015); Всерос. конф. «Современные проблемы динамики разреженных газов», (Новосибирск, 2013); XII Int. Conf. on Laser Ablation (Ischia, Italy, 2013); 14 Int. Symp. on Laser Precision Microfabrication, (Niigata, Japan, 2013); 4th Int. School on Lasers in Materials Science – SLIMS, (Venice, Italy, 2014); European Congress on Advanced Materials and Processes, (Warsawa, Poland, 2015); Сибирский теплофизический семинар, (Новосибирск, 2015, 2017); Int. Symp. “Fundamentals of Laser Assisted Micro- & Nanotechnologies, (St. Petersburg, 2016); 10th Int. Conf. on Photoexcited Processes and Applications, (Romania, Brasov, 2016); Conf. on Laser and Electro-Optics CLEO/Europe (Munich, Germany, 2017).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 25 работ, включая 9 статей, в том числе 6 статей – в печатных изданиях, входящих в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК.

Личный вклад соискателя включает участие в постановке задач, решаемых в рамках выполнения диссертационной работы. Все экспериментальные результаты, включенные в диссертацию, получены при непосредственном участии автора. Расчеты и моделирование проведено автором лично. Автор принимал участие в разработке новых и модификации имеющихся экспериментальных стендов. Цель работы и основные методы исследования сформулированы руководителем диссертационной работы д.ф.-м.н. А.В. Булгаковым. Данная работа выполнена в 2010-2016 гг. в Лаборатории физических процессов энергетики ИТ СО РАН (зав. лаб. – академик РАН Предтеченский Михаил Рудольфович).

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и списка литературы. Работа изложена на 123 страницы машинописного текста, включая 53 рисунка, 4 таблицы, библиографического списка из 220 наименований работ.

1 Наноструктуры золота и серебра: применение и методы получения

Техническое развитие человечества связано с созданием и развитием новых материалов. Сегодня можно считать, что человечество близко к решению задачи создания и обработки материалов на макроуровне. Следующая цель — контроль над объектами микромира. Хорошо известно, что свойства атомов, обладающих многоуровневой электронной структурой, могут существенно отличаться от свойств материалов, состоящих из миллиардов таких атомов и обладающих зонной электронной структурой. Особый интерес при этом проявляется к материалам, «элементарные ячейки» (или «строительные блоки») которых составляют структуры нанометрового масштаба — кластеры, занимающие промежуточное место между массивным материалом и составляющими его атомами. Кластеры — малые образования, состоящие из счетного числа атомов (молекул, ионов), отличительной особенностью которых является зависимость свойств от числа образующих его частиц. Очевидно, что кластер минимального размера состоит из двух атомов. Верхняя граница определена менее точно, но принято считать, что кластер становится изолированной наночастицей, если прибавка еще одного атома слабо влияет на его свойства. При этом свойства изолированных наночастиц могут быть также отличны от свойств массивного материала. Эти отличия обусловлены высоким числом поверхностных атомов по отношению к их полному числу. Граница между изолированной наночастицей и массивным материалом также определена не точно. В этом вопросе на первом месте выступает не число атомов в частице, а ее размер. Если увеличение размера не влечет изменения свойств материала, то можно считать, что мы имеем дело с массивом. При этом стоит отметить, что массивный материал может состоять из взаимодействующих наночастиц. Проявление размерных эффектов обусловлено, в самом общем смысле, комплексом явлений. Во-первых, на свойства материала, состоящего из нанометровых образований, влияет сам их размер. Во-вторых, в свойства системы вносят границы разделов между изолированными наночастицами. В-третьих, некоторые физические параметры, имеющие размерность длины (длина свободного пробега носителя, диаметр петли Франка-Рида, длина волны электрона де Бройля и т.д.), могут быть сопоставимы с размерами частиц. Таким образом, для возникновения особенных свойств материала достаточно, чтобы размер был мал хотя бы в одном направлении. В этом смысле различают нульмерные (квантовые точки, сфероидные наночастицы), одномерные (нанотрубки), двумерные (тонкие пленки, поверхности раздела) и трехмерные (нанокластеры, сверхрешетки, многослойные структуры) наноматериалы.

Условно наночастицы (НЧ) можно разделить на несколько групп в зависимости от их структуры, состава и функциональности, в том числе: нанокластеры — малые частицы состоящие из счетного числа атомов, свойства которых меняются при увеличении их количества; нанокристаллы (кристаллические НЧ) — нанообразования обладающие кристаллической структурой; фуллерены — полые НЧ, чаще всего состоящие из магического числа атомов углерода (реже других элементов); нанотрубки – трубчатые структуры, состоящие из атомов углерода (или других элементов), образующих цилиндрический каркас; супермолекулы, обладающие конечной пространственной структурой, в составе которой некоторые места несущей фазы замещаются сторонними атомами; биомолекулы, являющиеся сложными органическими соединениями, образующиеся в результате биологических процессов (РНК, белки); мицеллы — сфероподобные структуры в коллоидных системах, состоящие из нерастворимого в данной среде ядра, окруженного стабилизирующей оболочкой; липосомы — сферические структуры, состоящие из особых ориентированных органических соединений — фосфолипидов.

Любой наноматериал представляет собой ансамбль наночастиц, играющих роль структурных элементов. В зависимости от взаимодействия между частицами наноматериалы разделяют на консолидированные (твердофазные материалы, состоящие из локализованных в пространстве связанных наночастиц: фуллериты, фотонные кристаллы, сверхрешетки, слоистые нанокомпозиты, матричные нанокомпозиты, наноаэрогели, нанопористые материалы) и нанодисперсные материалы (дисперсные системы с наноразмерной дисперсной фазой: нанопорошки, наносuspензии, наноэмульсии, наноаэрозоли).

1.1 Приложения наночастиц серебра и золота

Наноматериалы уже находят применение на практике. Высокая прочность при малом весе углеродных наносистем (нанотрубок, фуллеритов) обуславливает их использование в качестве конструкционных материалов в авиа- и космической промышленности [3]. Возможность контролируемого синтеза наноматериалов открыл новый раздел химической физики — гетерогенный катализ на нанокатализаторах [3]. Использование нанокристаллического кремния — один из способов получения высокоэффективных кремниевых солнечных батарей [3]. Производство все более мощных чипов и микросхем сегодня также связано с манипуляциями на наноуровне [3].

Особый интерес в последнее время проявляется к наноматериалам на основе благородных металлов. Причиной является уникальная комбинация их физических и химических свойств [4].

В первую очередь стоит выделить их особые оптические свойства. Серебряные и золотые наночастицы обладают локализованным поверхностным плазмонным резонансом — нелинейным откликом на падающее излучение видимого и ближнего инфракрасного диапазона. Возбуждение поверхностного плазмона происходит при совпадении частоты колебания электронов проводимости в наночастице с частотой падающего излучения. Контроль над положением плазмонного пика осуществляется путем варьирования формы, размера и концентрации наночастиц в материале.

Большое количество работ посвящено возможности использования плазмонных свойств наночастиц золота и серебра для задач фотовольтаики [5, 6]. Выделяют три основных механизма повышения эффективности солнечных элементов, допированных наноструктурами благородных металлов: 1) рассеяние частицей падающего света и его последующее равномерное поглощение по всему объему фотоэлемента; 2) усиление света вблизи наночастицы; 3) прямая генерация носителей заряда в полупроводнике. Обсуждается возможность отойти от кремниевой технологии и полностью заменить ее плазмонными солнечными элементами, работающими по схеме генерации горячих электронов [7]. После поглощения света наночастицей, расположенной на поверхности полупроводника, и возбуждения локализованного плазмона в месте контакта высокоэнергичный электрон может преодолеть барьер Шоттки с образованием разности потенциалов.

Особые оптические свойства НЧ серебра и золота интересны с точки зрения создания сенсоров, работающих на принципе гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) [8]. Спектроскопия ГКР с использованием наноструктур благородных металлов позволяет увеличить на много порядков эффективность анализа веществ по сравнению с традиционной методикой комбинационного рассеяния и регистрировать единичные молекулы вещества [9]. Высокая чувствительность и достаточно узкая ширина спектральных линий делает спектроскопию ГКР весьма популярной методикой в различных биомедицинских приложениях, в частности, она используется для детектирования и анализа нуклеиновых кислот, в задачах генетики, для медицинской диагностики [10, 11].

Наночастицы серебра и золота проявляют высокую каталитическую активность [12], хотя в массивном виде эти металлы являются плохими катализаторами. Природа каталитической активности НЧ не до конца понятна. Полагается, что основной причиной является модификация электронной структуры металла при переходе к нанометровым размерам [13], что приводит к изменению процесса релаксации возбужденных состояний [14]. Исследования оксидных серебряных кластеров показывают, что при уменьшении размеров образуются формы кислорода, нехарактерные для массивного серебра [15, 16]. Каталитические свойства НЧ Ag и Au сильно зависят от их размеров. Так, нанокластеры золота диаметром 1,4 нм являются эффективным

катализатором реакции окисления стирола, а при увеличении размера всего до 2 нм каталитических свойств уже не проявляют [17]. На электронную структуру наночастицы также может влиять характер связи между частицей и подложкой, на которой расположен катализатор, хотя размер наночастиц остается более существенным фактором. Так, в работах [18–20] установлено, что при использовании различных подложек скорость окисления угарного газа увеличивалась до 3 раз, в то время как уменьшение размера наночастицы Au повышало эффективность реакции в десятки раз.

Композитные материалы на основе золотых наночастиц применяются в широком круге задач катализа. Катализаторы Au/SiO₂ и Au/Al₂O₃ проявляют высокую селективность в реакциях гидрирования 1,3-бутадиена в бутен [21], на катализаторах Au/Zr₅O₂ была достигнута 100%-ная селективность гидрирования смесей диенов в алкены. При конверсии C₃H₆ на катализаторе Au/TiO₂ с почти 100%-й селективностью образуется пропиленоксид, если размер частиц превышает 5 нм [21]. Уменьшение размера влечет резкое изменение характера реакции — на частицах размером менее 2 нм при тех же прекурсантах образуется со 100% селективностью пропан. Селективностью и скоростью реакции можно управлять путем варьирования геометрии наночастиц [22].

Еще одно перспективное направление использования наночастиц на основе благородных металлов — оптимизация характеристик жидкокристаллических (ЖК) материалов [23, 24]. Добавка наночастиц серебра приводит к изменению морфологии полимерных ЖК-композитов и существенному уменьшению времени отклика на приложенное напряжение [25]. Полного понимания механизмов влияния НЧ на ЖК пока не достигнуто, и исследования в этом направлении находятся на ранней стадии. Так, в [26] проанализирована зависимость диэлектрической проницаемости ЖК материала, допированного золотыми НЧ, и обнаружено увеличение температуры фазового перехода в изотропное состояние, а также снижение порогового напряжения для переориентации молекул.

Наноматериалы на основе благородных металлов открывают широкие возможности в биотехнологии и медицине, особенно для диагностики и терапии раковых заболеваний. При этом при введении в организм они могут выполнять несколько функций. На Рисунке 1.1 схематично представлена мультифункциональная система на основе НЧ для борьбы с различными заболеваниями [10]. В систему могут быть внесены лекарственные препараты, например блокаторы экспрессии генов (гистоны, микро-РНК, интерфирующие РНК, олигонуклиды и т.д.) для проведения антисмысловой терапии [27]. Функционализированные наночастицы золота обладают высокой проникающей способностью, что повышает эффективность доставки «генного» лекарства внутрь клетки [11]. Частицы серебра и золота в силу своих плазмонных свойств могут выступать в качестве «антенн» для видимого излучения, открывая новые

возможности для гипертермической терапии. НЧ конвертируют световое излучение в тепло и локально разрушают раковые клетки (фототермическая терапия) [28]. При относительно высоких световых потоках, например, при лазерном облучении, нагрев наночастицы приводит к образованию вокруг нее паровых пузырей, которые при схлопывании уничтожают раковую ткань, аналогично кавитационной деградации на гидротурбинах [29]. Введение наночастиц благородных металлов позволяет повысить эффективность радиотерапии за счет локализации области облучения и снижения общей дозы радиации, действующей на организм [30]. В работе [31] *in vivo* показано, что лучевая терапия при введении в раковую опухоль у мыши частиц золота размером 2 нм существенно уменьшает скорость развития опухоли в сравнении с прямым облучением, а в некоторых случаях позволяет достигать ремиссии. Лучевая терапия позволила выжить 20% исследуемых мышей, в то время как введение НЧ увеличило этот показатель до 86 %. Наночастицы находят применение в диагностике различных заболеваний. Благодаря своим оптическим свойствам металлические НЧ могут выступать эффективным контрастным агентом для регистрации раковых образований с помощью различных современных методик на основе ГКР, компьютерной томографии, магнитно-резонансной томографии, оптической-когерентной томографии и т.д [32–35]. В отличие от традиционных органических маркеров, наночастицы благородных металлов обладают высокой фотостабильностью и гидрофильностью, лучшим квантовым выходом и чувствительностью [10]. Высокое сечение рассеяния таких НЧ повышает контрастность систем визуализации на основе микроскопии.

С каждым годом растет число микроорганизмов, устойчивых к антибиотикам, поэтому многие научные группы и фармацевтические компании по всему миру ищут новые антимикробные реагенты. Свою нишу в этой области могут занять наночастицы на основе благородных металлов. Серебряные наночастицы обладают высокими антиинфекционными свойствами и рассматриваются как противовирусные агенты для ВИЧ-1 [36], вируса гепатита В [37], вируса герпеса первого типа [38], различных бактерий [39]. Функционализированные наночастицы золота также зарекомендовали себя противовирусными агентами в доклинических испытаниях [40].

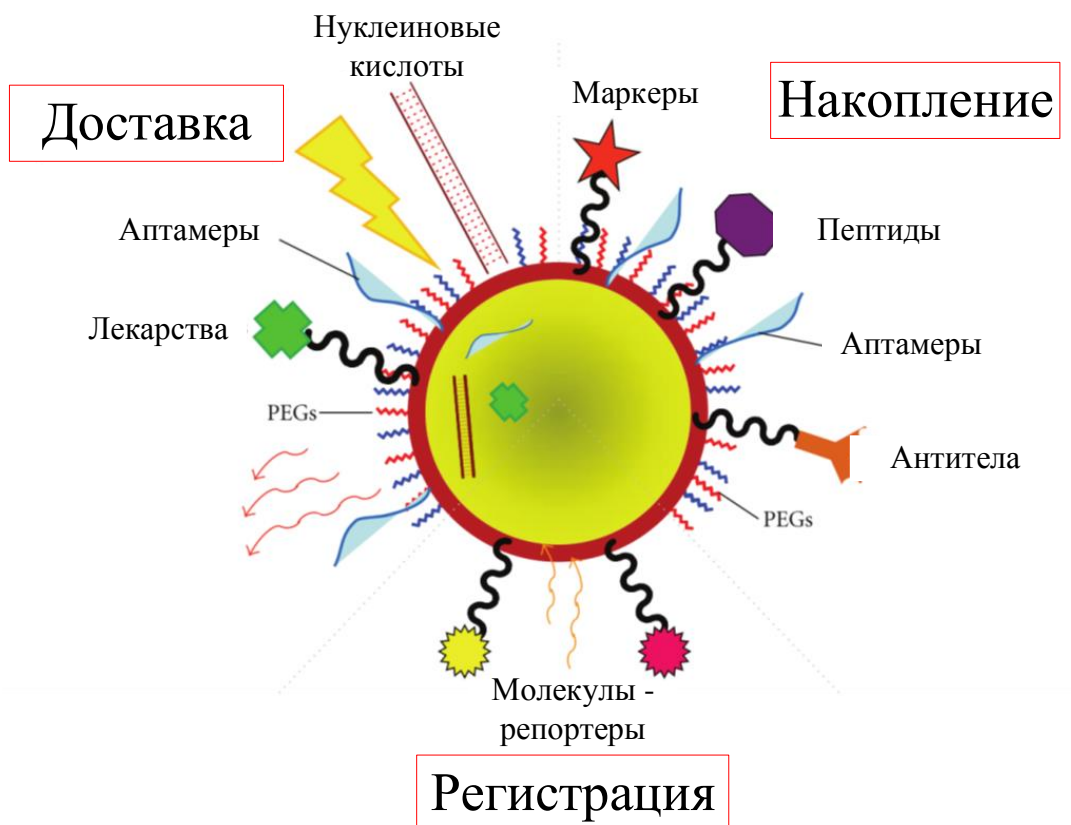


Рисунок 1.1. Схема композитной наночастицы, пригодной для диагностики и лечения различных заболеваний (адаптировано из [10]).

1.2 Методы синтеза наноматериалов на основе благородных металлов

Области применения наночастиц коррелируют с методами их получения. Для конкретной задачи привлекателен тот или иной способ синтеза, поскольку позволяет контролировать определённые параметры наноматериала (размер, форма, состав и т.д.). Возможны два принципиально разных способа получения наночастиц: (1) в направлении «сверху вниз», т.е. размельчение массивного материала до наноуровня, либо (2) сборка «снизу вверх», т.е. разделение массивного материала на атомы (молекулы, малые кластеры) с последующей их сборкой в наночастицы. Методы синтеза можно разделить на несколько групп в зависимости от среды получения (Таблица 1) [41]. Наиболее распространены методы синтеза наноразмерных структур благородных металлов в жидкости и из паровой фазы.

Таблица 1. Классификация методов синтеза наноматериалов.

Среда	Процессы
Жидкость	Золь-гель. Мокрый химический синтез
Пар	Физико-химические осаждения из паровой фазы. Аэрозольные процессы
Твердое тело	Механическое сплавление. Помол
Комбинированное	Пар-жидкость- твердое-тело

1.2.1 Синтез наноматериалов в жидкости

1.2.1.1 Химический метод синтеза

Первые исследования в области синтеза наноматериалов проведены, по-видимому, еще в XIX веке. В работах Фарадея и Бредига рассмотрены способы получения коллоидных наночастиц золота [42, 43]. Спустя полвека был проведен микроскопический анализ наночастиц, полученных с помощью этих методик синтеза [44]. Суть метода Бредига сводится к дуговому распылению проволок золота, погруженных в раствор NaOH. В результате синтеза получают малые наночастицы размером от 3 до 10 нм. Метод Фарадея заключался в восстановлении водного раствора AuCl_3 раствором белого фосфора в сероуглероде при интенсивном перемешивании [44, 45]. При замене сероуглерода на диэтиловый спирт Туркевич и соавторы синтезировали частицы золота размером 5 нм [44]. В этой же работе предложен один из наиболее распространённых химических методов синтеза коллоидных растворов благородных металлов — цитратный метод Туркевича, позволяющий получать сферические золотые наночастицы со средним размером 20 нм и с узкой функцией распределения. Метод заключается в восстановлении золотохлороводородной кислоты (HAuCl_4) цитратом натрия ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$). Цитратный метод был также применен и для синтеза золь серебра [46], но, в отличие от золота, серебряные коллоиды формируют крупные агломераты размером от 60 до 200 нм [45].

Метод Фарадея был развит в работе [47], где предложено получать частицы золота из реагентов-предшественников, разделённых в пространстве путем растворения в несмешивающихся жидкостях (вода и толуол). Перенос растворенного в воде аниона AuCl_4^- осуществляется с помощью тетра-н-октиламмония бромида. В результате реакции восстановления на границе раздела фаз формировались малые наночастицы золота (размер ~3 нм), стабилизируемые монослоем алкантиола, растворенного в толуоле. Предложенная методика

впоследствии была адаптирована для синтеза серебряных наночастиц [48]. Еще одна широко применяемая методика — восстановление солей металлов в органических растворителях (этанол для золота и диметилформамид для серебра) в присутствии различных стабилизаторов [49]. Данный подход позволяет получить наночастицы не только различного размера, но и разной формы путем варьирования концентрации металла, pH среды или с помощью добавления специфических реагентов [50].

Основным достоинством химического метода синтеза является масштабируемость, что позволяет любую лабораторную систему представить в промышленном варианте. Существенный недостаток методов — невозможность полностью очистить продукты синтеза от сопутствующих реагентов. Это сужает область применимости материалов, полученных химическим путем, поскольку затрудняет их функционализацию и использование в приложениях, в которых чистота материала выступает основным требованием.

1.2.1.2 Биологический синтез

Относительно недавно научное сообщество стало рассматривать возможности синтеза наночастиц металлов с помощью биологических систем, таких как бактерии, грибы, дрожжи, различные растения и водоросли. Большинство растений способны накапливать в себе ионы металлов. По мере биоаккумуляции и локализации металлов в результате диффузионных процессов внутри растения происходит нуклеация с последующим ростом твердой фазы нанометрового размера. Так, горчица (*Brassica juncea*) и люцерна (*Medicago sativa*) при использовании в качестве субстрата нитрида серебра, способны накопить в себе частицы Ag размером до 50 нм до 13% от своего веса. Растения могут синтезировать частицы различного размера и формы: упомянутая выше люцерна при выращивании в грунте, содержащем соли золота, формирует в себе икосаэдры золота размером 4 нм. Форма и размер частиц зависят от участка растения, в котором они формируются, что обусловлено различной проникающей способностью ионов металлов в различные ткани. Несмотря на кажущуюся простоту, синтезу наночастиц в растениях сопутствуют некоторые сложности. Во-первых, низкая скорость формирования частиц, во-вторых, необходимость выделения наночастиц и последующей их очистки. Повысить эффективность «зеленого» синтеза позволяет переход от растений к их экстрактам. Экстракты могут содержать в себе растительные метаболиты (терпеноиды, полифенолы, сахара, алкалоиды, фенольные кислоты и белки), необходимые для выделения (из солей, например, HAuCl_4 или AgNO_3), восстановления ионов металлов и последующего формирования наночастицы, как это происходит в живом растении. Основные аспекты зеленого

синтеза частиц в растениях и экстрактах описаны в обзоре [51]. В обзорах [52, 53] представлена корреляция между основными биологическими системами, используемыми для синтеза, и параметрами наночастиц.

1.2.2 Синтез наночастиц в газовой фазе

1.2.2.1 Физические методы осаждения из газовой фазы

Физические методы осаждения из газовой фазы (PVD — Physical Vapor Deposition) — весьма распространены для получения кластеров и наночастиц. Чаще всего требуемый материал собирается на поверхности подложки. Конденсация частиц может происходить как в газовом потоке, так и непосредственно на самой подложке. Самый простой способ получения тонкой пленки металла представлен на Рисунке 1.2,а. Нагреваемый тигель с исследуемым металлом помещается в вакуумную камеру. При достижении температуры плавления с поверхности расплава происходит унос атомарной фазы, которая заполняет всю камеру, конденсируясь не только на установленной напротив тигля подложке, но и на стенках камеры. Такой подход весьма неэффективен, поскольку, во-первых, даже при достаточно высоких температурах тигля давление насыщенных паров металлов мало, во-вторых, значительная часть испаренного металла осаждается на стенках камеры, в-третьих, такой метод лишен возможности контроля над процессом роста пленки. Повысить эффективность метода можно установив на тигель диафрагму (Рисунок 1.2,б). Испаренные атомы металла на выходе из диафрагмы будут формировать молекулярный пучок, распространяющийся эффузно (если длина свободного пробега атомов больше размера диафрагмы) в направлении подложки. При выборе определенной геометрии установки большая часть продуктов испарения осядет на подложку. Важная модификация данного метода была развита в экспериментальных работах Такаги [54, 55] по напылению пленок ионизированными кластерными пучками, а после получила теоретическое обоснование в работе Хагены [56]. Было предложено заменить простую диафрагму на сверхзвуковое сопло и увеличить исходное давление пара (Рисунок 1.2,в). При разлете струи в вакуум происходит адиабатическое охлаждение паров металлов, при этом давление в струе может оставаться достаточно высоким для того, чтобы термодинамическая система локально попала в область конденсированной фазы, т.е. началась генерация малых кластеров. Поскольку струя расширяется достаточно быстро, длительности столкновительной фазы обычно не хватает для того, чтобы кластеры доросли до наночастиц. Кластерная фаза, осажденная на поверхность подложки, существенно влияет на формирование пленки. При осаждении атомарной фазы, образование наночастиц на поверхности

проходит через стадию нуклеации. Осажденные малые кластеры играют роль центров конденсации для прилетевших свободных атомов. Увеличить скорость формирования и роста кластеров можно, испаряя металл в буферный газ-носитель (обычно He или Ar) [57]. С одной стороны, буферный газ отводит тепло от сформировавшихся кластеров, стабилизируя их, с другой, на выходе из сопла обеспечивается более высокое парциальное давление, что также благоприятно для процесса конденсации. Формирование кластеров происходит как в камере-источнике, так и в струе на выходе из сопла. Таким образом, контролировать процесс синтеза позволяют два параметра: давление буферного газа и температура тигля (давление паров металлов).

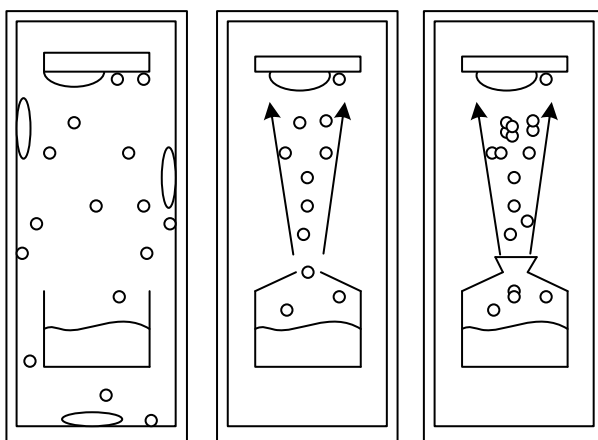


Рисунок 1.2. Схема источника получения наноструктурных пленок методом термовакuumного испарения. а) простой тигель; б) тигель с диафрагмой; в) тигель с соплом.

В работе [58] вместо тигля для нагрева использовалась толстая вольфрамовая проволока, на которую была намотана тонкая нить золота. Метод позволил напылить тонкую пленку золота на легкоплавкий органический материал, используемый в производстве гидрофонов. Позднее метод использовался для анализа оптических свойств кластеров серебра в газовой фазе и после осаждения [59]. В работе [60] проведен детальный анализ влияния условий синтеза на параметры НЧ Ag. Выявлено, что при повышении температуры источника от 900 до 1000 °С средний размер частиц, напыленных на кремний, увеличивается от 30 до 60 нм. При варьировании давления смеси газа и пара атомов серебра от 200 до 450 Па при заданной температуре (940 С°) было достигнуто двукратное изменение среднего размера частиц.

В работе [61] был предложен метод получения аэрозольных частиц золота методом искрового разряда. В разреженной атмосфере азота между двумя электродами, выполненными из золота, зажигался искровой разряд. В результате в потоке газа формировались малые кластеры золота со средним размером 1,5 нм. Метод был развит на случай получения сплавных металлических частиц, содержащих благородные металлы. Конденсация частиц происходит в

результате столкновения струй смеси паров металлов и буферного газа, образующихся в результате локального нагрева области вблизи электродов [62].

1.2.2.2 Химическое осаждение из газовой фазы

Химический метод осаждения из газовой фазы (CVD — Chemical Vapor Deposition) широко применяется для синтеза тонких пленок [63]. Этот метод объединяет в себе концепции химического синтеза и PVD. Подложка помещается в пары реагентов, которые, вступая в реакцию, синтезируют на ее поверхности нужное вещество. Принципиального отличия в схеме синтеза от PVD метода (Рисунок 1.2) нет. Смесь газа-прекурсора и газа-носителя (обычно химически нейтрального) расширяются через сопло в вакуумную камеру в направлении разогреваемой подложки, где происходит разложение газа и формирование пленки. Для синтеза тонких пленок благородных металлов используется широкий спектр газов-прекурсоров [64], что позволяет контролировать морфологию поверхности синтезируемого материал [65] (Рисунок 1.3).

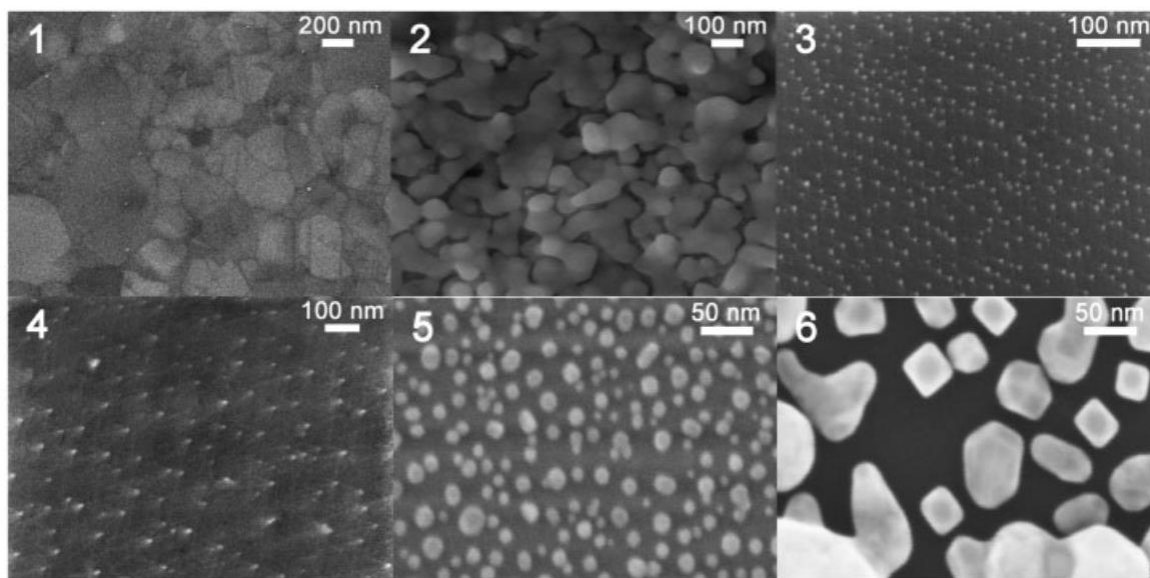


Рисунок 1.3. Микрофотографии золотых наноструктурных пленок синтезированных методом CVD при использовании различных газов-прекурсоров (1 – $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{OAc})$, 2 – $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{pic})$, 3 – $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{OQ})$, 4 – $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{SQ})$, 5 – $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{dpm})$, 6 – $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{dte})$). Температура осаждения 210 °C. Адаптировано из [65].

Разложение прекурсоров обычно достигается при температурах в несколько сот градусов Цельсия, что затрудняет нанесение пленок на легкоплавкие материалы, например, пластики. Тем не менее, эта температура значительно ниже, чем в PVD источниках, а следовательно, позволяет проводить функционализацию довольно широкого круга материалов [20]. Одной из главных

проблем CVD метода остается поиск газов-прекурсоров, разлагающихся при низких температурах. Так, в работе [66] развит метод получения пленок серебра при температуре 80 – 150 °С. Также для понижения температуры синтеза используют CVD метод, усиленный плазмой (PE CVD — Plasma-Enhanced CVD). Разложение металлоорганики происходит в результате взаимодействия с разрядной плазмой [67]. Физика такого метода весьма сложна, поскольку конверсия газа прекурсора происходит по различным путям, что затрудняет теоретические предсказания результатов синтеза.

Несмотря на то, что температуры синтеза CVD-методики за последние годы значительно уменьшались, пленки металлов не могут быть нанесены на ряд материалов без дополнительного охлаждения. Как и любому химическому методу, синтезу CVD сопутствует загрязнение получаемого материала сторонними примесями. Синтез является многоэтапным, поскольку включает в себя порой сложную и дорогостоящую процедуру получения газов-прекурсоров.

1.3 Импульсная лазерная абляция как метод синтеза наноструктур

Импульсная лазерная абляция (ИЛА) является одним из перспективных методов получения наноразмерных систем [68]. Этот метод объединяет в себе ряд важнейших преимуществ. Формирование материалов происходит в результате взаимодействия света с веществом, что исключает необходимость вносить в систему сторонние реагенты. Особенно это важно, когда нанобъекты обладают малым размером и внесение в их структуру примесных атомов влечет критическое изменение свойств. Метод инвариантен по отношению к окружающей среде. С помощью одного источника излучения синтез может быть проведен в вакууме, в буферном газе, а также в жидкой среде. Подбор параметров лазерного излучения (длина волны, длительность импульса, его мощность) позволяет тонко регулировать процесс формирования наноструктур, а следовательно, позволяет получать материалы с требуемыми характеристиками. Далее будут рассмотрены основные моменты, связанные с взаимодействием лазерного излучения с веществом, с точки зрения синтеза металлических наноструктур.

1.3.1 Взаимодействия лазерного излучения с металлами

1.3.1.1 Поглощение лазерного излучения

Лазерное излучение представляет собой поток когерентных фотонов определенной длины волны, распространяющихся в малый телесный угол. При возникновении на пути потока фотонов металлической мишени происходит взаимодействие электромагнитной волны с газом свободных электронов в металле. Характер этого взаимодействия и последующие процессы определяются параметрами падающей волны и свойствами металла. Отклик электронов проводимости зависит от длины волны λ падающего излучения, а их вклад в комплексный показатель преломления металлов может быть рассчитан в рамках теории Друде и дается выражением [69]:

$$\tilde{n}^2(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2(1-ig/\omega)}, \quad (1.1)$$

где ω — частота падающего излучения, $\omega_p \sim 10^{16}$ Гц — плазменная частота электронов, $g = 1/\tau_r$ — частота столкновений свободных электронов с ионами решетки, τ_r — время релаксации электронов, для большинства металлов $\sim 10^{-13}$ с. Для коротких радиоволн выполняются неравенства $g/\omega \gg 1$, $\frac{\omega_p^2}{\omega^2} \gg 1$, поэтому показатель преломления является чисто мнимой величиной, а следовательно, в низкочастотной области спектра происходит сильное поглощение. Для высоких частот (ультрафиолетовая (УФ) область) выполняется условие $g/\omega \ll 1$, что дает действительный показатель преломления, т.е. электронный газ становится прозрачным. В оптической области наблюдается поглощение излучения, поскольку показатель преломления является комплексной величиной. В первую очередь диссипация энергии падающей волны происходит по механизму обратного тормозного рассеяния электронов в поле ионов. Для ближнего инфракрасного (ИК) диапазона падающая электромагнитная (ЭМ) волна затухает на глубине порядка скин-слоя в соответствии с законом Бэра-Ламберта-Брэгга [70]:

$$I(l) = I_0 \exp(-\alpha l), \quad (1.2)$$

где $I(l)$ — интенсивность света на глубине l , I_0 — интенсивность падающей волны, $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$ — коэффициент поглощения, k — показатель поглощения. При увеличении энергии падающего фотона длина волны излучения становится сопоставима с длиной свободного пробега электрона в металле, что приводит к существенному увеличению глубины проникновения излучения (аномальный скин-эффект). Из теории Друде-Зомерфельда следует, что при достижении падающей электромагнитной волной плазменной частоты (~ 9 эВ для серебра) газ электронов проводимости перестает экранировать ионы решетки от падающего излучения [71]. В реальности граница экранировки электронами проводимости в металлах может достигаться при значительно

меньших частотах падающего излучения (~ 4 эВ для Ag). Этот порог обусловлен коллективным откликом на падающее излучение внутренних электронов (при межзонных переходах) и электронов проводимости (при внутризонных переходах) [72]. Глубина поглощения света остается конечной в УФ области при частотах выше границы экранировки благодаря возбуждению внутренних электронов (Рисунок 1.4,а).

Смещение резонансной частоты электронов определяет и спектральную зависимость коэффициента отражения (Рисунок 1.4,б). При уменьшении длины волны коэффициент отражения металла существенно снижается и достигает своего минимума на резонансной частоте. Дальнейшее уменьшение длины волны приводит к тому, что электроны проводимости не успевают реагировать на падающее излучение, в результате чего поляризуются электроны внутренних оболочек, а коэффициент отражения резко увеличивается. Таким образом, в довольно узком диапазоне длин волн некоторые металлы (Cu, Ag, Au) обладают высокой прозрачностью, что находит применение в создании оптических фильтров [73].

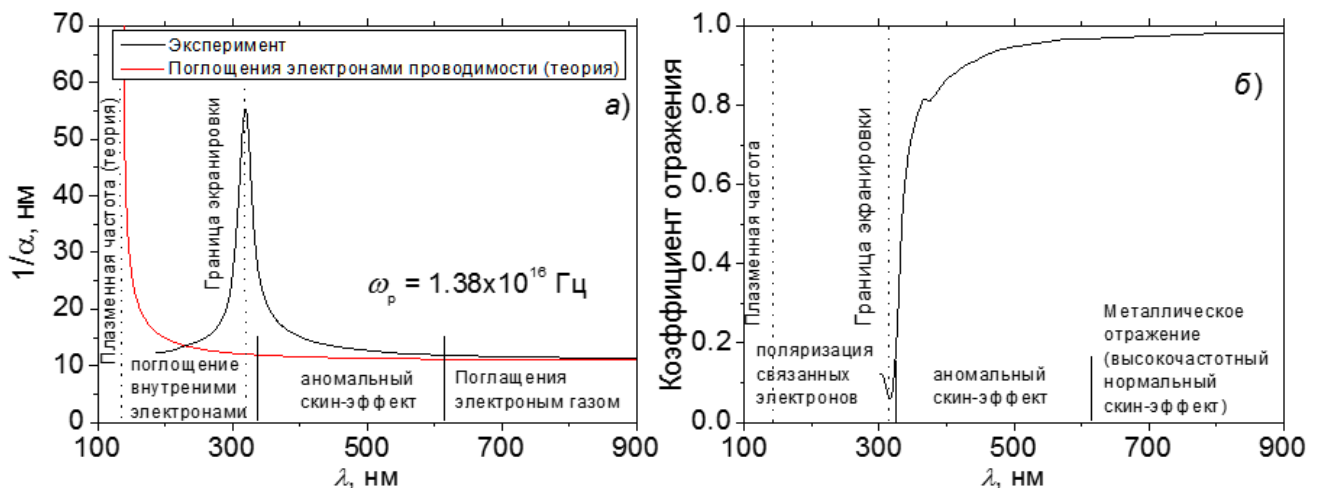


Рисунок 1.4. а) Зависимость глубины поглощения излучения в серебре от длины волны. б) Спектральная зависимость коэффициента отражения серебра для нормального падения линейно поляризованного света.

1.3.1.2 Лазерный нагрев металлов

Термализация электронного газа в металле происходит достаточно быстро, на временах порядка 100 фс, что существенно ниже времени электрон-фононной релаксации 1-10 пс [74]. Это объясняется различием массы электрона и атома решетки. Сегодня вполне доступны источники ультракоротких (<100 фс) лазерных импульсов. При облучении металла ультракороткими лазерными импульсами вся энергия излучения аккумулируется в электронной подсистеме, что

приводит к развитию различных нетепловых процессов, например, к аномальной эмиссии электронов из металла.

Нагрев более длительными лазерными импульсами (>1 нс) принципиально не отличается от термического нагрева, поскольку в материале успевают установиться локальное термодинамическое равновесие. Несмотря на высокую теплопроводность металлов, лазерному нагреву обычно сопутствуют большие градиенты температур, т.к. поглощение световой энергии происходит в довольно узком слое материала толщиной в несколько десятков нанометров. Сильно неравномерный нагрев является причиной возникновения больших механических напряжений и распространения ударных волн вглубь материала, которые могут приводить к его деструкции (расколу), особенно в случае облучения фольг и тонких пленок [75], а также изменению его структуры, что используется для закалки и упрочнения металлов [76].

Энергии лазерного излучения может быть достаточно для достижения материалом точек фазового перехода. Золото и серебро обладают единственной кубической кристаллической модификацией, следовательно, не могут претерпеть твердофазные переходы. Достижение температуры плавления этими металлами при наносекундном лазерном нагреве приводит к образованию расплава. С точки зрения термодинамики этот процесс представляет собой изотермический нагрев, а поступающая энергия расходуется на преодоление теплоты фазового перехода. Последующий лазерный нагрев приводит к испарению металлов. Как указывалось выше, лазерному облучению сопутствует сильно неравномерный прогрев материала. В период расплавленного состояния наличие резких градиентов температуры может приводить к развитию различных гидродинамических неустойчивостей: эффекту Марангони [77], неустойчивости Рэлей-Тэйлора и Кельвина-Гельмгольца [78]. В результате гидродинамических процессов с поверхности расплавленной мишени может происходить эмиссия микронных и субмикронных капель, а после затвердевания формируются волновые структуры [79]. Кроме градиента температуры на формирование неравномерностей на поверхности материала может влиять давление испаряемого вещества, например, вытеснение расплава избыточным давлением паров. При световых потоках выше 10^8 Вт/см² металлы достаточно быстро достигают температур плавления, и значительная часть лазерной энергии расходуется на испарение материала, при этом давление отдачи может превышать 10^5 Па, что достаточно для вытеснения расплава из зоны облучения [69].

1.3.1.3 Лазерный факел

Важной особенностью лазерного испарения металлов при достаточно высоких интенсивностях облучения является формирование плотного облака пара (плазмы) над поверхностью мишени, способного взаимодействовать с падающим излучением. Экранировка поверхности мишени от светового потока лазерным факелом определяется в основном тормозным поглощением электронов, а также процессами фотоионизации [80]. При этом коэффициент поглощения плазмы растет с увеличением ее температуры, а значит в течение лазерного импульса поглощение усиливается, поскольку новые порции световой энергии поглощаются эффективнее, что приводит к еще большему разогреву факела. Модель экранировки излучения в условиях разогрева лазерной плазмы развита в работе [81].

При низких интенсивностях лазерного излучения, когда степень ионизации лазерного факела мала, его разлет и распределение по скоростям нейтральных частиц формируются в некоторой области вблизи поверхности — Кнудсеновском слое, где происходят столкновения частиц [82, 83]. При этом даже нескольких столкновений в Кнудсеновском слое достаточно для формирования направленной скорости в продуктах абляции, сужения углового распределения факела (разлет преимущественно «вперед»), а также для возникновения обратного потока, когда ~18 – 20% испаренных частиц возвращаются на мишень [82, 84]. Такие режимы характерны для абляции в вакууме лазерными импульсами низкой интенсивности. Анализ динамики разлета слабоионизованного лазерного факела рассмотрен в классической работе [85], а впоследствии развит в [86, 87]. Наличие заряженной компоненты в лазерном факеле влияет на характер его разлета и существенно усложняет модельное описание этого процесса [88].

При абляции в фоновом газе испаренные частицы взаимодействуют друг с другом и с окружающей атмосферой. Резкое расширение испаряемого материала приводит к возникновению ударных волн в среде, аналогично сверхзвуковой недорасширенной струе [89, 90]. Фоновый газ продлевает столкновительную фазу разлета и охлаждает лазерный факел. В результате в факеле организуются условия, благоприятные для конденсации и образования кластерной фазы. Кластеры при этом могут вырастать до наночастиц [91], а их конечный размер сильно зависит от давления буферного газа [92, 93].

1.3.1.4 Синтез наноструктур Ag и Au методом ИЛА в вакууме и буферном газе

Метод ИЛА в настоящее время уже довольно широко используется для синтеза наноструктур золота и серебра. В первую очередь стоит выделить напыление тонких пленок благородных металлов.

Тонкое управление структурой напыляемой пленки (поверхностной концентрацией структур, средним размером, формой, дисперсией) при абляции в вакууме затруднено. Это во многом обусловлено тем, что процессы формирования наноструктур методом ИЛА изучены пока слабо, и однозначные корреляции между параметрами осаждаемых частиц и свойствами получаемых структур на поверхности до сих пор не установлены. В литературе обсуждаются различные механизмы формирования наноструктурных металлических пленок, в том числе прямая эмиссия кластеров с облучаемой мишени [94], конденсация в лазерном факеле с возможной коалесценцией частиц после осаждения на подложку [95, 96], нуклеация и рост частиц на поверхности подложки [97, 98] имплантация продуктов абляции в подложку [99]. Условия реализации отдельных механизмов и их вклад в конечное распределение частиц изучены пока недостаточно. При абляции в вакууме, однако, формирование металлических кластеров в лазерном факеле не может быть эффективным в силу малого общего числа столкновений частиц. Следовательно, формирование наноструктур происходит, по-видимому, непосредственно на поверхности подложки после осаждения атомов лазерного факела. В работе [100] показано, что при облучении серебряной мишени импульсами Nd:YAG лазера длительностью 20 нс на длине волны 355 нм при плотности энергии 0,6 Дж/см² структура напыляемой пленки существенным образом зависит от числа импульсов лазера и, следовательно, от общего количества осажденного материала: увеличение числа импульсов с 500 до 15000 приводит к переходу от сферических наночастиц со средним размером порядка 1-2 нм к островковым образованиям с характерным размером 70 нм. Увеличение среднего размера наночастиц серебра от числа импульсов наблюдали также авторы работы [101] для похожих условий облучения Ag (26 нс, 248 нм, 1 Дж/см²). Другими параметрами, влияющими на размер и форму получаемых наноструктур, являются кинетическая энергия осаждаемых атомов [97] и температура материал подложки [99], что можно объяснить влиянием этих параметров на подвижность осажденных частиц на поверхности. Таким образом, при лазерном напылении в вакууме свойства синтезируемых наноструктур сложным образом зависят от комплекса параметров, связанных как с условием осаждения (кинетическая энергия и общий поток частиц), так и с характеристиками подложки.

Большое внимание в последнее время уделяется лазерному напылению в атмосфере фонового газа, поскольку такой подход позволяет более эффективно контролировать характеристики синтезируемого материала. Авторы работ [95, 102] показали, что при абляции в

инертный разреженный (до 100 Па) буферный газ размер наночастиц серебра и золота, а также структура напыляемой пленки, существенно зависят от давления газа. В работе [103] проанализирована корреляция между динамикой разлета лазерного факела и структурой осаждаемой пленки при абляции чистого золота в атмосфере аргона. Было выявлено, что на поверхности подложки золото формирует моно- или поликристаллическую структуру в зависимости от давления фонового газа и расстояния между мишенью и подложкой. Вместо нейтральной может быть выбрана химически активная среда. Так, авторами [104] были получены антибактерицидные пленки Ag_4O_4 при абляции серебра в кислородно-азотной атмосфере. Выбранный подход позволяет также получать пленки оксида серебра с различной стехиометрией. Авторы работы [105] наблюдали изменение структуры пленки от гексагональной Ag_2O к моноклинной AgO с увеличением давления кислорода в напылительной камере с 9 до 50 Па. Изменению структуры также сопутствовал рост среднего размера зерен. Различное парциальное давление кислорода в камере приводит к образованию различных валентных состояний металла в оксидных кластерах, которые являются зародышами наноструктур при их формировании на подложке и определяют стехиометрию получаемой пленки.

Синтез тонких пленок может быть осуществлен лазерными импульсами различной длительности. Фемтосекундные лазеры зарекомендовали себя как тонкий инструмент текстурирования поверхности [106]. Несмотря на высокую стоимость фемтосекундных лазерных систем, в ряде случаев они не могут быть заменены, поскольку некоторые нелинейные оптические эффекты достигаются только при ультркоротких световых воздействиях на поверхность металлов [107]. Тем не менее, с точки зрения лазерного напыления тонких пленок фемтосекундные лазеры не обладают существенными преимуществами перед наносекундными лазерами. Характерные интенсивности в фемтосекундных лазерных импульсах на несколько порядков выше, чем в наносекундных, хотя полная энергия в пучке заметно ниже. В результате при электрон-решеточной релаксации в металле реализуются метостабильные состояния, которые приводят к фрагментации или взрывному вскипанию, следовательно, выбросу значительного объема капельной фазы [108, 109]. Доминирующий механизм наносекундной абляции металлов — нормальное тепловое испарение, когда основным продуктом абляции являются атомы металлов или малые кластеры, число которых может регулироваться условиями облучения, что позволяет регулировать процесс осаждения и формирования тонкой пленки, достигая ее требуемых характеристик [102].

1.3.1.5 Лазерный синтез коллоидных растворов

Интерес к лазерному синтезу наночастиц в жидкости обусловлен, во-первых, простотой реализации данного метода и возможностью исключить из установки дорогостоящую вакуумную технику, во-вторых, возможностью получать готовый высокочистый продукт пригодный как для хранения, так и для прямого использования. В литературе имеется большое число работ, посвященных этой тематике (Таблица 2) [110]. Основное внимание при этом уделяется изучению зависимости размера, геометрии и состава частиц от условий облучения. Наночастицы благородных металлов, получаемые методом ИЛА в жидкости, имеют, как правило, сферическую форму, а их характерный размер варьируется обычно от 3 до 30 нм.

Большинство авторов утверждают, что повышение плотности энергии лазерного излучения приводит к росту среднего размера и дисперсии распределения по размерам наночастиц, за исключением случая достижения энергии лазера, достаточной для фрагментации частиц [111]. Формирующиеся наночастицы могут взаимодействовать с падающим излучением, поэтому длина волны лазера становится одним из наиболее важных параметров. Так, плазмонный резонанс сферических частиц золота размером 3-30 нм в воде реализуется на длине волны ~ 530 нм, следовательно, излучение на этой или близких длинах волн будет эффективно поглощаться частицами, что приведет к их фрагментации и экранировке мишени от падающего излучения. Экранировке мишени также способствует высокая плотность буферной среды, которая препятствует быстрому разлету лазерного факела, и, следовательно, над поверхностью мишени долгое время сохраняется плотное облако паров металла.

Важную роль играет выбор жидкости, поскольку, как и в случае абляции в газе, продукты абляции могут взаимодействовать с внешней средой. Благородные металлы имеют невысокую химическую активность, поэтому в воде, ацетоне и спиртах формируются чистые металлические частицы. Однако в других средах могут синтезироваться композитные частицы. Например, при абляции Au в толуоле происходит формирование сферических частиц золота, покрытых графитовой оболочкой (core-shell частицы) и имеющих менее выраженный плазмонный отклик [112].

Коллоидные растворы композитных частиц могут быть получены путем абляции мишеней различного состава. Так, авторы работы [2] показали, что при абляции сплава Ag_xAu_{1-x} формируются сплавные частицы с регулируемым положением пика плазмонного резонанса. При этом стехиометрия мишени переносится в формируемые наночастицы, что важно с точки зрения получения частиц с контролируемыми оптическими свойствами. Смешанные частицы могут быть получены и в двухстадийном процессе: сначала синтезируются коллоидные растворы каждого из металлов, затем их смешивают, после чего воздействуют лазерным излучением [113].

В результате образуются core-shell частицы (с серебряным ядром и золотой оболочкой для системы Au-Ag).

Таблица 2. Лазерный синтез наночастиц благородных металлов в чистых жидкостях (адаптировано из [110])

НЧ	Жидкость	Размер частиц (стандартное отклонение)	Длина волны (длительность импульса), плотность энергии	Ссылка
Au	Вода	18 нм (64%)	1064 нм (9 нс), 10-20 Дж/см ²	[114]
	Вода	4-130 нм	800 нм (120 фс), 60-1000 Дж/см ²	[115]
	Вода	11 нм	532 нм (5 нс), 4 Дж/см ²	[116]
	n-гексан	10 нм (60%)	532 нм (5 нс), 1-200 Дж/см ²	[117]
	Декан	5-8 нм	532 нм (5 нс), 4 Дж/см ²	[118]
	Диметилсульфоксид	4.8 нм	1064 нм (9 нс), 1-5 Дж/см ²	[119]
	Тетрагидрофуран	8.2 нм (61%)	1064 нм (9 нс), 1-5 Дж/см ²	[119]
	Ацетонитрил	3.6 нм (67%)	1064 нм (9 нс), 1-5 Дж/см ²	[119]
	Толуол	1.8 нм (55%)	1064 нм (9 нс), 3 Дж/см ²	[112]
	Сверхкритический CO ₂	500-30 нм	532 нм (5 нс), 4 Дж/см ²	[120]
Ag	Вода	11.4 нм	532 нм (5 нс), 4 Дж/см ²	[121]
	Вода	18 нм (50%)	1064 нм	[122]
	Диметилсульфоксид	7.8 нм (49%)	1064 нм (9 нс), 10 Дж/см ²	[123]
	Тетрагидрофуран	4.8 нм (46%)	1064 нм (9 нс), 10 Дж/см ²	[123]
	N,N-диметилформамид	4.4 нм (114%)	1064 нм (9 нс), 10 Дж/см ²	[123]
	Ацетонитрил	3.8 нм (79%)	1064 нм (9 нс), 10 Дж/см ²	[123]

Несмотря на значительный объем экспериментальных данных в области получения наноструктур методом наносекундной ИЛА в жидкости, полного понимания процессов, сопутствующих синтезу, пока не достигнуто, а режимы облучения определяются преимущественно эмпирическим путем. Так, все еще остаются неясными механизмы уноса вещества и формирования наночастиц. Считается, что наночастицы образуются в результате нуклеации и роста в лазерной плазме [96, 110, 124] или разбрызгивания расплава мишени под действием давления пара [125]. Кроме популяции наноразмерных частиц часто наблюдаются более крупные субмикронные частицы, механизм образования, которых также остается не до конца ясен [124, 126].

1.4 Нерешенные вопросы

Несмотря на накопленную большую экспериментальную и теоретическую базу в области получения наноструктур методом наносекундной ИЛА, полного понимания процессов, сопутствующих синтезу, пока не достигнуто, а режимы облучения определяются

преимущественно эмпирическим путем. Остаются открытыми вопросы о том, какие механизмы уноса вещества реализуются при различных режимах облучения в различных окружающих средах, как влияют параметры осаждаемых частиц лазерного факела на свойства получаемых наноструктурных пленок, какова роль кластеров факела в формировании наноструктур. Недостаточно изучены процессы лазерной абляции в жидкости, в частности, остается неясным механизм синтеза наночастиц. Таким образом, исследование с единых позиций формирования наноструктур благородных металлов при ИЛА в различных средах в идентичных условиях облучения является весьма актуальным как для более глубокого понимания процессов взаимодействия лазерного излучения с веществом, так и для развития и оптимизации лазерных методов синтеза наноструктур.

2 Экспериментальные и теоретические методы и подходы

В работе выполнено многопараметрическое экспериментальное и теоретическое исследование процессов лазерной абляции металлов в различных средах (вакуум, фоновый газ, жидкость) с использованием нескольких взаимодополняющих экспериментальных методик, а также ряда численных моделей. В данной главе приведено описание используемых экспериментальных и теоретических методов.

2.1 Экспериментальные методы

2.1.1 Исследуемые материалы

В качестве исследуемых мишеней использовались тонкие металлические пластины размером $10 \times 25 \times 0,5$ мм из Ag, Au, AgAu, AgAu₄ высокой чистоты (менее 0,01% примесей). Сплавные мишени изготавливались путем смешивания расплава чистого золота и чистого серебра в требуемой пропорции. Массы исходных компонентов перед плавкой определялись с помощью весов с точностью ± 0.005 г. В экспериментах по определению пороговых плотностей модификации пластины были предварительно отполированы.

2.1.2 Лазерная система

Облучение металлических мишеней осуществлялось с помощью твердотельного Nd:YAG лазера ИЛТИ-407Б (основная длина волны излучения $\lambda = 1064$ нм), работающего в режиме модулированной добротности. Ряд экспериментов проводился в режиме выделения второй гармоники ($\lambda = 532$ нм), получаемой с помощью нелинейного кристалла КТП, при этом прошедшее через кристалл излучение основной гармоники отсекалось соответствующим фильтром. Временной профиль лазерного импульса имел гауссову форму с шириной на полувысоте (длительностью импульса) $\Delta t = 9$ нс для основной гармоники и $\Delta t = 7$ нс для второй гармоники. Распределение энергии излучения по сечению лазерного пучка также описывалось гауссовой зависимостью. Эксперименты проводились для низких и умеренных пиковых плотностей энергии излучения на поверхности мишени в диапазоне $F_0 = 0,1 - 20$ Дж/см², охватывающем типичные режимы лазерного синтеза нанокластеров и наноструктурных пленок [127, 128]. Частота следования импульсов не превышала 10 Гц. Достижение необходимых

плотностей энергии обеспечивалось варьированием полной энергии в пучке и степенью фокусировки. Изменение энергии в импульсе осуществлялась с помощью оптической системы, включающей в себя полуволновую пластинку, призму Глана-Тейлора и два пироэлектрических измерителя энергии — Ophir PE25BB-DIF, Ophir PE25bf-DIF-C (Рисунок 2.1). Оптическая система позволяет контролировать энергию каждого импульса, поскольку энергии прошедшего E_t и отраженного E_r от призмы пучков связаны соотношением:

$$E_t/E_r = \operatorname{ctg}^2(\varphi), \quad (2.1)$$

где φ — угол поворота полуволновой пластины. При этом доносимая до мишени энергия E_l определялась выражением:

$$E_l = KE_t, \quad (2.2)$$

где K — коэффициент пропускания, учитывающий потери энергии на фокусирующей оптике и рассеяние света в среде, в которую помещается мишень.

С помощью различных линз луч лазера фокусировался на поверхности мишеней в пятна, площадь которых варьировалась в диапазоне $S_{\text{eff}} = 0,05 - 1 \text{ мм}^2$. Размер пятна фокусировки определялся по критерию $1/e^2$ по методике [129] в специальных экспериментах на тестовых алюминиевых мишенях или мишенях исследуемых металлов.

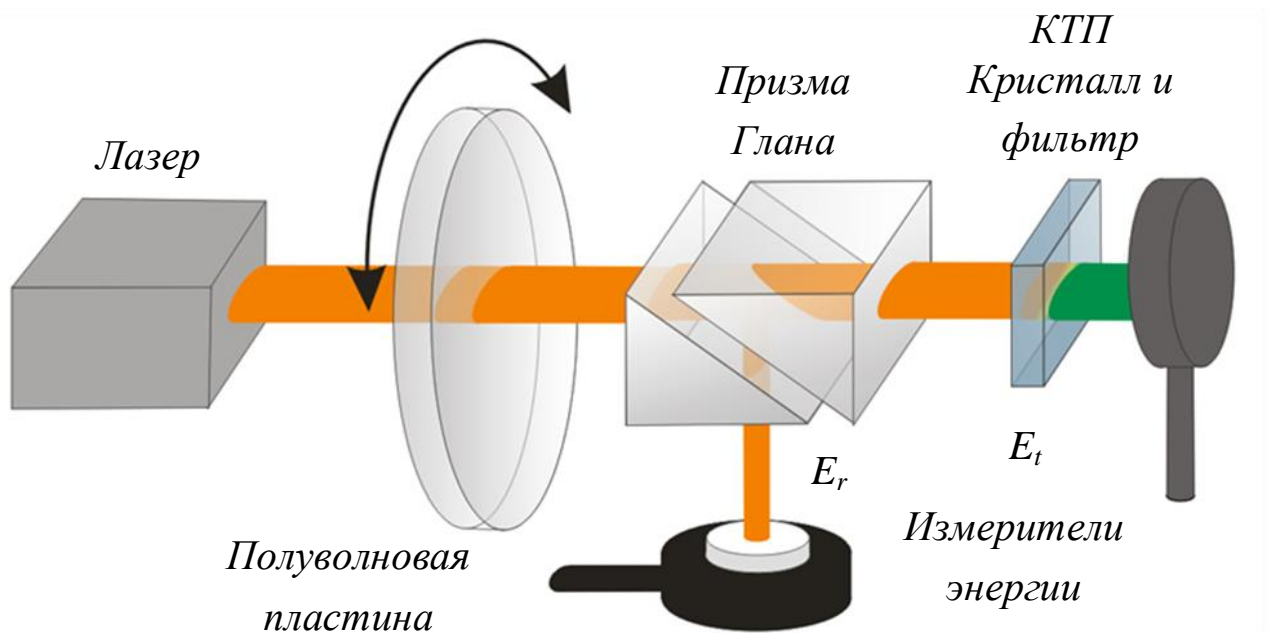


Рисунок 2.1. Схема лазерной системы.

2.1.3 Измерение порогов модификации и эффективной площади пятна лазера

Для определения порогов модификации материала и эффективной площади фокусировки лазерного излучения поверхность мишени облучалась серией лазерных импульсов (1-10

импульсов) с различной энергией. Размер полученных на мишени пятен измерялся с помощью оптического микроскопа (CCD видеокамера Toshiba ИК-М50Н с объективом Mitutoyo M-Plan 10× и системой оптического изменения масштаба изображения Navitar Zoom 4×). Гауссов пространственный профиль лазерного излучения предполагает следующую зависимость площади пятна S от энергии лазерного импульса E_l :

$$S = \frac{S_{eff}}{2} (\ln E_l - \ln E_{th}), \quad (2.3)$$

где E_{th} — пороговая энергия модификации мишени при данной фокусировки. Экспериментальные данные $S(\ln E_l)$ аппроксимировались линейной зависимостью (2.3), по наклону которой определялась эффективная площадь пятна, а по точке пересечения с абсциссой — значение E_{th} . Эксперименты проведены в вакууме, газовой фазе и жидкости.

Отметим, что средняя плотность энергии в пучке $\langle F \rangle$ определяется как $F = \frac{E_l}{S_{eff}}$. Для пучков с гауссовым пространственным профилем пиковая плотность энергии (соответствующая значению в центре пятна) определяется $F_0 = 2 \langle F \rangle$. Явная зависимость локальной плотности энергии $F(r)$ приведена в п. 2.3.1.

2.1.4 Измерение коэффициентов отражения мишеней

Коэффициент отражения — важная характеристика, определяющая, какая часть энергии падающего излучения отражается от поверхности мишени и, следовательно, не участвует в процессе абляции. Под действием лазерного излучения поверхность модифицируется, что приводит к изменению ее отражательных характеристик. Таким образом, для определения величины поглощенной энергии лазера необходимо измерить зависимость коэффициента отражения от плотности энергии падающего излучения. Кроме того, по резкому изменению коэффициента отражения можно определить порог плавления мишени, поскольку отражательная способность металла при плавлении меняется скачкообразно [130]. Эксперименты по определению коэффициента отражения и пороговой плотности энергии падающего излучения проводились по схеме, изображенной на Рисунке 2.2.

Отраженное от поверхности излучение ослаблялось оптическими фильтрами. Фотодиод ФД-256 (временное разрешение 1 нс) регистрировал отраженное излучение под разными углами θ . Сигнал с фотодиода измерялся цифровым осциллографом Tektronix TDS-5034 (полоса пропускания 500 МГц). На Рисунке 2.3 показан типичный временной профиль отраженного лазерного импульса. Интеграл по времени от данного профиля $S_{фд}$ (площадь под кривой на

Рисунке 2.3,а) соответствует полной энергии, отраженной в данный телесный угол, определяемый площадью входного окна фотодиода (5 мм^2).

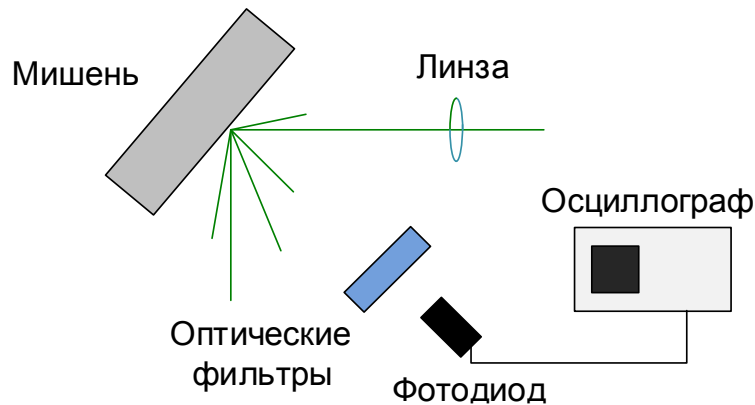


Рисунок 2.2. Схема измерения коэффициента отражения мишени.

Для определения абсолютного значения коэффициента отражения была проведена калибровка фотодиода. Для этого лазерный луч после многократного ослабления оптическими фильтрами (с известными коэффициентами ослабления) фокусировался непосредственно на окно фотодиода. На Рисунке 2.3,б показана калибровочная кривая для фотодиода, связывающая падающую на него энергию с величиной $S_{\text{фд}}$. С использованием данной кривой по полученным значениям $S_{\text{фд}}$ находилась соответствующая отраженная энергия. Линейный характер зависимости $E_{\text{фд}}(S_{\text{фд}})$, где $E_{\text{фд}}$ - энергия излучения, падающего на фотодиод, свидетельствует о том, что фотодиод работает в нормальном режиме без насыщения. Полный коэффициент отражения находился путем интегрирования по углу зависимости $S_{\text{фд}}(\theta)$.

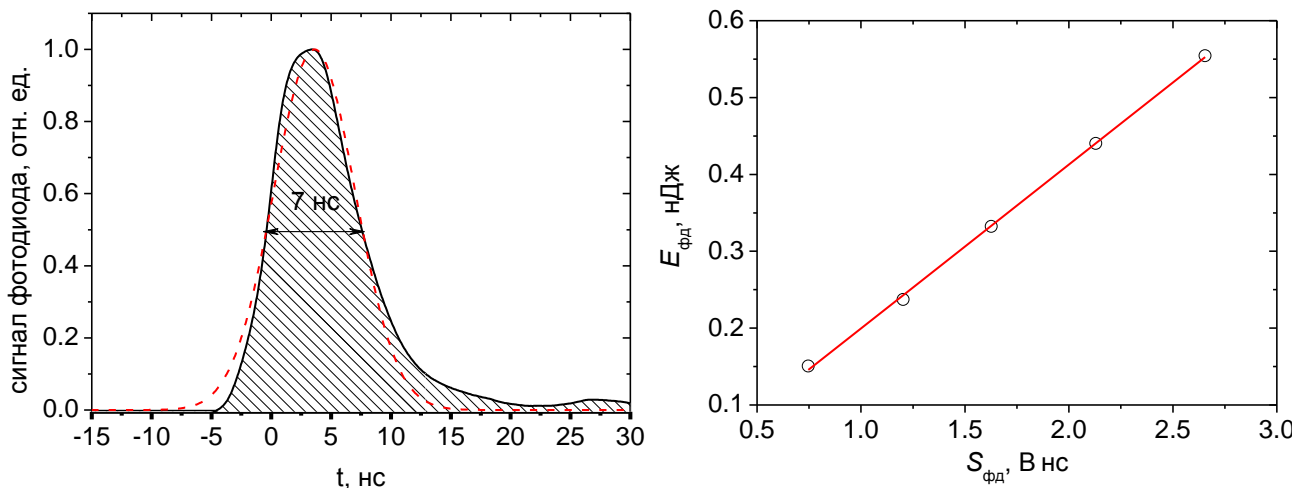


Рисунок 2.3. а) Временной профиль отраженного лазерного импульса с длиной волны 532 нм.

Пунктирной линией обозначена гауссова аппроксимация с шириной на полувысоте 7 нс. б)

Зависимость интегрального сигнала с фотодиода от падающей на него энергии.

Эксперименты по измерению коэффициента отражения проведены для различных плотностей энергии лазерного излучения F . По скачку зависимости зеркальной составляющей коэффициента отражения от величины F был определен порог плавления исследуемых мишеней.

2.1.5 Масс-спектрометрия продуктов абляции в вакууме и газовой фазе

Динамика разлета и состав лазерного факела во многом определяют свойства синтезируемого материала. В данной работе основным диагностическим средством для анализа продуктов абляции выбрана времяпролетная масс-спектрометрия. Схема экспериментального стенда для случая абляции в вакууме показана на Рисунке 2.4. Мишень на вращающейся державке с магнитным приводом помещалась в вакуумную камеру на расстояние L_i (обычно 70-90 мм) от центра ионного источника масс-спектрометра. Предельное давление в камере масс-спектрометра составляло $\sim 10^{-5}$ Па, что обеспечивали два турбомолекулярных насоса. Продукты абляции свободно расширялись в вакуум и при достижении ионного источника выталкивались в перпендикулярном направлении в пролетную трубу.

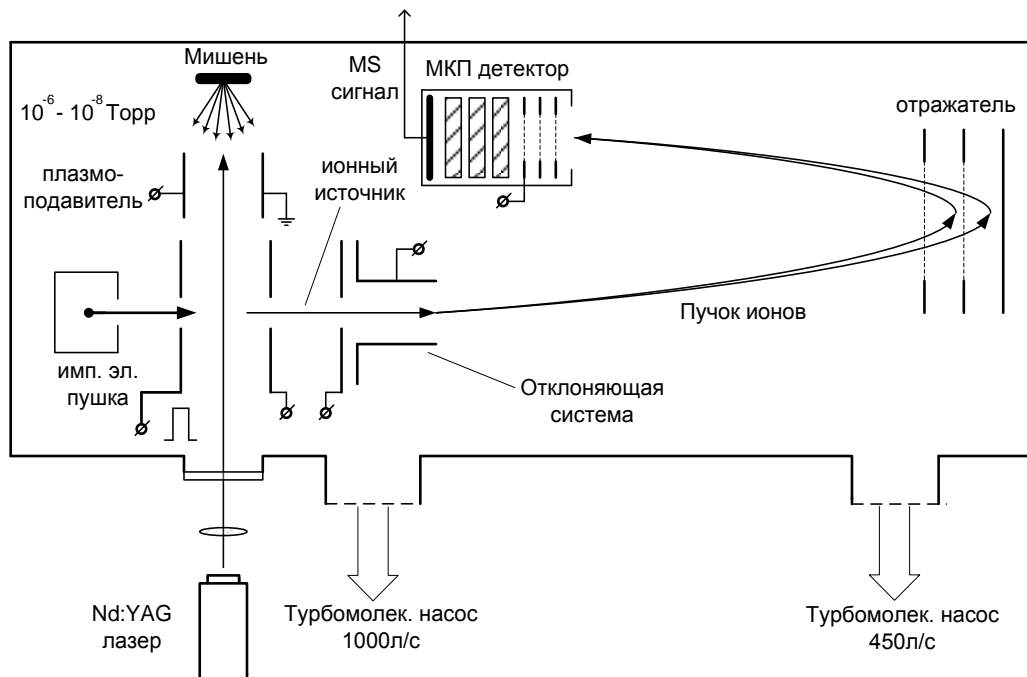


Рисунок 2.4. Схема экспериментального стенда для проведения времяпролетных измерений продуктов лазерной абляции в вакууме.

Компоновка масс-спектрометра позволяла проводить регистрацию как заряженных, так и нейтральных частиц лазерного факела. В первом случае на определенной задержке τ относительно выстрела лазера импульсно включалось выталкивающее электрическое поле. Во втором случае выталкивающее поле было стационарно, а с задержкой τ производилась

импульсная ионизация частиц либо электронным ударом (энергия электронов 120 эВ), либо излучением ArF лазера (модель PSX-100, длина волны 193 нм, длительность импульса 5 нс, энергия в импульсе до 5 мДж). При регистрации нейтральных частиц собственные ионы лазерной плазмы отсекались от входа в ионный источник с помощью пары отклоняющих пластин («плазموподавитель», Рисунок 2.4). При варьировании времени задержки τ были получены времяпролетные распределения различных компонентов лазерного факела. В конце пролетной трубы заряженные частицы отражались от электростатического рефлектора в сторону детектора. Рефлектор позволяет существенно повысить разрешение прибора, особенно на больших массах, обеспечивая при этом высокую чувствительность измерений [131, 132]. Экспериментальный стенд позволяет проводить масс-спектрометрические измерения состава лазерного факела при абляции в фоновом газе (Рисунок 2.5).

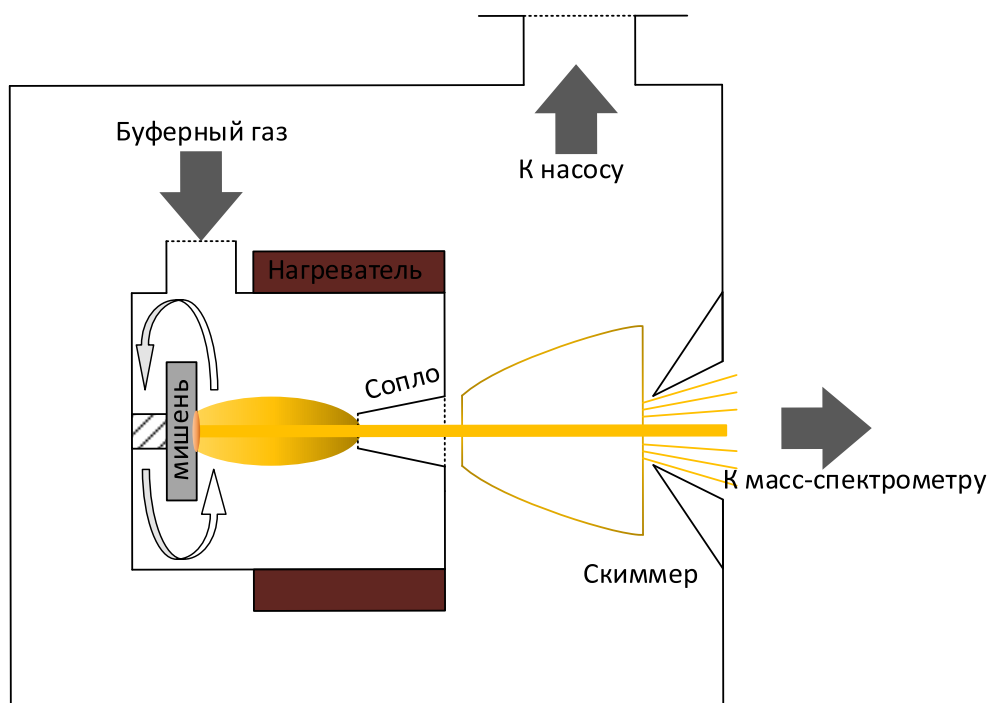


Рисунок 2.5. Схема экспериментального стенда для проведения масс-спектрометрических измерений при абляции в фоновом газе

Для измерения состава лазерного факела при абляции в фоновом газе масс-спектрометр пристыкован к большой вакуумной камере объемом $\sim 2 \text{ м}^3$ (камера расширения). Предельный вакуум в этой камере $\sim 10^{-3} \text{ Па}$ обеспечивается диффузионным насосом (скорость откачки 16000 л/с) с азотной ловушкой. Внутри камеры напротив ионного источника масс-спектрометра устанавливалась камера абляции (кварцевая труба длиной 400 мм и диаметром 80 мм). Внутри трубы помещалась мишень, имеющая возможность вращаться и перемещаться вдоль оси трубки. Камера абляции снабжена системой подачи фонового газа. С торцевой стороны трубки было

сварено сопло (диаметр критического сечения 1,8 мм), через которое вводился лазерный луч, а также истекала в вакуумную камеру смесь продуктов абляции и фонового газа в виде сверхзвуковой струи. Из осевой части струи с помощью двух конических отборников (скиммер и коллиматор) вырезался молекулярный (кластерный) пучок, который транспортировался к ионному источнику масс-спектрометра для анализа финального состава продуктов абляции. На кварцевую трубу был установлен резистивный нагреватель, обеспечивающий нагрев области абляции до 400 °С. В экспериментах давление фонового газа в камере (гелий, аргон или их смеси с кислородом) варьировалось в диапазоне 0,1-10000 Па. Система дифференциальной откачки на базе диффузионного и двух турбомолекулярных насосов обеспечивала при этом приемлемый вакуум в камере масс-спектрометра (не хуже 10^{-4} Па) и в камере расширения (не хуже 0,1 Па). Подробнее эксперименты по масс-спектрометрическому анализу продуктов лазерной абляции описаны в работах [132–135].

2.1.6 Измерение углового распределения разлета продуктов абляции

Для того чтобы контролировать процесс напыления, необходимо знать, как разлетаются в пространство продукты абляции. Чем равномернее будет угловое распределение, тем равномернее осядут испаренные частицы на подложку, что важно в ряде практических приложений. С другой стороны, во многих режимах абляции лазерный факел разлетается преимущественно «вперед» [136], что может быть использовано для повышения скорости напыления путем расположения напыляемой подложки вблизи оси факела.

Для определения зависимости потока испаренной массы от угла были проведены эксперименты с использованием кварцевых датчиков толщины, широко применяемых для анализа локального потока массы в лазерном факеле при абляции металлов [136–138]. Схема экспериментов показана на Рисунке 2.6. На расстоянии 50 мм от мишени были расположены 5 кварцевых резонаторов под углами $\theta = 10^\circ, 22^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ$ к оси факела, работающих на резонансной частоте $f_0 \approx 10$ МГц. Продукты абляции, разлетаясь в вакуум, оседали на датчиках, изменяя их толщину и, соответственно, резонансную частоту. По сдвигу частоты можно судить о толщине осажденной пленки, т.е. об интегральном потоке частиц в данной точке лазерного факела. В экспериментах использовались датчики РК-169. Мишень была расположена на вращающемся держателе, что обеспечивало равномерность испарения.

Для вывода датчиков на резонансную частоту были собраны мультивибраторы на базе микросхем SN74HC14N. Для каждого датчика использовалась отдельная микросхема, чтобы

исключить взаимное влияние их друг на друга. Электрическая схема измерений показана на Рисунке 2.7.

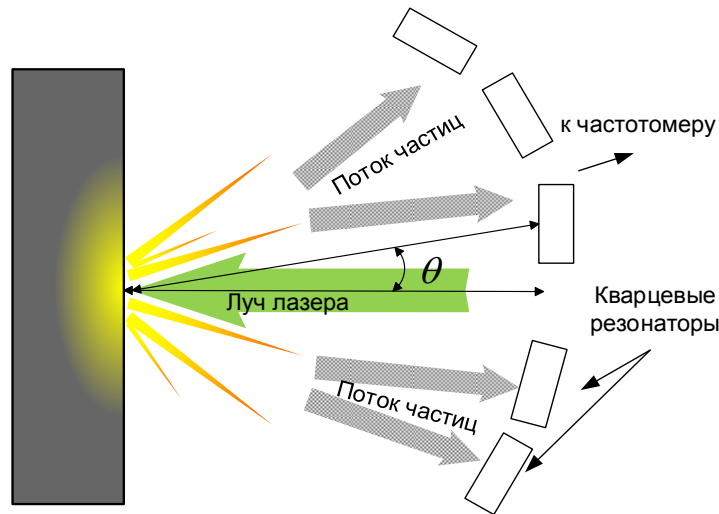


Рисунок 2.6. Схема измерений угловых распределений продуктов абляции.

Изменение (уменьшение) частоты колебаний датчика Δf прямо пропорционально изменению толщины кристалла кварца, увеличивающейся за счет напыленной пленки. Толщина осаждаемой пленки пропорциональна массе осажденного материала Δm_q . Тогда, подразумевая, что толщина пленки много меньше исходной толщины кристалла, имеем [139]:

$$\frac{\Delta m_q}{\Delta f} = \frac{N_q \rho_q S_q}{f_0^2} \quad (2.4)$$

где $N_q = 1,668 \cdot 10^5$ Гц·см — константа АТ-кварца, ρ_q — плотность кварца, S_q — активная площадь кристалла кварца (12,5 мм²).

Изменения частоты отслеживались частотомерами ЧЗ-63 и ЧЗ-64 (дискретность отсчета 0,1 Гц). Измерения усреднялись по серии из последовательных лазерных импульсов, число которых варьировалось от 100 до 1000 в зависимости от интенсивности излучения. Чтобы минимизировать влияние переходных процессов, вызванных лазерным импульсом в кварце и электрической схеме [140], была выбрана низкая частота следования импульсов 0,2 Гц. С этой же целью выход резонаторов на стационарную резонансную частоту контролировался в течение нескольких часов перед началом каждого эксперимента в соответствии с рекомендациями [140].

На Рисунке 2.7,б представлена типичная зависимость резонансной частоты кварцевого датчика от времени. Для каждого датчика были проведены калибровочные измерения дрейфа его резонансной частоты f_0 во времени в условиях вакуума. Найдено, что резонансные частоты используемых датчиков линейно уменьшаются со временем с типичной скоростью $A_q = 0,03$ — 0,05 Гц/мин, зависящей от конкретного датчика (пунктирные линии на Рисунке 2.7,б). При напылении на датчик пленки резонансная частота $f(t)$ экспоненциально падает в течение

характерного времени релаксации порядка 100 – 150 мин., после чего выходит на линейную дрейфовую зависимость. Экспериментальные зависимости $f(t)$ аппроксимировались функцией:

$$f(t) = -A_q t - B_q + C_q \exp\left(-\frac{t-t_{0q}}{t_{1q}}\right) \quad (2.5)$$

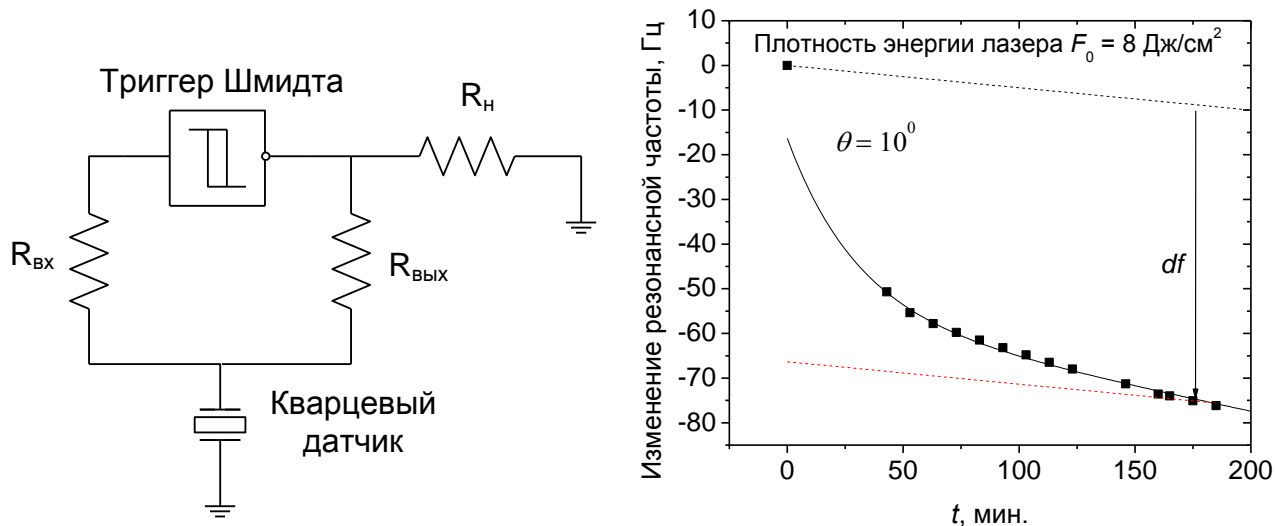


Рисунок 2.7. а) Электрическая схема мультивибратора. Сигнал снимается с выхода триггера. б)

Типичная зависимость резонансной частоты кварцевых датчиков от времени. Пунктирная линия соответствует собственному линейному дрейфу частоты с постоянной скоростью $A_q = -0,05$ Гц/мин. Точки — экспериментальные данные изменения частоты $f(t)$ датчика после осаждения на него частиц факела при 500 выстрелах (полное время напыления 43 минуты, время $t = 0$ соответствует началу напыления). Сплошная линия — аппроксимация экспериментальных данных зависимостью (2.5) с коэффициентами $B_q = 65,5$ Гц, $C_q = 17,0$ Гц, $t_{0q} = 43$ мин, $t_{1q} = 47$ мин.

Таким образом, изменение резонансной частоты Δf с учетом собственного дрейфа кварцевых датчиков определяется коэффициентом B_q . По формуле (2.4) можно оценить чувствительность кварцевых датчиков. Для серебра (плотность – 10 г/см^3) имеем $\Delta m_q/\Delta f = 2 \text{ нг/Гц}$ или $\sim 10^{13}$ атомов/Гц.

2.1.7 Весовые измерения

Важнейшей характеристикой процесса абляции является количество вещества, удаленное за импульс. Одним из методов его определения является интегрирование по углу распределений, полученных с помощью кварцевых резонаторов. Однако более точным, по-видимому, является метод прямого взвешивания мишени. В случае абляции в вакууме и фоновом газе удаленная масса вещества измерялась путем взвешивания мишени до и после облучения и усреднялась по

серии от 10000 до 30000 выстрелов в зависимости от интенсивности излучения (при этом в сумме испарялось порядка 100 – 300 мкг). В течение серии выстрелов лазер сканировался по мишени с целью избежать образования глубокого кратера на поверхности и обеспечить примерно одинаковые условия для разных выстрелов серии. В случае абляции в жидкости прямое взвешивание мишени затруднено. Для определения испаренной массы проводились весовые измерения сухого остатка коллоидного раствора после выпаривания из кюветы всей жидкости. Взвешивание производилось с помощью аналитических весов GH-202 A&D (дискретность отсчета 10 мкг) и Mettler Toledo mx5 (дискретность отсчета 1 мкг).

2.1.8 Экспериментальные установки для синтеза наноструктур на поверхности и в объеме жидкости

Схемы экспериментальных стендов для синтеза тонких пленок и коллоидных растворов показаны на Рисунке 2.8. Для осаждения тонких пленок мишень помещалась в вакуумную камеру с возможностью подачи фонового газа (Ar , O_2), давление которого в камере варьировалось в диапазоне 1-100 Па. Камера представляла собой кварцевую трубу диаметром 45 мм и длиной 700 мм, герметизированную с обоих концов. Снаружи трубы устанавливался резистивный нагреватель, обеспечивающий равномерный прогрев области синтеза до 400 °С. Подложки для осаждения тонких пленок располагались на расстоянии 10 – 30 мм от мишени параллельно ее поверхности с небольшим сдвигом относительно оси камеры, чтобы обеспечить прохождение лазерного луча. В качестве подложек использовались: 1) тонкие пластины из монокристаллического кремния (100); 2) специальные сетки для просвечивающего электронного микроскопа, выполненные из меди или молибдена и покрытые аморфным углеродом или графеном.

Излучение лазера фокусировалось на мишень по нормали к ее поверхности с помощью подвижной оптической системы, состоящей из жестко связанных призмы и линзы. Сканирование луча по поверхности мишени исключало возможность образования глубокого кратера, влияющего на динамику разлета продуктов абляции. Число лазерных выстрелов для синтеза пленки варьировалось от 2000 до 10000. Для синтеза коллоидных растворов использовалась та же сканирующая оптическая система. Мишени погружались в кювету с деионизованной водой, объем которой составлял 20 см³, глубина погружения — 10 мм, что превышало максимальный размер образующего кавитационного пузыря [141,142]. Для синтеза раствора производилось от 2000 до 10000 выстрелов лазера.

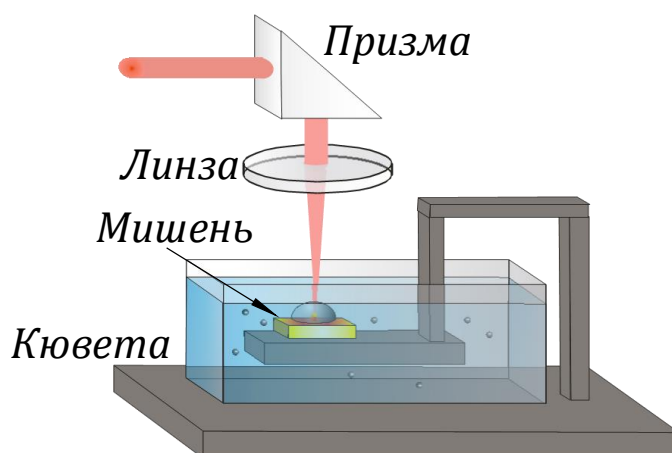
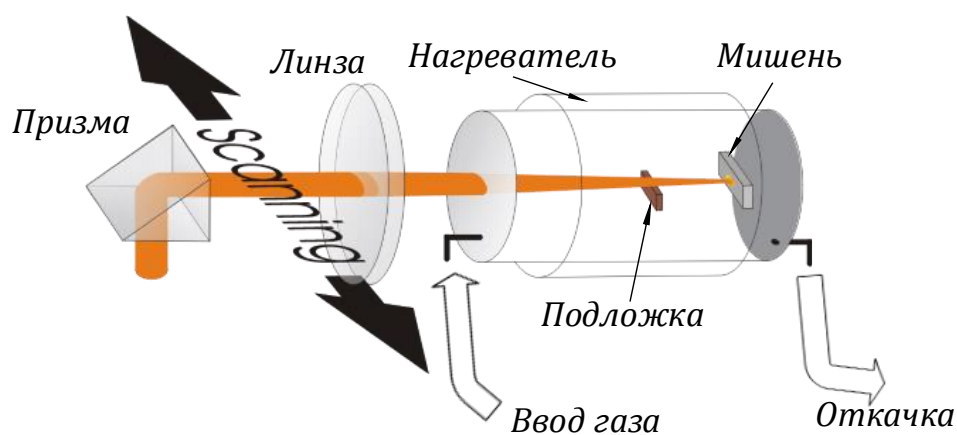


Рисунок 2.8. Схема синтеза наноструктурных пленок при лазерной абляции в вакууме или фоновом газе (вверху); наночастиц в жидкости (внизу).

2.2 Методы анализа синтезированных материалов

2.2.1 Сканирующая электронная микроскопия

Методами Сканирующей Электронной Микроскопии (СЭМ) определялись геометрия синтезируемых наночастиц и морфология поверхности лазерного кратера. Исследования проводились на микроскопе JEOL JSM-6700F (разрешающая способность до 1 нм). Прибор оснащен специальной приставкой для проведения Энергодисперсной Рентгеновской Спектроскопии (ЭДС), которая позволяла анализировать элементный состав полученных образцов.

2.2.2 Просвечивающая электронная микроскопия

Анализ формы и геометрии наночастиц с высокой разрешающей способностью проведен с помощью Просвечивающей Электронной Микроскопии (ПЭМ). Исследования проведены на микроскопе JEM-2010 с разрешающей способностью до 0.1 нм, что позволяет определять кристаллическую структуру отдельных наночастиц.

Для анализа наночастиц синтезированных в газовой фазе и вакууме, осаждение продуктов абляции осуществлялось на специальные подложки, представляющие собой медную или молибденовую (для синтеза при высоких температурах) сетку с нанесенным на ее поверхность слоем аморфного углерода и/или покрытой листами графена.

Наночастицы, синтезированные в жидкости, также анализировались с помощью ПЭМ. Подготовка образцов осуществлялась путем последовательного выпаривания нескольких капель коллоидного раствора на подложке для ПЭМ.

2.2.3 Абсорбционная спектрофотометрия

Анализ оптических свойств синтезированных коллоидных растворов осуществлялся на спектрографе ДФС-458С, оборудованном многоканальным анализатором эмиссионных спектров. Спектры экстинкции были получены для диапазона длин волн 380 – 800 нм. Разрешающая способность прибора составляла менее 1 нм. Коллоидные растворы заливались в пластиковую кювету с оптической длиной пути 10 мм.

2.2.4 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проведено исследование состава и электронной структуры нанокластеров, полученных при осаждении продуктов лазерной абляции серебра в атмосфере кислорода. Исследования проведены на фотоэлектронном спектрометре KRATOS ES 300 с использованием рентгеновского излучения линии алюминия АlKa с энергией 1486.6 эВ. Для определения количественного химического состава образцов и электронных состояний металлов и кислорода были сняты спектры основных фотоэлектронных линий элементов с разрешением 0,1 eV.

2.2.5 Неопределенность измерений

Основной источник неопределенности большинства измерений связан с нестабильностью энергии лазерного импульса, которая в среднем составляла 5 %. Эта проблема решалась путем усреднения измерений по значительному числу выстрелов. При отклонении энергии импульса более чем на 5 % от заданного значения эксперимент приостанавливался, и энергия лазера корректировалась.

Неопределенность в измерении плотности энергии (интенсивности) облучения $F = E_i/S_{eff}$ складывается из неопределенности измерения площади пятна и нестабильности энергии лазера. Эффективная площадь пятна для гауссова пучка определялась с помощью описанного в п.2.1.3 способа методом наименьших квадратов. При этом неопределенность измерения размеров пятна составляла ~10 %. С учетом нестабильности энергии лазера (~5 %) неопределенность измерения F составила ~15 %.

Неопределенность измерения удельной испаренной массы с помощью весов MettlerToledo mx5 (дискретность отсчета 1 мкг) ~1%, при типичных значениях ~100 мкг.

Основной вклад в неопределенность измерения угловых распределений вносит нестабильность собственного дрейфа резонаторов. На характерных временах измерения одной серии импульсов (150 – 200 минут) суммарная неопределенность величины собственного дрейфа составляла 1 – 3 Гц, что для типичных измеренных значений не превышало 20 % для крайних кварцевых датчиков, а для центральных — менее 5 %.

Ошибка измерения масс-спектрометрического сигнала обусловлена в основном нестабильностью энергии лазера от импульса к импульсу и дрейфом сигнала по времени. При типичном усреднении каждого масс-спектра по 100 лазерным выстрелам неопределенность измерений составила в среднем ~ 20%.

Разрешающая способность используемого масс-спектрометра при оптимальной настройке составляет ~1000 (на половине высоты пика), что позволяет измерять массу кластера с точностью ± 1 а.е.м. вплоть до масс в 1000 а.е.м. Для целей настоящей работы это вполне достаточно для надежной идентификации точной массы исследуемых кластеров металлов и их химического состава, в том числе оксидных и карбидных кластеров.

2.3 Моделирование

2.3.1 Моделирование абляции серебра и золота

Для описания нагрева мишени и процесса испарения металла под действием наносекундных лазерных импульсов в данной работе выбрана тепловая модель, которая соответствует нормальному (поверхностному) механизму испарения. Модель предполагает, что воздействие лазерного излучения на мишень сводится к ее термическому нагреву. Можно считать, что мишень в процессе облучения находится в состоянии термодинамического равновесия, поскольку характерное время энергообмена между электронами, поглотившими излучение, и решеткой составляет $1 - 10$ пс [74, 130], что намного меньше длительности импульса.

Модель базируется на решении нестационарного уравнения теплопроводности с объемным выделением энергии лазерного импульса, которое в системе координат, связанной с движущимся фронтом испарения, имеет вид [81, 143, 144]

$$(C_i \rho_i + L_{pt,i} \delta(T - T_{pt,i})) \left[\frac{\partial T}{\partial t} - u(t) \frac{\partial T}{\partial z} \right] = \frac{d}{dz} \left(k_i \frac{\partial T}{\partial z} \right) + Q(t, z), \quad (2.6)$$

где C — теплоемкость, ρ — плотность, T — локальная текущая температура, k — коэффициент теплопроводности, L_{pt} — теплота фазового перехода (парообразование расплава или окружающей жидкости, L_w , плавление металла, L_{melt}), T_{pt} — температура фазового перехода. Значение индекса i соответствует слою в системе: 1 — окружающая среда (жидкость, воздух или вакуум), 2 — мишень; $z = 0$ соответствует месту контакта слоев. Для случая абляции в вакууме область расчета ограничивалась только мишенью $z > 0$. Объемный источник $Q(t, r, z)$, моделирующий лазерный нагрев, имеет следующий вид:

$$Q_0(t, z) = \begin{cases} 0, & z < 0 \\ (1 - R_t) a_b \exp(-\alpha z) \cdot I(t), & z > 0 \end{cases} \quad (2.7)$$

$$I(t) = \frac{1}{\Delta t} \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \exp\left(-4 \ln(2) \frac{(t-t_0)^2}{\Delta t^2}\right) \cdot F_0, \quad (2.8)$$

где α , R_t — коэффициенты поглощения и отражения мишени, соответственно, F_0 — пиковая плотность энергии, $I(t)$ — интенсивность падающего излучения. Скорость фронта испарения определялась из уравнения Герца-Кнудсена:

$$u(t) = u(T_s(t)) = \frac{1 - \beta}{\rho} \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T_s}} \cdot p_{\text{sat}}(T_s), \quad (2.9)$$

где p_{sat} — давление насыщенного пара при температуре поверхности T_s , k_B — постоянная Больцмана. Для нахождения p_{sat} используется уравнение Клапейрона-Клаузиуса:

$$p_{sat}(T_s) = p_b \exp \left[\frac{L_v}{k_B} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_s} \right) \right], \quad (2.10)$$

где p_b — давление насыщенного пара при температуре T_b . Коэффициент β в (2.9) учитывает обратный поток частиц факела на поверхность (в работе принято $\beta = 0,18$ в соответствии с расчетами [84, 85] для абляции в вакууме).

Плазма, образованная на начальной стадии абляции, может эффективно поглощать падающее лазерное излучение. Для инфракрасного и видимого излучения основную роль играет тормозное поглощение электроном в поле иона [80]. Вследствие сильной температурной зависимости коэффициента поглощения низкотемпературной плазмы даже незначительный ее нагрев при поглощении части лазерной энергии приводит к более эффективному поглощению последующих порций. Это ведет к повышению температуры плазмы, еще большему нагреванию и т.д. Таким образом, поглощение в плазме может быть значительным даже при небольшой плотности испаренных частиц.

Для учета поглощения падающего излучения продуктами абляции при высоких интенсивностях облучения была применена модель [143]. Основные детали модели следующие. Интенсивность, доходящая до мишени после поглощения в продуктах, определяется как

$$I(t) = I_0(t) \exp[-\Lambda(t)] = I_0(t) \exp \left[- \int_0^\infty \alpha_p(n_p, T_p) dz \right], \quad (2.11)$$

где $I_0(t)$ — интенсивность падающего излучения, $I(t)$ — интенсивность излучения на поверхности мишени, $\Lambda(t)$ — полная оптическая толщина плазмы, α_p — коэффициент поглощения излучения в плазме. Оптическая толщина плазмы зависит от ее плотности n_p и температуры T_p , а α_p можно представить в виде $\alpha_p = n_p f(T_p)$, где $f(T)$ — некоторая возрастающая функция температуры. В [143] показано, что оптическая толщина может быть представлена в виде $\Lambda(t) = a\Delta z(t) + bE_{abs}(t)$ с независимыми от времени коэффициентами

$$a = \frac{\rho f(T_v)}{m}, \quad b = (\gamma - 1) \left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_{T_v} k_B^{-1}, \quad (2.12)$$

где $\Delta z(t)$ — глубина абляции, $E_{abs}(t)$ — энергия, поглощенная к моменту t , T_v — средняя температура при которой испаряются частицы массы m , γ — показатель адиабаты. Коэффициенты a и b рассматриваются как свободные параметры и подбираются из наилучшего совпадения с экспериментальными данными для величины удаленного за импульс количества вещества

В уравнении (2.6) δ -функция, позволяющая проводить сквозной расчет через границу фазового перехода, аппроксимировалась следующим выражением [145]:

$$\delta(T - T_{pt,i}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta_i} \exp \left[- \frac{(T - T_{pt,i})^2}{2\Delta_i^2} \right]. \quad (2.13)$$

Моделирование тепловых процессов, протекающих при нагреве металла в жидкости, проведено для плотностей энергии излучения, недостаточных для плавления металла, что позволило не учитывать его испарение и принять $u(t) = 0$.

Система уравнений (2.5-2.8) замыкалась следующими начальными и граничными условиями:

$$T(z,0) = T_0, \quad T(0,t) = T_s, \quad k \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = L_{vap} u(t) \quad (2.14)$$

для случая абляции в вакууме, где L_{vap} — теплота парообразования мишени;

$$T(0, z) = T_0, \quad T_1(t,0) = T_2(t,0), \quad k_1 \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=+0} = k_2 \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=-0} \quad (2.15)$$

для случая моделирования нагрева мишени в жидкости. На внешних границах приняты равными нулю все тепловые потоки:

$$k_i \left. \frac{\partial T_i}{\partial n} \right|_{bound} = 0. \quad (2.16)$$

Из решения уравнения теплопроводности (2.6) находилась полная глубина абляции Δz в вакууме и соответствующая ей масса M , испаренная за импульс с единицы поверхности для равномерного распределения интенсивности по пятну ($M = \rho \Delta z$). Модель, представленная в данной работе, развита на случай гауссова (реального) распределения энергии по пятну. Процедура нахождения была следующей: по зависимости $M(F_0)$, полученной для однородного распределения энергии по пятну, с помощью численного интегрирования вычислялась испаренная масса, как:

$$M = \int_0^{R_{int}} M(F(r)) \cdot 2\pi r dr, \quad (2.17)$$

здесь R_{int} — предел интегрирования (он выбирался так, чтобы на нем локальная плотность энергии была заведомо меньше порога абляции). Локальная плотность энергии $F(r)$ дается выражением:

$$F(r) = F_0 \exp\left(-2 \frac{\pi r^2}{S_{eff}}\right), \quad (2.18)$$

Для случая облучения металла, погруженного в воду, принято, что спонтанное гомогенное зародышеобразование пара является доминирующим механизмом кипения жидкости, при этом зародыши образуются вблизи границы соприкосновения жидкости с металлом. В соответствии с теорией гомогенного зародышеобразования, число зародышей, образующихся в единицу времени на единице поверхности нагревателя определяется следующим выражением [146–150]:

$$J(T) = N_w^{2/3} \sqrt{\frac{6\sigma_w}{\pi n_w (2 + p_a / p_{sat}(T))}} \exp\left(-\frac{W_*}{kT}\right), \quad (2.19)$$

где N_w и m_w — концентрация и масса молекул воды, σ_w — поверхностное натяжение воды, p_a — давление окружающей среды (10^5 Па), $p_{sat}(T)$ давление насыщенного пара воды при температуре T , $W_* = \frac{16\pi\sigma_w^3}{3k_bT(p_{sat}(T)-p_a)^2(1-\rho_v/\rho_l)}$ — энергия, необходимая для образования критического зародыша, ρ_v — плотность паров воды, ρ_l — плотность воды в жидком состоянии. Таким образом, число зародившихся пузырьков на единицу поверхности к моменту времени t может быть определено в результате численного интегрирования:

$$N_{bubbles}(t) = 2\pi \int_0^t J(T) S_{eff} dt. \quad (2.20)$$

Рождение паровой фазы на поверхности мишени влечет резкое уменьшение теплоотдачи, поэтому важным с тепловой точки зрения параметром является доля площади поверхности мишени, захваченная пузырями:

$$G = \frac{S_{vapor}}{S_{eff}} = \pi r_{bubble}^2 \cdot 2\pi \int_0^t J(T) dt, \quad (2.21)$$

где радиус пузырька определяется из условия механического равновесия пузыря [146]:

$$r_{bubble} = \frac{2\sigma_w}{p_{sat}(T)-p_a}. \quad (2.22)$$

В вакууме проведено моделирование абляции серебра и золота излучением лазера на длине волны 532 нм. Моделирование лазерного нагрева в жидкости излучением с длиной волны 1064 нм проведено для мишеней Ag, Au, AgAu, и AgAu₄, погруженных в воду.

2.3.2 Моделирование спектров пропускания коллоидных растворов

Для описания результатов спектрофотометрического исследования была реализована стандартная теоретическая модель на базе полной теории Ми. Теория Ми представляет собой точное решение задачи рассеяния электромагнитной волны на металлической сфере произвольного радиуса, помещенной в диэлектрическую среду [151]. Из элементов матрицы рассеяния могут быть получены явные выражения для сечений экстинкции и рассеяния сферической частицы:

$$C_{ext} = \frac{\lambda^2}{2\pi N_0^2} \sum_{i=1}^{\infty} (2i+1) \mathbf{Re}(a_i + b_i), \quad (2.23)$$

$$C_{sca} = \frac{\lambda^2}{2\pi N_0^2} \sum_{i=1}^{\infty} (2i+1) (|a_i|^2 + |b_i|^2), \quad (2.24)$$

где λ — длина волны, N_0 — показатель преломления среды (для воды $N_0 = 1.33$ — значение принятое в расчете), a_i и b_i — коэффициенты ряда рассеяния, выражения для которых имеют следующий вид [151]:

$$a_i = \frac{m\psi_i(mx)\psi_i'(x) - \psi_i'(mx)\psi_i(x)}{m\psi_i(mx)\eta_i'(x) - \psi_i'(mx)\eta_i(x)}; \quad (2.25)$$

$$b_i = \frac{\psi_i(mx)\psi_i'(x) - m\psi_i'(mx)\psi_i(x)}{\psi_i(mx)\eta_i'(x) - m\psi_i'(mx)\eta_i(x)}, \quad (2.26)$$

$$m = \frac{n(R)}{N_0}, \quad (2.27)$$

$$x = \frac{2\pi N_0 R}{\lambda}, \quad (2.28)$$

где n – комплексный показатель преломления частицы, ψ_i и η_i – сферические функции Риккати-Бесселя. В данной работе расчет ограничивался членами ряда рассеяния второго порядка, описывающими возбуждение квадрупольных мод электрического поля. Такое ограничение приемлемо для размера частиц не более 250 нм [151].

Зная сечения экстинкции C_{ext} , можно найти реально измеряемый с помощью абсорбционной спектроскопии коэффициент экстинкции $y = \ln \frac{I_0}{I}$ (где I_0 — интенсивность излучения, падающего на раствор, а I — регистрируемая прибором) для раствора, содержащего частицы разных размеров, с помощью соотношения:

$$y = x \sum_j v_j C_{extj}, \quad (2.29)$$

где v_j — объемная концентрация сечения экстинкции частиц j -ого размера в растворе, а суммирование ведется по всем размерам наночастиц, $x = 10$ мм — длина оптического пути. Полагалось, что распределение частиц по размерам подчиняется логнормальному распределению:

$$f(d) = \frac{A}{\sqrt{2\pi}wd} \exp \left[\frac{-[\ln(\frac{d}{d_c})]^2}{2w^2} \right], \quad (2.30)$$

где d — диаметр частиц.

В расчете было учтено, что диэлектрическая проницаемость существенно зависит от размера частиц при $d < 10$ нм, когда длина пробега электронов проводимости становится сопоставима с размером частицы. Их столкновения с границами частицы влекут изменения собственной частоты колебания, а, следовательно, изменяется спектральный отклик частицы на падающую электромагнитную волну. Поправка к диэлектрической проницаемости массивного материала для расчета рассеяния и поглощения малых частиц введена в соответствии с [152]. Данные о диэлектрической проницаемости массивного материала взяты из [153, 154].

2.3.3 Данные, используемые в расчетах

Физические свойства материалов, необходимые для расчетов представлены в Таблицах 3 и 4.

Таблица 3. Свойства воды [155, 156].

Параметр	Значение
C , Дж/(кг К)	4200
T_{pt}^a , К	610
L_w , Дж/моль	40600
k , Вт/(см К)	$T < T_{pt}, 0.6, T > T_{pt}, 0.17$
Δ , К	20
m , а.е.м.	18
ρ_v , кг/м ³	$0.00222 \times \exp(0.0173 \times T)$
ρ_l , кг/м ³	1000
σ_w , н/м	$-0.00021 \times (T - 647.8)$
p_{sat} , Па	$\exp(6.90749 + 0.1575 \times T)$

^a Результаты данной работы

Таблица 4. Свойства мишеней [153, 157–159]

Параметр	Значение			
	Ag	AgAu	AgAu ₄	Au
C , Дж/(кг К)	$T < T_{pt}$, $204.5 + 0.07 \times T$ $T > T_{pt}$, 304,5	$T < T_{pt}$, $129.2 + 0.062 \times T$	$T < T_{pt}$, $109.9 + 0.053 \times T$	$T < T_{pt}$, $116.9 + 0.0393 \times T$ $T > T_{pt}$, 156,3
ρ , кг/м ³	10490	15020 ^b	17540 ^b	19300
L_{vap} , Дж/моль	$T \leq T_{pt}$, 266,8 $T > T_{pt}$ К, 255,3			$T \leq T_p$, 330,0 $T > T_p$, 317,5
L_{melt} , Дж/моль	11500	12000 ^b	12000 ^b	12500
T_{pt} , К	1234	1306	1327	1337
k , Вт/см/К	$T < T_{pt}$, $459.2 - 0.08 \times T$ $T_{pt} < T < 1600$ К, $113.0 + 0.04 \times T$ $T > 1600$ К, 174	$T < T_{pt}$, $-475.3 + 299.6 \times T^{0.1039}$	$T < T_{pt}$, $-850.3 + 659.5 \times T^{0.0624}$	$T < T_{pt}$, $345 - 0.07 \times T$, $T_{pt} < T < 1600$ К, $88.8 + 0.01 \times T$, $T > 1600$ К, 105
R_t (1064 нм, воздух) ^c	0,87	0,86	0,84	0,87
R_t (1064 нм, вода) ^d	0,84	0,83	0,8	0,84
α , 1/м (1064 нм)	$8,6 \times 10^7$	$8,4 \times 10^7$	$8,2 \times 10^7$	$8,0 \times 10^7$
R_t (532 нм) ^e	59 %			67 %
α , 1/м (532 нм)	$7,3 \times 10^7$			$5,69 \times 10^7$
Δ , К	100	100	100	100
m , а.е.м	108	152.5 ^b	179.2 ^b	197

^b Для сплавов приняты усредненные значения Ag и Au с учетом их концентрации

^c Измерения данной работы для полированной мишени

^d Рассчитано, используя соотношение $R = \frac{(n_t - N_0)^2 + k_t^2}{(n_t + N_0)^2 + k_t^2}$ для соответствующих значений в воздухе, n_t – показатель преломления мишени, $k_t = \frac{\alpha \lambda}{4\pi}$ – коэффициент экстинкции мишени.

^e Измерения данной работы для неполированной мишени

3 Синтез наноструктур благородных металлов методом ИЛА в вакууме

В данной главе рассмотрены основные закономерности импульсной лазерной абляции благородных металлов в режимах синтеза наноструктур в вакууме. Проведен анализ состава и динамики разлета лазерного факела. Установлены зависимости испаренной массы от плотности энергии лазерного излучения. Выполнено моделирование процесса испарения материала под действием лазерного излучения, достигнуто хорошее согласие с экспериментом. Определены наиболее благоприятные условия для лазерного синтеза тонких пленок. Найдена корреляция между условиями синтеза и параметрами формируемой пленки. Обсуждаются механизмы формирования наноструктур при лазерной абляции в вакууме.

3.1 Масс-спектрометрия продуктов ИЛА Ag, Au и AgAu

На Рисунке 3.1 представлен типичный масс-спектр продуктов абляции золотой мишени. Основной компонентой лазерного факела являются нейтральные атомы металлов. Кроме того, при абляции золота в факеле зарегистрированы нейтральные димеры, концентрация которых максимальная при $F_0 \approx 4$ Дж/см² (~ 1% от общего числа частиц) и падает с дальнейшим увеличением F_0 . Нейтральные кластеры большого размера при абляции золота не обнаружены. Димеры и более крупные кластеры в лазерном факеле серебра не зарегистрированы.

При исследовании заряженной компоненты (ионизирующий электронный пучок выключен) обнаружено присутствие в факеле значительного количества ионов. Доля ионов от общего числа испаренных частиц составляет 1 – 30% для серебра и 1 – 20% для золота в зависимости от интенсивности лазерного излучения. В экспериментах также не выявлено наличия в лазерном факеле заряженных кластеров Ag_n^+ . При абляции золота в лазерном факеле обнаружены заряженные димеры и тримеры. Найдено, что малые кластерные катионы золота активно взаимодействуют с углеродом (присутствующем в вакуумной камере и на поверхности мишени в виде примеси) с образованием карбидных кластеров $Au_nC_m^+$ (Рисунок 3.1, б).

Результаты масс-спектрометрии не исключают того, что в факеле присутствуют более крупные частицы с соотношением массы к заряду m/Z свыше 8000 а.е.м., эмитируемые непосредственно с поверхности, поскольку такие частицы невозможно зарегистрировать масс-спектрометром.

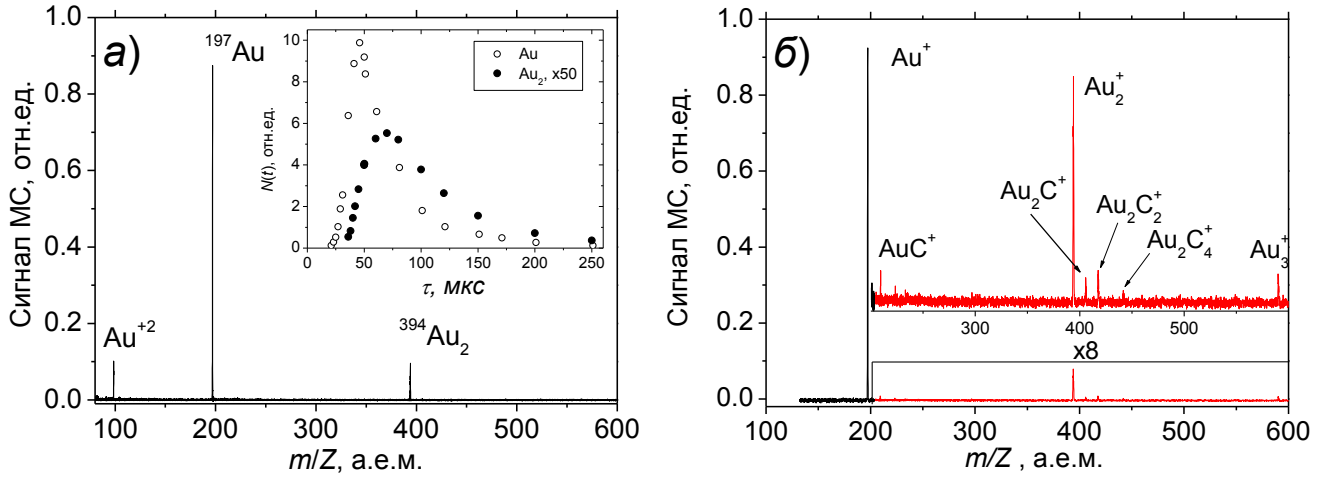


Рисунок 3.1. Масс-спектры золота для $F_0 = 4$ Дж/см², $\tau = 100$ мкс: а) нейтральные частицы, на вставке показаны времяпролетные распределения атомов и димеров золота; б) ионы.

На вставке Рисунка 3.1,а показаны времяпролетные (ВП) распределения для Au и Au₂. Измеренные профили $N(\tau)$ были преобразованы в распределения по кинетическим энергиям $P(E)$ с помощью соотношения [160]:

$$P(E) \sim \tau^2 N(\tau), \quad (3.1)$$

где $E = \frac{m(L_i/\tau)^2}{2}$, $L_i = 80$ мм — расстояние пролета от мишени до точки ионизации, τ — время пролета, m — масса частицы. Полученные зависимости $P(E)$ хорошо аппроксимируются распределением Максвелла-Больцмана [160]:

$$P(E) \sim E \exp\left(-\frac{2E}{\langle E \rangle}\right), \quad (3.2)$$

со средними значениями кинетической энергии $\langle E \rangle$ в диапазоне 2 – 5 эВ для исследованного диапазона $F_0 = 2 - 10$ Дж/см² (Рисунок 3.2). Атомы серебра и золота обладают близкими кинетическими энергиями. Атомы и димеры золота также имеют близкую кинетическую энергию, что свидетельствует о том, что димеры эмитируются с поверхности мишени, а не формируются при конденсации в факеле, поскольку в последнем случае следует ожидать равных скоростей частиц [161]. Измеренные значения $\langle E \rangle$ нейтральных частиц и ионов значительно меньше энергий частиц, реализуемых при синтезе наноструктурных пленок золота с помощью более мощных лазерных импульсов (~100 эВ [99, 162]) и, соответственно, в нашем случае при осаждении продуктов абляции можно исключить такие эффекты, как распыление подложки и имплантация.

Зависимость средней кинетической энергии атомов Ag и Au от плотности энергии излучения F_0 показана на Рисунке 3.3. Эксперименты в вакууме проведены для диапазона $F_0 = 2 - 10$ Дж/см². Данный диапазон охватывает основные режимы лазерной абляции, от десорбции до режима развитой абляции, исследуемые в настоящей работе. При более высоких значениях F_0

масс-спектрометрические измерения в используемой схеме эксперимента становятся невозможными, поскольку плотность и степень ионизации лазерного факела становятся слишком высокими. Такая лазерная плазма остается практически квазинейтральной на базе пролета до ионного источника и поэтому слабо откликается на внешние электрические поля масс-спектрометра. Для проведения масс-спектрометрического анализа продуктов абляции золота и серебра при $F_0 > 10$ Дж/см² необходимо либо значительно увеличивать пролетную базу L_i , либо вводить в камеру абляции фоновый газ, уменьшая тем самым степень ионизации факела и длину его разлета [89, 90].

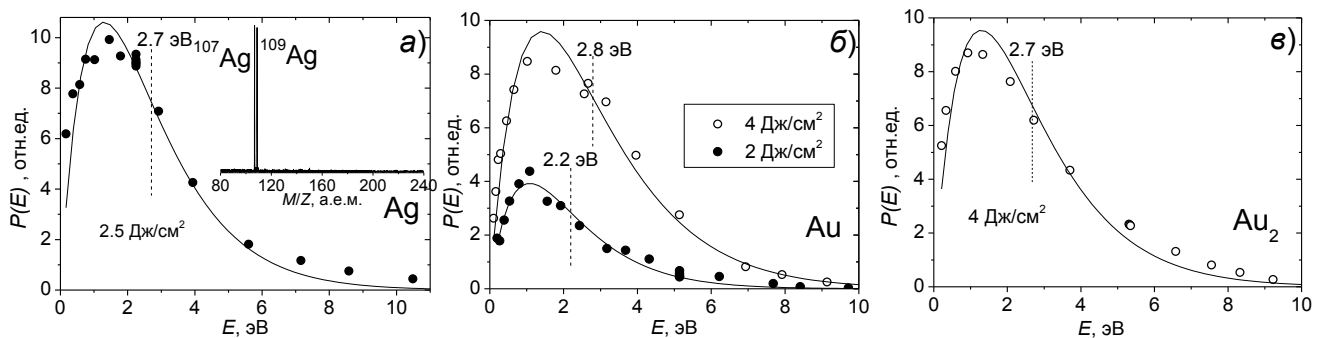


Рисунок 3.2. ВП-распределения а) атомы серебра; б) атомы золота; в) димеры золота. Линии — аппроксимация распределением Максвелла (3.2). Вертикальными линиями показаны средние значения кинетических энергий.

Увеличение F_0 в диапазоне 2 – 6 Дж/см² приводит к росту $\langle E \rangle$, что обусловлено ростом температур поверхности мишени. При $F_0 > 6$ Дж/см² рост средней энергии частиц замедляется и стремится к значению ~ 5 эВ (Рисунок 3.3). Наблюдаемая средняя энергия частиц в ~ 2 раза превышает расчетную тепловую энергию, с которой атомы слетают с поверхности металлов (см. Пункт 3.5). Такое расхождение обусловлено двумя факторами. Во-первых, столкновения частиц в начальной стадии разлета приводят к их направленному движению вдоль оси факела [86], т.е. увеличению продольной составляющей скорости за счет уменьшения поперечной (тепловой) составляющей. Во-вторых, при плотностях энергии свыше 6 Дж/см² происходит эффективное поглощение части лазерной энергии продуктами абляции, что приводит к дополнительному их разогреву до температур выше тепловых. Выход средней энергии частиц на плато связан, вероятно, с прекращением роста температуры поверхности мишени в результате плазменной экранировки. При этом поглощение лазерного излучения происходит в первую очередь на переднем фронте факела. Характерная глубина поглощения в лазерной плазме уменьшается с увеличением F_0 , так как с ростом F_0 в первую очередь повышается температура фронтальной части факела, следовательно, увеличивается именно ее поглощательная способность. При этом основное ядро факела, как и поверхность мишени, не будут испытывать дополнительного разогрева. При плотностях энергии свыше 20 Дж/см² можно ожидать существенного ускорения

нейтральных частиц [163]. Во-первых, в результате поглощения факелом части энергии лазера, существенная доля частиц становится заряженной и ускоряются [164], разгоняя при этом нейтральную компоненту при столкновении. Во-вторых, появляется значительное количество быстрых нейтральных атомов, образовавшихся в результате рекомбинации предварительно ускоренных ионов [128, 164].

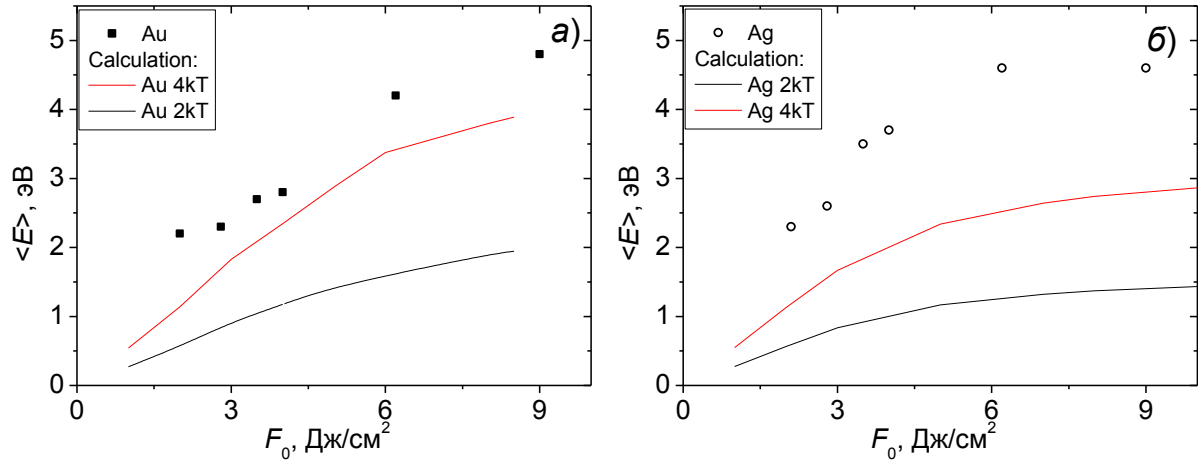


Рисунок 3.3. Зависимость средней энергии атомов а) золота, б) серебра от плотности энергии лазера. Линии — расчет тепловой энергии атомов уносимых с поверхности мишени ($2k_bT$) и кинетической энергии атомов в факеле по модели [86] ($4k_bT$).

На Рисунке 3.4 показаны времяпролетные распределения атомов Ag и Au, в продуктах абляции сплава золото-серебро (исходное соотношение компонентов 1:1) в сравнении с ВП распределениями тех же атомов при абляции чистых металлов. Видим, что наличие в мишени второго компонента не влияет на разлет каждой из частиц. Данный результат представляется, на первый взгляд, удивительным, поскольку можно было бы ожидать выравнивания скоростей компонентов при абляции сплава, т.е. ускорения более тяжелых атомов Au и торможения более легких атомов Ag, как это происходит в сверхзвуковых струях газовых смесей [165]. При этом эффект выравнивания скоростей компонентов должен усиливаться с увеличением плотности энергии излучения, т.е. с увеличением частоты столкновения частиц в факеле. Однако измеренные ВП распределения и, соответственно, скорости атомов Ag и Au не зависят от типа мишени (чистый металл или сплав) во всем исследованном диапазоне F_0 (Рисунок 3.5). Наиболее вероятная скорость V_m , соответствующая значению τ , при котором достигается максимум распределения, перестает изменяться при $F_0 > 6$ Дж/см², что также связано с плазменной экранировкой (Рисунок 3.5). Отметим, что рассмотренные условия лазерного облучения уже для $F_0 > 4$ Дж/см² соответствуют режимам развитой абляции, когда за импульс удаляется более одного монослоя материала, и атомы заведомо испытывают столкновения при разлете (см. Пункт 3.5).

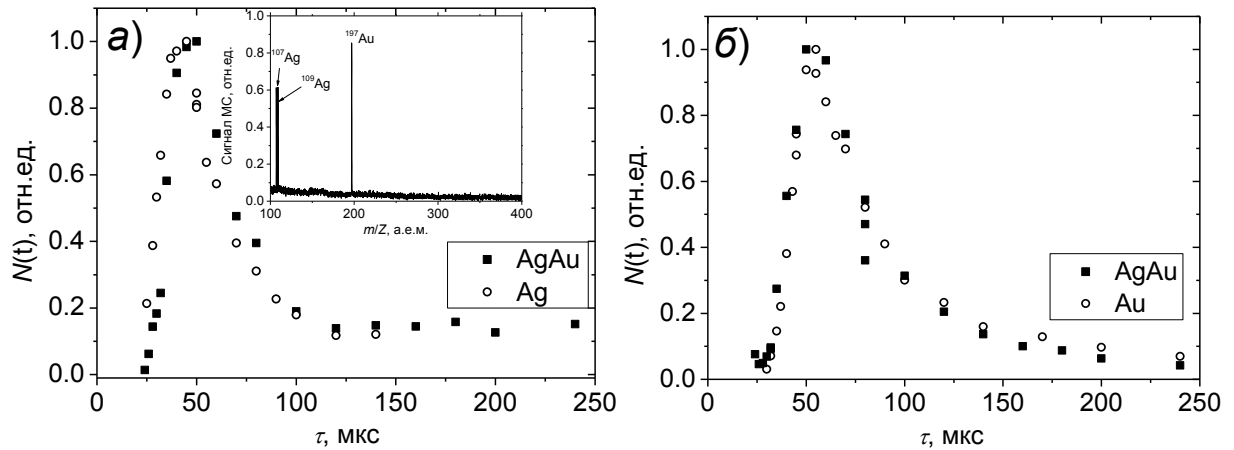


Рисунок 3.4. Сравнение ВП распределений атомов металлов при абляции а) Ag и AgAu; б) Au и AgAu. Каждая точка усреднена по 100 лазерным импульсам. На вставке показан типичный масс-спектр при абляции сплава. $F_0 = 6 \text{ Дж/см}^2$.

Идентичность ВП распределений для разных типов мишеней в условиях развитой абляции возможна только при отсутствии «перекрестных» столкновений Ag-Au в процессе разлета. Вероятно, это связано с тем, что испарение золота и серебра под действием лазерного импульса происходит не одновременно и, соответственно, эти компоненты при разлете разнесены в пространстве. Другими словами, в рассматриваемых условиях имеет место неконгруэнтное испарение сплава Ag-Au [134, 166]. Объяснить это можно следующим образом. Поскольку серебро более летучее, чем золото, сначала происходит унос атомов серебра, в результате чего поверхность мишени обогащается золотом. Унос атомов золота происходит в более поздние моменты времени, что существенно снижает вероятность их столкновения с атомами серебра. В случае многократного воздействия лазерных импульсов на поверхность сплава (данные на Рисунках 3.4 и 3.5 получены в многоимпульсном режиме) возможен альтернативный сценарий неконгруэнтного испарения, рассмотренный в [166]. Первые несколько выстрелов, сделанных по свежей поверхности, приводят к обогащению поверхности золотом вследствие преимущественного удаления более летучего серебра. В течение последующих импульсов испарение отдельных компонентов выходит на стационарные значения, соответствующие стехиометрическому удалению материала (интегрально за импульс). При этом золото испаряется в основном в течение импульса, когда температура поверхности максимальна. Нагрев мишени приводит к активации диффузии атомов серебра в приповерхностной области и компенсации его недостатка на поверхности [134]. Достигшие поверхности атомы Ag испаряются на более поздних стадиях, в процессе остывания мишени (так называемое задержанное испарение [166]). Выяснение, какой из механизмов неконгруэнтного испарения сплава доминирует в рассматриваемых условиях, требует отдельных экспериментальных и теоретических исследований и выходит за рамки настоящей работы. В контексте же данной работы важно, что

перекрестные столкновения Ag-Au в лазерном факеле при абляции сплава маловероятны и, следовательно, условия для формирования биметаллических кластеров являются неблагоприятными.

Действительно, кластеры Ag_nAu_m при абляции в вакууме сплава AgAu не обнаружены. Абсолютно доминирующими компонентами факела являются атомы золота и серебра (вставка на Рисунке 3.4). Также не зарегистрированы димеры Au_2 , эмиссия которых наблюдается при абляции золота (Рисунок 3.1). Последнее обстоятельство не является неожиданным, т.к. в сплаве атомы Au «разбавлены» атомами Ag, и эмиссия Au_2 с его поверхности менее вероятна, чем с поверхности чистого металла. Соответственно, отсутствие в продуктах абляции сплава димера золота свидетельствует о достаточно хорошем перемешивании золота и серебра в приготовленном образце.

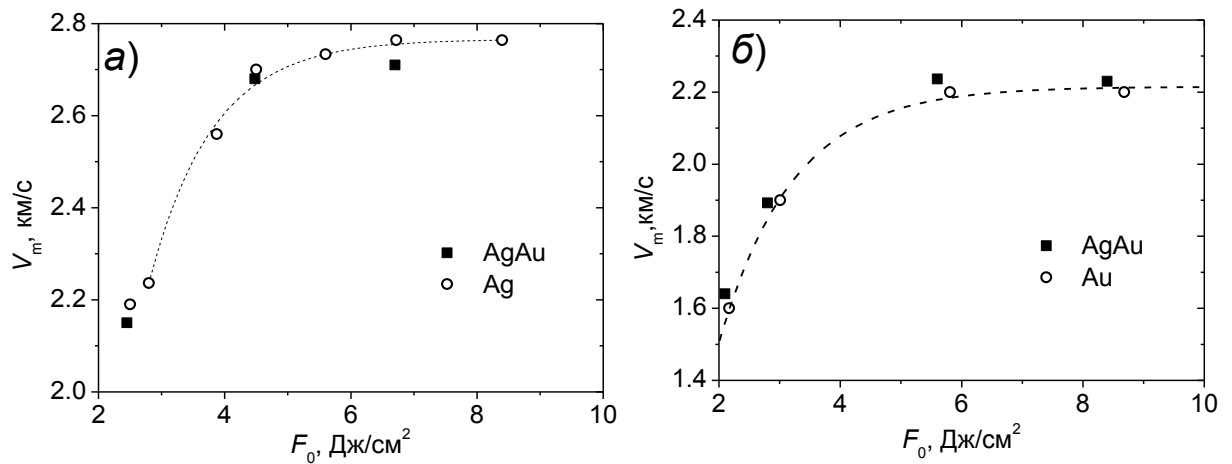


Рисунок 3.5. Зависимость наиболее вероятных скоростей атомов а) Ag; б) Au от плотности энергии лазера при абляции чистых металлов и сплава.

3.2 Удаленная масса

Удаленная с единицы поверхности мишени масса вещества M (или глубина абляции) является важнейшей интегральной характеристикой процесса абляции, определяющей эффективность испарения мишени под действием лазерного излучения. В данной работе этот параметр абляции измерялся с помощью прямых весовых измерений. Полученные результаты использовались при моделировании процесса лазерного испарения (см. Пункт 3.5). Зависимости удельной массы, удаленной за импульс, от плотности энергии излучения для золота и серебра приведены на Рисунке 3.6.

Из сравнения Рисунков 3.6,а и 3.6,б видно, что масса золота, удаленного с единицы поверхности, примерно в 1,7 раз больше, чем у серебра при одинаковых значениях F_0 . С учетом разницы в массе атомов это означает, что при одинаковых условиях облучения с поверхности Au

и Ag уносится примерно равное количество атомов. Зависимости $M(F_0)$ в обоих случаях близки к линейным в исследованном диапазоне $F_0 = 1 - 20$ Дж/см², что, на первый взгляд, указывает на реализацию механизма простого испарения без плазменных эффектов [78]. Однако более детальный анализ (см. Пункты 3.5 и 3.7) показывает, что наблюдаемая линейная зависимость является результатом проявления нескольких механизмов абляции (поверхностное испарение, эмиссия микрокапель и поглощение излучения в плазме). Полученные результаты свидетельствуют также, что уже для $F_0 > 4$ Дж/см² реализуется режим развитой абляции, когда с поверхности уносится несколько десятков монослоев (1 монослой соответствует $\sim 2,7$ нг/мм² для серебра и ~ 5 нг/мм² для золота).

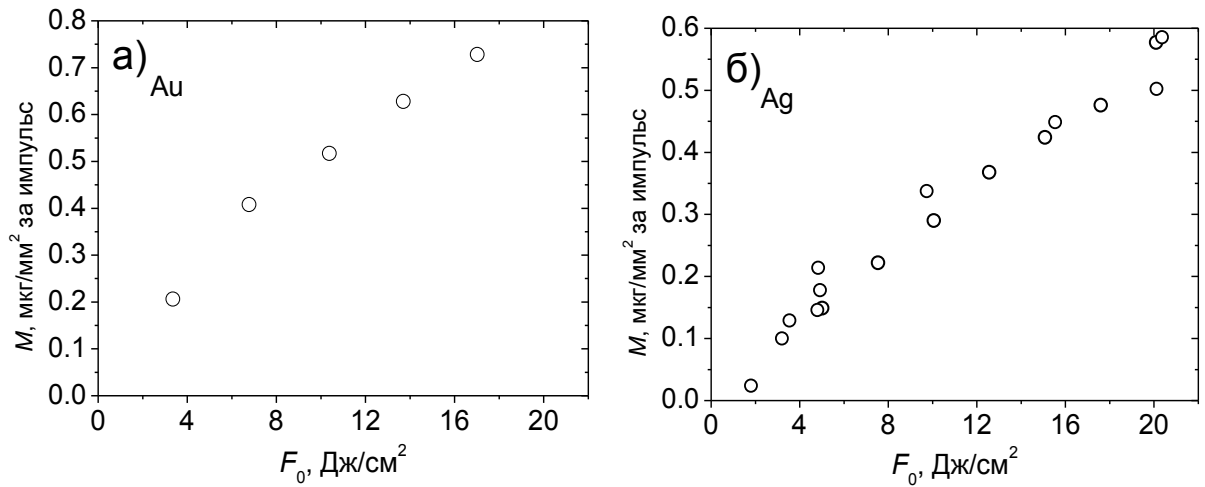


Рисунок 3.6. Зависимость массы, удаленной с единицы поверхности за импульс, от F_0 . а) золото, б) серебро.

3.3 Угловое распределение вещества в лазерном факеле

В этих экспериментах были измерены угловые распределения потока испаренной массы для различных плотностей энергии падающего излучения. Для анализа полученных результатов были выбраны две аппроксимирующие функции:

$$F_q(\theta) = a_q \cos^{n_q}(\theta) \quad (3.3)$$

и

$$G_q(\theta) = b_q \left(\frac{1 + \operatorname{tg}^2(\theta)}{1 + k_q^2 \operatorname{tg}^2(\theta)} \right)^{3/2}. \quad (3.4)$$

Зависимость (3.3) теоретически обоснована лишь для малых интенсивностей излучения, когда потоки вещества невелики [82]. Однако она является наглядной и часто используется для анализа угловых распределений частиц лазерной плазмы в широком диапазоне условий [78, 82,

132, 167]. В предельном случае $n_q = 1$ распределение (3.3) соответствует эффузионному (бесстолкновительному) разлету в вакуум. Лазерный факел, как правило, более вытянут «вперед» по сравнению с эффузионным истечением ($n_q > 1$) [167]. Зависимость (3.4) получена из решения газодинамической задачи разлета лазерного факела [85] (записана для случая факела, состоящего из атомов, с показателем адиабаты $\gamma = 5/3$) и имеет более строгое обоснование для условий лазерной абляции [94, 137, 168].

Типичные угловые зависимости, полученные в эксперименте, и их аппроксимации представлены на Рисунке 3.7. Видно, что зависимость (3.4) лучше описывает экспериментальные данные для высоких плотностей энергии излучения (Рисунок 3.7,б). При этом факел вытянут «вперед» в осевой части и имеет «крылья» на периферии. Вытянутость факела связана по всей видимости с газодинамическими процессами в период столкновительной фазы, которые приводят к направленному движению частиц вперед [86]. Для низких интенсивностей угловые распределения удовлетворительно описываются обеими функциями (Рисунок 3.7,а).

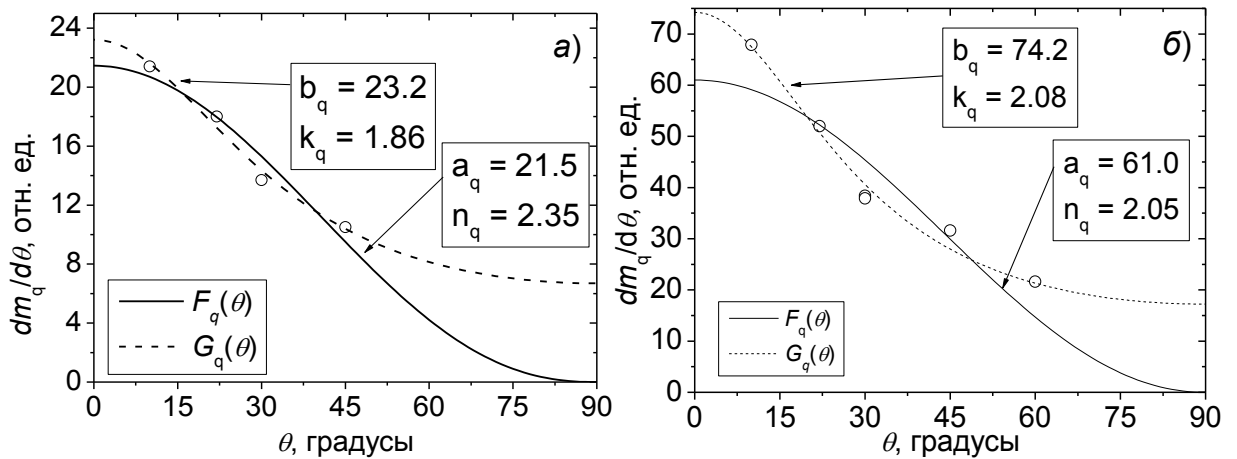


Рисунок 3.7. Угловые распределения частиц лазерного факела при абляции серебра с плотностью энергии а) $F_0 = 4$ Дж/см² и б) $F_0 = 14$ Дж/см². Точки — данные кварцевых измерений, сплошная линия — аппроксимация (3.3), пунктирная линия — аппроксимация (3.4).

Параметры n_q и k_q в выражениях (3.3) и (3.4) характеризуют вытянутость лазерного факела в пространстве ($k_q = Z_{plume}/X_{plume}$, где Z_{plume} и X_{plume} — асимптотические значения продольного и поперечного размеров факела [85]). Зависимости n_q и k_q от плотности энергии излучения показаны на Рисунке 3.8. Видно, что систематической зависимости от плотности энергии нет, т.е. при данных условиях испарения, геометрия факела существенно не меняется. По-видимому, это связано с тем, что в режиме развитой абляции ($F_0 > 4$ Дж/см²) температура поверхности слабо зависит от F_0 вследствие проявления эффектов экранировки, поэтому испарение мишени и начальный разлет пара происходят примерно в одинаковых условиях. При плотностях энергии менее 4 Дж/см², когда число столкновений между испаренными атомами мало, существенный вклад в удаленную массу, наряду с атомарной фазой, вносят и микрокапли (см. Пункт 3.7),

уносимые с поверхности преимущественно вдоль нормали к мишени, что приводит к увеличению параметров k_q и n_q и объясняет несферичность разлета.

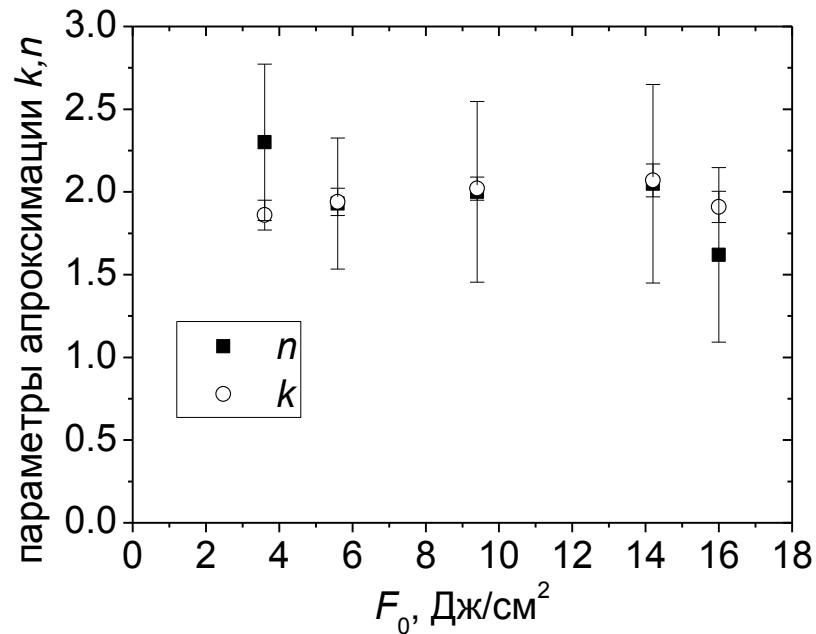


Рисунок 3.8. Зависимости параметров аппроксимаций (3.3) и (3.4) угловых распределений продуктов абляции серебра от плотности энергии излучения лазера.

Найденная слабая зависимость геометрии факела от интенсивности импульса согласуется с результатами работы [167], где при абляции серебра излучением УФ лазером также не было обнаружено явной зависимости n_q от F_0 . Найденное значение $n_q \approx 2$ соответствует широкому, близкому к эффузионному, характеру разлета факела, поэтому при осаждении частиц факела можно ожидать получения достаточно однородных по толщине пленок.

При интегрировании найденных аппроксимаций по углам была получена величина, соответствующая полному выходу частиц, которую можно сопоставить с данными весовых измерений. Результат такого сопоставления показан на Рисунке 3.9. Зависимости хорошо согласуются между собой, что свидетельствует о корректности измерений и используемых аппроксимаций угловых распределений.

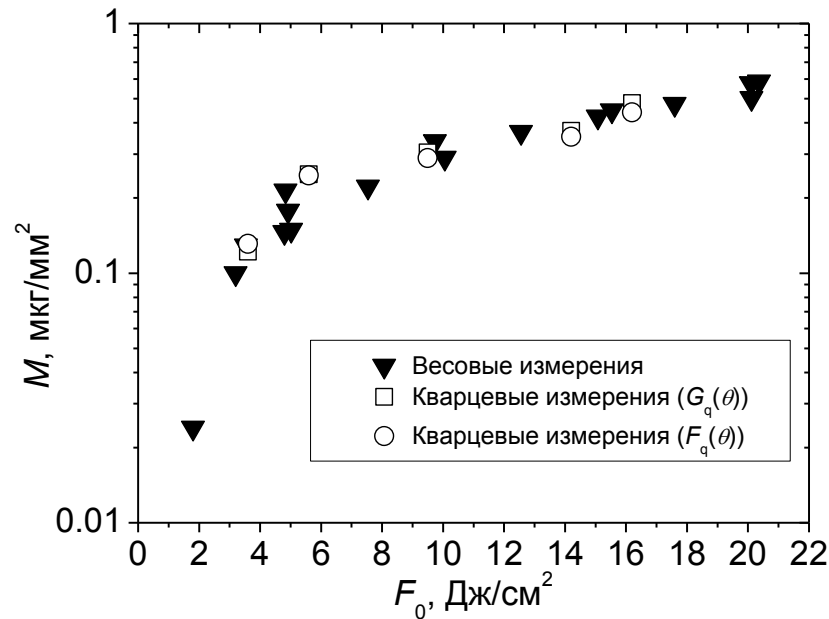


Рисунок 3.9. Зависимость удаленной массы серебра от плотности энергии лазерного излучения. Сопоставление кварцевых и весовых измерений.

3.4 Измерение коэффициентов отражения

Измерения коэффициента отражения R_t проведены в диапазоне плотности энергии излучения $F_0 = 0,04 - 6$ Дж/см². При бóльших значениях F_0 эксперименты не проводились, поскольку в этих режимах становится существенным поглощение излучения в плазме, что не позволяет корректно измерять отражение от поверхности. При малых интенсивностях лазера мишень не плавилась, поэтому большинство фотонов отражались под зеркальным углом. Исследуя зеркальную составляющую отраженного излучения, удалось определить порог плавления мишени по ее резкому уменьшению [130] (Рисунок 3.10). Найденные пороговые значения F_t для серебра и золота составили $\sim 0,7$ Дж/см².

Для интенсивностей выше порога плавления, когда существенным становится диффузионное отражение от поверхности, были получены угловые распределения отраженного излучения. Типичное угловое распределение представлено на Рисунке 3.11. Полученные угловые распределения аппроксимировались зависимостью:

$$\frac{dR_t}{d\Omega} = A_r \cos^{n_r}(\theta). \quad (3.5)$$

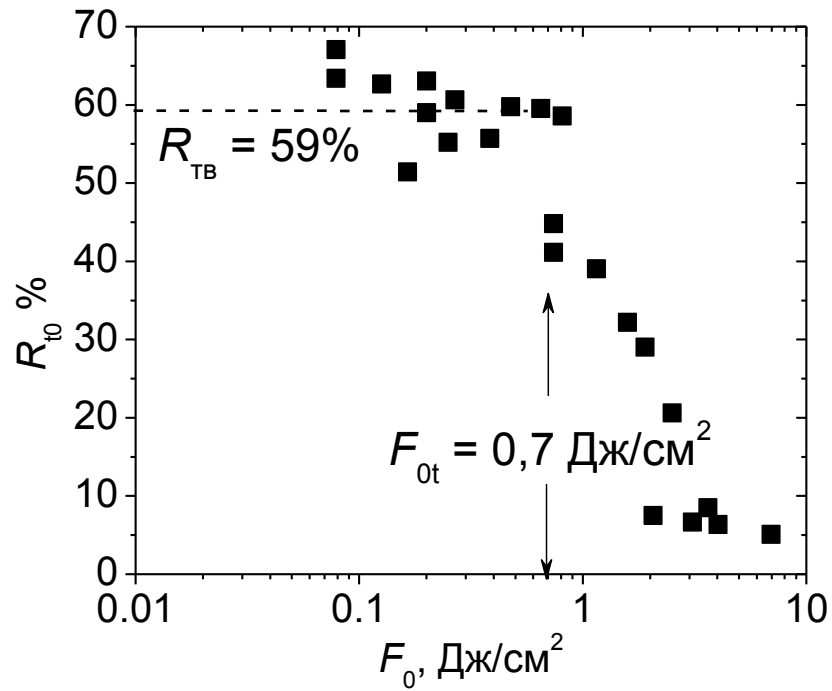


Рисунок 3.10. Зависимость зеркальной составляющей коэффициента отражения от плотности энергии облучения для серебра.

Путем численного интегрирования этой зависимости по углам был получен полный коэффициент отражения $R_{Ag} = 59\%$, $R_{Au} = 67\%$. Эти данные были использованы при моделировании процесса абляции серебра и золота. С ростом интенсивности угловое распределение становится шире, однако интегральный коэффициент отражения остается практически постоянным.

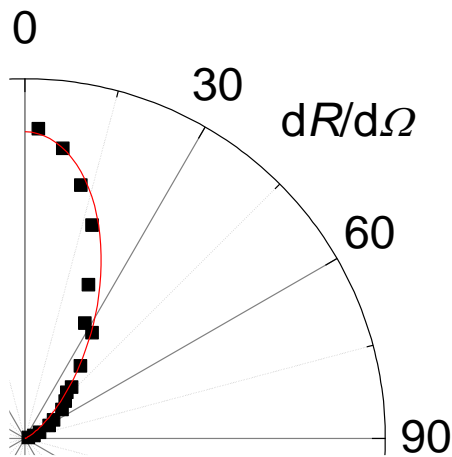


Рисунок 3.11. Угловое распределение коэффициента отражения серебра при $F_0 = 4$ Дж/см². Точки — эксперимент, линия — аппроксимация зависимостью (3.5).

3.5 Теоретический анализ лазерной абляции Ag и Au в вакууме с помощью тепловой модели

На Рисунке 3.12 представлено сопоставление результатов расчета по тепловой модели абляции с результатами прямых весовых измерений. Хорошее согласие с экспериментом, свидетельствующее о тепловом механизме испарения, достигается при плотностях энергии выше 9 Дж/см². Кроме того, расчетные пороги плавления ($F_t = 0.7$ Дж/см² — для серебра и $F_t = 0.65$ Дж/см² — для золота) хорошо совпадают с результатами измерений по изменению коэффициента отражения (см. Пункт 3.4). Необходимо отметить, что при интенсивностях излучения, близких к порогу плавления, поглощение в факеле практически отсутствует (оптическая толщина факела близка к 0), и подгоночные параметры не влияют на результаты расчета. Расхождение расчетной кривой с результатами эксперимента при низких F_0 свидетельствует о существенном вкладе нетеплового механизма уноса вещества с поверхности мишени в этих условиях (см. Пункт 3.7). Заметное поглощение излучения лазерной плазмой при абляции серебра достигается при 4 Дж/см², а для золота при 6 Дж/см², что обусловлено разницей в потенциале ионизации I^* атомов этих металлов — 7,57 эВ для серебра и 9,22 эВ для золота. Свободные параметры модели a и b (см. уравнения (2.11), (2.12)), найденные из условия наилучшего совпадения с экспериментом, составили $a = 9930$ см⁻¹, $b = 2,21$ см²/Дж для серебра и $a = 5900$ см⁻¹ и $b = 1,02$ см²/Дж для золота.

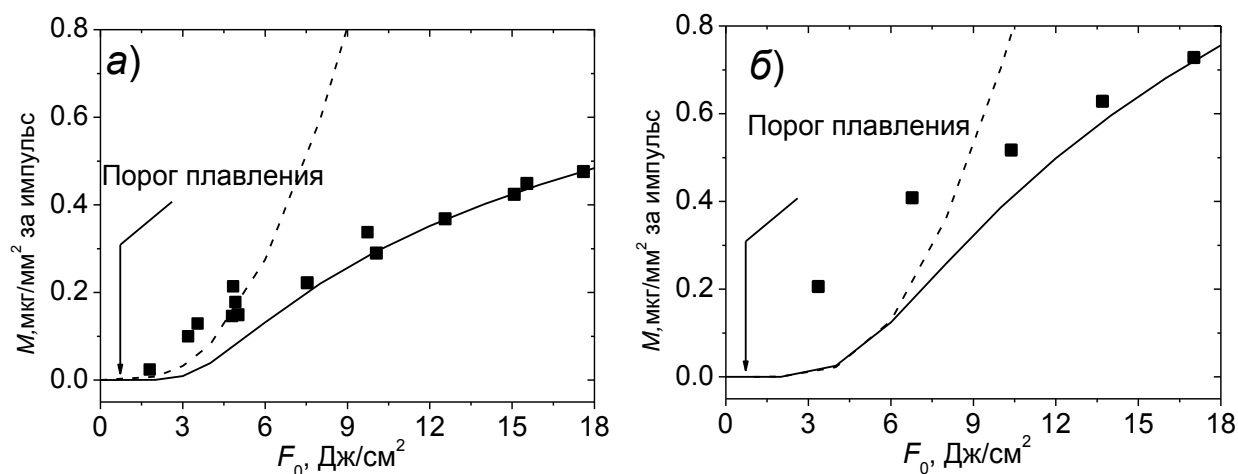


Рисунок 3.12. Сопоставление весовых измерений с результатами расчета. а) серебро; б) золото. Пунктирные линии — результат расчета без учета поглощения в плазме, сплошные линии — результат расчета с учетом поглощения в плазме, точки — экспериментальные данные.

Помимо данных об испаренной массе в расчетах была получена обширная информация о нагреве, плавлении и испарении мишени в рассматриваемых условиях. В частности, была исследована динамика нагрева поверхности мишеней (Рисунок 3.13). За время действия импульса температура поверхности T_s резко возрастает, достигает максимума, а затем снижается

вследствие отвода тепла в мишень. С увеличением интенсивности излучения максимум температуры наблюдается на все более ранних временах, при этом рост температуры ограничен, во-первых, плазменной экранировкой, а во-вторых, экспоненциальным ростом количества испаряемого вещества, что приводит к резкому охлаждению поверхности. Таким образом, температура поверхности стремится к критическому значению T_c . Известно, что при достижении температур $\sim 0,9T_c$ реализуется взрывное испарение вещества (фазовый взрыв), которому сопутствует образование глубоких кратеров, с резким увеличением уносимой массы материала в виде паро-капельной фазы [143]. Анализ поверхности лазерного кратера и зависимости удаленной массы от F_0 свидетельствует в пользу нормального теплового испарения без взрывного вскипания для всего диапазона выбранных условий.

Полученные расчетные данные позволили сделать оценку ожидаемых кинетических энергий испаряемых частиц, а также оценить возможность конденсации в расширяющемся лазерном факеле. Так, для золота температура поверхности достигает ~ 3300 К для 2 Дж/см² и ~ 6800 К для 4 Дж/см². Соответствующие кинетические энергии атомов $2k_bT_s$ [169] равны $\sim 0,57$ и $1,2$ эВ, что существенно меньше измеренных средних энергий (Рисунок 3.3). Сверхтепловые кинетические энергии нейтральных частиц наблюдаются во многих экспериментах по ИЛА, в том числе для золота [169], и обусловлены, как правило, эффектом газодинамического ускорения при условии достаточного числа столкновений в факеле (число испаренных за импульс монослоев Ω более ~ 1) [86]. Наши расчеты для золота дают $\Omega = 4$ и 40 для $F_0 = 2$ и 4 Дж/см², соответственно, что свидетельствует в пользу газодинамического механизма ускорения, по крайней мере для $F_0 \geq 4$ Дж/см². При этом среднее число столкновений на частицу, равное $\sim 7\Omega$ [87], явно недостаточно для начала процесса конденсации в факеле. Так, согласно [170], конденсация паров серебра в стационарной сверхзвуковой струе при диаметре сопла 1 мм начинается при параметрах торможения $T_0 = 2400$ К и $p_0 = 84$ кПа, что соответствует среднему числу столкновений атома $N_c \sim 350$. В нашем случае, когда начальный перегрев относительно точки плавления выше (Рисунок 3.13), минимальное значение N_c , необходимое для начала конденсации, по-видимому, еще больше. Это подтверждает вывод о том, что наблюдаемые димеры эмитируются непосредственно с поверхности мишени.

Динамика плавления серебра под действием лазерных импульсов показана на Рисунке 3.14, а. За счет высокой теплопроводности плавление происходит плавно без резких скачков. Плавление начинается на поверхности. Глубина расплавленного слоя Z_m довольно быстро увеличивается со временем, достигает максимума, а затем сравнительно медленно уменьшается, причем скорость затвердевания уменьшается с ростом F_0 . Максимальная глубина достигается с заметной задержкой относительно лазерного импульса. Причем эта задержка тем больше, чем выше интенсивность излучения. Так, для серебра при $F_0 = 2$ Дж/см² максимальная толщина

расплава достигается через 9 нс после пика лазерного импульса, а для $F_0 = 8 \text{ Дж/см}^2$ — через $\sim 27 \text{ нс}$. Максимальные реализуемые толщины расплава примерно одинаковы для золота и серебра и составляют около 2 мкм.

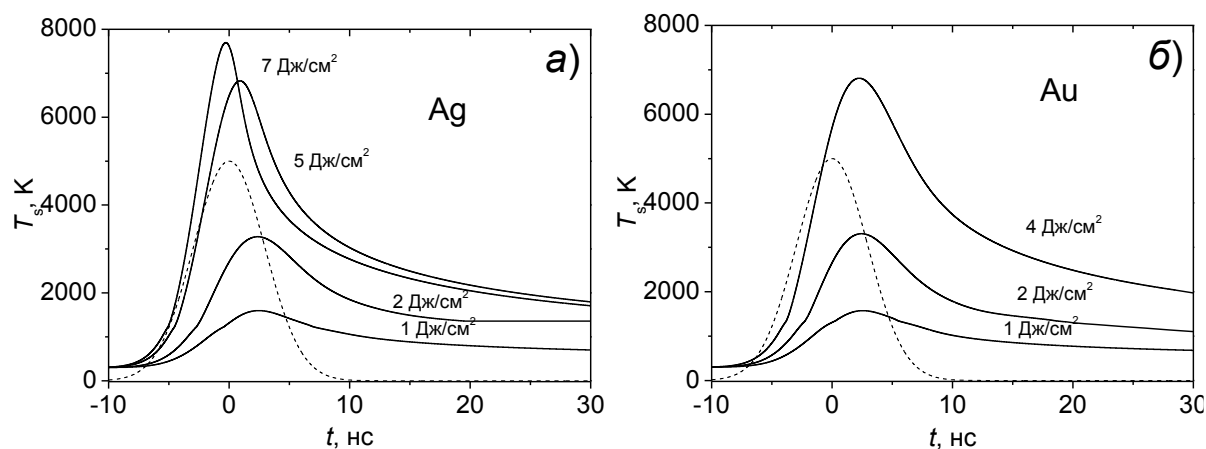


Рисунок 3.13. Динамика нагрева поверхности мишени для различных плотностей энергии.

Пунктирной линией показан временной профиль лазерного импульса. Момент $t = 0$ соответствует максимуму интенсивности импульса. а) серебро; б) золото.

На Рисунке 3.14,б показаны скорости фронта плавления V_{melt} , полученные путем дифференцирования зависимостей $Z_m(t)$. Оцененное из этих данных характерное ускорение расплава при плотности энергии 2 Дж/см² равно $\sim 2,5 \times 10^{10} \text{ м/с}^2$, что на порядок выше, чем для 8 Дж/см². Соответственно, на порядок выше и величина инерциальной силы, которую испытывает поверхность расплава, и которая оказывает дестабилизирующее действие на поверхность [171]. Следовательно, при низких интенсивностях излучения, вблизи порога абляции, можно ожидать более явных проявлений эффекта гидродинамической неустойчивости поверхности расплава, что согласуется с результатами настоящей работы по эмиссии субмикронных капель с облучаемой поверхности (см. п. 3.7), а также с имеющимися данными по эмиссии микрокапель при лазерной абляции других металлов [171, 172]

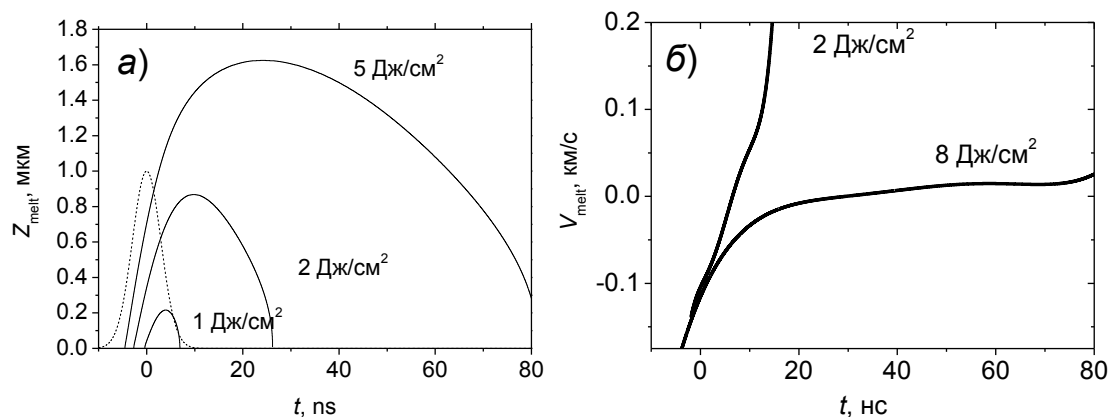


Рисунок 3.14. а) Динамика плавления серебра и б) зависимость скорости движения фронта расплава от времени для различных плотностей энергии падающего излучения.

3.6 Синтез тонких пленок Ag, Au

При осаждении продуктов абляции на поверхности подложки происходит формирование тонкой пленки металла. Синтез пленок осуществлялся преимущественно при $F_0 > 12$ Дж/см², когда доминирующим механизмом абляции является нормальное тепловое испарение и эмиссия микрокапель с поверхности не играет существенной роли (см. Пункт 3.7). Кроме плотности энергии лазерного излучения в экспериментах варьировались число импульсов N и температура синтеза T_{amb} . Для всех исследованных режимов пленки имеют островковую структуру с наноразмерным масштабом островков. Типичные снимки поверхности пленок золота и серебра, синтезированных в вакууме без нагрева, показаны на Рисунке 3.15 и 3.16. Полученные пленки состоят из хорошо различимых наноструктур размером ~ 4 нм с размытыми границами. На снимках, полученных при высоком разрешении микроскопа, было обнаружено, что островки обладают кристаллической решеткой с постоянной решетки, соответствующей серебру и золоту.

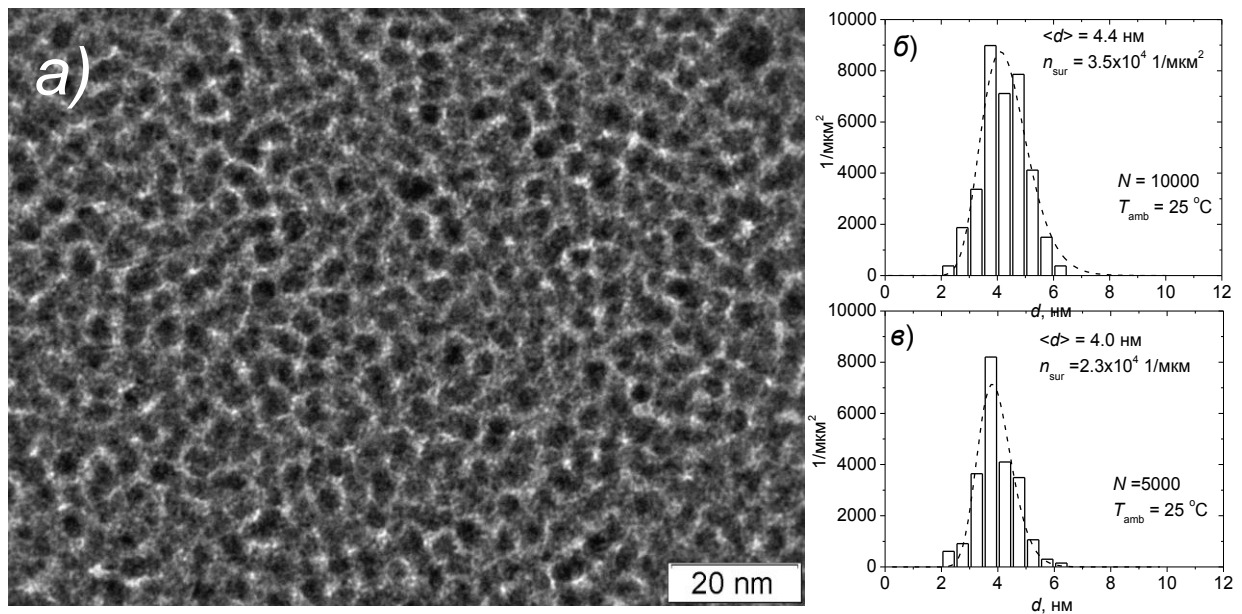


Рисунок 3.15. а) Типичный HRTEM снимок пленки золота. $F_0 = 15$ Дж/см², $N = 10000$, $T_{amb} = 25$ С°. Распределение частиц Au по размерам: б) $N = 10000$; в) $N = 5000$.

Установлено, что функция распределения частиц по размерам (Рисунок 3.15 б,в, Рисунок 3.16 б,в) хорошо описывается логнормальным распределением. Изменение F_0 и N слабо влияет на распределение частиц и их средний размер. Увеличение указанных параметров приводит к росту количества осаждаемого вещества, что, в свою очередь, приводит к увеличению поверхностной концентрации частиц n_{sur} . Наблюдаемое постоянство размеров наночастиц металлов для различных режимов абляции в вакууме можно объяснить тем, что скорость осаждаемых атомов в лазерном факеле слабо зависит от интенсивности излучения в

исследованном диапазоне условий. Соответственно, подвижность атомов на поверхности подложки и их способность объединяться в нанокластеры также будут примерно одинаковы для разных F_0 . Действительно, в масс-спектрометрических исследованиях было найдено (см. Пункт 3.1), что скорость в факеле нейтральных атомов практически нечувствительна к изменению интенсивности излучения при $F_0 > 6$ Дж/см². Кроме того, модельные расчеты показывают (см. Пункт 3.4), что при достаточно высоких значениях F_0 температура поверхности металла также перестает зависеть от плотности энергии излучения вследствие плазменной экранировки мишени и охлаждения за счет испарения. Следовательно, процесс испарения и формирования лазерного факела происходит в примерно одинаковых условиях, а увеличение энергии лазерного импульса приводит главным образом лишь к увеличению общего числа испаренных атомов. Схожесть структуры формируемых пленок серебра и золота обусловлена тем, что при близких условиях облучения с поверхности исследуемых металлов уносится одинаковое число частиц, причем их кинетические энергии также близки. Таким образом, формирование тонкой пленки этих металлов, с учетом близости их кристаллической структуры, будет происходить схожим образом, что подтверждается экспериментальными наблюдениями.

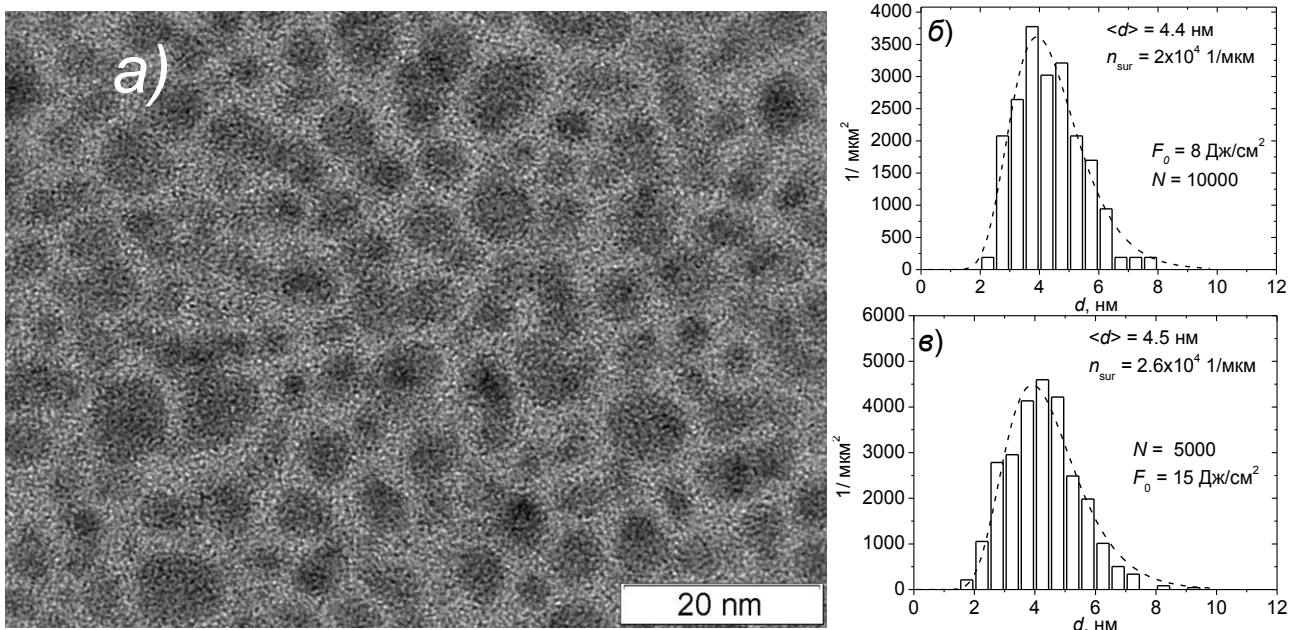


Рисунок 3.16. а) Типичный HRTEM снимок пленки серебра $F_0 = 8$ Дж/см², $N = 5000$, $T_{\text{amb}} = 25$ С°. Распределение частиц Au по размерам: б) $F_0 = 8$ Дж/см², $N = 10000$; в) $F_0 = 15$ Дж/см², $N = 5000$.

Совокупность данных, приведенных в этой главе, позволяет заключить, что наблюдаемые наноструктуры формируются не в лазерном факеле, а на поверхности подложки. Действительно, формирование кластеров в лазерном факеле обычно наблюдается в узком диапазоне F_0 , а их концентрация и средний размер сильно зависят от величины F_0 [132]. В масс-спектрометрических измерениях продуктов лазерной абляции в вакууме никакие кластеры,

нейтральные или заряженные, обнаружены не были, за исключением димеров и тримеров при абляции золота импульсами относительно низкой интенсивности (см. Пункт 3.1). Мы полагаем, что формирование островковых пленок происходит по механизму Фольмера-Вебера-Зельдовича, когда наноструктуры растут в результате присоединения осаждаемых атомов и адатомов, мигрирующих по поверхности подложки, к зародышам кристаллической фазы [162, 173, 174]. При комнатной температуре димер уже является критическим зародышем для роста новой фазы [174]. При плотностях энергии свыше 6 Дж/см^2 димеров в лазерном факеле золота не наблюдается, поэтому формирования критического зародыша в этих условиях можно ожидать только в результате столкновения адатомов. Вероятность столкновения адатома с адатомом остается довольно высокой, пока значительная часть подложки не будет покрыта островками, при этом рост уже готовых островков будет происходить в первую очередь за счет прямого осаждения атомов на их поверхность. Таким образом, осаждение новых порций атомов при увеличении N приводит к тому, что поверхность подложки заполняется все большим количеством зародышей, и, следовательно, увеличивается поверхностная концентрация островков, а их средний размер изменяется слабо. В пользу описанного механизма свидетельствует отсутствие островковых агломераций.

Управлять средним размером наночастиц можно путем изменения температуры синтеза пленок. На Рисунке 3.17 представлен типичный снимок поверхности тонкой пленки золота, синтезированной при нагреве. При увеличении температуры подложки до 700 К подвижность атомов возрастает, число центров нуклеации уменьшается, димер больше не является критическим зародышем [174], и адатомы перераспределяются по меньшему числу островков. Как результат, наноструктуры теперь имеют четкие границы, а их средний размер при тех же параметрах и количестве осаждаемых частиц возрастает до $\sim 7,5 \text{ нм}$.

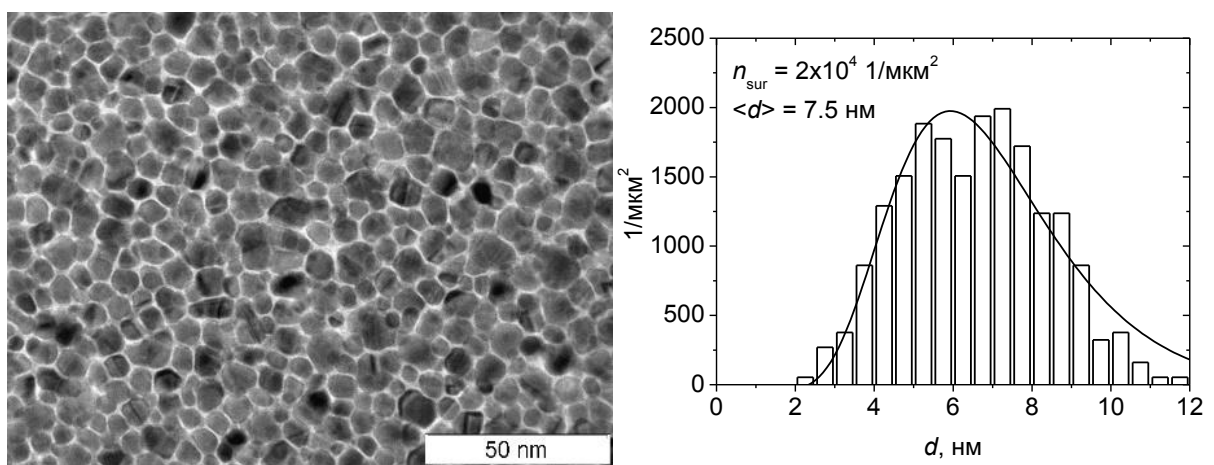


Рисунок 3.17. а) Типичный HRTEM снимок пленки золота, синтезированной при $T_{\text{amb}} = 700 \text{ К}$, $F_0 = 15 \text{ Дж/см}^2$, $N = 10000$. б) Гистограмма распределения частиц по размерам.

3.7 Эмиссия микрокапель. Микроскопия поверхности лазерного кратера

При сопоставлении экспериментальных и расчетных значений удаленной массы было обнаружено, что при низких и умеренных плотностях энергии излучения ($F_0 < 9$ Дж/см²) наблюдаемая эффективность абляции заметно превосходит предсказания по тепловой модели (Рисунок 3.12). На основе этих данных было предположено, что расхождение обусловлено прямой эмиссией с поверхности частиц микронного или субмикронного размеров под действием излучения сравнительно низкой интенсивности. Действительно, анализ полученных пленок свидетельствует, что, наряду с нанометровыми частицами на поверхности подложки при определенных условиях имеются частицы с характерным размером порядка 1 мкм.

На Рисунке 3.18 приведены фотографии двух пленок серебра, напыленных в условиях вакуума при существенно различных плотностях энергии лазерного импульса — 7 и 18 Дж/см². При этом увеличение сканирующего электронного микроскопа было намеренно установлено невысоким, позволяющим иметь обзор большой площади поверхности и при этом достаточным для надежной регистрации частиц с размерами в сотни нанометров. Как видно на поверхности пленки, полученной при $F_0 = 7$ Дж/см², наблюдается значительное количество частиц микронных и субмикронных размеров. Максимум распределения частиц приходится на размер $\sim 0,8$ мкм. В то же время для $F_0 = 18$ Дж/см² частицы размером более 100 нм на поверхности практически отсутствуют (Рисунок 3.18, б). Анализ более 20 различных пленок подтвердил наблюдаемую закономерность — для сравнительно низких интенсивностей излучения ($F_0 < 9$ Дж/см²) на поверхности пленки всегда в заметном количестве присутствуют частицы с размерами в диапазоне 0,3 – 3 мкм. Для больших интенсивностей импульса такие частицы практически не наблюдаются, и основным механизмом абляции является поверхностное испарение атомов. Наночастицы (характерный диаметр ~ 4 нм) наблюдаются в пленках во всем исследованном диапазоне F_0 . Поэтому распределение по размерам частиц серебра, синтезируемых на поверхности в режиме эмиссии микрокапель, является бимодальным с ярко выраженными максимумами в районе 4 нм и 1 мкм.

Эффект эмиссии микрочастиц с облучаемой лазером поверхности хорошо известен [175] и является, очевидно, нежелательным явлением с точки зрения синтеза качественных наноструктурных пленок, поскольку существенно ухудшает их морфологию и функциональные свойства. В технологиях лазерного напыления разработан целый ряд мер для подавления или минимизации этого эффекта [78], таких как использование специальных сепараторов микрочастиц, «сдувание» микрочастиц струей газа или их фрагментация путем облучения

дополнительным лазером, использование двух лазерных мишеней, расположение подложки в «теневого» области (сбоку от оси факела).

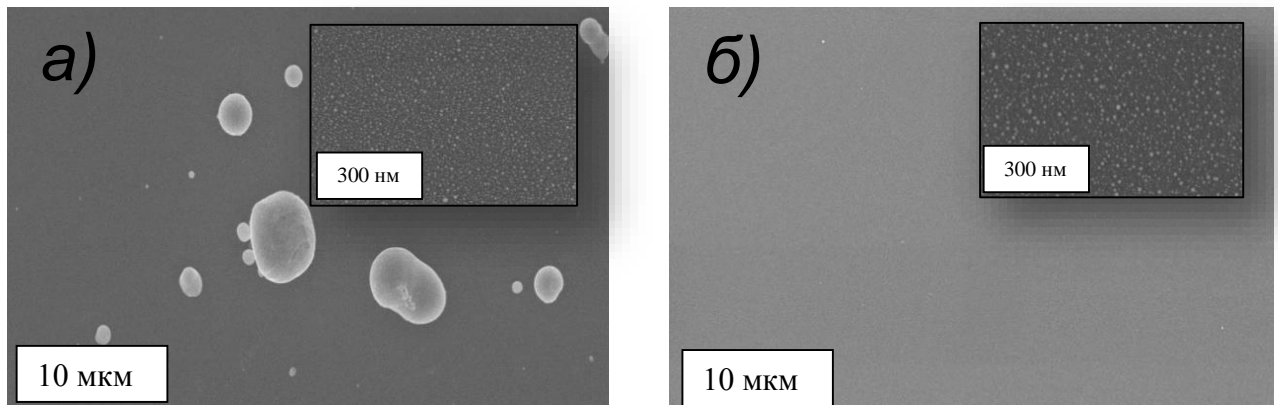


Рисунок 3.18. Фотографии пленок серебра на подложке Si(100), полученных при лазерной абляции серебра в вакууме при плотности энергии падающего лазерного излучения $F_0 = 7$ Дж/см² (а) и 18 Дж/см² (б). На вставках структура пленок при большем увеличении.

В литературе рассматриваются два основных механизма эмиссии частиц микронного размера с поверхностей облучаемых мишеней [78]: (1) взрывное испарение при перегреве мишени (фазовый взрыв) и (2) гидродинамическая неустойчивость поверхности мишени. Выше было показано, что реализация фазового взрыва в рассматриваемых условиях маловероятна. Поэтому мы полагаем, что причиной наблюдаемой эмиссии микрочастиц является гидродинамическая неустойчивость поверхности мишени в период ее расплавленного состояния.

Развитие гидродинамической неустойчивости поверхности мишени, облучаемой лазерным излучением, исследовалось теоретически во многих работах [78, 79, 130]. Было показано, что причиной движения поверхности расплава является динамическое воздействие на него лазерной плазмы, установлены основные типы неустойчивостей (Кельвина-Гельмгольца и Релея-Тейлора), оценены период капиллярных волн и размеры эмитируемых частиц. Последние, согласно [78], лежат в диапазоне 0,1 – 3 мкм, что хорошо согласуется с нашими данными (Рисунок 3.18).

Для более детального понимания процессов, приводящих к выбросу с поверхности микрокапельной фазы, было проведено исследование морфологии лазерного кратера на поверхности золотой мишени для различных плотностей энергии облучения. Глубоких кратеров с рваными краями, образование которых характерно для фазового взрыва, обнаружено не было. Типичные фотографии поверхности после облучения для $F_0 = 3$ и 14 Дж/см², полученные с помощью СЭМ, показаны на Рисунке 3.19. Видно, что в обоих случаях поверхность кратера имеет волновой рельеф, типичный для застывшей поверхности расплава в условиях неустойчивости [79]. Однако характерные размеры волновых структур существенно отличаются — в первом случае он порядка 1 мкм, а во втором порядка 3 – 5 мкм. Следовательно, в случае

низкой интенсивности излучения скорость развития неустойчивости была гораздо выше, и условия для эмиссии микрокапель были более благоприятными [79].

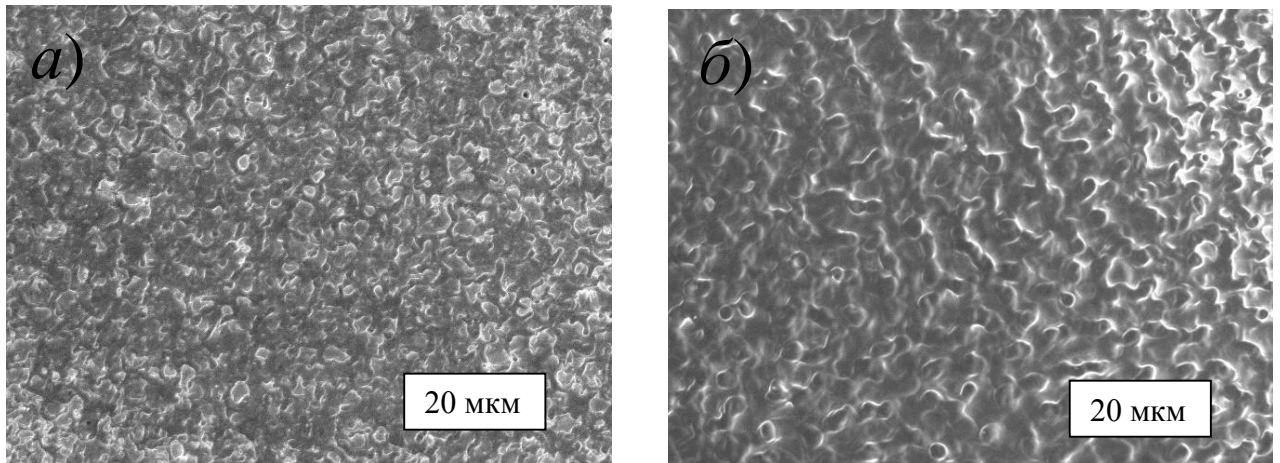


Рисунок 3.19. Структура поверхности лазерного кратера, образованного при ИЛА золота в вакууме. а) $F_0 = 3$ Дж/см², б) $F_0 = 14$ Дж/см².

Мы полагаем, что наблюдаемое различие рельефа поверхности кратера связано с динамикой движения фронта расплава. Процесс развивается следующим образом: возникает инерциальная сила, которую граница раздела жидкость/твердое тело испытывает, с одной стороны, из-за неравенства плотностей твердого и жидкого серебра, а с другой — из-за неравномерного распространения тепла вглубь образца. Эта сила дестабилизирует изначально гладкую поверхность расплава, что приводит к неустойчивости типа Рэлей-Тэйлора (в системе отсчета, связанной с движущимся расплавом, гравитационную силу «заменяет» инерциальная сила) [171]. Причем характерный размер волновых структур уменьшается с ростом дестабилизирующей силы. На основе расчетных данных по динамике плавления мишени (см. Рисунок 3.14, б) было показано, что характерное ускорение расплава при плотности энергии 2 Дж/см² на порядок выше, чем для 8 Дж/см². Соответственно, на порядок выше и величина дестабилизирующей поверхность расплава силы, под действием которой и происходит эмиссия микрокапель. Если кинетической энергии гребня достаточно для образования капли, происходит ее отрыв с поверхности. При плотности энергии выше ~ 9 Дж/см² это условие, по-видимому, не выполняется, и эмиссия микрокапель прекращается. Таким образом, синтез равномерных наноструктурных пленок (размера частиц < 10 нм) без микрокапельных включений методом ИЛА в вакууме необходимо проводить при плотностях энергии выше 9 Дж/см².

3.8 Выводы по главе

1. Проведено многопараметрическое экспериментальное исследование абляции серебра и золота наносекундными лазерными импульсами 532 нм в диапазоне плотности энергии лазерного излучения $F_0 = 0,2 - 20$ Дж/см². Прямым весовым методом получены данные о глубинах абляции серебра и золота в зависимости от F_0 . На основе анализа отражательных характеристик образцов измерена пороговая плотность энергии облучения, при которой начинается их плавление, составившее ~ 0.7 Дж/см². С помощью кварцевых датчиков толщины выявлено, что при абляции в вакуум угловое распределение потока частиц факела слабо зависит от интенсивности излучения.
2. Методом времяпролетной масс-спектрометрии установлено, что основными продуктами абляции являются нейтральные атомы, а степень ионизации лазерного факела в рассматриваемых условиях невелика и составляет от 1 до $\sim 30\%$ в диапазоне $F_0 = 1 - 10$ Дж/см². При абляции золота в лазерном факеле зарегистрированы также малые кластеры Au₂ и Au₃. Найдено, что кинетические энергии всех нейтральных частиц факела при абляции в вакууме при $F_0 > 6$ Дж/см² слабо зависят от интенсивности излучения, а средняя энергия равна $\sim 4 - 5$ эВ. При сравнении ВП распределений продуктов абляции чистых металлов и их сплава обнаружено, что скорости атомов серебра и атомов золота не зависят от того, испарились они с поверхности чистого металла или сплава.
3. Выполнен теоретический анализ процесса испарения серебра и золота на базе тепловой модели в предположении атомарного испарения с учетом плазменной экранировки. Показано, что абляция серебра и золота происходит схожим образом, а тепловая модель хорошо предсказывает порог плавления и описывает скорость абляции при плотностях энергии излучения выше ~ 6 Дж/см². Модельные расчеты показали, что с увеличением F_0 свыше 6 Дж/см² максимальная температура поверхности мишени меняется слабо и стремится к критической температуре. Рассчитана динамика плавления материала.
4. Методом импульсной лазерной абляции в вакууме синтезированы наноструктурные пленки серебра и золота со средним размером наноструктур ~ 4 нм и дисперсией распределения менее 1 нм. Найдено, что размер наноструктур слабо зависит от плотности энергии облучения (в диапазоне $F_0 = 6 - 20$ Дж/см²) и числа импульсов лазера. Сделан вывод о том, что наблюдаемые наноструктуры формируются на поверхности в результате агрегации осажденных атомов. Продемонстрирована возможность управления параметрами наночастиц путем нагрева области синтеза.

5. Обнаружена эмиссия капель субмикронного размера с поверхности серебра для плотностей энергии лазерного облучения в диапазоне 2–9 Дж/см². Продемонстрировано, что причиной эмиссии микрочастиц является гидродинамическая неустойчивость поверхности расплава, и получены данные о скорости развития неустойчивости.

4 Синтез наноструктур при лазерной абляции благородных металлов в фоновом газе

В данной главе рассмотрены основные закономерности импульсной лазерной абляции благородных металлов и их сплавов в атмосфере фонового газа. Методом масс-спектрометрии исследован состав лазерного факела. Синтезированы тонкие пленки металлов путем осаждения продуктов абляции на подложки в атмосфере различных газов, изучено влияние температуры синтеза и давления газа на размеры наноструктур на поверхности. Обсуждаются механизмы их формирования.

4.1 Масс-спектрометрия продуктов абляции Ag, Au, и AgAu в фоновом газе

С помощью масс-спектрометрической установки (см. раздел. 2.5) были получены масс-спектрометрические данные о составе продуктов абляции серебра и золота в атмосфере фонового газа. Типичные масс-спектры продуктов абляции серебра и золота в атмосфере гелия показаны на Рисунке 4.1. Мономер является доминирующим продуктом испарения исследуемых металлов, как и в случае абляции в вакууме (см. п. 3.1), но при этом зарегистрировано значительное число кластеров Ag_n и Au_n вплоть до Ag_8 и Au_{11} . Распределение кластеров по размерам является гладким, без явно выраженных «магических» пиков, и монотонно спадающим с увеличением n . Суммарное число кластеров, оцененное путем интегрирования масс-спектрометрического сигнала по времени прилета в ионный источник, достигает 10% от общего числа атомов. В реальности доля формирующихся кластеров, видимо, еще выше, поскольку в выбранной схеме эксперимента (Рисунок 2.5) эффективность регистрации кластеров Ag_n и Au_n уменьшается с их размером вследствие менее эффективной транспортировки больших кластеров струей несущего газа на достаточно большое расстояние (~ 1 м) от камеры абляции до ионного источника масс-спектрометра и рассеяния кластеров при пролете этого расстояния [133, 176]. Соответственно, реальное распределение кластеров сдвинуто в сторону больших размеров по сравнению с теми, что приведены на Рисунке 4.1. Этот сдвиг, однако, не должен быть слишком большим из-за слабой зависимости эффективности транспортировки от размера кластера для достаточно больших кластеров (см. оценку ниже). Мы не исключаем также возможность формирования и более крупных кластеров, регистрация которых ограничена чувствительностью масс-спектрометра в данной постановке эксперимента. Отметим, что лимитирующим фактором регистрации больших кластеров в данном случае является не динамический диапазон используемого масс-спектрометра (который составляет ~ 8000 а.е.м., что соответствует кластерам

Ag_{70} и Au_{40}), а именно их транспортировка от области формирования до области детектирования. Наблюдаемые кластеры, очевидно, формируются непосредственно в лазерном факеле, а не слетают с поверхности мишени, поскольку при абляции в вакууме кластеров металлов не обнаружено в широком диапазоне условий, за исключением эмитируемых с поверхности димеров и тримеров золота, доля которых заведомо менее 1% (Глава 3).

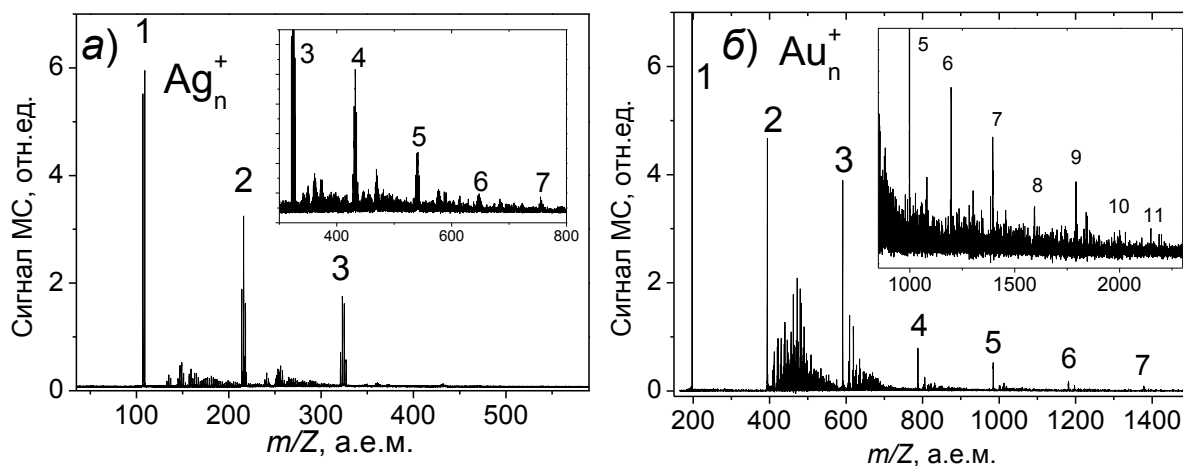


Рисунок 4.1. Масс-спектр продуктов абляции серебра (а) и золота (б) в атмосфере гелия при давлении 6,7 кПа и плотности энергии излучения $F_0 = 4 \text{ Дж/см}^2$. Цифры n над пиками обозначают число атомов в кластерах Ag_n и Au_n .

С точки зрения формирования кластеров фоновый газ играет двоякую роль: во-первых, он ограничивает скорость разлета лазерной плазмы, тем самым продлевая столкновительную фазу разлета; во-вторых, атомы и молекулы фонового газа при столкновении стабилизируют образовавшийся кластер, отводя избыточную энергию [78, 132, 133]. Отметим, что фоновый газ практически не влияет на начальную плотность лазерной плазмы и на ее разлет на начальной стадии, в течение лазерного импульса. Действительно, для рассматриваемых условий абляции давлением фонового газа по сравнению с начальным давлением лазерного факела можно пренебречь, и, соответственно, нагрев и испарение мишеней, а также поглощение излучения в плазме и ее начальный разлет, протекают в первом приближении как при абляции в вакууме.

Количество кластеров, регистрируемых в продуктах абляции Ag и Au, существенно зависит от давления фонового газа. На Рисунке 4.2 показано сравнение масс-спектров кластеров серебра, полученных в гелии при давлении 6,7 и 4,6 кПа. Во втором случае сравнительно большие кластеры, больше тримера, практически не наблюдаются, хотя концентрация димера Ag_2 и тримера Ag_3 в потоке практически не меняется в этом диапазоне давления. Мы полагаем, что резкое уменьшение концентрации больших кластеров с понижением давления фонового газа связано с меньшей эффективностью их доставки в точку детектирования при увеличении степени разреженности струи газа-носителя, а не с их отсутствием (или меньшей концентрацией) в исходных продуктах абляции. Известно, что в сверхзвуковых струях смесей газов, состоящих из

малой примеси тяжелых молекул в легком газе-носителе, при определенной степени разреженности (характеризуемой числом Кнудсена Kn^* в критическом сечении сопла) имеет место эффект проскальзывания, когда молекулы тяжелого компонента струи отстают от атомов газа-носителя [165, 176]. Эффект может, в частности, использоваться для разделения тяжелых изотопов [176]. Критическую степень разреженности, при которой начинает проявляться эффект проскальзывания, принято характеризовать величиной $p_0 d^*$, обратно пропорциональной числу Kn^* , где p_0 — давление торможения газа, d^* — диаметр критического сечения сопла. Для тяжелых частиц с массой m_h критическое значение $p_0 d^*$ пропорционально $(m_h)^{1/2}/\sigma_{h-l}$ [176], где σ_{h-l} — сечение столкновения с атомами газа носителя.

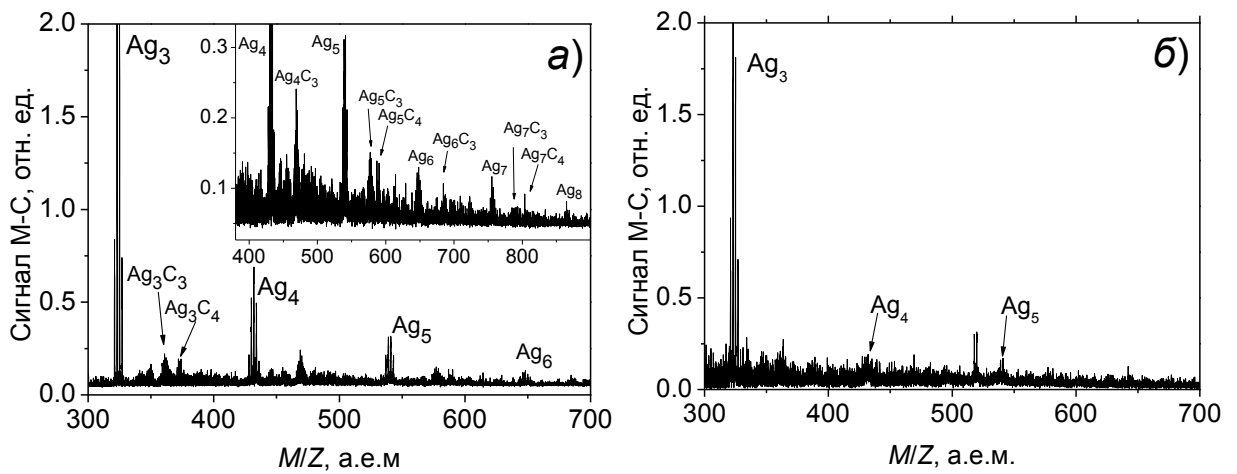


Рисунок 4.2. Масс-спектр продуктов абляции серебра в атмосфере He, $F_0 = 4$ Дж/см². а) $P_{\text{He}} = 6.7$ кПа, б) $P_{\text{He}} = 4.6$ кПа. На вставке увеличен масштаб.

Для оценки возможности проявления эффекта проскальзывания в рассматриваемых условиях транспорта кластеров серебра струей гелия (Рисунок 4.2) воспользуемся данными работы [176] для струи He с примесью 10% Ar, согласно которой заметное проскальзывание аргона наблюдается при $p_0 d^* \leq 20$ Торр·мм. Тогда для кластеров размером Ag_4 критическое значение $p_0 d^*$ будет в $(4m_{\text{Ag}}/m_{\text{Ar}})^{1/2}/(\sigma_{h-l}/\sigma_{\text{Ar-He}})$ раз больше и равно ~ 65 Торр·мм (для оценки полагаем, что газокINETический диаметр кластеров Ag_n изменяется по закону $\sim n^{1/3}$). Для условий эксперимента ($d^* = 1,8$ мм) мы имеем $p_0 d^* \approx 90$ и 60 Торр·мм для $p_0 = 6,7$ и $4,6$ кПа, соответственно. Следовательно, в последнем случае кластеры размером более тримера, даже если они образовались в камере абляции, будут существенно отставать в струе от основного потока легких частиц, преодолевать расстояние до детектора за большее время и с высокой вероятностью выбывать из телесного угла, под которым ионный источник масс-спектрометра виден из сопла ($\sim 0,2^\circ$ в нашем эксперименте), вследствие собственного теплового движения и рассеяния на атомах фонового газа. Соответственно, эти кластеры не могут быть зарегистрированы, что и происходит при $p_0 = 4,6$ кПа (Рисунок 4.2). При дальнейшем уменьшении давления гелия падают

сигналы димера и тримера, а при $p_0 \sim 2,5$ кПа начинает уменьшаться и сигнал мономера. Поэтому основные масс-спектрометрические эксперименты в фоновом газе проведены при максимально возможном давлении газа > 5 кПа. Поскольку для достаточно больших кластеров зависимость критического значения $p_0 d^*$ от размера кластера n становится слабой (примерно $\sim n^{0,2}$), струя гелия с таким давлением торможения эффективно переносит кластеры в широком диапазоне размеров. Оценки показывают, что при максимальном для нашей системы откачки давлении $p_0 \sim 7$ кПа частицы массой $m_n \sim 3000$ а.е.м. (что соответствует кластерам Ag_{28} и Au_{15}) должны еще надежно регистрироваться. Чтобы убедиться в этом, мы провели тестовый эксперимент для условий лазерной абляции, когда кластеры таких масс эффективно формируются в факеле (абляция оксида церия CeO_2 в гелии при $p_0 \sim 6,7$ кПа) и, действительно, зарегистрировали оксидные кластеры с массой ~ 3000 а.е.м. (Рисунок 4.3).

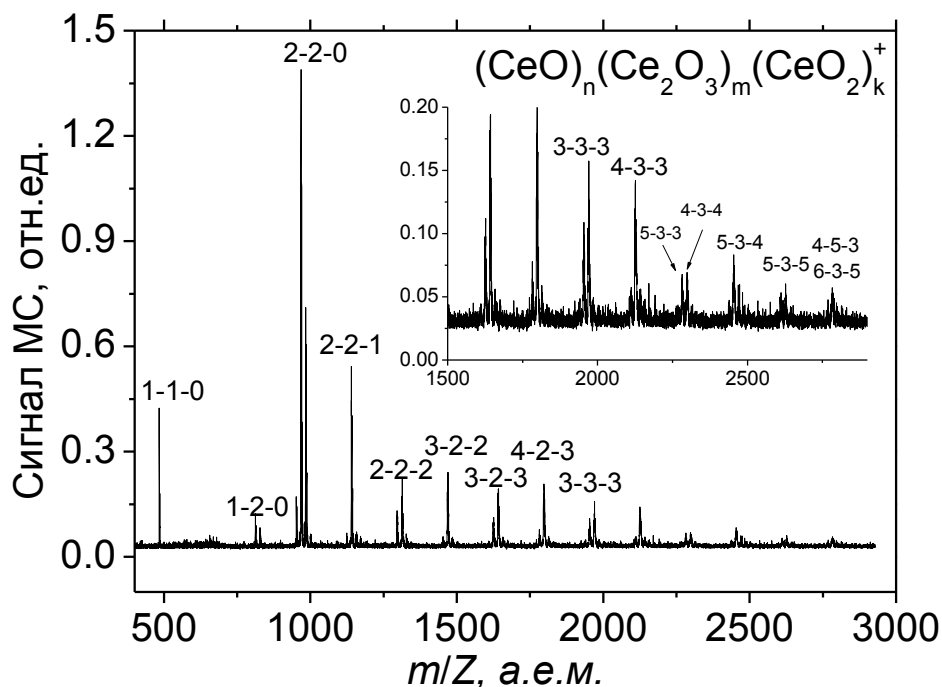


Рисунок 4.3. Масс-спектр продуктов абляции CeO_2 в атмосфере He при давлении 6,7 кПа и плотности энергии облучения 2 Дж/см^2 . Цифрами над пиками указаны число комплексов CeO , Ce_2O_3 и CeO_2 , вошедших в зарегистрированный кластер. На вставке увеличен масштаб.

Следует подчеркнуть, что отсутствие в масс-спектре кластеров тяжелее тримера для условий Рисунка 4.2,б не означает их отсутствия в продуктах абляции. Напротив, мы полагаем, что кластеры эффективно образуются в широком диапазоне давлений (выше ~ 100 Па для гелия), и лишь низкая эффективность их транспортировки разреженной струей гелия не позволяет их зарегистрировать в наших экспериментах. Если при абляции в вакууме для рассматриваемых в данной работе условий числа столкновений в факеле явно недостаточно для начала конденсации (см. Главу 3), то, как показывают многочисленные предыдущие исследования [133, 177–183],

наличие фонового газа при давлении всего лишь ~ 100 Па уже способствует эффективному формированию кластеров (как за счет резкого увеличения числа столкновений, так и за счет стабилизирующей роли фонового газа). Дальнейшее увеличение давления фонового газа приводит лишь к незначительному увеличению среднего размера кластеров $\langle d \rangle$ (так, согласно [178], $\langle d \rangle \sim p_0^{1/3}$). а в некоторых случаях при давлениях ~ 1 кПа наблюдается даже уменьшение размеров кластеров с давлением [179]. Согласно модели [181, 182], в широком диапазоне давления фонового газа формирование и рост кластеров в лазерном факеле происходит на ранних стадиях расширения, на временах порядка 1 – 10 мкс, а дальнейший разлет приводит лишь к охлаждению и стабилизации кластеров. Поэтому масс-спектрометрические данные о составе продуктов абляции, полученные при давлениях фонового газа ~ 5 кПа, вполне корректно использовать ниже для анализа условий осаждения наноструктурных пленок, когда характерное давление фонового газа составляет ~ 100 Па (п. 4.2).

Помимо чисто металлических кластеров в лазерной плазме наблюдаются также карбидные и гидратные кластеры. Это обусловлено присутствием в камере абляции примесей углеводородов (прежде всего паров вакуумного масла) и паров воды. В частности, кластеры серебра активно взаимодействуют с углеродом с образованием карбидных частиц Ag_nC_m , наибольшую концентрацию среди которых в лазерном факеле имеют кластеры Ag_nC_3 (Рисунок 4.2,а). Карбидные кластеры золота и серебра ранее наблюдались в экспериментах по распылению в вакууме металлов высокоэнергетичными ионами фуллерена [183], при этом наибольший выход имели частицы с меньшим числом атомов углерода, Ag_nC_2 и Au_nC_2 .

Важным параметром, определяющим процесс формирования наночастиц при лазерной абляции, является температура газового окружения [184, 185]. В данной работе проведено исследование влияние температуры фонового газа T_{amb} в диапазоне 20 – 400 °С на состав продуктов лазерной абляции металлов. На Рисунке 4.4 это влияние иллюстрируется на примере кластеров золота. Нагрев приводит к некоторому перераспределению в составе лазерного факела: увеличивается доля нечетных кластеров Au_3 и Au_5 , которые являются более стабильными, чем соседние четные кластеры [186, 187]. По-видимому, при повышенных температурах в лазерной плазме происходит эффективная фрагментация четных кластеров с образованием атома и нечетного кластера на размер меньше. При этом суммарное число кластеров в лазерном факеле практически не изменяется. Кроме того, при увеличении температуры газа возрастает реакционная способность кластеров по отношению к примесным молекулам. В частности, кластеры золота активно взаимодействуют с молекулами H_2O и особенно CO , реакционная способность по отношению к которым наблюдается и при комнатной температуре [186, 187]. В результате пик кластеров Au_nCO является доминирующим среди продуктов реакций кластеров золота с молекулами примесей, а для димера он даже превосходит по интенсивности пик чисто

металлического кластера Au_2 (Рисунок 4.4,б). Таким образом, увеличение температуры фонового газа приводит к некоторому перераспределению кластеров по размерам и составу, однако их общий поток при осаждении на подложку остается практически неизменным.

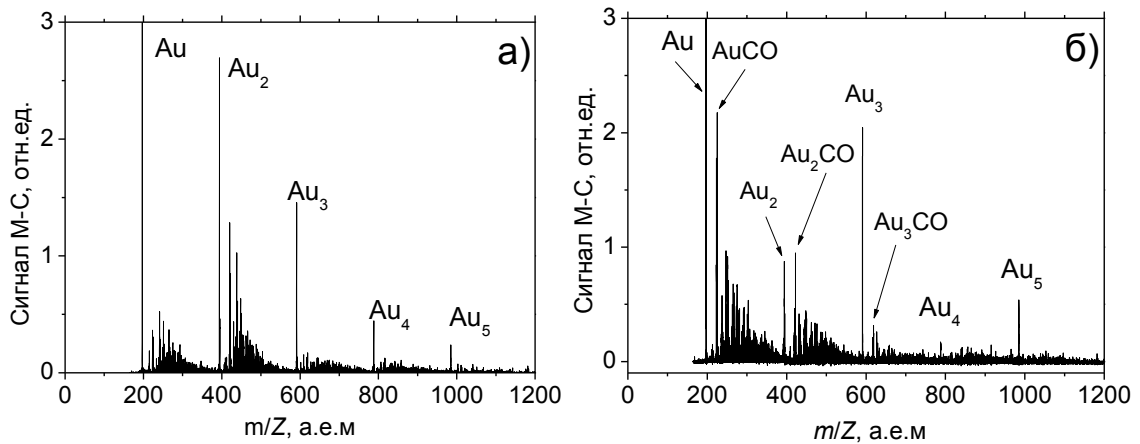


Рисунок 4.4. Масс-спектр продуктов абляции золота в атмосфере He. $F_0 = 4 \text{ Дж/см}^2$, $P_{\text{He}} = 5,3 \text{ кПа}$. а) $T_{\text{amb}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, б) $T_{\text{amb}} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Наличие карбидных и гидратных кластеров благородных металлов свидетельствует о возможности изменения состава продуктов абляции путем подбора химически активного фонового газа, что позволяет управлять составом осаждаемого материала [1]. Особый интерес представляют оксидные кластеры золота и серебра, поскольку они выступают в качестве основы для формирования оксидных наночастиц благородных металлов, интересных с точки зрения различных приложений [188, 189]. В данной работе было исследовано формирование оксидных кластеров при лазерной абляции золота и серебра в гелии с малой добавкой (3% ат.) кислорода. Найдено, что наличие в фоновом газе O_2 приводит к формированию оксидных кластеров различной стехиометрии (Рисунок 4.5). В случае серебра наиболее предпочтительным кластерным оксидом является моноксид Ag_nO ($n = 3 - 5$). Очевидно в плазме в присутствии малых кластеров происходит диссоциация молекулярного кислорода с образованием сильной ковалентной связи атома O с кластерами металлов. Аналогичный эффект диссоциации кислорода на кластерах серебра большего размера наблюдался ранее при термическом нагреве кластерного пучка в присутствии кислорода [190]. Отметим, что активность по отношению к кислороду проявляют как кластеры Ag_n , так и Au_n . Однако активность первых в несколько раз выше: соотношения количества кластеров Ag_4 к Ag_4O составляет $\sim 3:1$, в то время как Au_4 к $Au_4O \sim 20:1$. С ростом размера кластера эта разница становится еще более существенной.

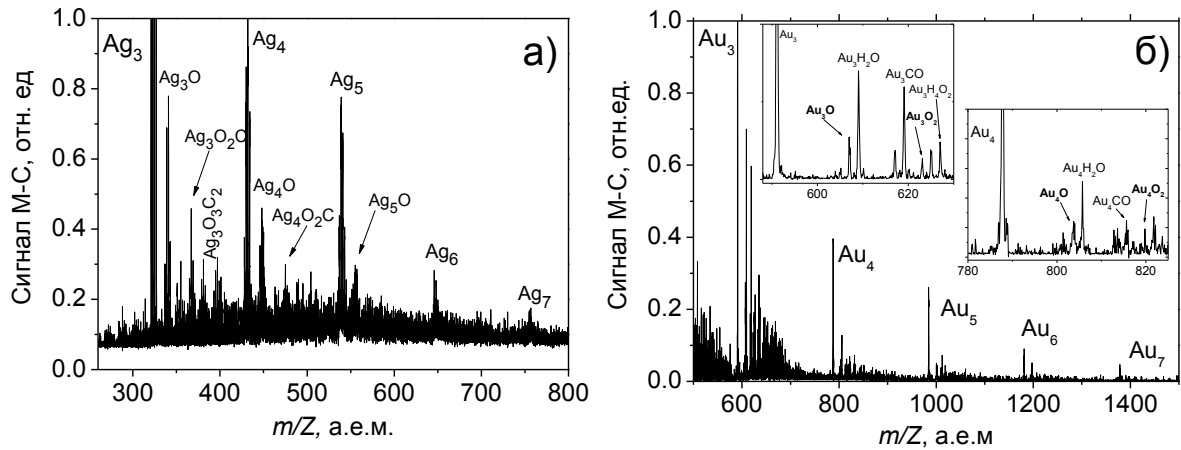


Рисунок 4.5. Масс-спектр кластеров серебра (а) и золота (б) при абляции в атмосфере Не с примесью 3 ат. % O_2 при давлении $P_{O_2} = 5$ кПа. $F_0 = 4$ Дж/см².

Масс-спектрометрические эксперименты были проведены также для случая абляции в фоновом газе сплава золото-серебро. На Рисунке 4.6 представлен типичный масс-спектр продуктов абляции сплава AgAu (1:1) в атмосфере гелия. В Главе 3 было показано, что при абляции в вакууме разлет атомов серебра и золота происходит в различные моменты времени, что практически исключает их перекрестные столкновения и формирование смешанных кластеров. При абляции в фоновом газе продолжительность столкновительной фазы разлета увеличивается, а более летучие и быстрые серебряные частицы тормозятся газом, что приводит к их частичному перемешиванию с атомами и кластерами золота. В результате, помимо образования гомоатомных кластеров Ag_n и Au_n , в лазерной плазме наблюдаются биметаллические кластеры, содержащие оба металла в различном соотношении. Тем не менее, общая эффективность образования кластеров при абляции сплава в фоновом газе ниже, чем при абляции чистых металлов в тех же условиях. В последнем случае были зарегистрированы кластеры Ag_n и Au_n размером до $n = 8$ и 11, соответственно (Рисунок 4.1), тогда как при абляции сплава кластеров размером больше тримера не обнаружено (Рисунок 4.6). Общая концентрация кластеров в факеле в случае сплава также ниже и не превышает 1-2 % от общего числа испаренных частиц. Причина такой низкой эффективности связана, по-видимому, с более низкой парциальной плотностью компонентов в факеле, а также с особенностями неконгруэнтной абляции сплава (раздельное и растянутое во времени испарение компонентов) и требует, очевидно, отдельного исследования.

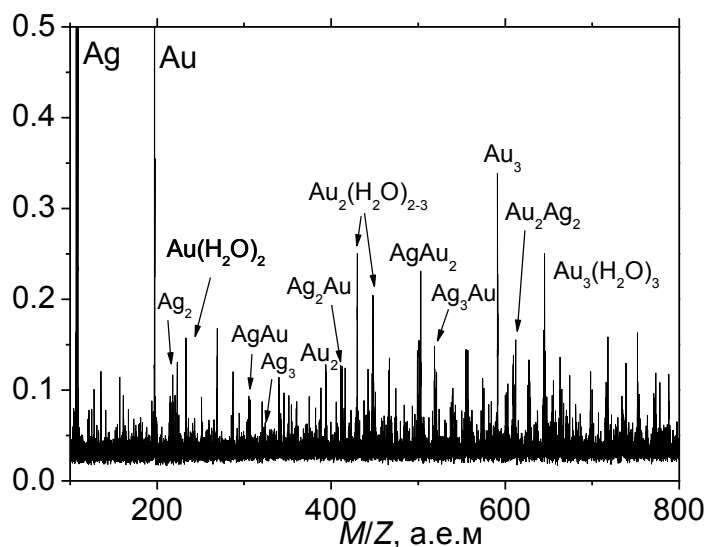


Рисунок 4.6. Масс-спектрометр продуктов абляции сплава AgAu в атмосфере He, $P_{\text{He}} = 5,3$ кПа.
 $F_0 = 4$ Дж/см².

4.2 Синтез наноструктурных пленок при лазерной абляции в фоновом газе

При абляции в атмосфере фоновых газа структура осажденных тонких пленок существенно отличается от случая абляции в вакууме. В данной работе было проанализировано влияние давления, состава буферного газа, а также температуры синтеза на размер, состав и поверхностную концентрацию частиц.

4.2.1 Влияние давления и температуры газового окружения

Присутствие фоновых газа приводит к существенному изменению структуры синтезированной пленки. На Рисунке 4.7 представлено сравнение структуры пленок золота, синтезированных в вакууме и атмосфере аргона в идентичных условиях. Пленка, синтезированная в аргоне, обладает ярко выраженной островковой структурой. Это свидетельствует о разных механизмах формирования пленки в вакууме и фоновом газе. Действительно, результаты масс-спектрометрического исследования продемонстрировали, что при абляции в фоновом газе в лазерном факеле формируется заметное количество кластеров. На начальной стадии роста пленки достигающие поверхность подложки кластеры играют роль зародышей, по которым распределяется атомарная фаза, поскольку при комнатной температуре даже димер является критическим зародышем. В результате сформировавшиеся островки

обладают резкими границами (Рисунок 4.7,а), в отличие от случая абляции в вакууме, когда часть атомов остается на поверхности, заполняя границы между отдельными наночастицами (Рисунок 4.7,б). Часть островков при абляции в фоновом газе имеют продолговатую структуру, что свидетельствует о процессах коагуляции, протекающих в течение роста пленки. Мы полагаем, что основной причиной слияния является рост островков на двух близко расположенных зародышах.

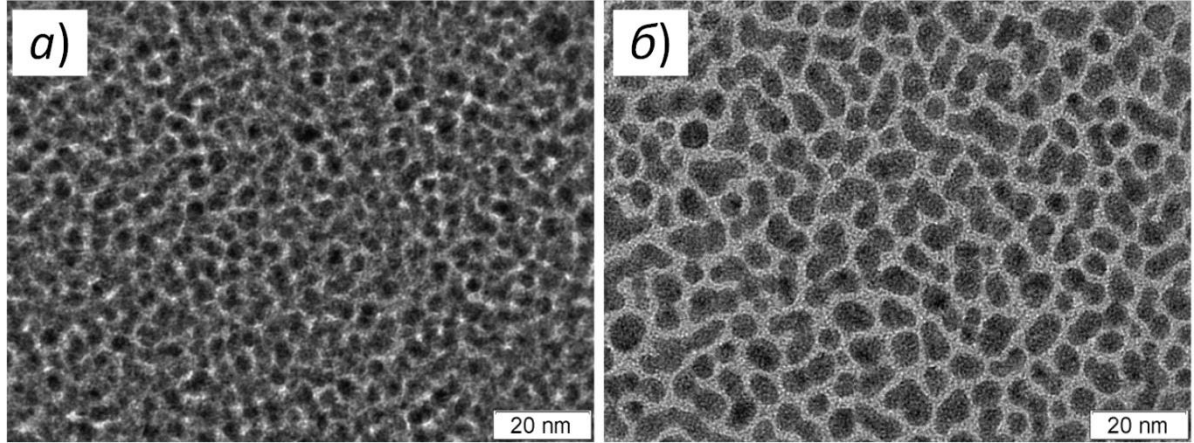


Рисунок 4.7. Снимки ПЭМ пленок золота на графене, полученных при абляции Au в а) вакууме; б) атмосфере Ar, $P_{Ar} = 50$ Па. $N = 10000$, $F_0 = 14$ Дж/см².

Увеличение давления буферного газа свыше 50 Па в наших условиях приводит к уменьшению среднего размера наночастиц и их поверхностной концентрации (Рисунок 4.8). При этом уменьшается число коагулированных частиц, а их форма становится близка к сферической и хорошо аппроксимируется логнормальным распределением. Наблюдаемый результат согласуется с результатами работы [95], в которой также наблюдалось уменьшение среднего размера и поверхностной концентрации частиц серебра при увеличении давления фоновом аргона с 10 до 100 Па. Мы полагаем, что наблюдаемая тенденция обусловлена тем, что, начиная с некоторого давления газа, характерная длина проникновения лазерного факела в газ была меньше, чем расстояние между подложкой и мишенью (в нашей работе – 27 мм, в [95] – 33 мм). Длину проникновения лазерного факела L_p (т.е. расстояние гидродинамической стадии разлета) можно оценить из выражения [89, 191]:

$$L_p = \varepsilon \left(\frac{M_f E_l}{\pi P_{gas} \rho_{gas}} \right)^{1/6}, \quad (4.1)$$

где M_f — полная испаренная масса, P_{gas} , ρ_{gas} — давление и плотность фоновом газа, ε — константа порядка единицы. Для $E_l = 40$ мДж, $M_f = 0,8$ мкг/импульс, $\varepsilon = 1,3$ и $P_{O_2} = 40$ Па получаем $L_p \sim 30$ мм; для $P_{O_2} = 100$ Па — $L_p \sim 22$ мм. Таким образом, при давлении фоновом газа 100 Па факел успевает затормозиться и отразиться от контактной границы с газом [89],

прежде чем частицы факела достигнут поверхности подложки. В результате часть частиц рассеивается по вакуумной камере, причем с увеличением давления все меньшее число частиц осаждаются на поверхность подложки и участвует в процессе роста пленки. Уменьшение числа кластеров-зародышей, долетающих до поверхности, приводит к уменьшению поверхностной концентрации частиц, следовательно, уменьшается вероятность их коагуляции.

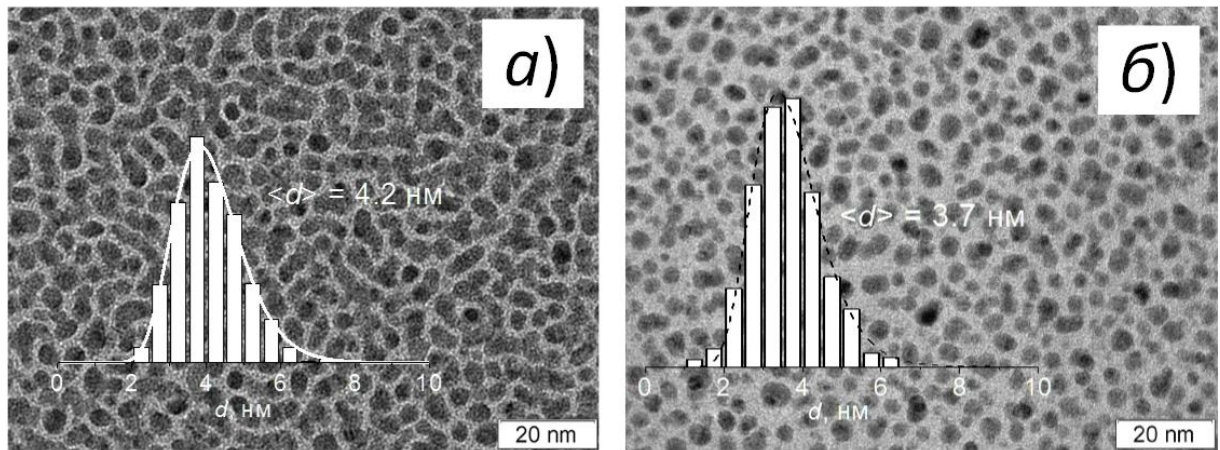


Рисунок 4.8. Снимки ПЭМ пленок золота на графене, полученных при абляции Au в атмосфере кислорода при различном давлении а) $P_{O_2} = 50 \text{ Па}$; б) $P_{O_2} = 100 \text{ Па}$. $N = 10000$, $F_0 = 14 \text{ Дж/см}^2$.

Было проведено исследование влияния температуры синтеза на морфологию получаемых пленок. На Рисунке 4.9 представлено сравнение фотографий пленок, полученных при комнатной температуре и при $T_{\text{amb}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ для одинаковых условий облучения мишени. При повышении температуры средний размер островков увеличивается, а их концентрация уменьшается. Форма островков при этом перестает быть сферической, в то время как при комнатной температуре наблюдаются сферические частицы, либо агломерации сферических частиц. Вероятно, при высокой температуре на начальной стадии роста зародыши и формируемые островки достаточно подвижны в течение синтеза, в результате происходит их объединение в более крупные структуры. Соответственно, средний размер наноструктур вырос с $\sim 4,5$ до $\sim 10 \text{ нм}$ при увеличении температуры от 20 до $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (Рисунок 4.9). Аналогичный эффект наблюдается при термическом осаждении металлов и отжиге тонких пленок, когда при повышении температуры подложки происходит формирование крупных частиц [192]. Заметим, что нагрев фонового газа слабо влияет на полное число формируемых кластеров в лазерном факеле (см. Пункт 4.1). Таким образом, наиболее важным фактором с точки зрения роста островков является именно температура подложки.

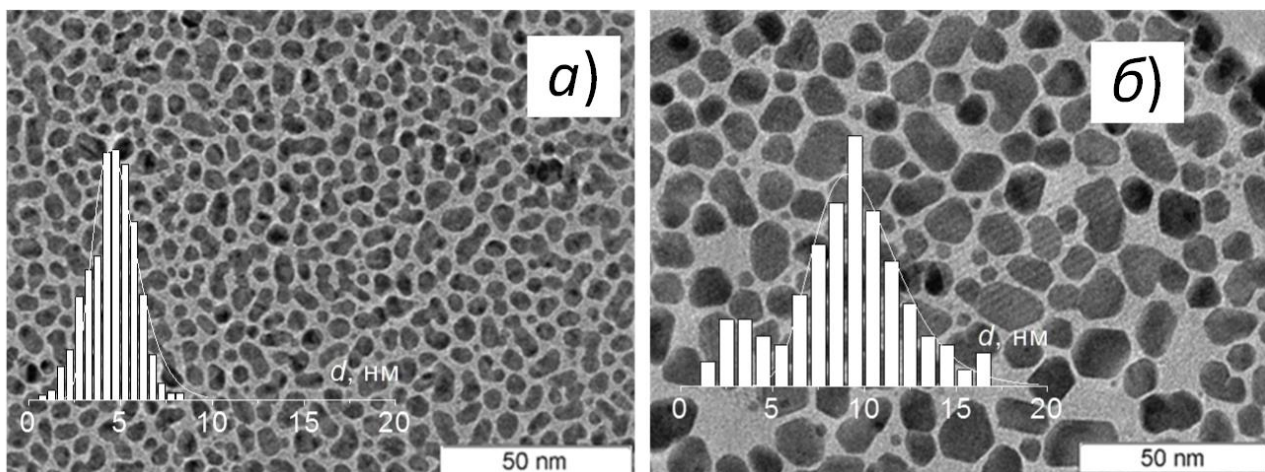


Рисунок 4.9. Снимки ПЭМ пленок золота на графене, полученных при абляции Au в атмосфере Ar. $P_{Ar} = 50$ Па, $N = 10000$, $F_0 = 14$ Дж/см². а) $T_{amb} = 25$ °С. б) $T_{amb} = 400$ °С. На вставках даны распределения частиц по размерам.

4.2.2 Синтез пленок оксидных наноструктур

Было проведено исследование влияния химически активного фоновых газа, а именно кислорода, на состав и морфологию пленок металлов, синтезируемых методом лазерной абляции. На Рисунке 4.10 показан типичный снимок СЭМ поверхности пленок серебра при абляции в атмосфере O₂. Пленка представляет собой островковую структуру с частицами сферической формы и средним размером ~9 нм, а их функция распределения по размеру удовлетворительно описывается логнормальным распределением. Расположение частиц хаотичное, крупных агломераций не наблюдается.

Разложение молекулярного кислорода и образование кластерных оксидов серебра в лазерном факеле приводит к формированию оксидных структур на поверхности подложки. На Рисунке 4.11,а представлен фотоэлектронный спектр пленок серебра, синтезированных при абляции в вакууме и в атмосфере кислорода с различным давлением. Анализ спектров серебра Ag3d и Ag MNN показывает, что серебро находится в окисленном состоянии во всех образцах. Величины кинетической энергии и энергии связи близки к аналогичным значениям в оксиде серебра Ag₂O. Это согласуется с данными масс-спектрометрического анализа осаждаемых оксидных кластеров, наибольшую концентрацию среди которых имеют монооксиды Ag_nO (Рисунок 4.5,а). Значение Оже-параметра составляет 724.6 – 724.7 эВ, что также характерно для одновалентного оксида серебра [193, 194]. Таким образом, путем введения химически активного фоновых газа в камеру лазерного напыления можно контролировать состав получаемых

структур. Ранее формирование оксидных структур серебра при абляции в кислородной атмосфере наблюдали авторы работы [1].

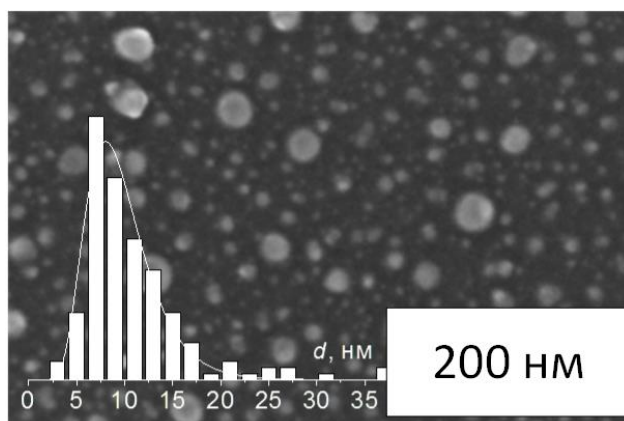


Рисунок 4.10. Типичные снимки СЭМ пленок серебра на кремниевой подложки, синтезированных при абляции Ag в атмосфере O_2 Условия синтеза: $N = 5000$, $F_0 = 14$ Дж/см², $P_{O_2} = 50$ Па. Расстояние мишень-подложка 22 мм.

В отличие от серебра, кластеры золота образуются в значительно меньшем количестве. В пленках, синтезированных в атмосфере кислорода (типичные снимки ПЭМ представлены на Рисунке 4.8), золото находится в чисто металлическом состоянии, что подтверждается результатами фотоэлектронной спектроскопии (Рисунок 4.11,б). Кроме того, пленки, синтезированные в атмосфере кислорода и нейтрального аргона, имеют схожую морфологию и размер частиц (см. Рисунки 4.7,б, Рисунок 4.8 и Рисунок 4.9,а).

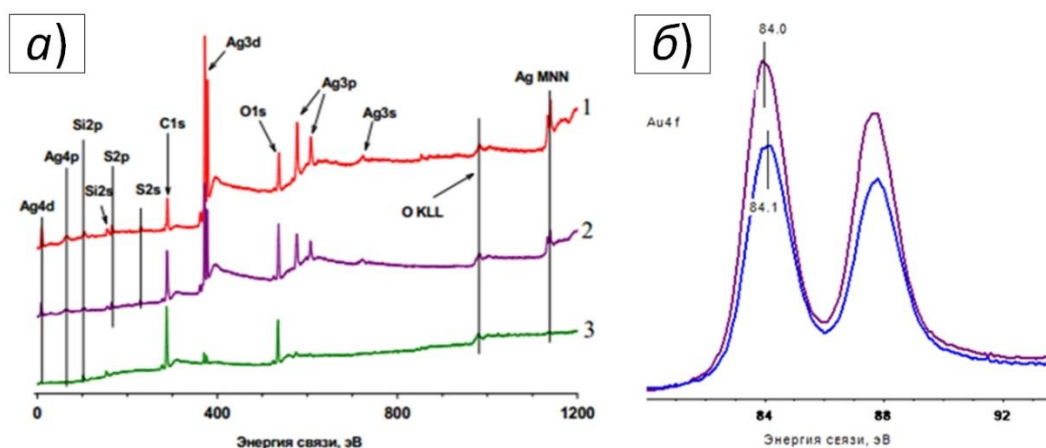


Рисунок 4.11. Фотоэлектронные спектры а) оксидных нанокластеров серебра, полученных на кремниевой подложке при следующих условиях напыления: 1) давление фонового газа 10^{-4} Па (вакуум), 5000 выстрелов, 2) давление кислорода 30 Па, 10000 выстрелов; 3) давление кислорода давление кислорода 50 Па, 5000 выстрелов; б) золота Au4f для образцов, полученных при абляции в фоновый газ. 1 - ИЛА в кислороде, $P_{O_2} = 100$ Па; 2 - ИЛА в аргоне, $P_{Ar} = 50$ Па.

4.3 Выводы по главе

1. Проведено масс-спектрометрическое исследование продуктов абляции серебра и золота в фоновом газе. Установлено, что при этом в лазерном факеле эффективно формируются малые кластеры Ag_n и Au_n , суммарная концентрация которых может достигать 10% от общего числа частиц. Зарегистрированы кластеры размером до $n = 8$ для серебра и $n = 11$ для золота. При абляции в кислородосодержащую атмосферу наблюдается эффективное формирование окисных кластеров серебра с преимущественным образованием моноксидных кластеров Ag_nO . Нагрев области синтеза до 400 °С приводит к перераспределению кластеров по размерам и составу, однако слабо влияет на полное число кластеров в лазерной плазме.
2. Получены наноструктурные пленки путем осаждения продуктов абляции серебра и золота в атмосфере фонового газа. Показано, что малые кластеры лазерного факела при осаждении на поверхность являются зародышами наноструктур, а размером этих наноструктур можно эффективно управлять, варьируя давление фонового газа и температуру подложки. Методом лазерной абляции в кислороде получены наноструктурные пленки оксида серебра.

5 Синтез коллоидных растворов при лазерной абляции благородных металлов в жидкости

В данной главе рассмотрены основные закономерности синтеза коллоидных растворов серебра, золота, а также их сплавов методом импульсной лазерной абляции в жидкости. Измерены пороговые плотности энергии излучения, необходимые для модификации мишени в воде и в воздухе. Полученные данные сравниваются с результатами моделирования нагрева мишени и окружающей жидкости с учетом испарения последней по теории гомогенного зародышеобразования. Получены данные по динамике формирования и эволюции парового пузыря при лазерной абляции в жидкости. Синтезированы коллоидные растворы в различных условиях облучения. Методами спектрофотометрии и электронной микроскопии измерены спектры экстинкции растворов и определены размеры наноструктур. Выполнен анализ оптических свойств наноструктур с помощью теории Ми. Предложен способ определения концентрации частиц в растворах, в том числе для случая бимодального распределения по размерам. Сделано сопоставление режимов и механизмов лазерного синтеза наноструктур в различных средах. Во всех экспериментах по абляции в жидкости длина волны лазера была 1064 нм. Длина волны 532 нм не использовалась, чтобы минимизировать эффекты поглощения излучения на коллоидных наночастицах, плазмонные резонансы которых лежат в видимой области спектра.

5.1 Пороги модификации Ag, Au, AgAu₄, AgAu

Измерены пороги модификации (повреждения) поверхностей Ag, Au, AgAu₄, AgAu при облучении в воздухе и в воде. Эксперименты основаны на анализе зависимости площади следа на поверхности материала от энергии лазерного импульса. Типичные снимки, полученные с помощью оптического микроскопа, представлены на Рисунке 5.1. Кратеры, образовавшиеся в воздухе и воде, имеют схожую структуру. При одном и том же значении F_0 (с учетом ослабления излучения в толще воды) площадь пятен в жидкости заметно меньше, чем в воздухе.

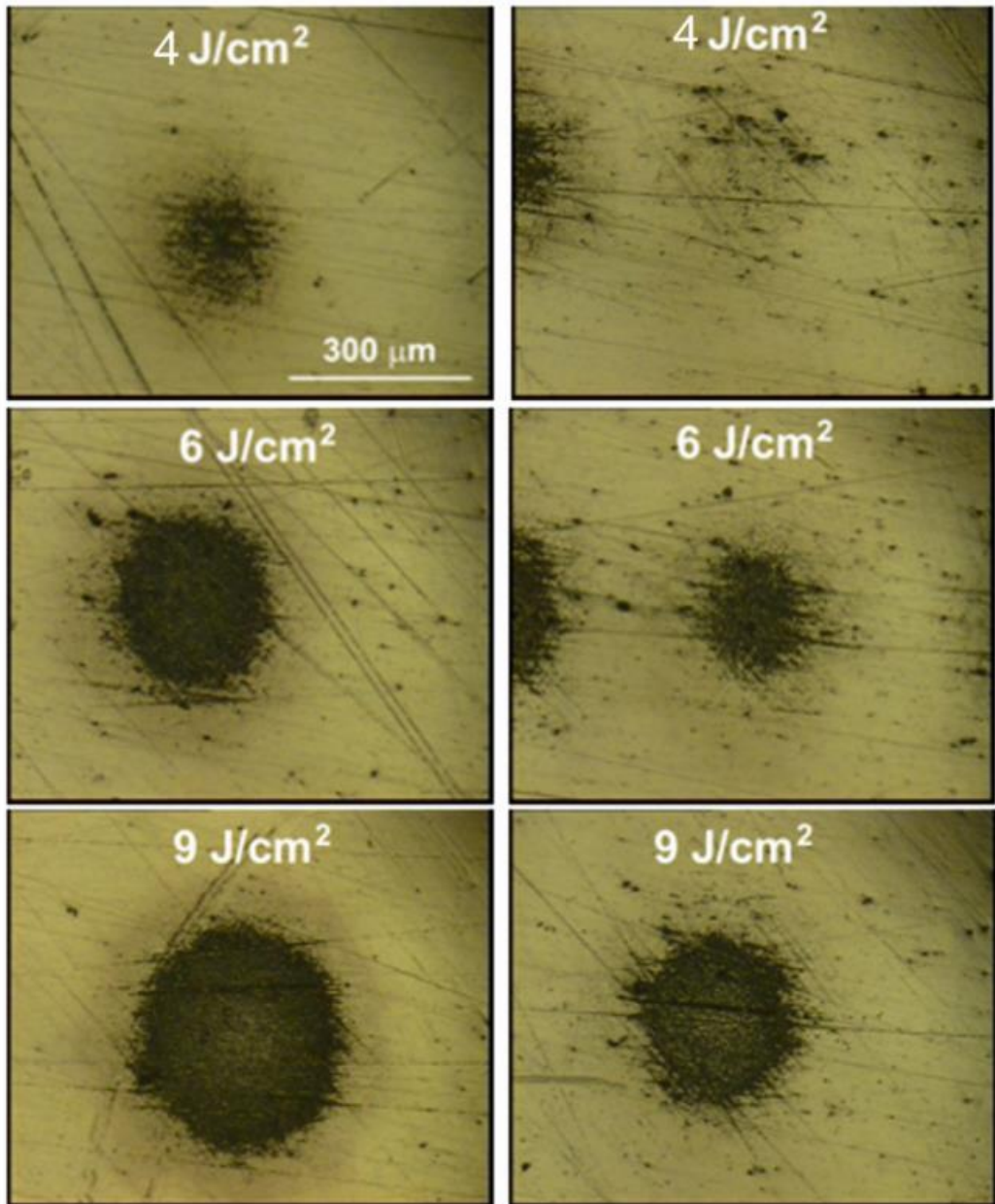


Рисунок 5.1. Лазерный след на поверхности золота в воздухе (слева) и в воде (справа) для трех плотностей энергии облучения (указаны пиковые значения F_0).

Зависимость площади пятен S от энергии в лазерном пучке аппроксимировалась соотношением (2.3), откуда была определена пороговая энергия модификации материала E_{th} — энергия, при которой аппроксимирующая кривая пересекает ось абсцисс (Рисунок 5.2). Из этих же данных по наклону зависимости $S(E_1)$ определена эффективная площадь фокусировки лазерного пучка на поверхности мишени. Найдено, что для всех выбранных материалов энергия импульса, необходимая для модификации поверхности, и соответствующая пороговая плотность энергии в воде заметно выше, чем в воздухе. Увеличение пороговой плотности энергии излучения в жидкости наблюдали большинство исследователей в этой области [195–199], и объясняли это либо теплоотводом в жидкость [196, 197] либо высоким давлением ее паров над

поверхностью [195, 199]. Однако, в некоторых работах описывается обратная тенденция, объясняемая увеличением поглощательной способности поверхности мишени, погруженной в жидкость, а также ударным воздействием давления отдачи [200, 201].

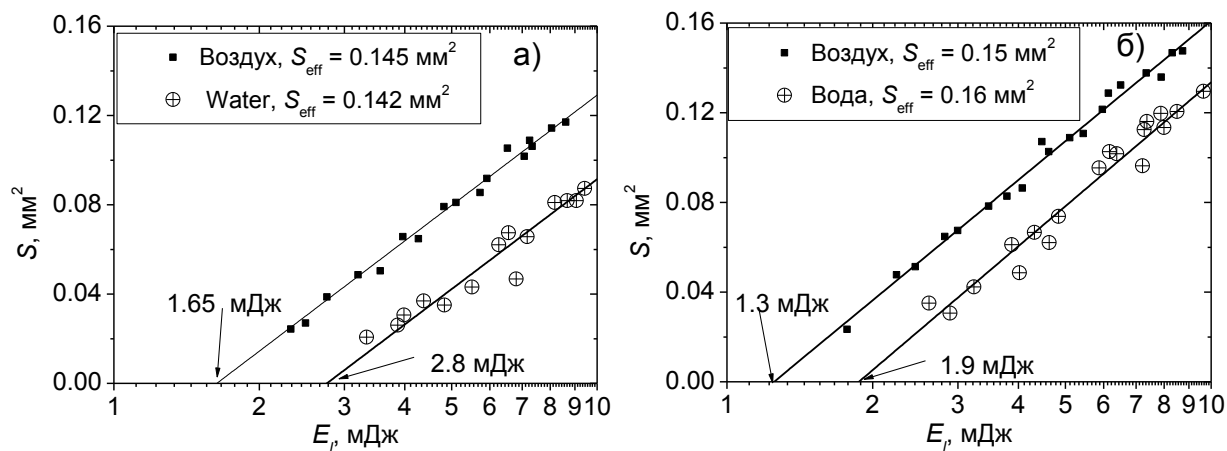


Рисунок 5.2. Зависимость площади модифицированной поверхности от энергии лазерного импульса. а) Au, б) AgAu₄. Оси абсцисс даны в логарифмическом масштабе.

На Рисунке 5.3 представлены пороговые плотности энергии F_t , при которых происходит модификация различных мишеней. Установлено, что для модификации чистых металлов в любой окружающей среде требуется большая плотность энергии излучения. Как показано ниже, это обусловлено тем, что сплавы этих металлов обладают меньшей теплопроводностью (Рисунок 5.3). В результате при облучении энергия лазера аккумулируется в более тонком слое вблизи поверхности сплава, а, следовательно, на поверхности достигаются более высокие температуры.

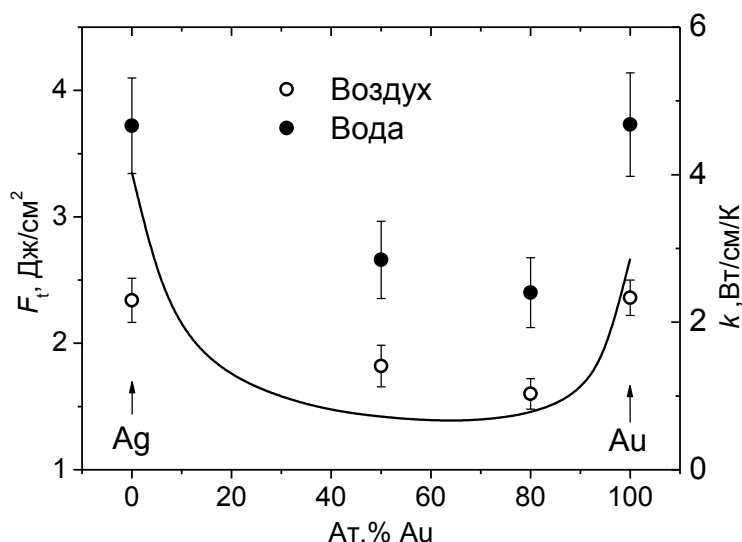


Рисунок 5.3. Зависимость порога модификации мишени от процентного содержания в ней золота. Кривая – коэффициент теплопроводности системы «золото-серебро» при 300 К [159].

Для выявления роли теплопроводности в процессе модификации поверхности было проведено моделирование лазерного нагрева металлов и сплавов в воздухе. Результаты

моделирования представлены на Рисунке 5.4. Расчет показал, что при экспериментальных значениях пороговых плотностей энергии материалы разогреваются до температур плавления. Таким образом, модификация поверхности происходит именно в результате фазового перехода. Известно, что температура плавления сплавов AgAu и AgAu₄ выше, чем у серебра [159]. Тем не менее, серебро, как и золото, к моменту достижения максимума температуры прогревается на значительно бóльшие глубины (Рисунок 5.4,а), а энергия лазера расходуется на разогрев бóльшей массы материала. Следовательно, для достижения плавления Ag и Au необходима более высокая плотность энергии излучения, что подтверждается расчетом и экспериментом. Глубина теплового воздействия лазерного излучения на материал может быть оценена как [78] $L_t \sim (k\Delta t/C\rho)^{1/2}$, и, вообще говоря, глубина L_t определяется коэффициентом теплопроводности мишени $a = k/C\rho$. Однако для системы «золото-серебро» произведение $C\rho$ практически не зависит от концентрации отдельных компонентов (см. Таблицу 4), поэтому отличия в глубинах прогрева чистых металлов и сплава (и, соответственно, в порогах лазерной модификации F_t) определяются в данном случае именно различной теплопроводностью материалов. Сопоставление экспериментальных и численных значений F_t для различных мишеней представлено на Рисунке 5.4,б. Результаты хорошо согласуются.

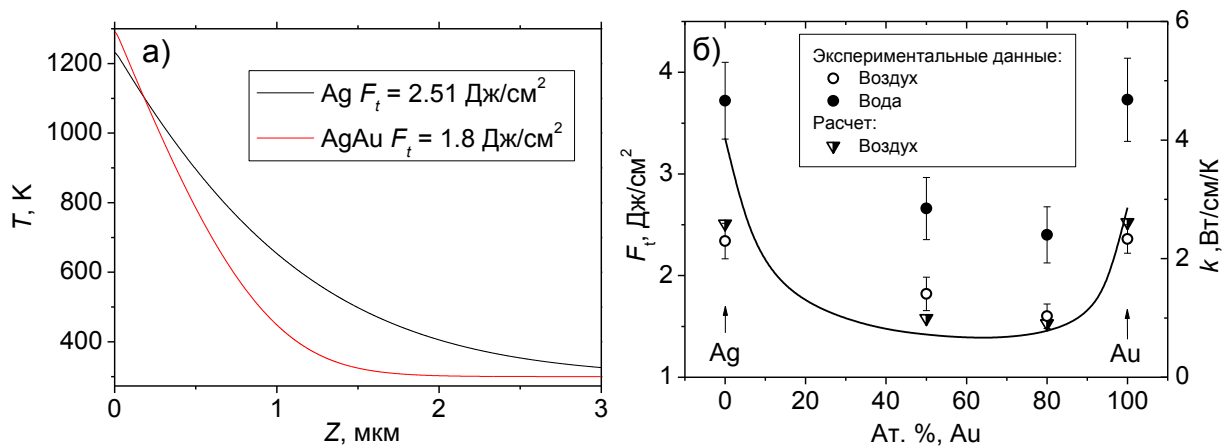


Рисунок 5.4. Результаты расчета. а) Поле температуры в двух различных мишенях в моменты достижения максимальной температуры поверхности для пороговых плотностей энергии. б) Сопоставление расчетного и экспериментального порогах плавления материалов.

Кривая— коэффициент теплопроводность при 300 К.

Для анализа роли жидкости при лазерном облучении металлов было проведено моделирование нагрева и плавления металлов, погруженных в воду. В расчете учитывалась (см. пункт 2.3.1): 1) отвод тепла в жидкость; 2) вскипание жидкости при достаточном нагреве; 3) зависимость теплофизических свойств жидкости от температуры и фазового состояния. Динамика нагрева границы металл-жидкость представлен на Рисунке 5.5. Жидкость в результате теплообмена с мишенью претерпевает значительные перегревы. Длительность метастабильного

состояния зависит от плотности энергии излучения лазера. Расчеты показали, что кипение воды, т.е. появление первого парового пузыря, начинается для рассматриваемых условий ($F_0 = 0,5 - 2,5$ Дж/см²), когда ее температура достигает значения 600 – 620 К, что лишь немного ниже критической температуры воды $T_c = 647$ К. После появления первого пузырька приповерхностный слой жидкости быстро переходит в газовое состояние. Кризис кипения (полное покрытие поверхности металла паровой пленкой) наступает по расчетам спустя $\sim 0,2$ нс после рождения первого пузырька (см. вставки на Рисунке 5.5,а). Такие короткие промежутки времени исключают возможность гидродинамического роста пузырьков. Перекрывание поверхности металла паровой пленкой происходит только за счет резкого образования большого числа критических зародышей жидкости. Образование парового слоя значительно снижает отток тепла из мишени в окружающую среду, и реализуется так называемый режим пленочного кипения жидкости или кризис кипения [202].

В расчетах было учтено, что при высоком давлении окружающей среды повышается температура плавления металла. При 610 К давление насыщенного пара воды составляет ~ 15 МПа [203]. При таком давлении температура плавления металлической мишени увеличивается на 1 К [204]. Так как пары воды разогреваются в течение лазерного импульса до значительно больших температур, можно ожидать, что давление пара при достижении металлом точки плавления составляет ~ 100 МПа [125]. В этом случае температура плавления используемых металлов и сплавов вырастет на 5 – 6 К [204].

Расчетные значения пороговой плотности энергии, при которой происходит плавления мишени, погруженной в воду, ниже чем в воздухе, что противоречит эксперименту. Это связано с тем, что вода является оптически более плотной средой, следовательно коэффициент отражения мишени в воде ниже (для золота $\sim 84\%$), чем в воздухе ($\sim 87\%$). В результате в расчете при облучении в воде в мишени аккумулируется на $\sim 20\%$ больше энергии, и она разогревается до температуры плавления при меньших интенсивностях лазерного излучения. Теплообмен с жидкостью не обеспечивает значительный отвод тепла от поверхности мишени. Это обусловлено, с одной стороны, очень высокой теплопроводностью рассматриваемых металлов, а с другой – относительно невысокой теплопроводностью воды и развитием режима кризиса кипения, когда кондуктивный теплообмен между мишенью и жидкостью является очень неэффективным. Расчеты показали, что в течение лазерного импульса прогревается слой воды ~ 100 нм, на что затрачивается не более 3% падающей лазерной энергии. При этом динамика нагрева мишеней в воздухе и динамика нагрева мишени в воде практически идентичны (Рисунок 5.5, б).

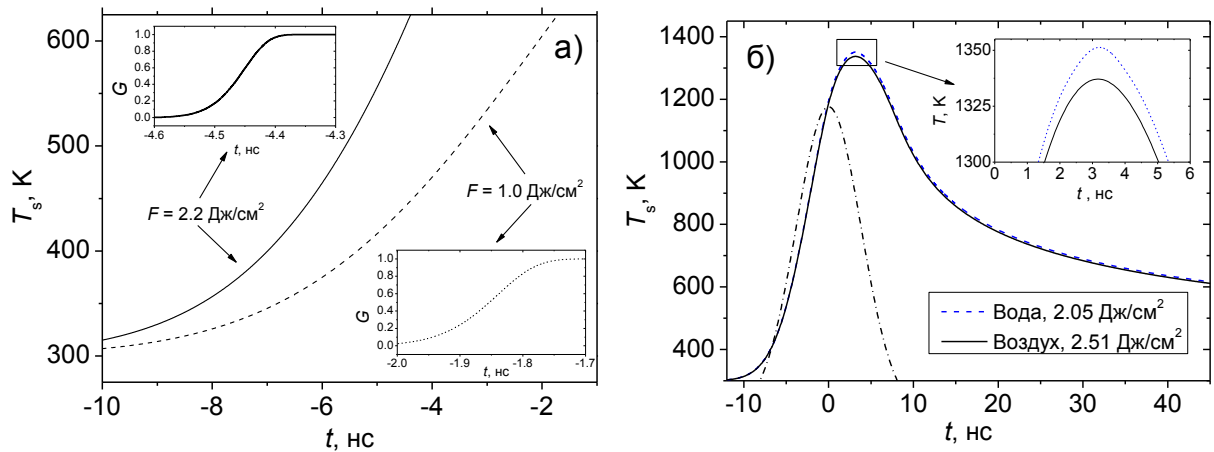


Рисунок 5.5. Результаты расчета. а) Динамика начальной стадии нагрева поверхности золота для двух плотностей энергии. На вставках показаны данные по степени покрытия поверхности паром в зависимости от времени. б) Динамика нагрева поверхности золота в воде и воздухе для пороговой плотности энергии.

Мы полагаем, что экспериментально наблюдаемые более высокие пороги лазерной модификации в жидкости обусловлены не отводом тепла, а тем, что в воде часть энергии лазера не достигает поверхности мишени. Рассеяние пучка лазера может происходить на границе раздела пар-жидкость после ее вскипания, что ранее отмечалась в [124, 141, 205]. Таким образом, для нанесения одинакового повреждения в жидкости потребуется больше энергии, чем в воздухе. Также рассеяние света может происходить из-за явления критической опалесценции, поскольку жидкость перегревается до температур, близких к критической, когда сильные флуктуации плотности приводят к локальным изменениям коэффициента преломления, делающим жидкость непрозрачной [206, 207]. Явление проявляется в узком температурном интервале, когда, с одной стороны, длина флуктуаций плотности становится сравнимой с длинами волн излучения, но, с другой стороны, скорость нуклеации еще слишком мала для появления зародыша новой фазы [208]. Согласно [208, 209] при наших условиях облучения температурный интервал для критической опалесценции может быть оценен в диапазоне 570 – 610 К. Как показало моделирование, для пороговой плотности энергии излучения жидкость в этом диапазоне температур находится в течение 0,3 нс (Рисунок 5.5,а), что существенно меньше длительности лазерного импульса. Следовательно, можно ожидать, что вклад явления критической опалесценции будет незначительным. Отметим, что время нахождения жидкости в метастабильном состоянии до наступления кипения снижается с увеличением F_0 и наступает на все более ранних временах. Следовательно, большая часть лазерной энергии приходит в систему после образования парового слоя. Плавление мишени наступает всегда после кризиса кипения. Таким образом, при высоких F_0 абляция материала, следующая за плавлением, происходит в атмосфере паров жидкости (которые впоследствии формируют кавитационный пузырь над

поверхностью мишени [210, 211]), т.е. как в *случае абляции в фоновый газ*, находящийся, однако, при очень высоком давлении.

5.2 Синтез коллоидных растворов

Достаточно высокие плотности энергии лазера обеспечивают режимы развитой абляции облучаемых металлов и сплавов. Унесенная масса с поверхности облучаемого материала формируется в жидкости коллоидные наночастицы. В литературе рассматриваются два основных механизма формирования наночастиц: 1 — нуклеация и рост в лазерной плазме [96, 124, 212]; 2 — разбрызгивания расплава мишени под действием давления пара [125]. Характерный размер наночастиц составляет от единиц до нескольких десятков нанометров (см. Таблица 2).

На Рисунке 5.7 представлены результаты микроскопических исследований наночастиц, синтезированных при абляции золота в воде. Образцы для микроскопического анализа готовились путем выпаривания нескольких капель раствора на медных сетках с углеродным напылением. Установлено, что распределение частиц по размерам носит бимодальный характер: в растворе присутствуют популяция мелких и крупных частиц сферической формы. Средний размер мелких частиц ~ 9 нм и слабо зависит от условий синтеза в диапазоне $F_0 = 4 - 20$ Дж/см², $N = 2000 - 10000$. Их распределение по размерам хорошо аппроксимируется логнормальным распределением (Рисунок 5.7). Средний размер крупных частиц варьируется от снимка к снимку в диапазоне 50 – 300 нм. На некоторых снимках крупные частицы не были зарегистрированы, что свидетельствует об их низкой концентрации в растворе по сравнению с мелкой популяцией. Доля крупных частиц падает с увеличением F_0 , а их распределение по размерам определить затруднительно ввиду недостаточной статистики. Также крупные частицы обнаружены на поверхности лазерного кратера, типичный снимок СЭМ представлен на Рисунке 5.8.

Формирование бимодального распределения частиц при абляции благородных металлов в жидкости обсуждается во многих работах.[96, 124, 126, 213] В частности, в [214] утверждается, что формирование крупных наночастиц происходит в результате коагуляции мелкодисперсной фазы при столкновении факела с уже сформировавшимися частицами, а, следовательно, может контролироваться путем варьирования частоты следования импульсов. В нашем случае, при низкой частоте повторения импульсов (2 – 10 Гц) к началу каждого нового импульса все процессы в жидкости заканчиваются, а высокая скорость сканирования позволяет исключить столкновение продуктов абляции следующих друг за другом импульсов. Мы также исключаем фрагментацию крупных частиц на мелкодисперсную фазу [215] или же спекания малых частиц в более крупные под действием лазерного излучения [216], поскольку для выбранной длины волны

лазера сечения экстинкции золотых частиц малы. Взрывное испарение (фазовый взрыв) как механизм генерации крупных частиц также является маловероятным, поскольку он проявляется пороговым образом при значениях F_0 , значительно превышающих порог абляции [143, 217]. В наших экспериментах крупные частицы наблюдаются уже вблизи порога абляции, а их концентрация уменьшается с ростом F_0 . Очевидно, что в выбранных режимах облучения мишень не достигает критического перегрева, благоприятного для взрывного вскипания с выбросом микрокапельной фазы [218].

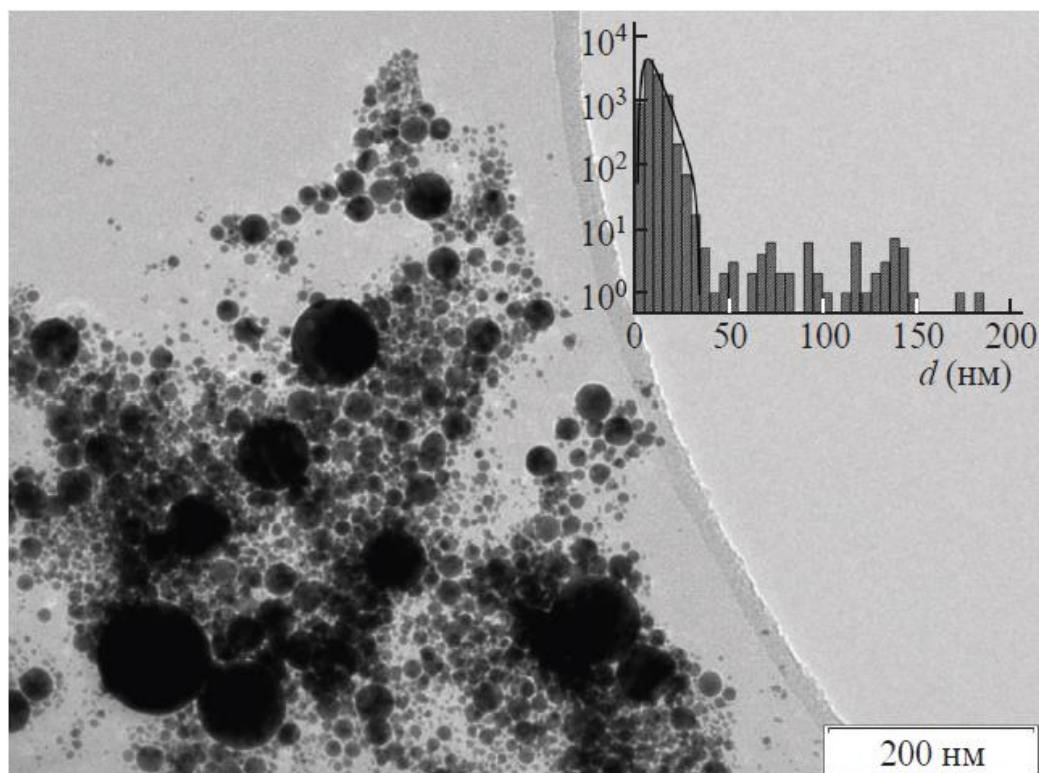


Рисунок 5.7. Микроскопические снимки коллоидных частиц Au. Условия синтеза: $F_0 = 17$ Дж/см², $N = 10000$. На вставке показана гистограмма распределения частиц по размерам (в логарифмическом масштабе), построенная на основе анализа восьми снимков для этого режима абляции.

Мы полагаем, основным механизмом образования крупных частиц — их прямая эмиссия с поверхности мишени. В пользу этого свидетельствует волновой рельеф поверхности лазерного кратера (Рисунок 5.8). Вероятная причина его формирования — гидродинамическая неустойчивость поверхности расплава (см. Пункт 3.7), благодаря которой формируются субмикронные частицы. В пользу этого механизма говорит сферическая форма крупных частиц (Рисунок 5.7), менее вероятная при агрегации малых частиц [110]. Наблюдаемое уменьшение доли крупных частиц с F_0 также коррелирует с имеющимися данными по эмиссии микрокапель, обусловленной гидродинамической неустойчивостью поверхности расплава, при лазерном синтезе металлических пленок [79, 172]. Схожий механизм уноса рассматривался при

фемтосекундном облучении графитовой мишени в воде [213]. Также мы не исключаем, что при уносе с поверхности достаточного количества массы возможно спекание мелких наночастиц, сформировавшихся в течение данного импульса при схлопывании кавитационного пузыря [124, 219], когда пары воды разогреваются до высоких температур. Мелкодисперсная фаза, образовавшаяся при предыдущих импульсах расталкивается кавитационным пузырем, что препятствует ее взаимодействию с продуктами абляции внутри пузыря. Отметим, что морфология поверхности мишени после облучения зависит не только от давления окружающей среды, но и от длины волны лазерного излучения. Детальное рассмотрение этого вопроса выходит за рамки данной работы.

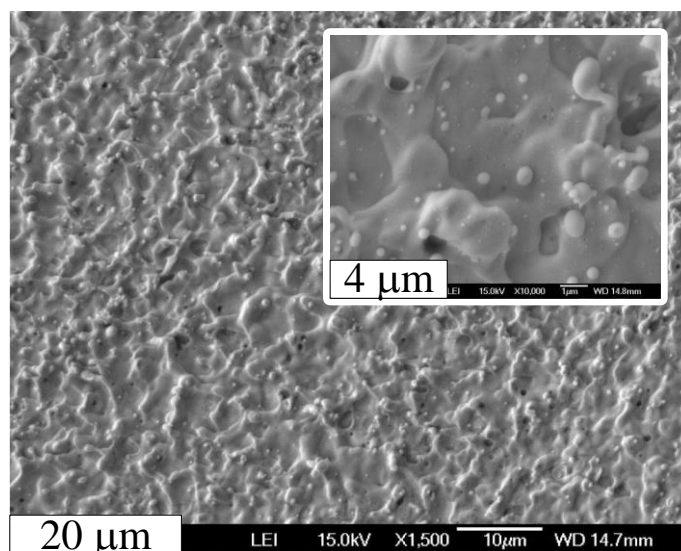


Рисунок 5.8. Поверхность исходно полированной золотой мишени после серии из 10 лазерных импульсов в воде при $F_0 = 17 \text{ Дж/см}^2$. На вставке увеличен масштаб.

5.3 Оптические свойства коллоидных растворов. Концентрация частиц.

На Рисунке 5.9 представлена спектральная зависимость коэффициента экстинкции растворов серебра и золота. Максимум ослабления света достигается на длинах волн $\sim 530 \text{ нм}$ и 410 нм , соответственно, что характерно для сферических частиц золота и серебра, погруженных в воду [110]. Установлено, что положение пика плазмонного резонанса слабо зависит от F_0 , что свидетельствует о неизменности функции распределения малых частиц, вносящих основной вклад в ослабление света. При уменьшении F_0 резонансный пик становится шире, а коэффициент экстинкции падает менее резко в длинноволновой части спектра, что связано с увеличением доли крупных частиц в растворе. Эти наблюдения согласуются с результатами ПЭМ анализа. Изменение числа импульсов лазера в диапазоне 3000 – 10000 ведет к линейному увеличению амплитуды спектра экстинкции раствора, что связано с повышением концентрации частиц без

изменения их геометрии. При облучении поверхности менее чем 3000 импульсами возможно проявление эффектов, обусловленных изменением свойств поверхности мишени, которые могут приводить к генерации частиц со случайными параметрами. При большем числе импульсов, по всей видимости, морфология поверхности стабилизируется и ее свойства не изменяются. Не исключено, что длительная лазерная обработка (более 10000 импульсов) будет приводить к образованию глубокой канавки, способной повлиять на газодинамику разлета продуктов абляции, а, следовательно, повлияет на процесс формирования наночастиц.

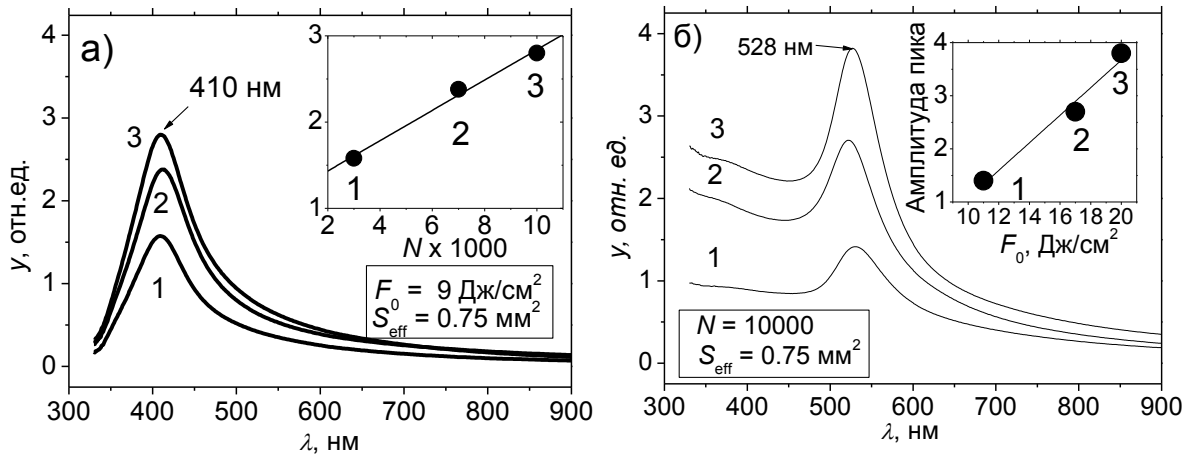


Рисунок 5.9. Спектры пропускания коллоидных растворов: а) наночастицы серебра для различного числа лазерных импульсов; б) наночастицы золота для различной плотности энергии. На вставках зависимости амплитуды пика от числа импульсов и плотности энергии излучения.

Для определения вклада крупных частиц в оптические свойства коллоидных растворов был проведен численный расчет на базе полной теории Ми с учетом зависимости диэлектрической проницаемости металлической частицы от ее размера (см. пункт 2.3.2). Расчетный спектр экстинкции был получен путем суммирования спектров отдельных частиц каждого размера с учетом их доли, определенной из гистограммы распределения малой популяции частиц (< 50 нм) по размерам, представленной на Рисунке 5.7. Результаты расчета показаны на Рисунке 5.10. Полученный расчетный спектр не описывает экспериментальные данные в длинноволновой части. Это расхождение устранилось, когда было учтено рассеяние и поглощение света на крупных частицах со средним размером 140 нм. В качестве функции распределения крупных частиц по размерам также выбрано логнормальное распределение (2.30) с параметрами, зависящими от плотности энергии лазерного излучения: для $F_0 = 17$ Дж/см² они составили $d_c = 140$ нм, $w = 0.2$; для $F_0 = 11$ Дж/см² они составили $d_c = 140$ нм, $w = 0.5$. Параметры соответствуют наилучшему описанию экспериментальных данных. Отметим, что экспериментальный спектр экстинкции не может быть описан без учета конечной ширины функции распределения частиц по размерам. Расчет для случая монодисперсной популяции мелких частиц с учетом вклада

крупных частиц различного размера (с параметрами распределения $d_c = 140$ нм, $w = 0.2$), представлен на Рисунке 5.10,а (кривая 4). Такой спектр не описывает экспериментальные данные в коротковолновой области.

Сопоставление абсолютных величин коэффициента экстинкции в расчете и эксперименте позволило определить концентрацию обеих популяций частиц в растворе, что невозможно сделать на основе ПЭМ анализа. В частности, для $F_0 = 17$ Дж/см², $N = 10000$ (Рисунок. 5.10,а) найденная концентрация малых частиц ($d_c = 9$ нм) $n_s = 9,3 \times 10^{12}$ см⁻³, а крупных ($d_c = 140$ нм) — $n_l = 8 \times 10^8$ см⁻³, т.е. на 4 порядка ниже. Зная концентрации, можно оценить суммарные массы частиц в растворе, которые составили 1,8 мг для малых частиц и 0,6 мг для крупных. Полная расчетная масса частиц 2,4 мг хорошо согласуется с результатом прямого взвешивания сухого остатка раствора после выпаривания воды ($2,7 \pm 0,1$ мг). Расчет продемонстрировал, что с увеличением F_0 относительная масса, сосредоточенная в крупных частицах, уменьшается. Такие же тенденции наблюдались при абляции в вакууме (см. Главу 3). Это свидетельствует в пользу формирования крупных частиц в результате развития гидродинамической неустойчивости поверхности расплава.

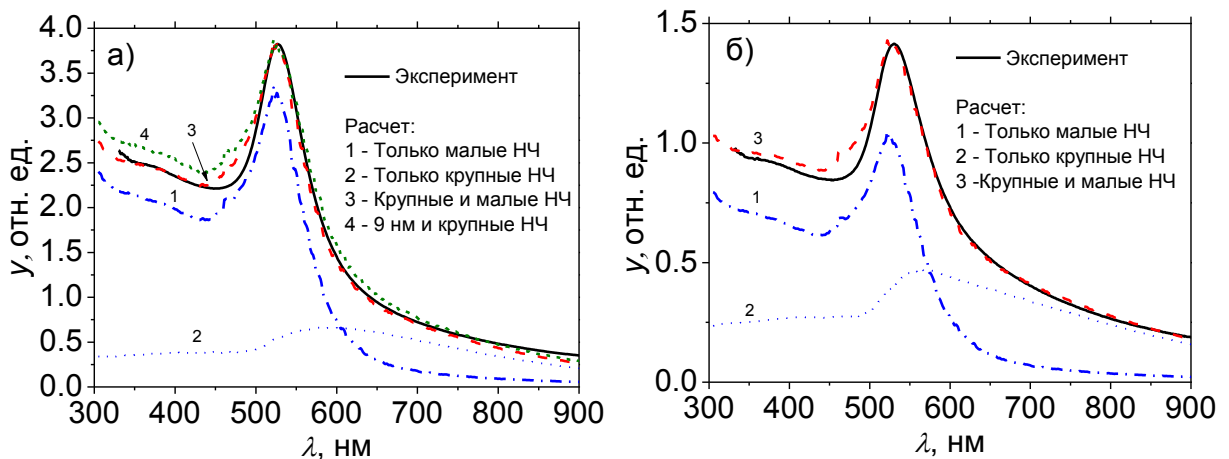


Рисунок 5.10. Спектры экстинкции коллоидных растворов золота для $F_0 = 17$ Дж/см² (а) и 11 Дж/см² (б). Сплошная линия – эксперимент; цифрами показаны расчетные спектры: 1 — вклад малых частиц, 2 — вклад крупных частиц, 3 — суммарный спектр, 4 — суммарный спектр при фиксированном размере малых частиц 9 нм. Расчеты проведены для $n_s = 9,3 \times 10^{12}$ см⁻³, $n_l = 8 \times 10^8$ см⁻³ (а) и $n_s = 4,8 \times 10^{12}$ см⁻³, $n_l = 5,5 \times 10^8$ см⁻³ (б).

Следует отметить, что предлагаемый способ допускает некоторую неоднозначность в определении размеров коллоидных наночастиц по спектрам экстинкции. Так, спектры на Рисунке 5.10 можно одинаково хорошо описать, варьируя средний размер популяции малых частиц в диапазоне 6 – 12 нм при незначительной корректировке размера крупных частиц. Анализ спектров, полученных в разных условиях, показал, что погрешность определения размеров для малых и крупных частиц с использованием теории Ми составляет примерно $\pm 30\%$.

На Рисунке 5.11,а представлено сравнение спектров экстинкции коллоидных растворов, полученных при лазерной абляции в воде четырех различных мишеней: чистых металлов Au и Ag, а также сплавов AgAu и AgAu₄. Смещение положения резонансного пика для случая абляции сплавов пропорционально содержанию золота в мишени, следовательно, при абляции сплавов формируются сплавные частицы, причем их стехиометрия совпадает с мишенью. В пользу этого свидетельствуют результаты расчета спектров экстинкции, проведенных для значений диэлектрической проницаемости сплава AgAu — достигнуто хорошее согласие с экспериментальными данными (Рисунок 5.11, б). В расчете также учитывался вклад крупных частиц. Отметим, что невозможно получить расчетные данные, удовлетворительно описывающие экспериментальный спектр растворов AgAu, путем складывания спектров отдельных частиц Ag и Au или путем расчета core-shell частиц (когда один металл составляет ядро частицы, другой – ее оболочку).

Сохранение стехиометрии мишени в частицах ранее наблюдали и другие авторы [2, 220]. Идентичность состава мишени и синтезированных наночастиц может достигаться в случае их прямой эмиссии с поверхности облучаемого материала. При реализации конденсационного механизма роста частиц, т.е. в результате столкновения и слияния отдельных атомов, ожидалось бы формирование частиц различного состава, что было показано выше при масс-спектрометрическом анализе лазерного факела в атмосфере фоновго газа (см. Главу 4). Для сплава AgAu, лазерное испарение которого является неконгруэнтным (см. Главу 3), преимущественное формирование в факеле частиц с тем же соотношением компонентов, что и в мишени, является тем более маловероятным. Как и авторы [125], мы полагаем, что вынос мелкодисперсной фазы происходит по действию паров вскипающей жидкости, обеспечивающей сохранение стехиометрии мишени.

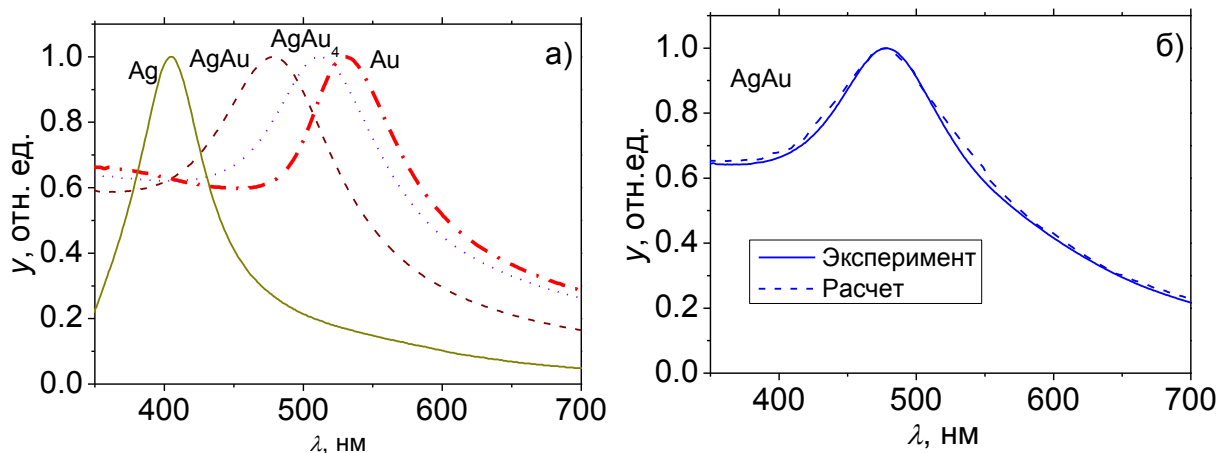


Рисунок 5.11. а) Нормированные спектры экстинкции коллоидных растворов, полученных при лазерной абляции чистых металлов и сплавов в воде. б) Спектр пропускания наночастиц AgAu: сравнение расчета и эксперимента.

5.4 Сопоставление механизмов формирования наноструктур при импульсной лазерной абляции в различных средах

Проведенное комплексное экспериментальное и теоретическое исследование показало, что в различных средах наносекундный лазерный синтез может существенно отличаться. Во-первых, отличаются механизмы абляции исследуемых материалов. В вакууме и фоновом газе основной механизм абляции — тепловое испарение, в то время как в жидкости, наряду с тепловым механизмом, может происходить (и играть решающую роль) вынос материала в результате разбрызгивания металла под воздействием паров жидкости на мишень в период ее расплавленного состояния. Во-вторых, окружающая среда может влиять на доставку лазерного излучения до поверхности мишени. В вакууме ослабление излучения происходит только из-за экранировки мишени лазерным факелом. Фоновый газ влияет на плотность лазерного факела, следовательно, может усиливать экранирующий эффект. В жидкости при достаточных плотностях энергии излучения ионизированные пары жидкости так же могут экранировать мишень, как лазерный факел при абляции в вакууме и фоновом газе. Кроме того, вскипание жидкости приводит к изменению ее оптических свойств и, следовательно, к рассеянию падающего излучения, в особенности на границе жидкость-пар.

Энергия, достигшая мишени, во всех трех случаях расходуется на ее нагрев и сопутствующие процессы (плавление, испарение), поскольку отвод тепла в окружающую среду остается пренебрежимо малым во всех исследуемых средах. Вскипание жидкости происходит значительно раньше, чем облучаемые металлы достигают температур плавления. Таким образом можно считать, что процесс абляции в жидкости происходит в атмосфере ее паров (как в фоновом газе), хотя их характерное давление (~100 МПа) существенно превышает типичные давления, используемые для синтеза наноструктур в фоновом газе (50 – 5000 Па).

В вакууме и фоновом газе основным продуктом абляции являются испаренные атомы исследуемых металлов, с небольшой добавкой малых кластеров не крупнее тримера. В вакууме факел быстро теряет свою плотность, долго сохраняя высокую температур, что препятствует зарождению и росту кластерной фазы в течение разлета. В фоновом газе столкновительная стадия разлета лазерного факела продлена, а продукты абляции отдают энергию фоновому газу, что благоприятно сказывается на образовании и росте кластеров. При типичных давлениях, используемых для синтеза наноструктур, малые кластеры могут вырастать до размера в несколько десятков атомов в кластере, а их общая концентрация достигать 10% и выше от общего числа частиц лазерного факела. При этом формирование наночастиц, содержащих несколько

сотен и более атомов, при абляции в фоновом газе остается маловероятным, поскольку общего столкновений в лазерном факеле по-прежнему недостаточно.

Рост наноструктур при абляции в вакууме и фоновом газе происходит на поверхности подложек, что принципиально отлично от случая абляции в жидкости. Даже при низких плотностях энергии излучения осаждающиеся на поверхность подложки продукты абляции обладают высокой кинетической энергией, что обеспечивает их высокую миграционную способность. Рост наноструктур на подложке происходит в результате столкновений мигрирующих по поверхности частиц. В случае абляции в вакууме в лазерном факеле число кластеров, которые могли бы выступить в качестве зародышей для роста наноструктур, мало, поэтому центрами нуклеации на поверхности служат дефекты и флуктуации, а также малые кластеры, поставляемые в небольшом количестве с продуктами абляции, либо формирующиеся в результате миграции и столкновения осажденных атомов (для исследуемых металлов димер уже является критическим зародышем при комнатной температуре). В фоновом газе достаточное количество кластеров формируется до осаждения на подложку, и они выступают центрами конденсации, по которым распределяются осаждаемые атомы, тем самым исключая стадию зародышеобразования на поверхности. Таким образом, возможность контроля над процессом роста наноструктур путем изменения состава кластерной фазы в лазерном факеле делает метод синтеза в фоновом газе достаточно гибким. Также на процесс роста наноструктур влияет состояние подложки. Ключевым параметром здесь является температура подложки, повышение которой позволяет увеличивать размер наноструктур, во-первых, за счет увеличения подвижности осажденных частиц, а во-вторых, за счет роста размера критического зародыша.

При абляции в фоновом газе и жидкости, в отличие от вакуума, продукты абляции могут вступать в химические превращения с окружающей средой, что позволяет контролировать состав получаемого материала. Кроме того, во всех трех средах можно управлять составом синтезируемого материала путем использования мишени с различным содержанием исходных компонентов. При этом в вакууме и в фоновом газе состав синтезируемого материала определяется кинетикой конденсации, в то время как при абляции в жидкости стехиометрия мишени переносится в синтезируемые частицы, поскольку они эмитируются непосредственно с ее поверхности.

Синтез наночастиц при абляции в жидкости происходит без использования подложки, что привлекательно для многих приложений в области биологии и медицины, в которых именно растворы наночастиц наиболее удобны для использования.

Во всех трех средах при определенных условиях с поверхности мишеней наблюдается эмиссия крупных частиц. Мы полагаем, что основной механизм образования крупных частиц во всех средах одинаковый — развитие гидродинамической неустойчивости поверхности расплава.

Но сценарий развития неустойчивости и даже ее тип сильно зависят от окружения. Кроме того, при абляции в жидкости схлопывание кавитационного пузыря приводит к агрегации частиц внутри пузыря и эрозии поверхности, в результате которой может происходить дополнительный унос крупных частиц.

Заключение по диссертационной работе

Основные результаты диссертации:

1. Проведено многопараметрическое исследование наносекундной лазерной абляции серебра, золота и их сплавов лазерными импульсами низкой и умеренной интенсивности (диапазон плотностей энергии излучения 1 – 20 Дж/см²) в трех различных средах — вакууме, фоновом газе и жидкости. Показано, что в вакууме и в фоновом газе доминирующим механизмом абляции является нормальное тепловое испарение атомов металлов. В жидкой среде основным механизмом уноса вещества является разбрызгивание расплава мишени под действием пара жидкости. Найдено, что во всех средах для низких интенсивностей излучения существенный вклад в удаленную массу вносит эмиссия субмикронных частиц вследствие развития гидродинамической неустойчивости расплавленной поверхности металла.
2. Определены минимальные значения плотности энергии излучения для лазерной модификации поверхности (пороги модификации) золота, серебра и их сплавов в воздухе и воде. Найдено, что пороги модификации сплавов значительно ниже, чем пороги чистых металлов, что объясняется более низкой теплопроводностью сплавов. Установлено, что пороги модификации в воде всех металлов систематически, примерно в 1,5 раза, выше соответствующих значений в воздухе, что не может быть объяснено кондуктивным теплообменом металла с окружающей средой. Высказана и обоснована гипотеза о том, что более высокие пороги модификации обусловлены перегревом и вскипанием воды, приводящим к рассеянию лазерного излучения.
3. Найдено, что кинетическая энергия атомов в продуктах абляции металлов в вакууме значительно превышает их тепловую энергию при испарении даже для низких интенсивностей излучения, когда ионизация испаренного вещества пренебрежимо мала. Показано, что такие режимы абляции могут использоваться для синтеза наноструктурных пленок путем осаждения продуктов абляции на подложку, а формирование наноструктур происходит в результате диффузии осажденных атомов, имеющих высокую подвижность на поверхности, с последующей нуклеацией. При абляции золота в вакууме импульсами низкой интенсивности с поверхности мишени эмитируются димеры, которые могут служить центрами нуклеации.
4. Установлено, что при абляции золота и серебра в фоновом газе при давлении более ~ 100 Па в продуктах абляции в результате конденсации эффективно образуются малые кластеры Au_n и Ag_n (n = 2 – 10), которые при осаждении на подложку являются зародышами наноструктур. Показано, что размером наноструктур на поверхности можно эффективно управлять, варьируя давление фонового газа и температуру подложки. Найдено, что при абляции золота и серебра в кислородсодержащем газе образуются оксидные кластеры, основными из которых являются

монооксиды Ag_nO и Au_nO . Методом лазерной абляции в кислороде получены наноструктурные пленки оксида серебра.

5. Показано, что на ранних стадиях лазерного нагрева металлов в жидкости вблизи мишени формируется сплошная паровая пленка, и абляция происходит как в фоновом газе высокого давления. Синтезированы коллоидные растворы золота и серебра при абляции в воде с бимодальным распределением наночастиц по размерам. Предложен метод определения размеров и концентраций отдельных популяций наночастиц на основе анализа спектров экстинкции коллоидных растворов.

6. Найдено, что при лазерной абляции сплава золото-серебро в фоновом газе формируются смешанные кластеры различной стехиометрии, а при абляции в жидкости — наночастицы преимущественно стехиометрического состава. Продемонстрирована возможность управления положением пика плазмонного резонанса наночастиц путем изменения состава сплава, облучаемого в жидкости. Получено экспериментальное доказательство того, что при лазерной абляции в жидкости наночастицы образуются в результате эмиссии с поверхности расплавленной мишени.

Список сокращений

- a — коэффициент температуропроводности, $\text{м}^2/\text{с}$; 1-ый коэффициент поглощения в плазме, см^{-1}
- $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$ — коэффициент поглощения, нм^{-1}
- A_q — скорость изменения частоты кварцевого датчика, Гц/мин
- α_p — коэффициент поглощения излучения в плазме, нм^{-1}
- a_i — коэффициенты ряда рассеяния
- β — доля обратного потока
- b — 2-ой коэффициент поглощения в плазме, $\text{см}^2/\text{Дж}$
- b_i — коэффициенты ряда рассеяния
- C — теплоемкость, Дж/кг/К
- C_{ext} — сечение экстинкции, м^2
- d — диаметр частиц, нм
- $\langle d \rangle$ — средний диаметр частиц, нм; средний размер кластеров
- d^* — диаметр критического сечения сопла, мм
- E_l — энергия излучения, доносимая до мишени, мДж
- E_t — энергия излучения, прошедшего через призму Глана, мДж
- E_r — энергия излучения, отраженного от призмы Глана, мДж
- E_{th} — пороговая энергия модификации мишени, мДж
- E — энергия частиц, эВ
- $\langle E \rangle$ — средние значения кинетической энергии частиц, эВ
- E_{abs} — энергия, поглощенная плазмой, мДж
- $E_{фд}$ — энергия излучения, падающего на фотодиод, мДж
- F — усредненная по пространству плотность энергии излучения, Дж/см²
- $F_0 = 2F$ — пиковая плотность энергии, Дж/см²
- F_t — пороговая пиковая плотность энергии, Дж/см²
- f_0 — резонансная частота кварцевых датчиков, Гц
- Δf — изменение частота колебания кварцевого датчика, Гц
- G — доля площади поверхности мишени, покрытой водяным паром
- $g = 1/\tau_r$ частота столкновений свободных электронов с ионами решетки в металле, с^{-1}
- I — интенсивность излучения Вт/м²
- I^*_1 - потенциал ионизации атомов, эВ
- K — коэффициент пропускания

k — теплопроводность, Вт/м/К; показатель поглощения

k_B — постоянная Больцмана, Дж/К

$k_q = Z_{plume}/X_{plume}$, — параметр аппроксимации в кварцевых измерениях, характеризующий вытянутость лазерного факела

Kn^* — число кнудсена в критическом сечении сопла

L_{pt} — теплота фазового перехода, Дж/моль

L_w — теплота парообразования воды, Дж/моль

L_{melt} — теплота плавления мишени, Дж/моль

L_{vap} — теплота парообразования мишени, Дж/моль

L_i — расстояние пролета от мишени до точки ионизации, мм

L_p — длины проникновения лазерного факела, мм

L_t — глубина прогрева мишени

λ — длина волны, нм

$\Lambda(t)$ — оптическая толщина плазмы

Δm_q — масса пленки осаждаемой на кварцевый резонатор, г

m — масса частиц, а.е.м

m_w — масса молекул воды, а.е.м

μ — молярная масса частиц, г/моль

M_f — полная испаренная масса, мкг

M — масса удаленная за импульс с единицы площади, мкг/мм²

n — комплексный показатель преломления материала

N_0 — показатель преломления растворителя

N_w — концентрация молекул воды, 1/м³

$N_q = 1,668 \cdot 10^5$ Гц·см — константа АТ-кварца

N_c — число столкновений атомов

N — число импульсов лазера

n — число атомов в кластере

n_q — параметр аппроксимации в кварцевых измерениях

n_r — параметр аппроксимации в измерениях коэффициента отражения

n_s — концентрация малой популяции в растворе, 1/см³

n_l — концентрация большой популяции в растворе, 1/см³

n_{sur} — поверхностная концентрация наночастиц на поверхности подложки, 1/мкм²

P_{gas} — давление фонового газа, Па

p_0 — давление торможения газа, Па

- p_{sat} — давление насыщенного пара, Па
 R_t — коэффициент отражения мишени
 R_{l0} — зеркальная составляющая коэффициента отражения
 $R = 8,31$ Дж/моль/К — универсальная газовая постоянная
 R_{bubble} — размер кавитационного пузыря, мм
 r_{bubble} — радиус пузырька воды, мм
 ρ_{gas} — плотность фонового газа, г/мм³
 ρ_q — плотность кварца, г/мм³
 ρ — плотность, г/мм³
 ρ_v — плотность паров воды, г/мм³
 ρ_l — плотность воды в жидком состоянии, г/мм³
 S — площадь следа на мишени (пятна), мм²
 S_{eff} — эффективная площадь лазерного пучка на мишени, мм²
 S_q — активная площадь кристалла кварца, мм²
 σ_{h-l} — сечение столкновения с атомами газа носителя, мм²
 σ_w — поверхностное натяжение воды, Н/м
 τ_r — время релаксации электронов проводимости в металле, с
 Δt — длительность лазерного импульса, с
 τ — задержка ионизации и включения выталкивающего поля масс-спектрометра относительно лазерного импульса (время пролета), с
 t — время, с
 T — локальная температура, К
 T_{pt} — температура фазового перехода, К
 T_s — температура поверхности мишени, К
 T_p — температура лазерной плазмы, К
 T_c — критическая температура, К
 T_{amb} — температуры фонового газа, температура синтеза, К
 T_{bubble} — температура в пузыре, К
 Ω — число испаренных монослоев
 θ — угол расположения фотодиодов, кварцевых резонаторов и т.д.
 u — скорость фронта испарения, м/с
 V_m — наиболее вероятная скорость частиц, м/с
 V_{melt} — скорость движения фронта расплава, м/с
 ω — частота электромагнитного излучения, Гц

ω_p — плазменная частота, Гц

W^* — энергия, необходимая для образования критического зародыша, Дж

X_{plume} — асимптотические значения поперечного размера факела, мм

γ — показатель адиабаты

y — коэффициент экстинкции

Δz — глубина абляции, мкм

Z_{plume} — асимптотические значения продольного размера факела, мм

Z_m — глубина плавления, мкм

НЧ — наночастица

ИЛА — импульсная лазерная абляция

ГКР — гигантского комбинационного рассеяния

ЖК — жидкий кристалл

CVD — Chemical Vapor Deposition, химический метод осаждения из газовой фазы

PVD — Physical Vapor Deposition, физические методы осаждения из газовой фазы

PE CVD — Plasma-Enhanced CVD, CVD метод, усиленный плазмой

УФ — ультрафиолетовый

ИК — инфракрасный

ЭМ — электромагнитный

Список литературы

1. Dellasega D. Nanostructured high valence silver oxide produced by pulsed laser deposition / D. Dellasega, A. Facibeni, F. Di Fonzo, V. Russo, C. Conti, C. Ducati, C.S. Casari, A. Li Bassi, C.E. Bottani // *Appl. Surf. Sci.* – 2009. – Vol. 255. – № 10. – P. 5248–5251.
2. Lee I. Production of Au-Ag alloy nanoparticles by laser ablation of bulk alloys / I. Lee, S.W. Han, K. Kim // *Chem. Commun.* – 2001. – Vol. 3. – № 18. – P. 1782–1783.
3. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. / А. И. Гусев – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005.– 416 с.
4. Ghosh S.K. Interparticle coupling effect on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles: from theory to applications / S.K.Ghosh, T. Pal // *Chem. Rev.* – 2007. – Vol. 107. – № 11. – P. 4797–4862.
5. Atwater H. A. Plasmonics for improved photovoltaic devices / H. A. Atwater, A. Polman // *Nature materials* – 2010. – Vol. 9 – № 3. – P. 205– 213.
6. Pillai S. Plasmonics for photovoltaic applications / S. Pillai, M. A. Green // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* – 2010. – Vol. 94. – № 9. – P. 1481–1486.
7. Clavero C. Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices / C. Clavero // *Nature Photonics* – 2014. – Vol. 8. – P. 95–103.
8. Fleischmann M. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode / M. Fleischmann, P.J. Hendra, A.J McQuillan. // *Chem. Phys. Lett.* – 1974. – Vol. 26. – № 2. – P. 163–166.
9. Nie S. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced raman scattering / S. Nie, S.R. Emory // *Science* – 1997. – Vol. 275. – P. 1102–1106.
10. Conde J. Noble metal nanoparticles applications in cancer. / J. Conde, G. Doria, P. Baptista // *J. Drug Deliv.* – 2012. – Vol. 2012. – P. 1–12.
11. Giljohann D.A. Gene regulation with polyvalent siRNA-nanoparticle conjugates / D.A. Giljohann, D.S. Seferos, A.E. Prigodich, P.C. Patel, C.A. Mirkin // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 131. – № 6. – P. 2072–2073.
12. Haruta M. When gold is not noble: Catalysis by nanoparticles / M. Haruta // *Chem. Rec.* – 2003. – Vol. 3. – № 2. – P. 75–87.
13. Kubo R. Electronic properties of metallic fine particles. I. / R. Kubo // *J. Phys. Soc. Japan.* – 1962. – Vol. 17. – № 6. – P. 975–986.
14. Mason M.G. ESCA and molecular orbital studies of small silver particles / M.G. Mason, R.C. Baetzold // *J. Chem. Phys.* – 1976. – Vol. 64 – № 1 – P. 271–276.

15. Bukhtiyarov V.I. Stages in the Modification of a Silver Surface for Catalysis of the Partial Oxidation of Ethylene I. Action of Oxygen / V.I. Bukhtiyarov, A.I. Boronin, V.I. Savchenko // *J. Catal.* – 1994. – Vol. 150. – P. 262–267.
16. Bukhtiyarov V.I. Stages in the Modification of a Silver Surface for Catalysis of the Partial Oxidation of Ethylene II. Action of Oxygen / V.I. Bukhtiyarov, A.I. Boronin, I.P. Prosvirin, V.I. Savchenko // *J. Catal.* – 1994. – Vol. 150. – P. 268–273.
17. Turner M. Selective oxidation with dioxygen by gold nanoparticle catalysts derived from 55-atom clusters. / M. Turner, V.B. Golovko, O.P.H. Vaughan, P. Abdulkin, A. Berenguer-Murcia, M.S. Tikhov, B.F.G. Johnson, R.M. Lambert // *Nature* – 2008. – Vol. 454. – P. 981–983.
18. Boccuzzi F. The oxidation and scrambling of CO with oxygen at room temperature on Au/ZnO / F. Boccuzzi, A. Chiorino, S. Tsubota, M. Haruta // *Catal. Lett.* – 1994. – Vol. 29. – P. 225–234.
19. Haruta M. Size- and support-dependency in the catalysis of gold / M. Haruta // *Catal. Today* – 1997. – Vol. 36. – P. 153–166.
20. Okumura M. Chemical vapor deposition of gold on Al₂O₃, SiO₂, and TiO₂ for the oxidation of CO and of H₂ / M. Okumura, S. Nakamura, S. Tsubota, T. Nakamura, M. Azuma, M. Haruta // *Catal. Lett.* – 1998. – Vol. 51. – P. 53–58.
21. Бухтияров В.И. Металлические наносистемы в катализе / В.И. Бухтияров, М.Г. Слинко // *Успехи химии* – 2001. – Vol. 70 – № 2 – P. 167–181.
22. Chimentão R.J. Different morphologies of silver nanoparticles as catalysts for the selective oxidation of styrene in the gas phase / R.J.Chimentão, I. Kirm, F. Medina, X. Rodríguez, Y. Cesteros, P. Salagre, J.E. Sueiras // *Chem. commun.* – 2004. – P. 846–847.
23. Qi H. Formation of periodic stripe patterns in nematic liquid crystals doped with functionalized gold nanoparticles / H. Qi, T. Hegmann // *J. Mater. Chem.* – 2006. – Vol. 16. – P. 4197–4205.
24. Qi H. Unprecedented dual alignment mode and freedericksz transition in planar nematic liquid crystal cells doped with gold nanoclusters / H. Qi, B. Kinkead, T. Hegmann // *Adv. Funct. Mater.* – 2008. – Vol. 18. – P. 212–221.
25. Zhu T. Electro-optical characteristic of frequency modulation in nano Ag doped PDLC/ T. Zhu, B. Tan, X. Pan, W. Tao, J. Xu // *IEEE Proceedings of the Symposium on Photonics and Optoelectronics* – 2009. – P. 1–4.
26. Pandey A.S. Enhancement of the display parameters of 4'-pentyl-4-cyanobiphenyl due to the dispersion of functionalised gold nano particles / A.S. Pandey, R. Dhar, S. Kumar, R. Dabrowski // *Liq. Cryst.* – 2011. – Vol. 38 – № 1 – P. 115–120.
27. Whitehead K. A. Knocking down barriers: advances in siRNA delivery / K. A.Whitehead, R. Langer, D.G. Anderson // *Nature reviews. Drug discovery* – 2009. – Vol. 8. – P. 129–138.
28. Gobin A.M. Near-infrared resonant nanoshells for combined optical imaging and photothermal

- cancer therapy / A.M. Gobin, M.H. Lee, N.J. Halas, W.D. James, R.A. Drezek, J.L. West // *Nano Lett.* – 2007. – Vol. 7. – №7. – P. 1929–1934.
29. Lukianova-Hleb E.Y. Tunable plasmonic nanoprobe for theranostics of prostate cancer / E.Y. Lukianova-Hleb, A.O. Oginsky, A.P. Samaniego, D.L. Shenfeld, D.S. Wagner, J.H. Hafner, M.C. Farach-Carson, D.O. Lapotko // *Theranostics* – 2011. – Vol. 1 – P. 3–17.
 30. Cho S.H. Estimation of tumour dose enhancement due to gold nanoparticles during typical radiation treatments: a preliminary Monte Carlo study / S.H. Cho // *Phys. Med. Biol.* – 2005. – Vol. 50 – P. N163–N173.
 31. Hainfeld J.F. The use of gold nanoparticles to enhance radiotherapy in mice / J.F. Hainfeld, D.N. Slatkin, H.M. Smilowitz // *Phys. Med. Biol.* – 2004. – Vol. 49 – P. N309–N315.
 32. Kneipp J. Novel optical nanosensors for probing and imaging live cells / J. Kneipp, H. Kneipp, B. Wittig, K. Kneipp // *Nanomedicine: NBM* – 2010. – Vol. 6. – P. 214–226.
 33. Kim D. Antibiofouling polymer-coated gold nanoparticles as a contrast agent for in vivo X-ray computed tomography imaging / D.Kim, S.Park, H.L.Jae, Y.J.Yong, S.Jon // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – Vol. 129. – № 24. – P. 7661–7665.
 34. Zagaynova E.V. Contrasting properties of gold nanoparticles for optical coherence tomography: phantom, in vivo studies and Monte Carlo simulation / E.V. Zagaynova, M.V. Shirmanova, M.Y. Kirillin, B.N. Khlebtsov, A.G. Orlova, I. V. Balalaeva, M.A. Sirotkina, M.L. Bugrova, P.D. Agrba, V.A. Kamensky // *Phys. Med. Biol.* – 2008. – Vol. 53. – P. 4995–5009.
 35. Vartholomeos P. MRI-guided nanorobotic systems for therapeutic and diagnostic applications / P. Vartholomeos, M. Fruchard, A. Ferreira, C. Mavroidis // *Annu. Rev. Biomed. Eng.* – 2011. – Vol. 13. – P. 157–184.
 36. Lara H.H. Mode of antiviral action of silver nanoparticles against HIV-1 / H.H. Lara, N.V. Ayala-Nuñez, L. Ixtepan-Turrent, C. Rodriguez-Padilla // *J Nanobiotechnology* – 2010. – Vol. 8. – № 1. P. 1–10.
 37. Lu L. Silver nanoparticles inhibit hepatitis B virus replication / L. Lu, R. Sun, R. Chen, C. Hui, C. Ho // *Antiviral Therapy* – 2008. – Vol. 13. – P. 253–262.
 38. Baram-Pinto D. Inhibition of herpes simplex virus type 1 infection by silver nanoparticles capped with mercaptoethane sulfonate / D. Baram-Pinto, S. Shukla, N. Perkas, A. Gedanken, R. Sarid // *Bioconjugate Chem.* – 2009. – Vol. 20. – № 8. – P. 1497–1502.
 39. Kim J.S. Antimicrobial effects of silver nanoparticles / J.S. Kim, E. Kuk, K.N. Yu, J.H. Kim, S.J. Park, H.J. Lee, S.H. Kim, Y.K. Park, Y.H. Park, C.Y. Hwang, Y.K. Kim, Y.S. Lee, D.H. Jeong, M.H. Cho // *Nanomedicine: NBM.* – 2007. – Vol. 3. – P. 95–101.
 40. Chiodo F. Glycosystems in nanotechnology: Gold glyconanoparticles as carrier for anti-HIV prodrugs / F. Chiodo, M. Marradi, J. Calvo, E. Yuste, S. Penadés // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2014.

- Vol. 10 – P. 1339–1346.
41. Ткачев А.Г. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур / А. Г. Ткачев, И. В. Золотухин – М.: Издательство Машиностроение-1, 2007. – 316 с.
 42. Bredig G. Colloidal metal solutions made by subaqueous arc. Precipitations by electrolytes / G. Bredig // *Z. Angew. Chem* – 1898. – P. 951.
 43. Faraday M. The Bakerian lecture: experimental relations of gold (and other metals) to light / M. Faraday // *Philos. Trans. R. Soc* – 1857. – Vol. 147 – P. 145–181.
 44. Turkevich J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of Colloidal Gold / J. Turkevich, P.C. Stevenson, J. Hillier // *Discuss. Faraday Soc.* – 1951. – Vol. 11.– P. 55–75.
 45. Крутяков Ю.А. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы / Ю.А. Крутяков, А.А. Кудринский, А.Ю. Оленин, Г.В. Лисичкин // *Успехи химии* – 2008. – Vol. 77 – № 3 – С. 242–269.
 46. Lee P.C. Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols / P.C. Lee, D. Meisel // *J.Phys.Chem.* – 1982. – Vol. 86 – № 17 – P. 3391–3395.
 47. Brust M. Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system / M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R. Whyman. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1994. – P. 801–802.
 48. Lahtinen R.M. Silver halide colloid precursors for the synthesis of monolayer-protected clusters. / R.M. Lahtinen, S.F.L. Mertens, E. East, C.J. Kiely, D.J. Schiffrin // *Langmuir : the ACS J. Surf. Col.* – 2004. – Vol. 20 – № 8 – P. 3289–3296.
 49. Liz-Marzán L.M. Nanometals: Formation and color / L.M. Liz-Marzán // *Materials Today* – 2004. – Vol. 7 – № 2 – P. 26–31.
 50. Xia Y. Shape-Controlled Synthesis and Surface Plasmonic Properties of Metallic Nanostructures / Y. Xia, N.J. Halas // *MRS Bulletin* – 2011. – Vol. 30 – № 5 – P. 338–348.
 51. Makarov V. V. “Green” nanotechnologies: Synthesis of metal nanoparticles using plants / V. V. Makarov, A.J. Love , O.V. Sinitsyna, S.S. Makarova, I.V. Yaminsky, M.E. Taliansky, N.O. Kalinina // *Acta Naturae* – 2014. – Vol. 6. – № 1. – P. 35–44.
 52. Rauwel P. A review on the green synthesis of silver nanoparticles and their morphologies studied via TEM / P. Rauwel S. Kūūnal, S. Ferdov, E. Rauwel // *Adv. Mater. Sci. Eng.* – 2015. – Vol. 2015. – P. 1–9.
 53. Iravani S. Green synthesis of metal nanoparticles using plants / S. Iravani // *Green Chem.* – 2011. – Vol. 13. – P. 2638–2650.
 54. Takagi T. An evaluation of metal and semiconductor films formed by ionized-cluster beam deposition / T. Takagi, I. Yamada, A. Sasaki // *Thin Solid Films* – 1976. – Vol. 39 – P. 207–217.
 55. Takagi T. Ionized-cluster beam deposition / T. Takagi, I. Yamada, A. Sasaki // *J. Vac. Sci.*

- Technol. – 1975. – Vol. 12 – № 6 – P. 1128-1134.
56. Hagen O.F. Condensation in free jets: Comparison of rare gases and metals / O.F. Hagen // *Z. Phys. D* – 1987. – Vol. 4. – P. 291–299.
 57. Oda M. Gas Deposition Films of Ultrafine Particles / M. Oda, E. Fuchita, M. Tsuneizumi, S. Kashu C. Hayashi C. // *Nanostruct. Mater.* – 1992. – Vol. 1 – P. 203–206.
 58. Halpern B.L. Gas jet deposition of thin films / B.L. Halpern, J.J. Schmitt, J.W. Golz, Y. Di, D.L. Johnson // *Appl. Surf. Sci.* – 1991. – Vol. 48–49 – P. 19–26.
 59. Hilger A. Silver nanoparticles deposited on dielectric surfaces / A. Hilger, M. Tenfelde, U. Kreibitz // *Appl. Phys. B* – 2001. – Vol. 73 – № 4 – P. 361–372.
 60. Andreev M.N. The gas jet synthesis of silver nanoparticles / M.N. Andreev, A.K. Rebrov, A.I. Safonov, N.I. Timoshenko // *Nanotechnologies in Russia* – 2011. – Vol. 6 – № 9–10 – P. 587–592.
 61. Schwyn S. Aerosol generation by spark discharge / S. Schwyn, E. Garwin, A. Schmidt-Ott // *J. Aerosol Sci* – 1988. – Vol. 19 – № 5 – P. 639–642.
 62. Tabrizi N.S. Synthesis of mixed metallic nanoparticles by spark discharge / N.S. Tabrizi, Q. Xu, N.M. van der Pers, U. Lafont, A. Schmidt-Ott // *J. Nanopart. Res.* – 2009. – Vol. – P. 1209–1218.
 63. Pierson H.O. Handbook of chemical vapor deposition (CVD): principles, technology, and applications / H. O. Pierson – Norwich, New York: William andrew publishing, 1999. – 482 p.
 64. Larson C.E. Chemical Vapor Deposition of Gold / C.E. Larson, T.H. Baum, R.L. Jackson // *MRS Proceedings* – 1986. – P. 266.
 65. Parkhomenko R.G. Deposition of Au thin films and nanoparticles by MOCVD / R.G. Parkhomenko, N.B. Morozova, G.I. Zharkova, Y. V. Shubin, S. V. Trubin, V. V. Kriventsov, B.M. Kuchumov, T.P. Koretskaya, I.K. Igumenov // *Chem. Vap. Deposition* – 2012. – Vol. 18. – P. 336–342.
 66. Eisenbraun E.T. Low temperature metalorganic chemical vapor deposition of conformal silver coatings for applications in high aspect ratio structures / E.T. Eisenbraun, A. Klaver, Z. Patel, G. Nuesca, A.E. Kaloyeros // *J. Vac. Sci. Technol., B* – 2001. – Vol. 19 – P. 585–588.
 67. Oehr C. Deposition of Silver Films by Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition / C. Oehr, H. Suhr – 1989. – Vol. 49 – P. 691–696.
 68. Булгаков А.В. Синтез наноразмерных материалов при взаимодействии мощных потоков энергии на вещество / А.В. Булгаков, Н.М. Булгакова, И.М. Бураков, Н.Ю. Быков, А.Н. Волков, Б. Дж. Гаррисон, К. Гурье, Л.В. Жигилей, Д.С. Иванов, Т.Е. Итина, Н.И. Кускова, М. Кьеллберг, Е.Е.Б. Кэмпбелл, П.Р. Левашов, Э. Левегль, Ж. Лин, Г.А. Лукьянов, В. Марин, И. Озеров, А.Е. Перекос, М.Е. Поварницын, А.Д. Рудь, В.С. Седой, К. Хансен, М. Хеден, К.В. Хищенко – Новосибирск: Институт теплофизики СО

- РАН, 2009.– 462с.
69. Вейко В.П. Взаимодействие лазерного излучения с веществом. / В. П. Вейко, М. Н. Либенсон, Г. Г. Червяков, Е.Б. Яковлев – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 420 с.
 70. Прохоров А.М. Взаимодействие лазерного излучения с металлами. / А.М. Прохоров, В.И. Конов, И. Урсу, Й.Н. Михэилеску – М.: Наука, 1988. – 537 с.
 71. Фейнман Р.Фейнмановские лекции по физике. Физика сплошных сред:пер. с англ. / Р. Фейнман, Р. Лейтон, М. Сэндс – М.: Мир, 1977. – 228 с.
 72. Youn S.J. Extended Drude model analysis of noble metals / S.J. Youn, T.H. Rho, B.I. Min, K.S. Kim // *Phys. Stat. Sol.* – 2007. – Vol. 244 – № 4 – P. 1354–1362.
 73. Macleod H.A. *Thin-Film Optical Filters* / H.A. Macleod – Bristol and Philadelphia: IOP Publishing Ltd, 1986.– 641 p.
 74. Schoenlein R.W. Femtosecond studies of nonequilibrium electronic processes in metals / R.W. Schoenlein, W.Z. Lin, J.G. Fujimoto, G.L. Eesley // *Phys. Rev. Lett.* – 1987. – Vol. 58 – № 16 – P. 1680–1683.
 75. Bulgakov A. V. Laser-induced transfer of nanoparticles for gas-phase analysis / A. V. Bulgakov, N. Goodfriend, O. Nerushev, N.M. Bulgakova, S. V. Starinskiy, Y.G Shukhov., E.E.B. Campbell // *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* – 2014. – Vol. 31 – № 11 – P. C15–C21.
 76. Montross C.S. Laser shock processing and its effects on microstructure and properties of metal alloys: A review / C. S. Montross, T. Wei, L. Ye , G. Clark ,Y-W. Mai// *Int. J. Fatigue.* – 2002. – Vol. 24. – P. 1021–1036.
 77. Korte F. Formation of microbumps and nanojets on gold targets by femtosecond laser pulses / F. Korte, J. Koch, B.N. Chichkov // *Appl. Phys. A* – 2004. – Vol. 79 – P. 879–881.
 78. Bäuerle D. *Laser Processing and Chemistry.* / D. Bäuerle – Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2011.– 851 p.
 79. Brailovsky A. B. Mechanisms of melt droplets and solid-particle ejection from a target surface by pulsed laser action / A. B. Brailovsky , S. V. Gaponov, V.I. Luchin // *App. Phys. A.* – 1995. – Vol. 61. – P. 81–86.
 80. Зельдович Я.Б. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений / Я. Б. Зельдович, Ю. П. Райзер – М.: Наука, 1966. – 688 с.
 81. Булгаков А.В. Тепловая модель импульсной лазерной абляции в условиях образования и нагрева плазмы, поглощающей излучение / А.В. Булгаков, Н.М. Булгакова // *Квантовая электроника* – 1999. – Vol. 27 – № 2 – P. 154–158.
 82. Kelly R. On the effect of kundsen-layer formation on studies of vaporization, sputtering, and desorption / R. Kelly, R.W. Dreyfus // *Surf. Sci.* – 1988. – Vol. 198 – P. 263–276.
 83. Anisimov S.I. Vaporization of Metal Absorbing Laser Radiation / S.I. Anisimov // *Soviet Physics*

- JETP – 1968. – Vol. 27 – № 1 – P. 182–183.
84. Anisimov S.I. Gas dynamics and film profiles in pulsed-laser deposition of materials / S.I. Anisimov, D. Bauerle, B.S. Lukyanchuk // *Phys. Rev. B* – 1993. – Vol. 48 – № 16 – P. 12076–12081.
 85. Ytrehus T. *Rarefied Gas Dynamics* / T. Ytrehus // *AIAA Progress in Astronautics and Aeronautics* – 1977. – Vol. 51 – № 2 – P. 1197–1212.
 86. Morozov A. A. Gas-dynamic acceleration of laser-ablation plumes: Hyperthermal particle energies under thermal vaporization / A.A. Morozov, A.B. Evtushenko, A.V. Bulgakov // *Appl. Phys. Lett.* – 2015. – Vol. 106. – P. 54107-1–54107-3.
 87. Morozov A. A. Analytical formula for interpretation of time-of-flight distributions for neutral particles under pulsed laser evaporation in vacuum / A. A. Morozov // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2015. – Vol. 48.– P. 195501-1–195501-11.
 88. Bulgakova N.M. Double layer effects in laser-ablation plasma plumes / N.M. Bulgakova, A. V. Bulgakov, O.F. Bobrenok // *Phys. Rev. E.* – 2000. – Vol. 62. – № 4. – P. 5624–5635.
 89. Bulgakov A.V. Dynamics of laser-induced plume expansion into an ambient gas during film deposition / A.V. Bulgakov , N.M. Bulgakova // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1999. – Vol. 28. – P. 1710–1718.
 90. Bulgakova N.M. Gas-dynamic effects of the interaction between a pulsed laser-ablation plume and the ambient gas : analogy with an underexpanded jet / Bulgakova N.M., Bulgakov A. V. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1998. – Vol. 31 – P. 693–703.
 91. Gusarov A.V. Simulation of nanoscale particles elaboration in laser-produced erosive flow / A.V. Gusarov , A.G. Gnedovets , I. Smurov, G. Flamant // *Appl. Surf. Sci.* – 2000. – Vol. 154–155 – P. 331–336.
 92. Ozerov I. Production of gas phase zinc oxide nanoclusters by pulsed laser ablation / I. Ozerov, A.V. Bulgakov, D.K. Nelson, R. Castell, W. Marine // *Appl. Surf. Sci.* – 2005. – Vol. 247 – № 1–4 – P. 1–7.
 93. Wood R.F. Dynamics of Plume Propagation and Splitting during Pulsed-Laser Ablation / R.F. Wood, K.R. Chen, J.N.Leboeuf, A.A. Puretzky, D. Geohegan // *Phys. Rev. Lett.* – 1997. – Vol. 79. –№8 – P. 1571–1574.
 94. Vitiello M. The emission of atoms and nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold / M.Vitiello, S. Amoruso, C.Altucci, C. de Lisio, X. Wang // *Appl. Surf. Sci.* – 2005. – Vol. 248. – P. 163–166.
 95. Fazio E. Growth process of nanostructured silver films pulsed laser ablated in high-pressure inert gas / E. Fazio, F. Neri, P.M. Ossi, N. Santo, S. Trusso // *Appl. Surf. Sci.* – 2009. – Vol. 255. – P. 9676–9679.

96. Kabashin A. V. Nanofabrication with pulsed lasers / A.V. Kabashin, P. Delaporte, A. Pereira, Grojo D., Torres R., Sarnet T., Sentis M. // *Nanoscale Research Letters* – 2010. – Vol. 5. – P. 454–463.
97. Dolbec R. Growth dynamics of pulsed laser deposited Pt nanoparticles on highly oriented pyrolytic graphite substrates / R. Dolbec, E. Irissou, M. Chaker, D. Guay, F. Rosei, M. A. El Khakani // *Phys. Rev. B* – 2004. – Vol. 70. – P. 201406-1–201406-4.
98. Borman V.D. Formation of an ensemble of nanoclusters under rapid deposition of atoms on a surface / V.D. Borman, A.V. Zenkevich, V.N. NeVolin, M.A. Pushkin, V.N. Tronin, V.I. Troyan // *Journal of Experimental and Theoretical Physics* – 2006. – Vol. 103 – № 6 – P. 850–868.
99. Gonzalo J. Competing processes during the production of metal nanoparticles by pulsed laser deposition / J. Gonzalo, A. Perea, D. Babonneau, C. Afonso, N. Beer, J.-P. Barnes, A.K. Petford-Long, D. Hole, P. Townsend // *Phys. Rev. B* – 2005. – Vol. 71. – P. 125420-1–125420-8.
100. Alonso J.C. Thin films of silver nanoparticles deposited in vacuum by pulsed laser ablation using a YAG:Nd laser / J.C. Alonso, R. Diamant, P. Castillo, M.C. Acosta–García, N. Batina, E. Haro-Poniatowski // *Appl. Surf. Sci.* – 2009. – Vol. 25.– P. 4933–4937.
101. Donnelly T. Pulsed laser deposition of nanostructured Ag films / T. Donnelly, B. Doggett, J.G. Lunney // *Appl. Surf. Sci.* – 2006. – Vol. 252 – P. 4445–4448.
102. Ossi P.M. Noble metal nanoparticles produced by nanosecond laser ablation / P.M. Ossi, F. Neri, N. Santo, S. Trusso // *Appl. Phys. A* – 2011. – Vol. 104.– P. 829–837.
103. Irissou E. Correlation between plasma expansion dynamics and gold-thin film structure during pulsed-laser deposition / E. Irissou, B. Le Drogoff, M. Chaker, D. Guay // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 80 – № 10 – P. 1716–1718.
104. Dellasega D. Nanostructured Ag₄O₄ films with enhanced antibacterial activity / D. Dellasega, A. Facibeni, F. Di Fonzo, M. Bogana, A. Polissi, C. Conti, C. Ducati, C.S. Casari, A. Li Bassi, C.E. Bottani // *Nanotechnology* – 2008. – Vol. 19. – P. 475602-1–475602-6
105. Ravi Chandra Raju N. Physical properties of silver oxide thin films by pulsed laser deposition: effect of oxygen pressure during growth / N. Ravi Chandra Raju, K. Jagadeesh Kumar, A. Subrahmanyam // *Phys. D: Appl. Phys.* – 2009. – Vol. 42. – P. 135411-1–135411-6.
106. Nayak B.K. Self-organized micro/nano structures in metal surfaces by ultrafast laser irradiation / B.K. Nayak, M.C. Gupta // *Optics and Lasers in Engineering* – 2010. – Vol. 48.– P. 940–949.
107. Vorobyev A.Y. Periodic ordering of random surface nanostructures induced by femtosecond laser pulses on metals / A.Y. Vorobyev, V.S. Makin, C. Guo // *J. Appl. Phys.* – 2007. – Vol. 101. – P. 034903-1–034903-4
108. Lorazo P. Short-pulse laser ablation of solids: from phase explosion to fragmentation / P. Lorazo, L.J. Lewis, M. Meunier // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – Vol. 91 – № 22 – P. 225502-1–225502-4.

109. Miotello A. Laser-induced phase explosion: New physical problems when a condensed phase approaches the thermodynamic critical temperature / A. Miotello, R. Kelly // *Appl. Phys. A* – 1999. – Vol. 69. – P. S67–S73.
110. Amendola V. Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles / V. Amendola, M. Meneghetti // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 11 – P. 3805–3821.
111. Imam H. Effect of Experimental Parameters on the Fabrication of Gold Nanoparticles via Laser Ablation / H. Imam, K. Elsayed, M. A. Ahmed, R. Ramdan // *Optics and Photonics Journal* – 2012. – Vol. 2 – P. 73–84.
112. Amendola V. Synthesis of gold nanoparticles by laser ablation in toluene: Quenching and recovery of the surface plasmon absorption / V. Amendola, G.A. Rizzi, S. Polizzi, M. Meneghetti // *J. Phys. Chem. B* – 2005. – Vol. 109. – P. 23125–23128.
113. Simakin A.V. Nanoparticle formation during laser ablation of solids in liquids / A.V. Simakin, V.V. Voronov, G.A. Shafeev // *Physics of Wave Phenomena* – 2007. – Vol. 15 – № 4 – P. 218–240.
114. Compagnini G. Ablation of noble metals in liquids: a method to obtain nanoparticles in a thin polymeric film / G. Compagnini, A. Scalisi, O. Puglisi // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 4 – P. 2787–2791.
115. Nichols W.T. Laser ablation of a platinum target in water. II. Ablation rate and nanoparticle size distributions / W.T. Nichols, T. Sasaki, N. Koshizaki // *J. Appl. Phys.* – 2006. – Vol. 100. – P. 114913-1–114913-7.
116. Compagnini G. Laser synthesis of Au/Ag colloidal nano-alloys: Optical properties, structure and composition / G. Compagnini, E. Messina, O. Puglisi, V. Nicolosi // *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – Vol. 254. – P. 1007–1011.
117. Amendola V. Controlled size manipulation of free gold nanoparticles by laser irradiation and their facile bioconjugation / V. Amendola, M. Meneghetti // *J. Mater. Chem.* – 2007. – Vol. 17. – P. 4705–4710.
118. Tsuji T. Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: influence of laser wavelength on particle size / T. Tsuji, K. Iryo, N. Watanabe, M. Tsuji // *Appl. Surf. Sci.* – 2002. – Vol. 202 – P. 80–85.
119. Anikin K.V. Formation of ZnSe and CdS quantum dots via laser ablation in liquids / K.V. Anikin, N.N. Melnik, A.V. Simakin, G.A. Shafeev, V.V. Voronov, A.G. Vitukhnovsky // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 366. – P. 357–360.
120. Zhigilei L. V. Molecular Dynamics Model for Laser Ablation and Desorption of Organic Solids / Zhigilei L.V., Kodali P.B.S., Garrison B.J. // *J. Phys. Chem. B* – 1997. – Vol. 101– P. 2028–2037.

121. Link S. Shape and size dependence of radiative, non-radiative and photothermal properties of gold nanocrystals / Link S., El-Sayed M. A. // *Int. Rev. Phys. Chem.* – 2000. – Vol. 19 – № 3 – P. 409 – 453.
122. Tsuji T. Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in polyvinylpyrrolidone solutions / T. Tsuji, D.-H. Thang, Y. Okazaki, M. Nakanishi, Y. Tsuboi, M. Tsuji // *Appl. Surf. Sci.* – 2008. – Vol. 254. – P. 5224–5230.
123. Compagnini G. Production of gold nanoparticles by laser ablation in liquid alkanes / G. Compagnini, A.A. Scalisi, O. Puglisi // *J. Appl. Phys.* – 2003. – Vol. 94 – № 12 – P. 7874–7877.
124. Wagener P. Dynamics of silver nanoparticle formation and agglomeration inside the cavitation bubble after pulsed laser ablation in liquid / P. Wagener, I. Shyjumon, A. Menzel, A. Plech, S. Barcikowski // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 15 – P. 3068–3074.
125. Simakin A. V. Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment / A.V. Simakin, V.V. Voronov, N.A. Kirichenko, G.A. Shafeev // *Appl. Phys. A.* – 2004. – Vol. 79. – P. 1127–1132.
126. Rehbock C. Current state of laser synthesis of metal and alloy nanoparticles as ligand-free reference materials for nano-toxicological assays / C. Rehbock, J. Jakobi, L. Gamrad, S. Meer D.van der Tiedemann, U. Taylor, W. Kues, D. Rath, S. Barcikowski // *Beilstein J. Nanotechnol.* – 2014. – Vol. 5 – P. 1523–1541.
127. Amoruso S. Expansion of a laser-produced silver plume in light background gases / S. Amoruso, B. Toftmann, J. Schou // *Appl. Phys. A* – 2004. – Vol. 79 – P. 1311–1314.
128. Amoruso S. Diagnostics of laser ablated plasma plumes / S. Amoruso, B. Toftmann, J. Schou, R. Velotta, X. Wang // *Thin Solid Films* – 2004. – Vol. 453–454 – P. 562–572.
129. Liu M.J. Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes / M.J. Liu // *Opt. Lett.* – 1982. – Vol. 7 – № 5 – P. 196–198.
130. Анисимов С.И. Действие излучения большой мощности на металлы / С. И. Анисимов, Я. А. Имас, Г. С. Романов, Ю. В. Ходыко. – М.: Наука, 1970. – 272 с.
131. Иванов М.А. Масс-рефлектрон для исследования процессов взаимодействия лазерного излучения с молекулами в сверхзвуковой струе газа / М.А. Иванов, Б.Н. Козлов, Б.А. Мамырин, Д.В. Шмикк, В.Г. Щебелин // *ЖТФ* – 1983. – Vol. 53 – № 10 – С. 2039–2044.
132. Булгаков А.В. Динамика и механизмы образования кластеров при импульсной лазерной абляции: дис. ...д-ра физ.-мат наук: 010414 / Булгаков Александр Владимирович. – Новосибирск., 2004 – 285 с.
133. Bulgakov A. V. Transport of neutral atoms, monoxides and clusters in the plume produced by laser ablation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ in oxygen environment / A.V. Bulgakov, M.R. Predtechensky, A.P. Mayorov // *Appl. Surf. Sci.* – 1996. – Vol. 96–98 – P. 159–163.

134. Булгаков А.В. Импульсная лазерная абляция бинарных полупроводников: механизмы испарения и генерация кластеров / А.В. Булгаков, А.Б. Евтушенко, Ю.Г. Шухов, И. Озеров, В. Марин // Квантовая электроника – 2010. – Т. 40 – № 11 – С. 1021–1033.
135. Bulgakov A. V. Laser ablation synthesis of phosphorus clusters / A.V. Bulgakov, O.F. Bobrenok, V.I. Kosyakov // Chem. Phys. Lett. – 2000. – Vol. 320. – P. 19–25.
136. Svendsen W. Laser ablation deposition measurements from silver and nickel / W. Svendsen, O. Ellegaard, J. Schou // Appl. Phys. A. – 1996. – Vol. 63 – P. 247–255.
137. Amoroso S. Broadening and attenuation of UV laser ablation plumes in background gases / S. Amoroso, B. Toftmann, J. Schou // Appl. Surf. Sci. – 2005. – Vol. 248. – P. 323–328.
138. Zhang X. Excimer laser ablation of thin gold films on a quartz crystal microbalance at various argon background pressures / X. Zhang, S.S. Chu, J.R. Ho, C.P. Grigoropoulos // Appl. Phys. A. – 1997. – Vol. 64. – P. 545–552.
139. E. Benes. Improved quartz crystal microbalance technique / Benes E. // J. Appl. Phys. – 1984. – Vol. 56. – № 3. – P. 608–626.
140. Svendsen W. Angular distributions of emitted particles by laser ablation of silver at 355 nm / W. Svendsen, J. Schou, T.N. Hansen, O. Ellegaard // Appl. Phys. A. – 1998. – Vol. 66. – P. 493–497.
141. Yavas O. Optical and acoustic study of nucleation and growth of bubbles at a liquid-solid interface induced by nanosecond-pulsed-laser heating / O. Yavas, P. Leiderer, H.K. Park, C.P. Grigoropoulos, C.C. Poon, W.P. Leung, N. Do, A.C. Tam. // Appl. Phys. A. – 1994. – Vol. 58. – P. 407–415.
142. Yan Z. Pulsed laser ablation in liquid for micro-/nanostructure generation / Z. Yan, D.B. Chrisey // J. Photochem. Photobiol., C. – 2012. – Vol. 13. – P. 204–223.
143. Bulgakova N.M. Pulsed laser ablation of solids: transition from normal vaporization to phase explosion / N.M. Bulgakova, A.V. Bulgakov // Appl. Phys. A. – 2001. – Vol. 73. – P. 199–208.
144. Tokarev V.N. Analytical thermal model of ultraviolet laser ablation with single-photon absorption in the plume / V.N. Tokarev, J.G. Lunney, W. Marine, M. Sentis // J. Appl. Phys. – 1995. – Vol. 78 – № 2. – P. 1241–1246.
145. Bulgakova N.M. Energy balance of pulsed laser ablation: thermal model revised / N.M. Bulgakova, A.V. Bulgakov, Babich L.P. // Appl. Phys. A. – 2004. – Vol. 79. – P. 1323–1326.
146. Scripov V.P. Metastable liquids / V. P. Scripov – J. Wiley, 1973. – 272 p.
147. Blander M. Bubble nucleation in liquids / M. Blander, J.L. Katz // AIChE J. – 1975. – Vol. 21. – № 5. – P. 833–848.
148. Asai A. Bubble dynamics in boiling under high heat-flux pulse heating / A. Asai // J. Heat Transfer

- 1991. – Vol. 113. – P. 973–979.
149. Varlamov Y.D. Specific features of explosive boiling of liquids on a film microheater / Y.D. Varlamov, Y.P. Meshcheryakov, M.P. Predtechenskii, S.I. Lezhnin, S.N. Ul'yankin // *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* – 2007. – Vol. 48 – № 2 – P. 213–220.
150. Kudryashov S.I. Nanosecond near-spinodal homogeneous boiling of water superheated by a pulsed CO₂ laser / S.I. Kudryashov, K. Lyon, S.D. Allen // *Phys. Rev. E.* – 2007. – Vol. 75. – P. 036313-1–036313-5.
151. Борен К. Поглощение и рассеяние света малыми частицами / К. Борен, Д. Хафмен – М.: Мир, 1986. – 664 с.
152. Kreibig U. *Optical Properties of Metal Clusters* / Kreibig U., Vollmer M. – Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1995. – 535 p.
153. Peña-Rodríguez O. Optical properties of Au-Ag alloys: An ellipsometric study / O. Peña-Rodríguez, M. Caro, A. Rivera, J. Olivares, J.M. Perlado, A. Caro // *Optical Materials Express* – 2014. – Vol. 4. – № 2. – P. 403–410.
154. Johnson P.B. Optical constants of the noble metals / P.B. Johnson, R.W. Christy // *Phys. Rev. B.* – 1972. – Vol. 6. – № 12. – P. 4370 – 4379.
155. Reid R.C. *The properties of gases and liquids*, 4th ed / R. C. Reid, J. M. Prausnitz, T. K. Sherwood – New York: Mc Graw-Hill Book Company, 1987. – 741 с.
156. Vargaftik N.B. *Handbook on Thermal Physical Properties of Gases and Liquids*, 2nd ed. / N. B. Vargaftik – Moscow: Nauka, 1972.
157. Zinovev V. *Handbook of thermophysical properties of metals at high temperature* / V. Zinovev – New York: Nova Science Publ., 1996. – 581 с.
158. Grigoriev I.S. *Handbook of physical quantities* / I. S. Grigoriev, E. Z. Meilikhov – Boca Raton: CRC Press, 1997. – 1548 с.
159. Ho C.Y. Thermal conductivity of ten selected binary alloy systems / C.Y. Ho, M.W. Ackerman, K.Y. Wu, S.G. Oh, T.N. Havill // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1978. – Vol. 7 – № 3. – P. 959 – 1177.
160. Krajnovich D.J. Laser sputtering of highly oriented pyrolytic graphite at 248 nm / D.J. Krajnovich // *J. Chem. Phys.* – 1995. – Vol. 102 – № 2 – P. 726–743.
161. Bulgakov A.V. Phosphorus clusters: Synthesis in the gas-phase and possible cage-like and chain structures / A.V. Bulgakov, O.F. Bobrenok, V.I. Kosyakov, I. Ozerov, W. Marine, M. Heden, F. Rohmund, E.E.B. Campbell // *Физика твердого тела* – 2002. – Т. 44 – № 4 – P. 617–622.
162. Борман В.Д. Формирование ансамбля нанокластеров при быстром осаждении атомов на поверхность / В.Д. Борман, А.В. Занкеквич, В.Н. Неволин, М.А. Пушкин, В.Н. Тронин, В.И. Троян // *ЖЭТФ* – 2006. – Т. 130 – № 6 – С. 984–1005.

163. Amoruso S. Modelling of laser produced plasma and time-of-flight experiments in UV laser ablation of aluminium targets / S. Amoruso // *Appl. Surf. Sci.* – 1999. – Vol. 138–139. – P. 292–298.
164. Быковский Ю.А. Лазерная масс-спектрометрия / Ю. А. Быковский, В. Н. Неволин – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 128 с.
165. Abuaf N. Molecular Beams with Energies above One Electron Volt. / N. Abuaf, J.B. Anderson, R.P. Andres, J.B. Fenn, D.G. Marsden // *Science* – 1967. – Vol. 155. – P. 997–999.
166. Bulgakova O.A. A model of nanosecond laser ablation of compound semiconductors accounting for non-congruent vaporization / O.A. Bulgakova, N.M. Bulgakova, V.P. Zhukov // *Appl. Phys. A.* – 2010. – Vol. 101. – P. 53–59.
167. Svendsen W. Angular distributions and total yield of laser ablated silver / W. Svendsen, A. Nordskov, J. Schou, B. Thestrup, O. Ellegaard // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A.* – 1997. – Vol. 122. – P. 356–358.
168. Amoruso S. Thermalization of a UV laser ablation plume in a background gas: From a directed to a diffusionlike flow / S. Amoruso, B. Toftmann, J. Schou // *Phys. Rev. E* – 2004. – Vol. 69 – P. 56403-1–56403-6.
169. Bennett T. Separating thermal, electronic, and topographic effects in pulsed laser melting and sputtering of gold / T. Bennett, D. Krajnovich, C. Grigoropoulos // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – Vol. 76 – № 10 – P. 1659–1662.
170. Hagen O.F. Silver clusters from nozzle expansions / O.F. Hagen // *Z. Phys. D* – 1991. – Vol. 20 – P. 425–428.
171. Riet E.V.D. Reduction of droplet emission and target roughening in laser ablation and deposition of metals / E.V.D. Riet, C.J.C.M. Nillesen, J. Dieleman // *J. Appl. Phys.* – 1993. – Vol. 74 – № 3 – P. 2008–2012.
172. Stratakis E. Femtosecond laser writing of nanostructures on bulk Al via its ablation in air and liquids / Stratakis E., V. Zorba, M. Barberoglou, C. Fotakis, G.A. Shafeev // *Appl. Surf. Sci.* – 2009. – Vol. 25. – P. 5346–5350.
173. Лифшиц Е. М. Физическая кинетика / Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский. – М.: Наука, 1979. – 528 с.
174. Tringides M.C. Surface Diffusion: Atomistic and Collective Processes / M. C. Tringides – New York: Springer US, 1997. – 724 p.
175. Bennett T.D. Near-threshold laser sputtering of gold / T.D. Bennett, C.P. Grigoropoulos, Krajnovich D.J. // *J. Appl. Phys.* – 1995. – Vol. 77 – № 2 – P. 849–864.
176. Cattolica R.J. Aerodynamic separation of gases by velocity slip in freejet expansions / R.J. Cattolica, R.J. Gallagher, J.B. Anderson // *AIAA Journal* – 1978. – Vol. 17 – № 4 –

- P. 344–355.
177. Анисимов С.И., Лукьянчук Б.С. Избранные задачи теории лазерной абляции / С.И. Анисимов, Б.С. Лукьянчук // УФН – 2002. – Vol. 172 – № 3. – С. 301–333
 178. Yoshida T. Nanometer-sized silicon crystallites prepared by excimer laser ablation in constant pressure inert gas / T. Yoshida, S. Takeyama, Y. Yamada, K. Mutoh // Appl. Phys. Let. – 1996. – Vol. 68 – № 13 – P. 1772–1774.
 179. Lowndes D.H. Silicon and zinc telluride nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation: size distributions and nanoscale structure / D.H. Lowndes, C.M. Rouleau, T. Thundat, G. Duscher, E.A. Kenik, S.J. Pennycook // Appl. Surf. Sci. – 1998. – Vol. 127–129 – P. 355–361.
 180. Geohegan D.B. Time-resolved imaging of gas phase nanoparticle synthesis by laser ablation / D.B. Geohegan, A.A. Puretzky, G. Duscher, S.J. Pennycook // Appl. Phys. Let. – 1998. – Vol. 72 – № 23 – P. 2987–2989.
 181. Marine W. Strategy of nanocluster and nanostructure synthesis by conventional pulsed laser ablation / W. Marine, L. Patrone, B. Luk'Yanchuk, M. Sentis // Appl. Surf. Sci. – 2000. – Vol. 154–155. – P. 345–352.
 182. Luk'Yanchuk B. On the delay time in photoluminescence of Si-nanoclusters, produced by laser ablation / B. Luk'Yanchuk, W. Marine // Appl. Surf. Sci. – 2000. – Vol. 154–155. – P. 314–319.
 183. Cohen Y. Formation and emission of gold and silver carbide cluster ions in a single C₆₀-surface impact at keV energies: Experiment and calculations / Y. Cohen, V. Bernshtein, E. Armon, A. Bekkerman, E. Kolodney // J. Chem. Phys. – 2011. – Vol. 134 – P. 124701-1–124701-11.
 184. Smalley R.E. Self-Assembly of the Fullerenes / R.E. Smalley // Acc. Chem. Res – 1992. – Vol. 25 – P. 98–105.
 185. Puretzky A. Investigations of single-wall carbon nanotube growth by time-restricted laser vaporization / A. Puretzky, H. Schittenhelm, X. Fan, M. Lance, L. Allard, D. Geohegan // Phys. Rev. B – 2002. – Vol. 65. – P. 245425-1–245425-9.
 186. Lee T.H. Reactions of copper group cluster anions with oxygen and carbon monoxide / T.H. Lee, K.M. Ervin // J. Phys. Chem. – 1994. – Vol. 98. – P. 10023–10031.
 187. Wallace W.T. Coadsorption of CO and O₂ on selected gold clusters: evidence for efficient room-temperature CO₂ generation / W.T. Wallace, R.L. Whetten // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – Vol. 124. – P. 7499–7505.
 188. King D.E. Oxidation of gold by ultraviolet light and ozone at 25 °C / D.E. King // J. Vac. Sci. Technol., A – 1995. – Vol. 13. – № 3. – P. 1247–1253.
 189. Pan J. Nano silver oxide (AgO) as a super high charge/discharge rate cathode material for rechargeable alkaline batteries / J. Pan, Y. Sun, Z. Wang, P. Wan, X. Liu, M. Fan // J. Mater. Chem. – 2007. – Vol. 17. – P. 4820–4825.

190. Schmidt M. Oxygen and silver clusters: transition from chemisorption to oxidation / M. Schmidt, A. Masson , C. Bréchnignac // *Phys. Rev. Lett.* – 2003. – Vol. 91. – № 24. – P. 243401-1–243401-4.
191. Predtechensky M.R. Expansion of laser-plasma in oxygen at laser deposition of htsc films - theoretical-model / M.R. Predtechensky, A.P. Mayorov // *Appl. Supercond.* – 1993. – Vol. 1 – № 10–12 – P. 2011–2017.
192. Golan Y. Vacuum-deposited gold films: I. Factors affecting the film morphology / Y. Golan, L. Margulis, I. Rubinstein // *Surf. Sci.* – 1992. – Vol. 264. – P. 312–326.
193. <https://srdata.nist.gov/>.
194. Ferraria A.M. X-ray photoelectron spectroscopy: Silver salts revisited / A.M. Ferraria, A.P. Carapeto, A.M. Botelho Do Rego // *Vacuum* – 2012. – Vol. 86. – P. 1988–1991.
195. Perez D. Numerical study of the thermal ablation of wet solids by ultrashort laser pulses / D. Perez, L. Béland, D. Deryng, L. Lewis, M. Meunier // *Phys. Rev. B* – 2008. – Vol. 77. – P. 14108-1–141108-9.
196. Stafe M. Pulsed laser ablated craters on aluminium in gaseous and aqueous environments / M. Stafe, C. Negutu, A.N. Ducariu // *Romanian Reports in Physics* – 2012. – Vol. 64 – № 1 – P.155–162.
197. Pu Y. Mechanism for atmosphere dependence of laser damage morphology in HfO₂/SiO₂ high reflective films / Y. Pu, P. Ma, S. Chen, J. Zhu, G. Wang, F. Pan, P., Sun X. Zhu, J. Zhu, D. Xiao // *J. Appl. Phys.*– 2012. – Vol. 112. – P. 023111-1–023111-6.
198. Tomko J. Size and polydispersity trends found in gold nanoparticles synthesized by laser ablation in liquids / J. Tomko, J.J. Naddeo, R. Jimenez, Y. Tan, M. Steiner, J.M. Fitz-Gerald, S.M. O'Malley, D.M Bubb. // *Phys. Chem. Chem. Phys* – 2015. – Vol.17 – P. 16327–16333.
199. Povarnitsyn M.E. Mechanisms of nanoparticle formation by ultra-short laser ablation of metals in liquid environment / M.E. Povarnitsyn, T.E. Itina, P.R. Levashov, K.V. Khishchenko // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – Vol. 15 – № 9 – P. 3108–3114.
200. Kim D. Effect of liquid film on near-threshold laser ablation of a solid surface / D. Kim, B. Oh, H. Lee // *Appl. Surf. Sci.* – 2004. – Vol. 222 – P. 138–147.
201. Liu H. Influence of liquid environments on femtosecond laser ablation of silicon / H. Liu, F. Chen, X. Wang, Q. Yang, H. Bian, J. Si, X. Hou // *Thin Solid Films* – 2010. – Vol. 518.– P. 5188–5194.
202. Кутателадзе С.С. Основы теории теплообмена / С. С. Кутателадзе – М.: Атомиздат, 1979.– 416 с.
203. Wagner W. International Equations for the Saturation Properties of Ordinary Water Substance. Revised According to the International Temperature Scale of 1990. Addendum to J. Phys. Chem. Ref. Data 16, 893 (1987) / W. Wagner, A. Pruss // *J. Phys. Chem. Ref. Data* – 1993. – Vol. 22 –

- № 3 – P.783–787.
204. Akella J. Melting of gold, silver, and copper—proposal for a new high-pressure calibration scale / J. Akella, G.C. Kennedy // *J. Geophys. Res.* – 1971. – Vol. 76. – № 20. – P. 4969–4977.
 205. Yavas O. Optical reflectance and scattering studies of nucleation and growth of bubbles at a liquid-solid interface by pulsed laser heating / O. Yavas, P. Leiderer, H. Park, C. Grigoropoulos, C. Poon, W. Leung, N. Do, A. Tam // *Phys. Rev. Let.* – 1993. – Vol. 70 – № 12 – P.1830–1833.
 206. Smoluchowski M. Molekular-kinetischen Theorie der Opaleszenz von Gasen im kritischen Zustande, sowie einiger verwandter Erscheinungen / Smoluchowski M. // *Annalen der Physik* – 1908. – Vol. 25 – P. 205–226.
 207. Einstein A. Theorie der Opaleszenz von homogenen Flussigkeiten und Flussigkeitsgemischen in der Nahe des kritishchen Zustandes / Einstein A. // *Annalen der Physik* – 1910. – Vol. 33 – P. 1275–1298.
 208. Wiesche S. Boiling of superheated liquids near the spinodal: II Application / S. Wiesche, C. Rembe, E.P. Hofer // *Heat and Mass Transfer* – 1999. – Vol. 35. – P. 143–147.
 209. Carlson M.T. Superheating water by CW excitation of gold nanodots / M.T. Carlson, A.J. Green, H.H. Richardson // *Nano Let.* – 2012. – Vol. 12. – P. 1534–1537.
 210. Tsuji T. Nanosecond time-resolved observations of laser ablation of silver in water / T. Tsuji, Y. Okazaki, Y. Tsuboi, M. Tsuji // *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1.* – 2007. – Vol. 46 – № 4A – P. 1533–1535.
 211. Vogel A. Acoustic transient generation by laser-produced cavitation bubbles near solid boundaries / A. Vogel, W. Lauterborn // *Journal of the Acoustical Society of America* – 1988. – Vol. 84 – № 2 – P. 719–731.
 212. Amendola V. Size evaluation of gold nanoparticles by UV-vis spectroscopy / V. Amendola, M. Meneghetti // *J. Phys. Chem. C* – 2009. – Vol. 113 – P. 4277–4285.
 213. Kabashin A. V. Synthesis of colloidal nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold in water / A. V. Kabashin, M. Meunier // *J. Appl. Phys.* – 2003. – Vol. 94 – № 12 – P. 7941–7943.
 214. Menendez-Manjon A. Hydrodynamic size distribution of gold nanoparticles controlled by repetition rate during pulsed laser ablation in water / A. Menendez-Manjon, S. Barcikowski // *Appl. Surf. Sci.* – 2011. – Vol. 257. – P. 4285–4290.
 215. Бозон-Вердюра Ф. Образование наночастиц при лазерной абляции металлов в жидкостях / Ф. Бозон-Вердюра, Р. Брайнер, В. Воронов, А. Симакин, Г. Шафеев // *Квантовая электроника* – 2003. – Vol. 33 – № 8 – С. 714–720.
 216. Tarasenko N.V. Synthesis of nanosized particles during laser ablation of gold in water / N.V. Tarasenko, A.V. Butsen, E.A. Nevar, N.A. Savastenko // *Appl. Surf. Sci.* – 2006. – Vol. 252. – P. 4439–4444.

217. Bulgakova N.M. Role of laser-induced plasma in ultradeep drilling of materials by nanosecond laser pulses / N.M. Bulgakova, A.B. Evtushenko, Y.G. Shukhov, S.I. Kudryashov, A.V. Bulgakov // *Appl. Surf. Sci.* – 2011. – Vol. 257. – P. 10876–10882.
218. Nichols W.T. Laser ablation of a platinum target in water. III. Laser-induced reactions / W.T. Nichols, T. Sasaki, N. Koshizaki // *J. Appl. Phys.* – 2006. Vol. 100. – P. 114913-1– 114913-7.
219. Bärsch N. Pure colloidal metal and ceramic nanoparticles from high-power picosecond laser ablation in water and acetone. / N. Bärsch, J. Jakobi, S. Weiler, S. Barcikowski // *Nanotechnol.* – 2009. – Vol. 20 – P. 445603-1–445603-9.
220. Kuladeep R. Laser-assisted synthesis of Au-Ag alloy nanoparticles with tunable surface plasmon resonance frequency / R. Kuladeep, L. Jyothi, K.S. Alee, K.L.N. Deepak, D.N. Rao // *Optical Materials Express* – 2012. – Vol. 2 – № 2 – P. 161–172.