

УДК 621.373.826

DOI: 10.30987/article_5b0e4111a4af99.94656008

Е.М. Тюльпанова, инженер, **Д.М. Мельников**, к.т.н.,
Н.А. Кавешникова, инженер, **Ю.В. Голубенко**, к.т.н.,
Е.А. Калёнова, инженер
(ФГБОУ ВПО Научно-исследовательский университет
«Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана»
105005 Москва, 2-я Бауманская д.5)
E-mail: Daenoor@gmail.com

Влияние условий облучения на параметры наночастиц, получаемых методом лазерной абляции в жидкости

Приведены результаты исследования влияния повторного облучения серебряных наночастиц на их размеры. В частности, внимание уделено частицам с размерами от 10 до 40 нм. В результате исследования установлены закономерности изменения размеров частиц при разной степени облучения. Данные результаты могут быть использованы для разработки стратегий управления размерами наночастиц, что важно для метода лазерного синтеза с точки зрения его конкурентоспособности с химическими методами.

Ключевые слова: наночастицы; лазер; абляция; размеры; плазмонный резонанс.

E.M. Tyulpanova, Engineer,
D.M. Melnikov, Can. Eng.,
N.A. Kaveshnikova, Engineer,
Yu.V. Golubenko, Can. Eng.,
E.A. Kalyonova, Engineer
(FSBEI HVE Research University "Bauman State Technical University of Moscow",
5, 2-d Baumanskaya, Moscow 105005)

Irradiation condition impact upon nano-particle parameters obtained through method of laser ablation in liquid

The investigation results of the repeated irradiation impact of silver nano-particles upon their dimensions are shown. In particular, the attention is paid to the particles with dimensions from 10 to 40nm. As a result of the researches there were defined the regularities in dimension changes of particles at different degrees of irradiation. These results may be used for the development of strategies in nano-particle dimension control, which is significant for the laser synthesis method from the point of view of its competitive ability with chemical methods.

Keywords: nano-particles; laser; ablation; dimensions; plasma resonance.

Введение

На данный момент одними из наиболее перспективных направлений развития науки являются нанотехнологии. Особый интерес, как научный, так и практический вызывают малоразмерные объекты – наночастицы (НЧ), в первую очередь, благодаря большому разно-

образию их технологических применений, включая нанoeлектронику, нанофотонику, медицину, связь, исследование окружающей среды и космоса [1].

Наночастицы обладают особыми физическими, химическими и термодинамическими свойствами по сравнению с макроразмерными объектами. Уникальные свойства наномате-

риалов определяются, прежде всего, их структурой на атомарном уровне. Роль, которую играют размер и структура наночастиц, во многих случаях сравнима с ролью химического состава частиц [1].

Значительный прогресс в нанотехнологиях достигнут в результате применения лазерного излучения. Лазерная абляция – один из набирающих популярность перспективных методов получения НЧ различных типов, таких как металлы, оксиды, аллотропы углерода или сплавы [3]. Кроме того, метод лазерной абляции сделал возможным управление характеристиками НЧ металлов и полупроводников непосредственно в процессе синтеза [2].

В работе [4] рассмотрено влияние таких параметров лазерного излучения на свойства наночастиц, как длительность импульса, длина волны излучения, частота следования лазерных импульсов, а также поперечный профиль лазерного излучения. Экспериментально было доказано, что распределение по размерам наночастиц золота, полученных при абляции лазерными импульсами, зависит от задержки между ними. Размер, спектр поглощения и спектр люминесценции наночастиц ZnSe, Si, Au зависят от параметров лазерного излучения, таких как длительность импульса, задержка между двумя последующими, поперечный профиль лазерного излучения.

Целью данной работы является исследование влияния повторного облучения на размеры наночастиц серебра, полученных лазерной абляцией твердой мишени в жидкости (ЛАЖ). Поставлена задача построить распределение по размерам при разной степени повторного облучения, а также выявить тенденцию изменения полученного распределения.

Сущность ЛАЖ состоит в том, что лазерное излучение воздействует на мишень, погруженную в жидкость. На выходе получается коллоидный раствор, свойства которого легко оценить оптическими методами. Например, измерить коэффициент экстинкции раствора на разных длинах волн методами спектрофотометрии или оценить размеры частиц пользуясь известными оптическими способами [4], основанными на теории рассеяния Ми.

Методика экспериментального исследования

В работе использовалась лазерная установка на базе Nd:YVO₄, с перестройкой во вторую гармонику и M² близким к 1. Предварительно отполированная мишень (серебряная

пластина 99,99 %) облучалась лазерными импульсами вдоль нормали к поверхности. Длина волны излучения $\lambda = 532$ нм, длительность импульса $\tau = 5$ нс, частота повторения импульсов $f = 2$ кГц. Мишень располагалась в кювете (рис. 1) с дистиллированной водой. Излучение лазера фокусировалось на поверхность в пятне диаметром 57 мкм (на полуширине пика) с помощью сканирующей оптической системы.

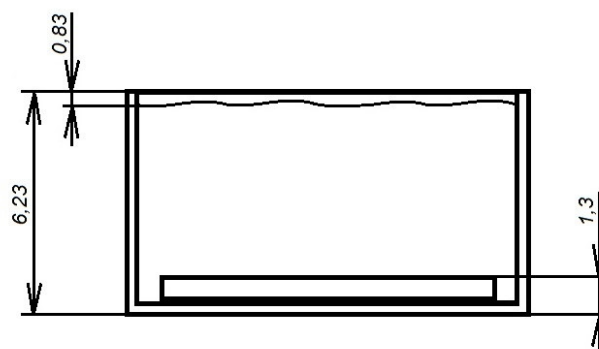


Рис. 1. Схема лазерной абляции в жидкости

В результате эксперимента была получена серия образцов с одинаковой концентрацией наночастиц, но разной степенью повторного облучения. Под степенью повторного облучения подразумевается количество проходов лазерного излучения по всей поверхности пластины. Таким образом, при одинаковых энергии в импульсе и количестве импульсов, готовые наночастицы после каждого импульса подвергались различному повторному воздействию лазерного излучения для каждого образца серии. Для исследований методами электронной микроскопии были отобраны образцы $d1$, $d2$, $d3$, которые подвергались одному, трём и пяти повторным облучениям соответственно.

Перед началом эксперимента серебряная пластина была очищена в ультразвуковой ванне, отшлифована для более равномерной абляции по всей поверхности образца. В качестве жидкой части коллоидного раствора использовалась дистиллированная вода достаточной степени очистки. Образец помещался в специальную кювету, где закреплялся для обеспечения неподвижного состояния во время процесса абляции.

Коллоидный раствор подвергался разной степени облучения. При повторном облучении НЧ, они нагреваются, после чего могут происходить процессы их распада, а также слипания [6]. Комбинации этих процессов определяют конечную дисперсию НЧ. Как правило, со-

гласно [6], средний размер частиц, уже находящихся в растворе, должен увеличиваться.

Результаты и обсуждение

Размер и форма НЧ были непосредственно измерены при помощи стандартных методик сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Было обнаружено, что в коллоидном растворе присутствуют частицы двух групп размеров: от 10 до 40 нм и от 100 до 200 нм. Согласно [1], особыми оптическими свойствами обладают металлические НЧ размерами до 40 нм, поэтому было принято решение исследовать частицы данной группы.

Результаты микроскопического измерения размеров НЧ группы от 10 до 40 нм представлены на фотографиях (рис. 2).

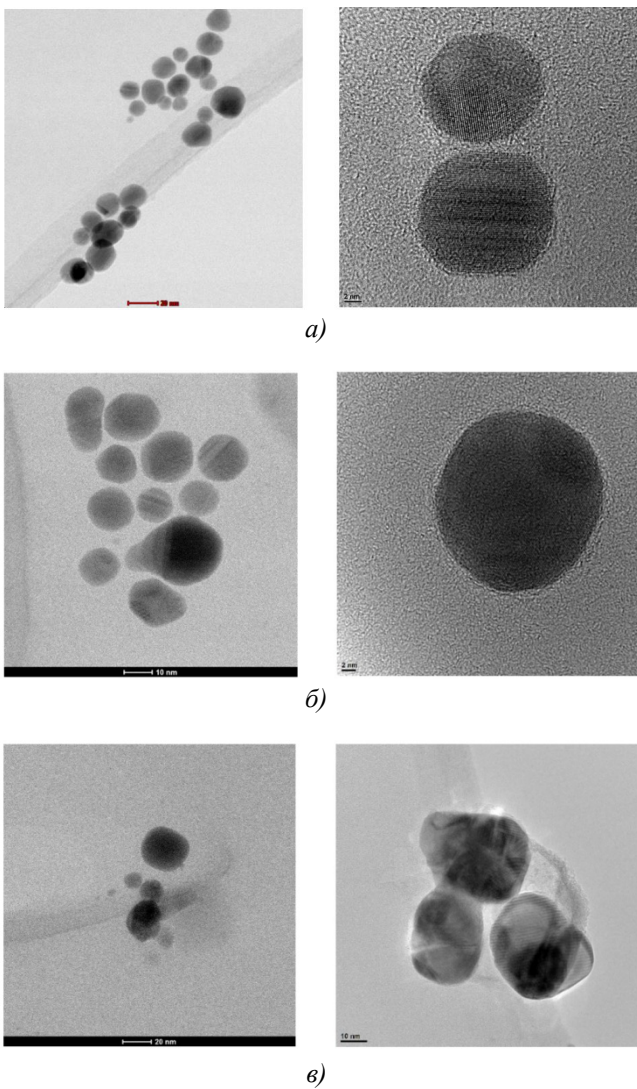


Рис. 2. Изображения, полученные на сканирующем (слева) и просвечивающем (справа) электронных микроскопах:

a – образец *d1*; *б* – образец *d2*; *в* – образец *d3*

Изображения, полученные при помощи сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, дают основание утверждать, что форма НЧ близка к сферической. Данный факт может играть важную роль с физической точки зрения для отдельных областей применения НЧ. Например, для увеличения оптического пути в активном слое солнечного элемента [8].

Известно, что в условиях эксперимента возможен определённый размер синтезируемых частиц. Распределение по размерам исследуемых НЧ представлено на графиках (рис. 3). Для экспериментов *d1*, *d2* и *d3* соответственно распределение по размерам имеет пик в 20, 23 и 25 нм.

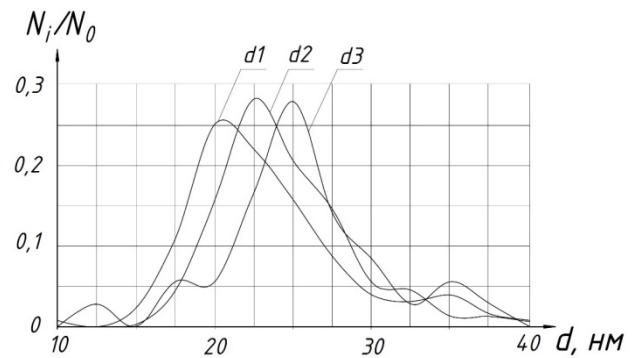


Рис. 3. Распределение по размерам НЧ, синтезированных ЛАЖ при различной степени повторного облучения:

d1, *d2*, *d3* – распределение наночастиц по размерам при количестве проходов 1, 3 и 5 соответственно

Измерения оптической плотности образцов методом спектрофотометрии показали общий пик локализованного плазмонного резонанса вблизи 400 нм (рис. 4), что характерно для серебряных НЧ в воде [7]. Однако при условиях опыта, когда количество импульсов было постоянно, изменение высоты пика может говорить о том, что для меньших НЧ плазмонный резонанс имеет большую интенсивность.

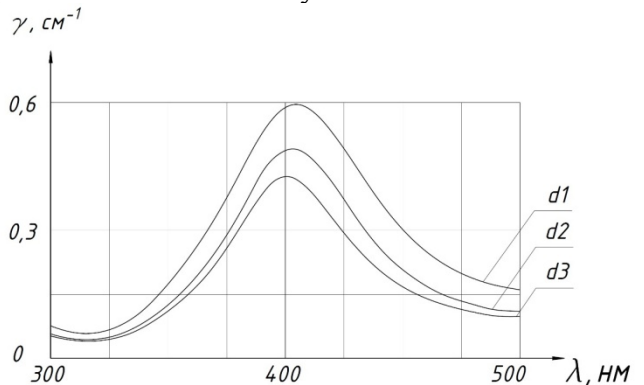


Рис. 4. Оптическая плотность коллоидного раствора серебра

Выводы

В данной работе было проведено исследование влияния повторного облучения серебряных НЧ на их размер. В частности, внимание было уделено НЧ с размерами от 10 до 40 нм. По результатам исследований было установлено, что при повторном облучении пик распределения по размерам частиц смещается в сторону больших размеров. Также установлено, что оптическая плотность коллоидного раствора ослабляется. Данные результаты могут быть интерпретированы следующим образом: при увеличении степени повторного облучения НЧ увеличивается средний размер НЧ, синтезируемых ранее; более мелкие НЧ имеют наиболее выраженный пик плазмонного резонанса.

Таким образом, для достижения меньшего размера НЧ следует избегать повторного влияния лазерного излучения на частицы, уже находящиеся в растворе. Отдельного рассмотрения заслуживает вопрос облучения готовых НЧ без мишени, что может существенно дополнить стратегию управления размерами получаемых методом лазерной абляции в жидкости НЧ и повысить конкурентоспособность метода.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Макаров, Г.Н. Применение лазеров в нанотехнологии: получение наночастиц и наноструктур методами лазерной абляции и лазерной нанолитографии // *Успехи физических наук*. – 2013. – № 7. – С. 673–718.
2. Солдатов, А.Н., Васильева, А.В. Эффект лазерной резонансной абляции в микро- и нанотехнологиях // *Известия Томского политехнического университета*. – 2007. – № 2. – С. 81–85.
3. Gçkce B., Amendola V., Barcikowski S. Opportunities and Challenges for Laser Synthesis of Colloids // *ChemPhysChem*. – 2017. – v.18. – pp. 1–3.
4. Серков, А.А., Кузьмин, П.Г., Раков, И.И., Шафеев, Г.А. Влияние лазерного пробоя на фрагментацию наночастиц золота в воде // *Квантовая электроника*. – 2016. – № 8. – С. 713–718.
5. Шиганов, И.Н., Мельников, Д.М., Якимова, М.А. Исследование взаимодействия лазерного излучения с рассеивающими жидкими средами в условиях изменения

функции распределения взвешенных частиц по размерам // *Квантовая электроника*. – 2016. – № 9. – С. 855–859.

6. Fumitaka Mafune', Jun-ya Kohno, Yoshihiro Takeda, and Tamotsu Kondow. Full Physical Preparation of Size-Selected Gold Nanoparticles in Solution: Laser Ablation and Laser-Induced Size Control // *The journal of physical chemistry*. – 2002. – №31. – pp. 7575–7577.

7. Симакин, А.В., Воронов, В.В., Шафеев, Г.А. Образование наночастиц при лазерной абляции твердых тел в жидкостях // *Труды ИОФАН*. – 2004. – Т. 60. – С. 83–107.

8. Harry A. Atwater, Albert Polman. Plasmonics for improved photovoltaic devices // *Nature materials*. – 2010. – № 9. – pp. 205–214.

REFERENCES

1. Makarov G.N. Laser application in nano-technology: obtaining nano-particles and nano-structures by the methods of laser ablation and laser nano-lithography // *Success in Physical Sciences*. – 2013. – No.7. – pp. 673-718.
2. Soldatov A.N., Vasilieva A.V. Laser resonance ablation effect in micro- and nano-technologies // *Transactions of Tomsk Polytechnic University*. – 2007. – No.2. pp. 81-85.
3. Gçkce B., Amendola V., Barcikowski S. Opportunities and Challenges for Laser Synthesis of Colloids // *ChemPhysChem*. – 2017. – v.18. – pp. 1–3.
4. Serkov, A.A., Kuzmin, P.G., Rakov, I.I., Shafeev, G.A. Laser breakdown impact upon fragmentation of gold nanoparticles in water // *Quantum Electronics*. – 2016. – No.8. – pp. 713-718.
5. Shiganov, I.N. Melnikov, D.M., Yakimova, M.A. Investigation of laser emission interaction with diffusing liquid media under conditions of distribution function changes of suspended particles on dimensions // *Quantum Electronics*. – 2016. – No.9. – pp. 855-859.
6. Fumitaka Mafune', Jun-ya Kohno, Yoshihiro Takeda, and Tamotsu Kondow. Full Physical Preparation of Size-Selected Gold Nanoparticles in Solution: Laser Ablation and Laser-Induced Size Control // *The journal of physical chemistry*. – 2002. – №31. – pp. 7575–7577.
7. Simakin, A.V., Voronov, V.V., Shafeev, G.A. Nanoparticle formation at laser ablation of solids in liquids // *Proceedings of IOFAS*. – 2004. – Vol.60. – pp. 83-107.
8. Harry A. Atwater, Albert Polman. Plasmonics for improved photovoltaic devices // *Nature materials*. – 2010. – № 9. – pp. 205–214.

Рецензент д.т.н. В.В. Васильцов

