

УДК 535.14(06)+621.373.826(06)

## ФЕМТОСЕКУНДНАЯ АБЛЯЦИЯ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ И СЕРЕБРА В ВОДЕ

Р.Ю. Боркунов\*, В.В. Брюханов\*

\*Балтийский федеральный университет им. И. Канта,  
Россия, 236040, г. Калининград, ул. Университетская, 2  
E-mail: bryukhanov\_v.v@mail.ru

В работе исследована фемтосекундная абляция наночастиц меди и серебра в воду. Методами оптической, фотокорреляционной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии было установлено, что образующиеся наночастицы имеют сферическую форму и их размеры нелинейно зависят от энергии лазерного воздействия.

*лазерная фемтосекундная абляция, наночастицы меди и серебра, плазмонное поглощение*

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время лазерная абляция (лат.-«ablatio» - отнятие, устранение) материалов ультракороткими импульсами низкой (плотность энергии близка к порогу абляции) и высокой плотности является основой лазерной прецизионной технологии: поверхностной лазерной обработки металлов, полупроводников и диэлектриков, прямого лазерного наноструктурирования поверхности, получения наночастиц металлов и органических веществ [1]. По этим причинам проводятся многочисленные исследования механизмов лазерной абляции материалов под действием пико- и фемтосекундных импульсов. Механизмы абляции металлов и диэлектриков имеют значительное различие. В настоящей работе рассматриваются процессы фемтосекундной абляции металлов в жидкость.

Механизм абляции металлов, связанный с поверхностным испарением, справедлив, если температура решетки меньше критической температуры металла  $T_{cr}$ , которая составляет величину порядка  $(0,1-0,2) U_0$ , где  $U_0$  – энергия связи атомов. Максимальная температура ионов  $0,41$  Эв, например в золоте, соответствует порогу абляции порядка  $90$  мДж/см<sup>2</sup>, что сравнимо с критической температурой решетки. Это означает, что при рассмотрении абляции металлов с плотностью энергии, превышающей пороговую величину, необходимо учитывать гидродинамическое движение нагретого вещества. Для учета гидродинамики используется так называемая расширенная двухтемпературная модель металла. Вследствие сложности процесса экранирования плазменным факелом процесса абляции получение экспериментальных сведений о структуре потока довольно затруднительно. Известно, что тепловой режим абляции, например, для золота реализуется для длительностей лазерного импульса от  $3$  до  $10$  пс, а гидродинамический режим абляции наблюдается при  $t_p$  много меньше  $3$  пс.

Скорость и механизм абляции зависят от интенсивности и времени воздействия лазерного импульса. Короткие импульсы могут приводить к резкому разогреву поверхности, а быстрое тепловое расширение - к образованию ударных

волн и удалению фрагментов материала. Резкое испарение при больших интенсивностях образует столб плазмы (давление на поверхность), что может протекать в теплопроводных материалах (металлы). Современные технологии позволяют генерировать импульсы фемтосекундной длительности ( $10^{-15}$  с, несколько оптических периодов). При этом наблюдается различие в тепловом воздействии наносекундных и фемтосекундных импульсов воздействия, что проиллюстрировано на рис. 1.

Лазерная абляция широко используется для получения наночастиц и нанокластеров в облаке продуктов абляции. Это хорошо контролируемый и перспективный для многих технологических применений процесс, который имеет весьма большое значение для формирования наноструктур при лазерном напылении. Современные нанотехнологии основываются на получении, изучении и применении отдельных молекул и наночастиц. Наночастицами считаются образования из связанных атомов с размерами от 1 до 100 нм. От молекул их отличает обязательное требование: размер наночастиц меньше, чем критические длины характеризующих их явлений.

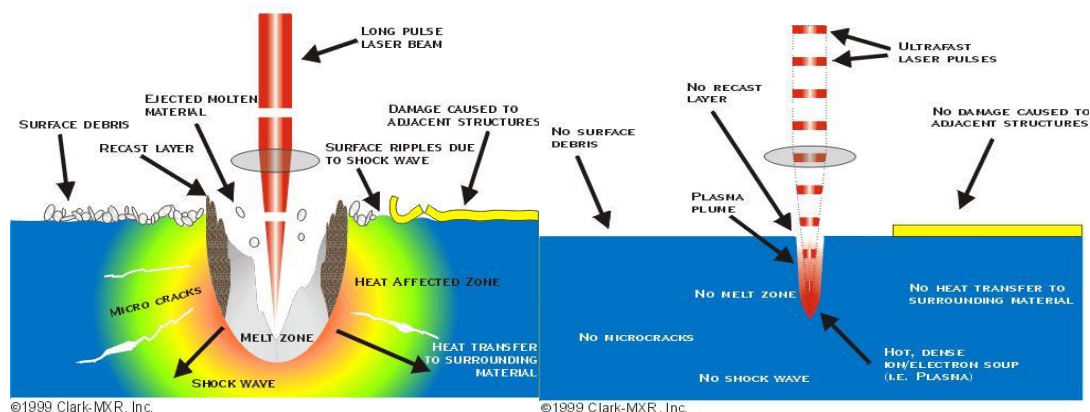


Рис. 1. Действие на металл наносекундного (слева) и фемтосекундного (справа) лазерных импульсов  
 Fig. 1. Action on metal of the nanosecond (left) and femtosecond (right) laser pulses

Установлено, что величина выноса материала немонотонным образом зависит от плотности энергии лазерного пучка на мишени. Обнаружено, что при воздействии лазерного излучения на мишени в воздухе происходит перераспределение ее материала. Он удаляется из трека лазерного пучка по поверхности мишени на его периферию, где образует валик (наплав). При этом, как правило, лишь незначительная часть материала покидает мишень в виде микрочастиц металла или оксида, и практически весь выносимый материал сосредоточен в валике. Напротив, при абляции в воде материал удаляется из трека лазерного пучка на мишени и переходит в воду в виде наночастиц без образования валика на ее поверхности. Скорость удаления материала в воде во много раз превосходит скорость удаления материала мишени в воздухе при прочих равных условиях. Для стали скорость удаления в воде выше в 50 раз [2]. Механизмы абляции металлов

в воздухе и воде (жидкости) существенно различаются. В воздухе происходит плавление металла в пределах лазерного пучка и его частичное испарение. Именно испарение, требующее большого количества тепла, ограничивает величину температуры поверхности металла. По-видимому, время существования жидкой фазы металла заметно превышает длительность пикосекундного лазерного импульса. Вследствие этого расплав начинает перемещаться из горячих участков в холодные под действием градиента поверхностного натяжения (эффект Маранго-ни). Такое перемещение и обуславливает образование валика на краю кратера.

В случае абляции металлов в жидкостях основным процессом, приводящим к выносу материала из зоны лазерного воздействия, является давление паров жидкости над расплавленным слоем металла. По косвенным оценкам, это давление может достигать сотен атмосфер, так как температура прилегающего к мишени слоя воды близка к температуре плавления металла. Вследствие давления отдачи на расплавленный слой металла последний диспергирует в жидкость в виде наночастиц. В случае короткого лазерного импульса, например пикосекундного или фемтосекундного, кроме вытеснения расплава давлением отдачи паров может быть существенным и другой эффект, а именно: растворение мишени в сверхкритической воде. Действительно, повышенное давление в жидкости существует приблизительно такое время, которое необходимо для прохождения звуковой волны по водному слою вблизи мишени.

Следовательно, какое-то время вблизи поверхности металла существует слой воды повышенного давления и температуры. Известно, что в такой воде растворяются практически все материалы, включая нерастворимые в нормальных условиях.

Таким образом, некоторая часть материала мишени может растворяться в сверхкритической воде. После спада давления концентрация растворенного в воде вещества уже превышает предел растворимости, и оно конденсируется в жидкости в виде наночастиц. Оба процесса – и вытеснение расплава давлением отдачи, и растворение мишени в сверхкритической воде - ведут к кристаллизации. Кинетическая теория кристаллизации рассматривает много факторов, определяющих зарождение кристаллизации. Вероятность этих факторов связана с величиной переохлаждения системы материалом подложки, ее смачиваемостью, плотностью налетающих частиц и т. д.

Механизм образования кристаллических зародышей наночастиц можно установить по форме полученных наночастиц. При кристаллизации никеля обработка велась в том микросекундном диапазоне длительностей, в котором возникают кристаллы с правильной кристаллографической огранкой, что свидетельствует о формировании наночастиц по механизму пар-кристалл. При обработке мишеней из никеля [3] в режиме с длительностью импульсов 20 нс, энергией экспозиции 30 мин диаметр пятна фокусировки 2 мм образовывались наночастицы по механизму пар- жидкость – кристалл сферической формы.

Представляло интерес получить наночастицы серебра и меди при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов различной энергии на поверхность с последующей абляцией в жидкость – воду.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве лазера использовался фемтосекундный лазер с компрессором марки ТЕТА-X (Yb amplifier system) фирмы AVESTA ( $\tau=30-280$  фс,  $W=200$  мкДж,  $f=10$  КГц). Для анализа размеров наночастиц применялся метод корреляционной спектроскопии на модульном спектрометре динамического и статического рассеяния света Photocor Complex с термостатированием и двумя лазерами возбуждения:  $\lambda=452$  и  $652$  нм. Пределы измерения –  $0,3$  нм -  $10$  мкм. Спектры поглощения коллоидных растворов наночастиц исследовались с помощью двухлучевого спектрофотометра фирмы Шимадзу UV-1800 в термостатируемых кюветах. Коллоидные наночастицы генерировались лазерными импульсами с поверхности электролитической меди и серебра чистоты -  $99,9$ . В качестве раствора использовалась бидистиллированная вода высотой над поверхностью образца не более  $2,5$  мм. Лазерные импульсы ( $\lambda=1,064$  мкм) генерировались пакетами с помощью генератора Г5-56. Оптическая схема оригинальной лазерной установки для абляции и общий вид спектрометра изображены на рис. 2 и 3.

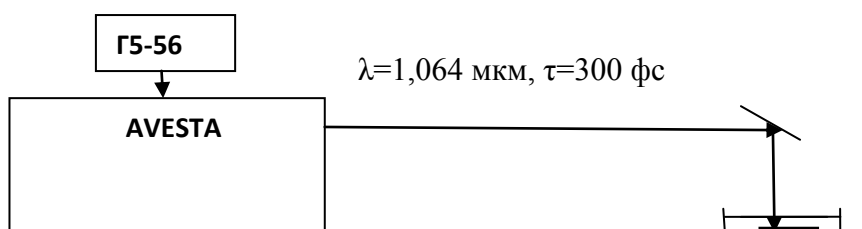


Рис.2. Оптическая схема лазерной установки для абляции

Fig. 2. The optical scheme of the laser system for the ablation

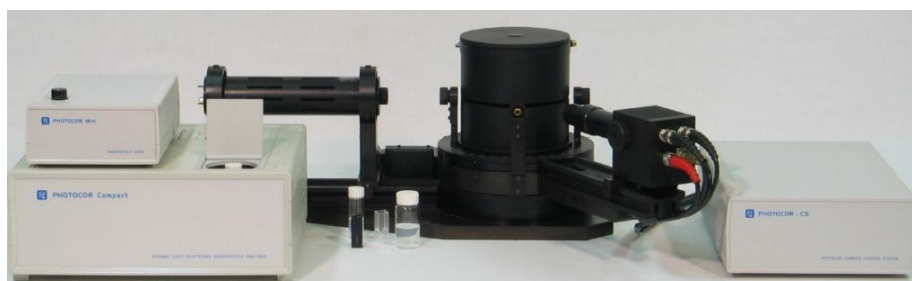


Рис. 3. Спектрометр Photocor Complex  
Fig. 3. The spectrometer Photocor Complex

Исследование размеров полученных наночастиц осуществлялось методом фотонной корреляционной спектроскопии. В указанном методе информация о коэффициенте диффузии наночастиц содержится в зависящей от времени корреляционной функции флуктуаций интенсивности. Временная автокорреляционная функция согласно определению имеет следующий вид:

$$G(\tau) = \langle I(0)I(t - \tau) \rangle = \lim_{t_m \rightarrow \infty} \frac{1}{t_m} \int_0^{t_m} I(t)I(t - \tau) dt . \quad (1)$$

Лазерное излучение ( $\lambda=452$  нм) рассеивалось наночастицами, участвующими в броуновском движении. Корреляционная функция интенсивности рассеянного света вычислялась с использованием 32-битного 282-канального коррелятора Photocor Complex, подключенного к компьютеру. По корреляционной функции определялся коэффициент диффузии  $D$  и затем размер частиц рассчитывался по формуле Стокса-Эйнштейна, связывающей размер частиц с их коэффициентом диффузии и вязкостью жидкости:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_p} . \quad (2)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В первой серии экспериментов осуществлялась абляция медной мишени в воде серией фемтосекундных лазерных импульсов. В результате происходило окрашивание жидкости в красноватый цвет. Этой окраске соответствуют пик поглощения золя вблизи 590-600 нм и широкая полоса поглощения в синей области (рис.4).

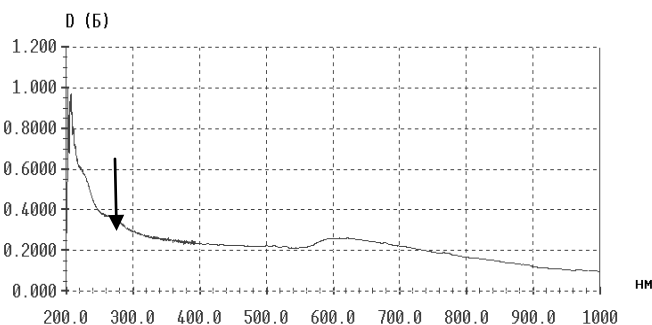


Рис. 4. Форма спектра плазмонного поглощения световой энергии ( $\lambda=600$  нм) наночастицами меди, синтезированными как химическими методами, так и при лазерной абляции в анаэробных условиях [4]. Размер наночастиц  $R=420$  нм  
 Fig. 4. The spectral shape of the plasmon absorption of light energy ( $\lambda = 600$  nm) of copper nanoparticles synthesized both chemical methods and laser ablation under anaerobic conditions [4]. The size of the nanoparticles  $R = 420$  nm

Представляло интерес рассмотреть на атомно-силовом микроскопе получающиеся на поверхности медной пластинки каверны. На рис. 4 представлены результаты измерения наноглублений на поверхности медной пластинки. Из рисунка видно, что величины каверн в сильной степени зависят от энергии импульса и по своей форме ближе к сферической. Следовательно, наночастицы при абляции в воду также должны быть сферическими, или близки к сферической форме. Действительно, на установке Photocor Complex была сделана попытка определить с помощью поляризационных измерений форму наночастиц в воде по формуле Дебая. Однако степень поляризации рассеянного света была приблизительно равна 1, что указывало на сферическую форму наночастиц [3]. Следовательно, механизм образования наночастиц меди в воде определяется процессом: пар металла – жидкость – кристалл (кластер из атомов Cu - наночастица сферической формы). Во второй серии экспериментов были исследованы наночастицы серебра, полученные фемтосекундной абляцией из полированной пластины серебра. В таблице

приведены энергетические условия возбуждения лазера, объем жидкости в кювете, радиус наночастиц, определенных методом фотокорреляционной спектроскопии. С целью одинакового условия генерации наночастиц пластина серебра перемещалась с микрометровым шагом. Из таблицы видно, что с уменьшением энергии возбуждения уменьшается размер наночастиц, однако линейной или квадратичной зависимости не наблюдается.

Таблица. Параметры получения абляционных наночастиц

Table. The ablation obtaining parameters of nanoparticles

Сила тока накачки лазерной генерации I, А (ток накачки)	Энергия излучения E, мкДж	Объем жидкости в кювете V, мл	Время облучения t, мин	Радиус наночастиц R, нм
6	106	3,5	5	195
4	30	3,5	5	68
3,4	12	3,5	5	45
3	4	3,5	5	36

Размеры абляционных наночастиц подчиняются определенному распределению, по-видимому, нормальному. Однако при этом можно наблюдать несколько областей распределения наночастиц по размерам, как показано на рис. 5.

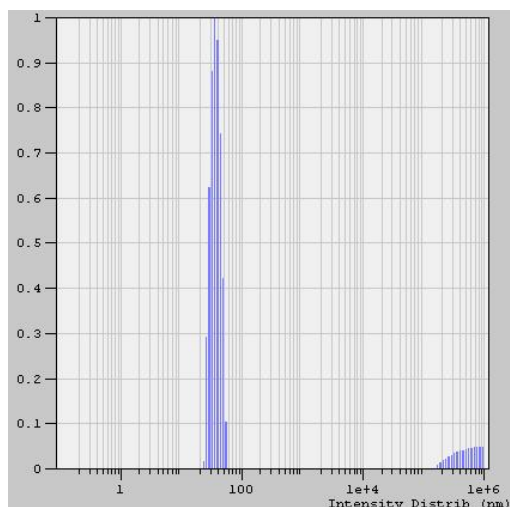


Рис. 5. Распределение наночастиц по размерам для тока возбуждения генерации 4А

Fig. 5. The distribution of nanoparticles in size for current excitation generation 4A

R, нм

Peak Num	Area	Mean	Position	STD
1	0.900	36.37	34.99	7.068
2	0.100	5.4e+5	9.5e+5	2.3e+5

Спектр плазмонного поглощения водного раствора наночастиц серебра в видимой области спектра представлен на рис.6.

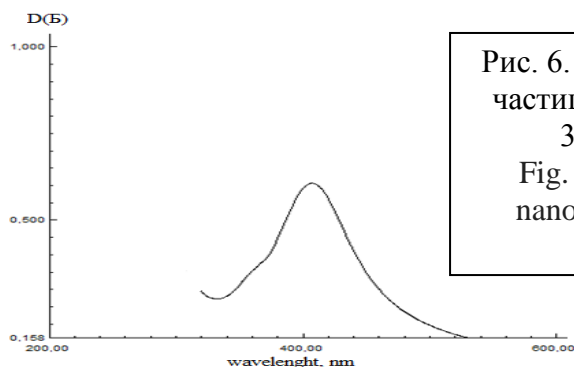


Рис. 6. Спектр поглощения растворов наночастиц серебра при токе генерации лазера 3А; радиус наночастиц R=36 нм  
 Fig. 6. The absorption spectrum of silver nanoparticles at a current of the laser 3A; nanoparticle radius R = 36 nm

## ВЫВОДЫ

Таким образом, проведенные эксперименты по абляции медных и серебряных наночастиц в воду фемтосекундным лазером позволяют сделать вывод об абляции в жидкость сферических наночастиц, причем размеры наночастиц очень сильно зависят от энергии излучения лазера. Установлено, что функция распределения наночастиц по размерам тем уже, чем меньше энергия лазерного воздействия. По-видимому, это связано с образованием капель материала при больших энергиях лазерного воздействия, которые разрываются на частицы разного размера сверхкритической жидкостью, окружающей каплю металла. Продолжение работы будет направлено на изучение кинетики образования наночастиц с помощью скоростной видеокамеры.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ананьин, О.Б. Лазерная плазма. Физика и применения / О.Б. Ананьев, Ю.В.Афанасьев, Ю.А. Быковский, О.Н. Крохин. – М., 2003.
2. Аракелян, С.М. Микроструктуры, наноструктуры, и гидродинамические неустойчивости, индуцированные лазерным излучением на поверхности твердых тел / С.М. Аракелян, В.Г. Прокошев, Д.В. Абрамов. - Владимир: Изд-во Владимирского гос. ун-та, 2010.
3. Chaplanov A.M., V.K. Goncharov, K.V. Kozadaev et ell. //Publications of the astronomical observatory of Belgrade. 45, 23,2007.
4. Wautelet M., Dauchot J.P., Hecq M. Mater. Sci. Engng C. 23, 187,2003.

## THE FEMTOSECOND ABLATION OF COPPER AND SILVER NANOPARTICLES IN WATER

R.Ju. Borkunov, V.V. Bryukhanov

The femtosecond ablation of copper and silver nanoparticles in water it was investigated. By methods of optical, photocorrelation spectroscopy and atomic force microscopy it has been established that formed nanoparticles have the spherical form and their sizes nonlinearly depend on energy of laser exposure.

*femtosecond laser ablation, silver and copper nanoparticles, plasmon absorption*

