

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический
университет имени К.И. Сатпаева

Горно–металлургический институт имени О.А.Байконурова
Кафедра Материаловедение, нанотехнологии и инженерная физика

Кадесов Батырхан Талгатулы

«Влияние среды на свойства наночастиц металлов, полученных методом
лазерной абляции»

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

Образовательная программа
6В07109 – Инженерная физика и материаловедение

Алматы 2025

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И.Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О. А. Байконурова

Кафедра «Материаловедение, нанотехнологии и инженерная физика»

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Заведующий кафедрой

«МНиИФ»

У. К. Какимов

«05» 06 2025 г.

ДИПЛОМНАЯ РАБОТА

На тему: Влияние среды на свойства наночастиц металлов, полученных
методом лазерной абляции

Образовательная программа

6B07109 – Инженерная физика и материаловедение

Выполнил

Кадесов Батырхан Талгатулы

Рецензент:

к.ф.-м.н., профессор,

зав. лаб. ДФЯИ

Дмитриева Е. А.



Научный руководитель:

PhD, старший преподаватель

кафедры «МНиИФ»

Алихайдарова Э.Ж.

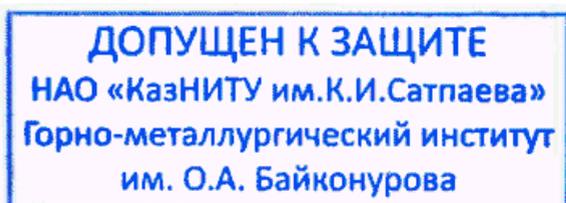
Алматы 2025

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический
университет имени К.И. Сатпаева

Горно-металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра «Материаловедение, нанотехнологии и инженерная физика»



УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедры

Кандидат технических наук,
Какимов Улан Қадырханұлы

« 05 » 06 2025 г.

ЗАДАНИЕ

На выполнение дипломной работы

Обучающемуся: Кадесов Батырхан Талгатулы

Тема: «Влияние среды на свойства наночастиц металлов, полученных методом лазерной абляции»

Утверждена приказом ректором университета 29.01.2025

№ 26-П/Ө

Срок сдачи законченной работы "10" 06 2025 г.

Исходные данные о дипломной работе: Работа посвящена исследованию влияния среды абляции на характеристики наночастиц.

Краткое содержание дипломной работы:

1. Изучение современного массива данных о методах получения наночастиц ;
2. Проведение экспериментов;

Рекомендуемая основная литературы состоит из 67 пунктов

Симакин А.В., Шафеев Г.А. «Растворение сапфира в сверхкритической жидкости как механизм лазерной абляции». //Квантовая электроника. Т 31 – №7 – 2001.

Антипов А.А. «Лазерные методы получения и осаждения коллоидных систем на поверхность твердых тел». 2013
наименований; рисунки– 17.

ГРАФИК

Подготовки дипломной работы

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю и консультантам	Примечания
Литобзор	22.02.2025	
Экспериментальная составляющая	15.03.2025	
Предзащита диплома	29.04.2025	

Подписи

Консультантов и нормконтролёра на законченную дипломную работу с указанием относящихся к ним разделов работы

Наименование разделов	Консультанты Ф.И.О. (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Литобзор	Алихайдарова Э.Ж, Доктор Ph.D. Старший преподаватель	23.02.2025	
Практическая работа	Алихайдарова Э.Ж, Доктор Ph.D. Старший преподаватель	16.03.2025	
<u>Нормоконтролер</u>	Етиш Т.Е Магистр технических наук	05.06.2025	

Научный руководитель _____



Алихайдарова Э.Ж.

Задание принял к исполнению обучающийся _____



Кадесов Б.Т.

Дата « 05 » 06 - 25

ОТЗЫВ
на дипломную работу

Студент: **Кадесов Батырхан Талгатулы**

Специальность: **6B07109 - Инженерная физика и материаловедение**

Тема дипломной работы **«Влияние среды на свойства наночастиц металлов, полученных методом лазерной абляции»**

Дипломная работа студента Кадесова Батырхана Талгатулы посвящена актуальной и важной теме в области нанотехнологий — исследованию влияния свойств среды на характеристики наночастиц благородных металлов, полученных методом лазерной абляции. Использование лазерной абляции в жидкости является перспективным методом синтеза наноматериалов, позволяющим получать высокочистые и стабильные наночастицы без применения дополнительных химических реагентов.

Работа включает в себя как экспериментальную часть, так и анализ полученных результатов с использованием современных методов исследования. В ходе работы были проведены эксперименты по синтезу наночастиц в различных средах, выполнены морфологические и спектральные исследования, а также сформулированы выводы, отражающие влияние физико-химических свойств среды на формирование наночастиц.

Следует отметить, что выполнение работы потребовало значительного участия научного руководителя, особенно на этапах планирования экспериментов и обработки результатов. Самостоятельность студента проявлялась не всегда в достаточной степени, и работа в целом была выполнена при активной поддержке. Тем не менее, при соответствующем сопровождении студент смог освоить необходимые методы и довести исследование до логического завершения.

Работа оформлена в соответствии с установленными требованиями, материалы изложены последовательно и понятно, результаты обоснованы и представлены корректно.

Оценка работы — 85% (хорошо с элементами «отлично»).

Рекомендую присвоение Кадесову Батырхану Талгатулы квалификации бакалавра по образовательной программе 6B07109 – Инженерная физика и материаловедение.

Научный руководитель:
PhD. Старший преподаватель
Алихайдарова Э.Ж.
«03» 06 2025 г.



Протокол

о проверке на наличие неавторизованных заимствований (плагиата)

Автор: Қадесов Батырхан Талғатұлы

Соавтор (если имеется):

Тип работы: Дипломная работа

Название работы: Влияние среды на наноматериалы полученные методом лазерной абляции

Научный руководитель: Алихайдарова Э.Ж.

Коэффициент Подобия 1: 3,2

Коэффициент Подобия 2: 2,3

Микропробелы: 0

Знаки из здругих алфавитов: 1

Интервалы: 0

Белые Знаки: 0

После проверки Отчета Подобия было сделано следующее заключение:

- Заимствования, выявленные в работе, является законным и не является плагиатом. Уровень подобия не превышает допустимого предела. Таким образом работа независима и принимается.
- Заимствование не является плагиатом, но превышено пороговое значение уровня подобия. Таким образом работа возвращается на доработку.
- Выявлены заимствования и плагиат или преднамеренные текстовые искажения (манипуляции), как предполагаемые попытки укрытия плагиата, которые делают работу противоречащей требованиям приложения 5 приказа 595 МОН РК, закону об авторских и смежных правах РК, а также кодексу этики и процедурам. Таким образом работа не принимается.
- Обоснование:

Дата

10.06.2025



Заведующий кафедрой

Какимов У.К.

РЕЦЕНЗИЯ

на дипломную работу

Кадесов Батырхан Талгатулы

6B07109 – «Инженерная физика и материаловедение»

На тему: «Влияние среды на свойства наночастиц металлов, полученных методом лазерной абляции»

Выполнено:

а) графическая часть на шести листах

б) пояснительная записка на — 59 страницах

ЗАМЕЧАНИЯ К РАБОТЕ

Дипломная работа посвящена актуальной задаче современной нанотехнологии — исследованию влияния свойств жидкой среды на характеристики наночастиц благородных металлов (Ag и Au), синтезированных методом лазерной абляции. Метод лазерной абляции в жидкости привлекает внимание благодаря своей простоте, экологичности и возможности получения чистых наночастиц без добавления стабилизаторов и поверхностно-активных веществ.

Целью работы является исследование влияния среды на формирование наночастиц Ag и Au при лазерной абляции. Задачи исследования включают подбор условий лазерной абляции, изучение морфологии наночастиц с использованием СЭМ, определение их размеров с помощью анализатора Zetasizer, а также исследование спектров поглощения и устойчивости полученных растворов.

Научная новизна работы заключается в выявлении зависимости между температурой кипения растворителя и средним размером наночастиц Ag и Au. Показано, что с ростом температуры кипения среды уменьшается средний размер частиц, достигая минимальных значений в этиленгликоле. Также выявлено, что морфология наночастиц зависит от типа среды: в большинстве случаев наблюдается сферическая форма, за исключением случаев получения Au в этиленгликоле, где формируются наночастицы вытянутой и звездоподобной формы.

Оценка работы

Все поставленные задачи студент успешно выполнил. Среди достоинств работы можно выделить:

глубокий и всесторонний анализ актуальной научной литературы и современных методов синтеза оксидных полупроводников;

Работа выполнена на хорошем научно-методическом уровне и заслуживает положительной оценки.

На основании проведённого анализа оцениваю работу на 90% – «отлично». Считаю, что студент Кадесов Батырхан Талгатулы заслуживает присуждения степени бакалавра по образовательной программе 6B07109 – Инженерная физика и материаловедение.

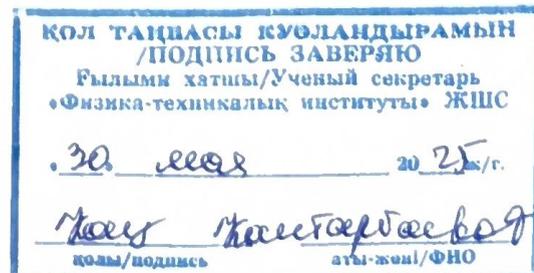
Рецензент

зав. лаб. ЛФиЯП,
к.ф.-м.н., профессор,

Дмитриева Е.А.
«30» мая 2025 г.



Ф КазНТУ 706-17. Рецензия



АҢДАТПА

Бұл дипломдық жұмыста қатты денелі Nd:YAG лазерінің екінші гармоникасымен метал нысаналарының лазерлік абляциясы арқылы алынған күміс (Ag) және алтын (Au) нанобөлшектерінің қасиеттеріне еріткіштің әсері зерттелді. Еріткіш ретінде су, ацетон, этиленгликоль, изопропил спирті және этилацетат пайдаланылды. Метал нанобөлшектерінің концентрациясы абляцияның 10 минутында абляцияға дейін және одан кейінгі берілген массаның өзгеруімен анықталды. Өлшемдер нанобөлшектердің орташа мөлшері еріткішке байланысты өзгертінін көрсетті.

Ag және Au нанобөлшектерінің мөлшері еріткіштің қайнау температурасына байланысты екені анықталды. Морфологиялық талдау (Tescan Mira 3MLU) ұзартылған және жұлдыз тәрізді бөлшектер түзілетін этиленгликольдегі Au қоспағанда, нанобөлшектердің негізінен сфералық пішінді екенін көрсетті.

Спектрлік зерттеулер плазмондық резонанс пиктердің орналасуынан еріткіштің қасиеттеріне тәуелділігін көрсетті. Алынған коллоидтық ерітінділердің жоғары тұрақтылығы да анықталды. Жұмыстың нәтижелері оптоэлектроникада, медицинада және сенсорларда қолдану үшін көрсетілген қасиеттері бар наноматериалдарды жасау үшін маңызды.

АННОТОЦИЯ

В данной дипломной работе исследовано влияние среды на свойства наночастиц серебра (Ag) и золота (Au), полученных лазерной абляцией металлических мишеней во второй гармонике твердотельного Nd:YAG-лазера. В качестве среды использовались вода, ацетон, этиленгликоль, изопропиловый спирт и этилацетат. Концентрация наночастиц металлов определялись по изменению массы мишени до и после абляции в течение 10 мин аблирования. Измерения показали, что в зависимости от среды средний размер наночастиц имеет разные значения.

Также установлено, что размер наночастиц Ag и Au зависит от температуры кипения растворителя. Морфологический анализ (Tescan Mira 3MLU) показал, что наночастицы в большинстве случаев имеют сферическую форму, за исключением Au в этиленгликоле, где образуются вытянутые и звёздчатые частицы.

Спектральные исследования показали зависимость положения пиков плазмонного резонанса от свойств среды. Также установлена высокая стабильность полученных коллоидных растворов. Результаты работы важны для создания наноматериалов с заданными свойствами для применения в оптоэлектронике, медицине и сенсорике.

ABSTRACT

In this thesis, the influence of the medium on the properties of silver (Ag) and gold (Au) nanoparticles obtained by laser ablation of metal targets in the second harmonic of a solid-state Nd:YAG laser is investigated. The media used were water, acetone, ethylene glycol, isopropyl alcohol and ethyl acetate. The concentration of metal nanoparticles was determined by changes in the target mass before and after ablation during 10 min of ablation. The measurements showed that the average size of nanoparticles has different values depending on the medium.

It was also found that the size of Ag and Au nanoparticles depends on the boiling point of the solvent. Morphological analysis (Tescan Mira 3MLU) showed that nanoparticles in most cases have a spherical shape, with the exception of Au in ethylene glycol, where elongated and stellate particles are formed.

Spectral studies have shown the dependence of the position of the peaks of plasmon resonance on the properties of the medium. The high stability of the obtained colloidal solutions has also been established. The results of the work are important for the creation of nanomaterials with specified properties for use in optoelectronics, medicine and sensors

СОДЕРЖАНИЕ

	ВВЕДЕНИЕ	11
1	ОБРАЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В ЖИДКОСТИ	13
1.1	Свойства лазерного излучения	13
1.2	Взаимодействие лазерного излучения с веществом	17
1.3	Получению наночастиц металлов методом лазерной абляции в жидкости	23
2	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	29
2.1	Объекты исследования	29
2.2	Установка для получения наночастиц методом лазерной абляции	29
2.3	Спектрометр SOLAR CM2203	30
2.4	Анализатор размеров наночастиц Zetasizer Nano ZS	33
2.5	Сканирующий электронный микроскоп Tescan Mira 3MLU	34
3	ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ Ag, Au ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ	37
3.1	Синтез и исследование коллоидных растворов наночастиц Ag	37
3.2	Получение и исследование свойств наночастиц Au в растворах	43
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	51
	ПЕРЕЧЕНЬ ПРИНЯТЫХ ТЕРМИНОВ, СКРАЩЕНИЙ	52
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	53

ВВЕДЕНИЕ

Образование наночастиц при лазерной абляции твердых тел в вакууме или газе детально исследовалось в течение последнего десятилетия в связи с технологически важным процессом лазерного абляционного напыления тонких пленок. Образование нанокластеров происходит вследствие столкновения молекул вещества мишени друг с другом при адиабатическом расширении и рекомбинации плазменного факела в разреженном газе. Характерная длина свободного пробега в этом случае составляет десятки сантиметров, а образовавшиеся наночастицы, как правило, адсорбируются либо на подложке, размещаемой на выбранном расстоянии от мишени, либо на стенках камеры.

При лазерной абляции твердых тел в жидкостях длина свободного пробега молекул на несколько порядков меньше, чем в вакууме, т. к. испаренный материал мишени испытывает столкновения с парами окружающей мишень жидкости. В первом приближении давление паров жидкости близко к давлению ее насыщенных паров при температуре мишени, т. е. составляет сотни атмосфер. Это обстоятельство, безусловно, оказывает влияние на распределение частиц по размерам. Кроме того, образовавшиеся в замкнутом объеме жидкости наночастицы могут вновь вернуться в лазерный пучок вследствие ее конвективного движения, что при достаточно большом поглощении на длине волны лазерного излучения может приводить к изменению их функции распределения по размерам по мере облучения.

Процесс сбора наночастиц, проблематичный в случае их образования при лазерной абляции в вакууме, при абляции в жидкости решается естественным образом: наночастицы остаются в объеме жидкости, образуя так называемый коллоидный раствор. Экспериментально образование наночастиц при абляции в жидкости исследовано в меньшей степени, чем при абляции в вакууме. Так, возникновение наночастиц Ag и Au [1] наблюдалось при абляции соответствующих металлов излучением Nd-лазера. Лазерное излучение применяется также для модификации размера коллоидных частиц серебра [3], золота [4, 5] и наночастиц, составленных из сплава золота с серебром, приготовленного химическим способом [6]. В целом химические методы широко используются для приготовления наночастиц [7].

Особенность лазерной абляции в жидкости состоит в том, что образующиеся при этом наночастицы не содержат ни стабилизирующих ионов, ни поверхностно-активных веществ. Стабильный коллоидный раствор наночастиц золота и серебра в жидкости позволяет наблюдать их плазмонный резонанс, т. е. возникновение специфической полосы поглощения раствора в видимой области, обусловленной малостью размера частиц.

Плазмонная полоса поглощения возникает в том случае, если размеры частицы становятся меньше длины свободного пробега свободных электронов в

массивном металле. Тогда рассеяние свободных электронов происходит преимущественно на поверхности частицы, и поэтому плазменная частота свободных колебаний электронов смещается из УФ в видимую часть спектра. При иницировании абляции лазерным излучением видимого диапазона энергия, поглощенная наночастицей из лазерного пучка, может быть достаточной для ее нагрева и дальнейшего расщепления. В результате распределение частиц по размерам при длительных лазерных экспозициях раствора может существенно отличаться от распределения частиц, образующихся в процессе абляции металлической мишени [8].

Цель дипломной работы заключается в исследовании влияния среды на формирование наночастиц Ag и Au при лазерной абляции.

Для достижения поставленной цели в процессе выполнения работы решались следующие задачи:

1. получение наночастиц Ag и Au методом лазерной абляции объемных мишеней в различных растворителях;
2. исследование влияние среды на распределение размеров наночастиц;
3. исследование влияния растворителя на форму наночастиц Ag и Au;
4. исследование оптических свойств коллоидных растворов наночастиц Ag и Au.

Новизна работы включает следующие основные результаты:

1. Размеры наночастиц Ag, Au в растворах зависит от температуры кипения растворителя.
2. Механизм формирования наночастиц Ag и Au в растворах осуществляется согласно двум моделям: пар–жидкость– кристалл, и пар–кристалл.
3. Положение максимумов и формы спектров поглощения наночастиц Ag и Au в растворах зависит от среды.

1 ОБРАЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В ЖИДКОСТИ

1.1 Свойства лазерного излучения

В отличие от обычных, тепловых источников излучения лазер дает свет, обладающий целым рядом особых и очень ценных свойств. Лазеры обусловлены уникальными физическими свойствами: когерентность, монохроматичность, поляризованность, изотропность, высокая спектральная плотность энергии, высокой стабильностью интенсивности лазерного излучения в стационарном режиме, возможностью генерации очень коротких световых импульсов. Замечательные свойства когерентного излучения позволили лазеру стать универсальным инструментом в науке и технике. Острая направленность лазерного излучения – это свойство позволяет концентрировать громадную энергию в минимальном объеме. Основные свойства лазерного излучения

1. Высокая спектральная яркость
2. Монохроматичность
3. Временная когерентность
4. Узкая угловая направленность
5. Возможность генерации ультракоротких импульсов.

Рассматривая кратко эти свойства с точки зрения их роли при взаимодействии лазерного излучения с веществом, не надо забывать, что в известной мере эти свойства не являются независимыми характеристиками лазерного излучения. Так, направленность связана с когерентностью, монохроматичность – с длительностью импульса излучения, интенсивность – с направленностью и длительностью излучения.

Монохроматичность лазерного излучения. Первое тривиальное замечание: лазерное излучение не идеально монохроматично, т. е. не имеют место равенства

$$\Delta\omega/\omega \equiv 0, \Delta\omega \equiv 0 \quad (1)$$

где, ω – частота излучения, $\Delta\omega$ – ширина спектра излучения, а лишь квазимонохроматично

$$\Delta\omega/\omega \ll 1 \quad (2)$$

Предположение об идеальной монохроматичности лазерного излучения является абстракцией, которая может использоваться в качестве модели излучения лишь в ограниченном числе случаев. Реальная ширина спектра излучения $\Delta\omega$ определяется эффективной шириной рабочего перехода в активной среде лазера, свойствами резонатора, длительностью импульса излучения. Ширина спектра излучения может быть меньше естественной ширины соответствующего перехода [9]. Монохроматичность лазерного излучения очень велика. Ширина линии излучения лазера определяется значением спектрального уширения линии

Доплера, которое равно 1,5 – 7 ГГц. При этом полоса частот, занимаемая лазерным излучением, оказывается приблизительно в 105 раз меньше, чем для составляющих белого света. Поскольку для ощущения разницы в цвете требуется изменение частоты излучения не менее чем на несколько процентов, можно считать, что практически лазер генерирует спектрально чистые и полностью насыщенные цвета [9].

Монохроматичность лазерного излучения не является критичной в случае термических процессов лазерной технологии. Для лазерной химии, разделения изотопов, медицины, биологии и других технологических процессов, в основе которых лежит селективность воздействия лазерного излучения на определенные компоненты подвергающейся облучению среды, монохроматичность излучения лазера, так же как и возможность плавной перестройки его частоты, играет не меньшую роль, чем интенсивность излучения. Интересуясь монохроматичностью лазерного излучения, необходимо иметь в виду еще два обстоятельства. Во-первых, в тех случаях, когда высокая степень монохроматичности достигается за счет принудительных мер (например, за счет селекции мод), то это всегда связано с потерями энергии (интенсивности) излучения [10]. Большой выбор лазерных длин волн, а также их способность перестраиваться по частоте позволяют легко настроиться на нужную длину волны. Малая расходимость лазерного излучения существенно облегчает дозиметрию и делает возможными эксперименты в многопроходовой кювете с облучаемым веществом.

Когерентность лазерного излучения. Когерентность, в принципе, обусловлена вынужденным (а не спонтанным) характером излучения. Для электромагнитной волны существуют понятия *пространственной и временной когерентности* [11]. Если разность фаз для любых точек волнового фронта в любой момент времени t остается неизменной, то данная волна является *полностью пространственно когерентной*. Если разность фаз сохраняется лишь в некоторой конечной области пространства, то волна является лишь частично пространственно когерентной. Если в данной точке пространства на интервале времени Δt фаза волны остается неизменной, то существует временная когерентность на интервале Δt . Если Δt (не ограничено, то имеет место полная временная когерентность; если Δt ограничено, то частичная временная когерентность (рисунок 1).

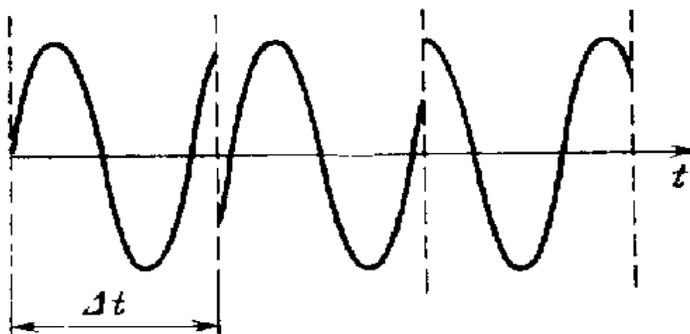


Рисунок 1 – Схема излучения с частичной (на интервале времени Δt) временной когерентностью.

Понятие временной когерентности связано с понятием монохроматичности излучения. Так как $\Delta\omega \leq (\Delta t)^{-1}$, то полная временная когерентность соответствует идеально монохроматическому излучению. Во-первых, пространственная и временная когерентности являются независимыми характеристиками излучения. Во-вторых, понятия пространственной и временной когерентности не полностью характеризуют лазерное излучение при его взаимодействии с веществом. Их достаточно лишь в случае линейного взаимодействия (т.е. взаимодействия, обусловленного однофотонным поглощением излучения). В случае нелинейного взаимодействия (при многофотонном поглощении) необходимо, характеризовать излучение когерентностью высших порядков [9].

Когерентность лазерного излучения позволяет использовать луч лазера, как и любую электромагнитную волну, для передачи информации. Так как с увеличением частоты волны увеличивается объем информации, который она может передавать, то лазерный луч может передавать в тысячи раз больше информации, чем радиоволны. В качестве приемников лазерного излучения используются фотоэлементы и фотосопротивления. Особенно большие преимущества дает использование оптической связи в космосе. Так же когерентность лазерного излучения обусловлена его природой, в то время как излучение обычных источников заведомо некогерентно. С большой расходимостью связана малая пространственная когерентность электромагнитного поля. Высокая степень когерентности лазерного излучения позволяет использовать помехоустойчивые методы модуляции – частотную, фазовую и поляризационную [10]. Длина когерентности лазерного излучения составляет, по крайней мере несколько сантиметров. Свет, снова попадающий на лазер после отражения от диска, остается когерентным и вызывает эффекты обратной связи, проявляющиеся в виде быстрых шумовых изменений мощности излучения во времени. Практически снижение отношения сигнал–шум наблюдается в том

случае, когда оптическая длина пути от лазера до диска имеет порядок длины когерентности лазерного излучения.

Длительность действия лазерного излучения. Длительность определяется конструкцией лазера. Можно определить следующие типичные режимы распределения излучения во времени: непрерывный режим; импульсный режим так называемой свободной генерации (длительность импульса определяется при этом длительностью вспышки лампы накачки, типичная длительность $\Delta\tau_{л} \sim 10^{-3} \text{С}$); режим модуляции добротности резонатора (длительность импульса излучения определяется накачки над порогом генерации и скоростью включения добротности, типичная длительность лежит в интервале $10^{-9} - 10^{-8} \text{С}$ это так называемый наносекундный диапазон длительностей излучения); режим синхронизации продольных мод в резонаторе (длительность импульса излучения $\Delta\tau_{л} \sim 10^{-11} \text{С}$; это так называемый пикосекундный диапазон длительностей излучения); различные режимы принудительного укорочения импульсов излучения $\Delta\tau_{л} < 10^{-12} \text{С}$

Следует отметить, что при осуществлении различных импульсных режимов излучения укорочение длительности импульса всегда ведет к уменьшению энергии в импульсе, но, как правило, к увеличению средней мощности излучения за импульс:

$$P = Q / \tau_{л} \quad (3)$$

Это увеличение обусловлено тем обстоятельством, что длительность импульса излучения $\tau_{л}$ уменьшается сильнее, чем энергия в импульсе Q . Наконец, надо иметь в виду, что форма импульса излучения существенно зависит от режима работы лазера. Так, например, не во всех режимах $P(t)$ является гладкой кривой (рисунок 3). В этом смысле важным выделенным режимом является режим генерации одной моды с фиксированными поперечными и продольными индексами (так называемый одночастотный режим генерации). Только в таком случае $P(t)$ является гладкой кривой, имеющей колоколообразный характер. Очевидно, что такая характеристика импульса лазерного излучения, как его длительность $\tau_{л}$ является усредненной характеристикой. Отметим, что такое привычное определение усредненной длительности импульса, как его «полуширина», целесообразно лишь для случая линейного (однофотонного) характера взаимодействия.

При нелинейном взаимодействии необходимо вводить иное усреднение, отражающее нелинейную зависимость взаимодействия от интенсивности излучения. В рисунке 2 а – генерация одной продольной моды (так называемый одночастотный режим генерации); 3б – генерация многих продольных мод (так называемый многочастотный режим генерации); штриховая линия – огибающая, которая регистрируется стандартным детектором типа ФЭУ. Полуширина импульса в случае а и огибающей в случае б порядка 10^{-8}С Длительность

отдельных пиков в случае δ меньше этой полуширины на несколько порядков величины; она зависит от конструкции лазера.

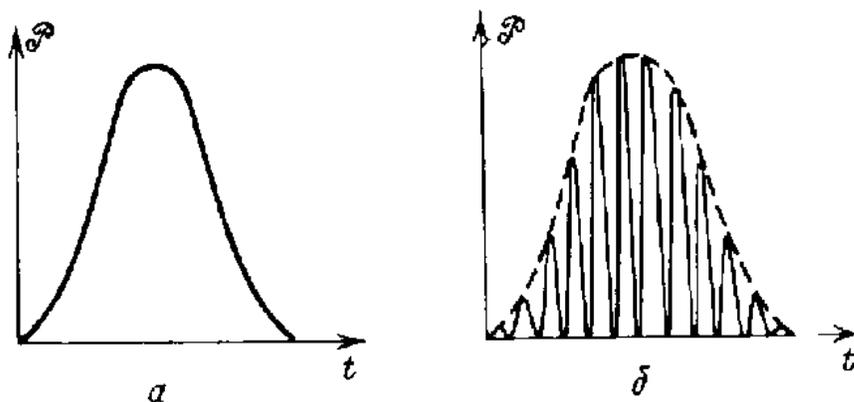


Рисунок 2 – Схема распределения мгновенного значения мощности $P(t)$ лазерного излучения во времени при генерации в режиме модуляции добротности резонатора

В газовых лазерах, ширина линии усиления которых относительно узкая, можно получать импульсы излучения длительностью $\sim 0,1-1$ нс. Такие импульсы не рассматриваются как очень короткие, поскольку даже некоторые лампы – вспышки способны излучать световые импульсы длительностью менее 1 нс. Однако у твердотельных или жидкостных лазеров ширины линий усиления могут быть в 10^3-10^5 раз больше, чем у газовых лазеров, поэтому генерируемые ими импульсы оказываются значительно короче (от 1 пс до ~ 30 фс). Получение столь коротких импульсов света привело к новым возможностям в лазерных исследованиях и их применениях. Следует заметить, что свойство генерации коротких импульсов, которое подразумевает концентрацию энергии во времени, в некотором смысле аналогично свойству монохроматичности, означающему концентрацию энергии в узком диапазоне длин волн. Однако генерация коротких импульсов является по-видимому, менее фундаментальным свойством, чем монохроматичность.

1.2 Взаимодействие лазерного излучения с веществом

Различные аспекты взаимодействия света с веществом, как хорошо известно, являются предметом экспериментального теоретического исследования на протяжении всей истории развития физики.

При описании процесса воздействия лазерного излучения на твердые непрозрачные тела (металлы, полупроводники, диэлектрики) целесообразно выделить три стадии – нагревание без изменения фазового состояния; плавление и

испарение; ионизация испаряемого вещества и образование плазмы. В зависимости от конкретных условий проведения эксперимента практически возможен как такой случай, когда реализуется только первая стадия, так и такой случай, когда в одном импульсе лазерного излучения реализуются все три стадии и их нельзя четко разделить во времени. Простейший способ описания воздействия лазерного излучения – описание отдельных стадий. Полученные результаты могут быть использованы для описания более сложного случая, когда эти стадии нельзя четко разделить. Основными явлениями в случае, характеризующейся неизменностью фазового состояния твердого тела заключаются в отражении и поглощении излучения поверхностью, погрешности поверхности, распространении тепла и глубь среды за счет теплопроводности и эмиссии частиц с поверхности.

Основные закономерности, характеризующие процесс взаимодействия света с поверхностью твердого непрозрачного тела, хорошо известны из курса оптики [13]. Световая волна, падающая на поверхность, взаимодействует с электронами, возбуждая их колебания. Вынужденные колебания электронов приводят к возникновению отраженной волны. Если электроны в твердом теле полностью свободны, то излучение полностью отражается, поглощение отсутствует. Если электроны частично связаны, то часть энергии падающей волны передается твердому телу, вызывая его нагревание. Весь процесс взаимодействия света с электронами разыгрывается в очень тонком поверхностном слое, так что можно говорить о взаимодействии света с поверхностью твердого тела. При нагревании твердого тела из его поверхности вырываются различные частицы – электроны, ионы, нейтральные частицы – в результате термоэмиссии. Заряженные частицы вырываются из поверхности непосредственно под действием света за счет фотоэффекта.

Взаимодействие мощного лазерного излучения с поглощающими средами приводит к абляции этой среды и распылению ее материала в окружающую среду [14]. При больших коэффициентах поглощения толщина удаляемого слоя весьма мала и составляет от единиц до нескольких десятков нанометров. Вне мишени удаляемый материал организуется в кластеры нанометровых размеров – наночастицы. При лазерной абляции в жидкости длина свободного пробега молекул невелика, так как испаренный материал мишени испытывает столкновения с парами окружающей мишень жидкости. В первом приближении давление паров жидкости близко к давлению ее насыщенных паров при температуре мишени, т.е. составляет сотни атмосфер. Это обстоятельство оказывает влияние на распределение частиц по размерам. Кроме того, в замкнутом объеме жидкости образовавшиеся наночастицы могут вновь вернуться в лазерный пучок вследствие конвективного движения, что при достаточно большом поглощении на длине волны лазерного излучения может приводить к изменению

функции распределения частиц по размерам по мере облучения. Наночастицы в жидкости образуют коллоидный раствор [15].

Метод ЛА применим практически с неограниченной комбинацией материалов мишеней и жидкостей, что позволяет осуществлять синтез НЧ в подобранной среде. Свойства генерируемых НЧ – форма, размер, распределение по размерам, состав и структура для каждого материала мишени – зависят от параметров лазера, используемого для абляции (длины волны излучения, длительности и частоты следования импульсов, энергии в импульсе), а также от условий окружения (вакуум, фиксированное давление газа либо жидкость). Кроме того, при генерации НЧ в жидкостях удаётся реализовать уникальное преимущество – возможность управлять распределением НЧ по размеру за счёт изменения длительности процесса абляции или дополнительного облучения НЧ в коллоидном растворе после их получения. Наконец, методом ЛА можно формировать так называемые коллоидные сплавы (colloid alalloys), т.е. коллоидные растворы, которые состоят из НЧ сплава или из смеси разных типов НЧ.

Данным методом можно получать широкий спектр тонких пленок на подложках, выбирая в качестве мишени различные материалы и используя разные газы. Плотность, толщину и однородность пленок также можно изменять, варьируя различные параметры лазерной абляции, такие как длина волны лазерного излучения, плотность энергии и длительность лазерного импульса, расстояния до объектов и температуру подложки [16].

Среди функциональных наноматериалов и покрытий, полученных данным методом можно выделить металлические проводники, полупроводниковые структуры, диэлектрические слои на основе оксидной или другой керамики, а также высокотемпературные сверхпроводники и алмазные пленки. Разнообразие материалов и покрытий, получаемых методом лазерной абляции, обуславливает большое применение их в различных приложениях, таких как, полупроводниковые приборы, электроды, износостойкие и теплоизоляционные покрытия, катализаторы, сенсорные устройства и др. [16].

Свойства получаемых наночастиц (форма, размер, состав и структура) зависят от параметров лазерного излучения (длина волны, частота следования импульсов, энергия в импульсе), используемого для абляции.

Выделяют три режима взаимодействия лазерного излучения с мишенью, определяющие соотношения временных параметров процесса абляции (длительность импульса, время электронной релаксации, время нагрева решетки мишени): фемто-, пико- и наносекундный режимы. Таким образом, для осуществления фемто-, пико- и наносекундного режима используются фемтосекундные, пикосекундные и наносекундные импульсы лазерного излучения соответственно. Обычным методом получения пико- и фемтосекундных лазерных импульсов является синхронизация мод. Для

получения фемтосекундных импульсов используется пассивная синхронизация мод. В этом случае используется некоторый нелинейный элемент, при прохождении которого импульс становится уже. В роли нелинейных элементов могут выступать так называемые насыщаемые поглотители, нелинейные зеркала типа волоконной петли и др. Идея использования насыщаемого поглотителя состоит в том, что при распространении импульса через такой прибор его края поглощаются существенно сильнее, чем центр (амплитуда которого намного больше). Это эквивалентно уменьшению длительности импульса. Существуют образцы лазеров, использующих насыщаемые поглотители для генерации импульсов длительностью 320 фс. В случае абляции фемтосекундными импульсами выброс материала мишени и формирование плазменного облака происходят значительно позже окончания импульса [17].

В пикосекундном режиме возможно наблюдение логарифмической зависимости глубины абляции от плотности энергии лазерного импульса.

ЛА в этом случае сопровождается электронной теплопроводностью и образованием расплавленной зоны внутри мишени. Несмотря на то, что внутри мишени процесс испарения можно рассматривать как непосредственный переход твердое тело–пар (или твердое тело – плазма), присутствие жидкой фазы внутри мишени ухудшает точность лазерной обработки металлических материалов в пикосекундном режиме по сравнению с фемтосекундным [17].

В наносекундном режиме поглощённая лазерная энергия сначала нагревает поверхность мишени до температуры плавления, а затем до температуры парообразования. При этом выброс материала из мишени происходит преимущественно за счет тепловых процессов, поскольку имеется достаточно времени, чтобы тепловая волна распространилась в глубь мишени и образовался толстый слой расплавленного материала. В этом случае испарение происходит от жидкого металла [17].

Взаимодействие интенсивного лазерного излучения с материалом в терминах абляции (удаления) материала определяется, главным образом, длительностью лазерного импульса по сравнению со временем электрон–фононной связи [18]. При ЛА твёрдых мишеней вблизи поверхности мишени образуется плазменное облако или оперение (plasma plume). Продукты абляции формируются непосредственно при конденсации этого облака. Таким образом, имеются три основных процесса эволюции плазменного облака при лазерной абляции твёрдых мишеней: генерация, трансформация и конденсация. Механизмы абляции, вызывающие формирование плазменного облака, различны для нано–, пико– и фемтосекундных лазерных импульсов [18]. Эти механизмы зависят от соотношения между длительностью импульса t_p , временем электронной релаксации t_e и временем нагрева решётки (ионной подсистемы) мишени t_i . Именно эти три параметра определяют три разных режима взаимодействия лазерного излучения с твёрдой мишенью: фемто–, пико– и наносекундный

режимы [18]. Сущность физических явлений определяющих процесс лазерного напыления условно можно разделить на этапы: взаимодействие лазерного излучения с мишенью, приводящее к ее испарению; разлет продуктов испарения; образование коллоидных растворов НЧ в окружающей среде. Классическими металлами для генерации наночастиц являются золото, серебро и медь [19], а также их сплавы: латунь [20] и бронза [21]. Популярными наночастицами неметаллических материалов, получаемых методом лазерной абляции в жидкостях, являются кремний и углерод.

Одно из отличий лазерной абляции в жидкости от абляции в вакууме состоит в возможности уже образовавшейся наночастицы благодаря конвекции вновь войти в область жидкости, занимаемую лазерным пучком. Ее нагрев и последующее расщепление на фрагменты, безусловно, изменяет распределение частиц по размерам. Более того, расщепление наночастиц, оказавшихся в лазерном пучке, очевидно, происходит и в процессе самой абляции металлической мишени. Степень влияния фактора возврата частиц в пучок и их расщепления в нем на функцию распределения по размерам определяется отношением объема перетяжки лазерного пучка к общему объему коллоидного раствора.

Лазерная абляция мишеней в жидкости особенно предпочтительна при получении нанокристаллов метастабильной фазы, таких как алмазы и родственные материалы, а также бинарных НЧ, в том числе НЧ несмешивающихся сплавов. Начальная фаза формирования нанокристаллов может включать как жидкость, так и твёрдое вещество, что позволяет выбирать и комбинировать необходимые мишени и растворы для создания нанокристаллов и наноструктур новых соединений для фундаментальных исследований и потенциальных применений.

При лазерной абляции неорганических материалов эмиссия жидких и/или твердых частиц наблюдается для металлов [19, 20, 22,], полупроводников [21, 23] и диэлектриков [15, 22]. Анализ распределений по размерам и морфологии частиц, синтезируемых при лазерной абляции и напыляемых на подложки, может осуществляться при помощи атомной силовой (AFM), сканирующей (SEM) и трансмиссионной (ТЕМ) электронной микроскопии [23]. С целью получения частиц с заданным узким распределением по размерам и химическому составу проводятся исследования влияния параметров абляции (интенсивности и длительности лазерного импульса, давления и вида фонового газа) на состав и параметры формируемых частиц. Таким образом, формирование частиц в процессе лазерной абляции явление, наблюдаемое для широкого круга материалов. Процесс ЛА в целом можно разделить на четыре этапа:

1. взаимодействие лазерного излучения с мишенью– абляция материала мишени и создание плазмы;
2. динамика плазмы– ее расширение;
3. нанесение материала на подложку;
4. рост пленки на поверхности подложки.

Каждый из этих этапов имеет решающее значение для физико–механических и химических параметров покрытия, а, следовательно, и медико–биологических эксплуатационных характеристик. Удаление атомов из объема материала осуществляется испарением массы вещества на поверхность. Происходит первоначальная эмиссия электронов и ионов покрытия, процесс испарения по своей природе является чаще всего термическим. Глубина проникновения лазерного излучения в этот момент зависит от длины волны лазерного излучения и показателя преломления материала мишени, а также пористости и морфологии мишени.

Динамика плазмы. На втором этапе плазма материала расширяется параллельно нормали поверхности мишени к подложке из–за кулоновского отталкивания. Пространственное распределение факела плазмы зависит от давления внутри камеры. Зависимости формы факела от времени может быть описана в два этапа: Струя плазмы узкая и направлена вперед от нормали к поверхности (длительность процесса несколько десятков пикосекунд), практически не происходит рассеяния, не нарушается стехиометрия. Расширение плазменного факела (длительность процесса несколько десятков наносекунд). От дальнейшего распределения абляционного материала в факеле плазмы может зависеть стехиометрия пленки.

Плотность факела может быть описана как зависимость $\cos \theta(x)$ близкая к гауссовой кривой. Дополнительно к остронаправленному пиковому распределению, наблюдается второе распределение, описываемое зависимостью $\cos \theta$ [24]. Эти угловые распределения отчётливо указывают, что унос материала является комбинацией различных механизмов. Угол разлёта плазмы не зависит прямо от плотности мощности и характеризуется, главным образом, средним зарядом ионов в плазменном потоке. Увеличение лазерного потока даёт более высокую степень ионизации плазмы, более острый плазменный поток с меньшим углом разлёта. Для плазмы с ионами заряда $Z=1-2$ угол разлёта составляет $\theta=24\div 29$. Нейтральные атомы, главным образом, осаждаются на краю плёночного пятна, тогда как ионы с высокой кинетической энергией осаждаются в центре. Для того, чтобы получить однородные плёнки, край плазменного потока должен быть экранирован.

Кроме угловой зависимости скорости осаждения наблюдаются определённые вариации в стехиометрическом составе испарённого материала в зависимости от угла θ при осаждении многокомпонентных плёнок. Остронаправленное пиковое распределение сохраняет стехиометрию мишени, тогда как широкое распределение является нестехиометрическим. Как следствие, при лазерном осаждении многокомпонентных плёнок всегда существуют стехиометрические и нестехиометрические компоненты в плазменном потоке в зависимости от угла осаждения. Так же динамика разлета плазмы зависит от плотности мишени, и ее пористости. Для мишеней из одинакового материала, но

разной плотности и пористости временные интервалы разлета плазмы различны. Морфология и функция распределения наночастиц по размерам при абляции твердых тел в жидкостях устанавливаются в ходе двух стадий процесса абляции. Первой стадией является собственно абляция твердой мишени, погруженной в жидкость. Размер образующихся наночастиц практически не зависит от длительности импульса лазерного излучения в пределах от 100 фс до 100 нс и определяется в основном теплопроводностью твердого тела и плотностью энергии излучения. Дальнейшее изменение функции распределения аблированных частиц происходит на второй стадии процесса – непосредственном взаимодействии наночастиц с лазерным пучком. При этом оказывается возможной фрагментация наночастиц на более мелкие вследствие их плавления в пучке и развития гидродинамических неустойчивостей на границе раздела расплав–пар жидкости. Температура наночастицы, следовательно, и вероятность ее фрагментации зависит от пиковой мощности лазерного излучения. Кроме того, температура наночастиц зависит от величины отстройки частоты лазерного излучения от плазменного резонанса наночастиц. Поэтому для заданного уровня пиковой мощности лазерного излучения существует наночастицы некоторого максимального размера, поглощения которых уже недостаточно для их плавления и фрагментации.

Последовательный учет всех перечисленных выше процессов – генерации, агломерации и фрагментации наночастиц в лазерном пучке позволил адекватно моделировать функцию распределения частиц по размерам [25]. Химический состав ряда наночастиц, образующихся при лазерной абляции в жидкости, зависит от рода жидкости вследствие химической реакции между жидкостью и наночастицами. Следовательно, лазерная абляция твердых тел в жидкостях характеризуется достаточно широким числом параметров, позволяющих получать наночастицы различных материалов с наперед заданными характеристиками.

1.3 Литературный обзор по получению наночастиц металлов методом лазерной абляции в жидкости

Оптические свойства наночастиц металлов включают в основном два явления — поглощение и рассеяние света. Главной особенностью наночастиц является наличие так называемого поверхностного плазмонного резонанса, т.е. резкого увеличения интенсивности поглощения и рассеяния при определённой длине волны падающего света, попадающей в резонанс с собственной частотой колебаний электронного газа на поверхности частицы.

Параметры плазмонного резонанса – величина, положение в спектре и полуширина полосы – зависякоогерет от материала частицы, её формы, размера, структуры, состава и состояния окружающей среды. При этом интенсивность как поглощения, так и рассеяния в максимуме полосы чрезвычайно велика, так что полосы плазмонного резонанса могут служить весьма эффективными датчиками в

исследованиях наночастиц и окружающей их среды. [38]. К настоящему времени в науке о нанотехнологиях и в коллоидной химии накоплен относительно большой объем информации по получению и свойствам наночастиц металлов. Частицы веществ классифицируют в соответствии с их размерами на: тонкодисперсные частицы, находящиеся в диапазоне размеров $50-10^3$ нм, ультра мелкие частицы (или наночастицы), которые лежат в интервале размеров 10–50 нм, а также на нанокластеры, имеющие размеры менее 10 нм, хотя бы в одном из измерений.

Наноразмерные монокристаллы или одиночные домены часто называют нанокристаллами. Существуют и более строгие определения нанобъектов. В работе [39], рассматривая достижения в области ионного сшивания кластеров и наночастиц золота, Schmid делает разграничение понятий «кластер» и «наночастица» и дает им свое определение. Так, кластеры – это частицы с четко определенной стехиометрией и одинаковым строением. Под наночастицами же следует понимать наноразмерные частицы, не одинаковые ни по размеру, ни по структуре.

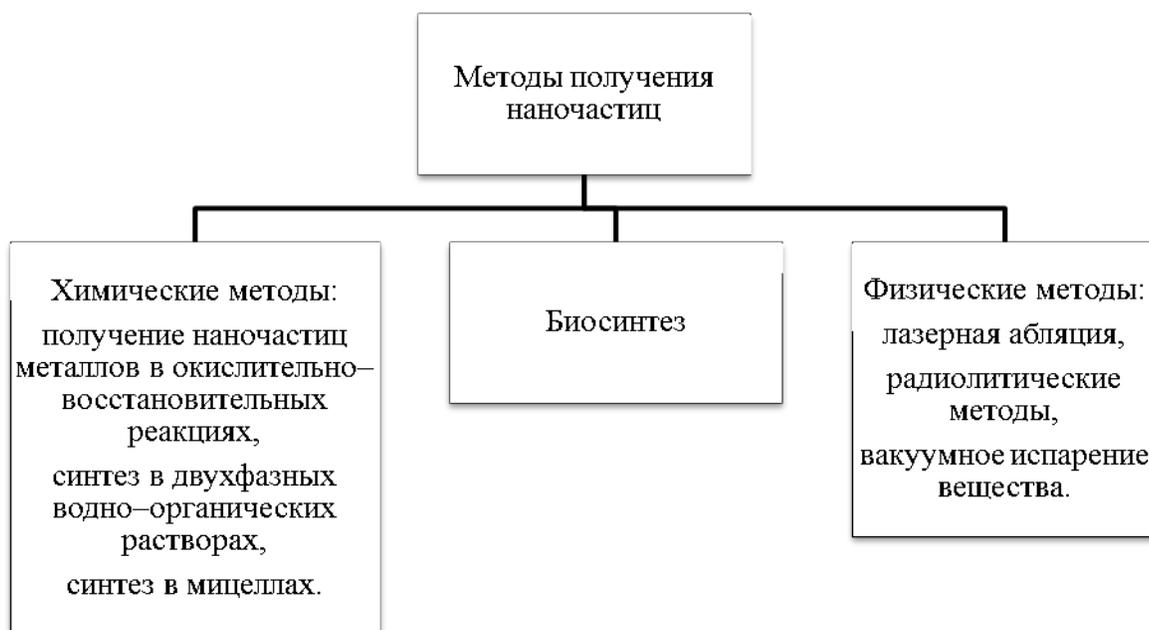


Рисунок 3 – Методы синтеза НЧ металлов

Как показали многочисленные исследования оптических свойств НЧ металлов, обладающих ПР, геометрические размеры и форма НЧ влияют на спектры поглощения и рассеяния. Так, для серебра рост сферических НЧ приводит к усилению поглощения. При увеличении размера серебряных частиц наблюдается увеличение ширины и сдвиг максимума полосы ПР в длинноволновую область. Влияние размера частиц на положение и ширину полосы ПР связано с тем, что диэлектрическая проницаемость серебра зависит от

размера частиц [40]. Так же оптические свойства НЧ металлов зависят не только от характеристик индивидуальных частиц, но и от их окружения, в том числе и от способа пространственного упорядочения частиц. Характер влияния размера частиц на спектр может меняться вплоть до противоположного при взаимодействии серебряной частицы с окружением и при хемосорбции на поверхности частицы [40]. По характерным особенностям спектров поглощения НЧ серебра можно получить информацию о размерах и форме получаемых НЧ.

Особенно красивы растворы наночастиц золота; в коллоидной химии хорошо известна зависимость окраски этих растворов от размера наночастиц. В настоящее время исследования светорассеяния наночастиц металлов дают возможность получать цветные фотографии отдельных наночастиц. При этом размеры наночастиц можно подобрать так, чтобы максимум плазмонного резонанса приходился на разные участки видимого спектра. Интенсивность светорассеяния наночастиц заметно превосходит интенсивность излучения наиболее ярких флуоресцирующих молекул.

Одним из широко распространенных применений лазерного излучения является получение широкого класса наноматериалов. Наиболее распространённый лазерный метод получения наночастиц и наноструктур является лазерная абляция (ЛА) твёрдых мишеней, находящихся в вакууме или в окружающем газе либо в жидкости [41]. При этом НЧ собираются либо в форме нанопорошка или тонкой плёнки, либо в виде коллоидного раствора. Лазерная абляция твердых мишеней, погруженных в жидкость – это хорошо известный способ получения различных наночастиц [42].

В настоящее время количество работ, посвященных исследованию абляции твердых тел в жидкостях, непрерывно увеличивается [43]. Так, в [44] наблюдалось образование НЧ Ag, Au. Лазерное излучение также применяется для модификации размера коллоидных частиц Ag, и НЧ, составленных из сплава золота с серебром, приготовленного химическим способом [45]. Наночастицы, образующиеся при лазерной абляции твердых тел в жидкости, могут быть свободны как от поверхностно-активных веществ, так и от других ионов, неизбежно присутствующих при химическом синтезе наночастиц. Это обстоятельство делает перспективным рассмотренный метод генерации наночастиц для применения в качестве катализаторов и сенсоров, где отсутствие посторонних соединений на поверхности является необходимым условием функционирования. Наночастицы металлов, как в жидкости, так и перенесенные в твердую матрицу (например, в матрицу SnO_2 или SiO_2), являются весьма перспективными нелинейными оптическими элементами, например оптическими переключателями. Возможность направленно изменять структуру и химический состав наночастиц представляет несомненный интерес для применения в медицине, в частности, для направленной доставки медикаментов в организм и лечения опухолей.

В работе [46] установлено, что в случае облучения титана в жидкостях цвет

модифицированной области обусловлен плазменными колебаниями электронов в наноструктурах. Высокая плотность структур позволяет использовать такие подложки в качестве среды для магнитной записи информации и в качестве полевых эмиттеров электронов [46]. В исследовании [47] наблюдается следующая картина: формирование глубоких каналов не происходит. Структуры представляют собой возвышения над поверхностью образца. Подобные структуры покрывают большую часть площади области облучения. В данном эксперименте не осуществлялось перемещение образца под лазерным излучением. Часть структур заканчиваются сферообразными вершинами, что указывает на то, что именно с вершин структур, возможно, происходит постепенный вынос расплавленного вещества в окружающую жидкость.

В работе [47] приведены результаты экспериментов по формированию наноструктурированных покрытий на различные подложки из коллоидных систем при лазерном импульсно–периодическом воздействии. Экспериментально показано, что формирование наноструктурированных покрытий происходит в два этапа в соответствии с траекторией перемещения лазерного пучка по поверхности подложки. Для реализации процесса абляции в [47] использовалось излучение YAG :Nd– лазера с длиной волны 1,06 мкм с модуляцией добротности. Процесс абляции в этом случае протекал в жидкой среде – глицерине. В ходе экспериментов на поверхности мишени формировался компактный слой, плотно сгруппированный вдоль траектории движения лазерного пучка.

В работе [48] представлены экспериментальные результаты по образованию наночастиц меди и ее сплава латуни при лазерной абляции в различных жидкостях. Для этих целей используются два типа лазерных источников: лазер на парах меди и Nd:–лазер. Исследование спектров поглощения наночастиц показало, что по мере облучения наночастицы латуни трансформируются в наночастицы меди.

В работе [49] показано, что при облучении лазерным излучением, генерируемым лазером на парах меди аблированные области приобретают способность восстанавливать металлы (Cu или Ni) из соответствующих растворов автокаталитического осаждения. Проведены эксперименты по травлению поверхности сапфира лазерным излучением. После процесса травления поверхность сапфира приобретала способность восстанавливать Cu из раствора для химического меднения, образуя медное покрытие, имеющее хорошую адгезию к поверхности сапфира.

В работе [50] при облучении лазерным излучением установлено, что в дистиллированной воде при малой концентрации сурфактанта НЧ быстро агрегируют. При высоких концентрациях сурфактанта получены хорошо разделённые и почти сферические наночастицы Ag.

В работе [51] установлено, что дополнительное облучение коллоидного раствора приводит к фрагментации больших частиц, после чего за счёт

коагуляции фрагментов размер частиц увеличивается. Начиная с некоторой концентрации ПАВ SDS частицы переставали коагулировать, что позволяло получать НЧ небольшого размера (со средним диаметром 1.7 – 3.4 нм).

Генерация НЧ сложных многокомпонентных сплавов методом ЛА в обычных условиях на воздухе осуществлена в работе [52]. Установлено, что синтезированные НЧ имеют стехиометрический состав, близкий к составу материала мишени.

В работе [53] на примере генерации наночастиц показано, что состав и структура частиц, генерируемых при ЛА титановой мишени, зависит от состава раствора, в котором происходит абляция. Так, при абляции мишени в воде генерировались наночастицы₂ в то время как при абляции в дихлорэтане и в этаноле – наночастицы.

В работе [54] установлено, что с увеличением концентрации SDS форма наночастиц NiO, генерируемых при абляции мишени с помощью непрерывного волоконного лазера, изменяется от сферической (которая доминирует при абляции в воде) до тетрагональной, а размер НЧ уменьшается примерно от $12,60 \pm 9$ до $10,4 \pm 6$ нм. Кроме того, наночастицы, полученные в растворе воды и SDS были двухфазными, имеющими кубическую и ромбоэдрическую структуру.

В работе [55] были получены смешанные наночастицы Au/Ag. Методом ЛА получены два различных коллоидных раствора, которые смешивались в определённой пропорции. Затем раствор облучался тем же лазером при более высоких плотностях энергии. Аналогичным способом в работе [56] получали смешанные НЧ Au/Ag и Ag/Cu с помощью лазера на парах меди. Синтез двойного сплава полупроводниковых наночастиц CdSe и CdTe с использованием фемтосекундного лазера для абляции мишеней в жидкости продемонстрирован в работе [57]. НЧ имели ту же кристаллическую структуру, что и исходное вещество, и примерно такую же стехиометрию.

В работе [58] экспериментально изучено влияние ряда физико – химических свойств дистиллированной воды, этилового спирта и ацетона на процесс получения наночастиц золота методом лазерной абляции. Различия в спектрах поглощения получаемых коллоидов золотых наночастиц объясняются особенностями спектров поглощения исходных жидкостей в области близкой к длине волны излучения Nd:YAG лазера, а так же возможной химической модификацией используемых органических жидкостей в зоне возникновения высоких температур при лазерной абляции. При взаимодействии лазерного излучения с материалом образца возникла зона расплава материала мишени и формировалось парогазовое облако, как из самого материала мишени, так и из окружающей расплав жидкости. Вследствие гидродинамических неустойчивостей парогазового облака расплав мишени выбрасило в окружающую жидкость.

В работе [59] исследованы оптические свойства коллоидных растворов золота, полученных методом лазерной абляции в спирте. Проведена оценка

параметров наночастиц золота. Наблюдалось влияние металлических наночастиц на интенсивность фотолюминесценции раствора красителя Rhodamine 101 в спирте в случае, когда возбуждающее излучение лежит в области плазменного резонанса. Рост интенсивности излучения может быть связан с резонансным взаимодействием между молекулами красителя и наночастицами золота.

В работе [60] представлены результаты по синтезу наночастиц металлов (серебра, золота и платины) методом лазерной абляции твердых материалов в жидкости при воздействии излучением 2-й гармоники Nd-YAG лазера наносекундной длительности. Получены дисперсии наночастиц указанных металлов диаметром несколько нанометров.

В работе [61] Экспериментально исследован синтез стабильных коллоидных растворов наночастиц при лазерной абляции медной мишени в воде излучением импульсного лазера. Исследовано влияние технологических параметров на размер наночастиц и стабильность коллоидного раствора. Показано, что при лазерной абляции формируются сферические наночастицы CuO. Последующая фрагментация позволяет уменьшить размер наночастиц в коллоидном растворе, а также создать стабильный коллоидный раствор из водной суспензии нанопорошка меди Cu+CuO.

В [62] 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.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Объекты исследования

Объектами исследования являются наночастицы Ag и Au. При спектроскопических исследованиях важное значение имеет чистота объектов. Многие органические растворители и соединения содержат примеси. Поэтому очистке использованных растворителей уделялось особое внимание. Все растворы готовились непосредственно перед измерениями.

Экспериментальные исследования проводились методами электронной микроскопии, лазерного динамического светорассеяния, методами оптической спектроскопии. В качестве растворителей использовались этиленгликоль, ацетон, изопропиловый спирт, вода.

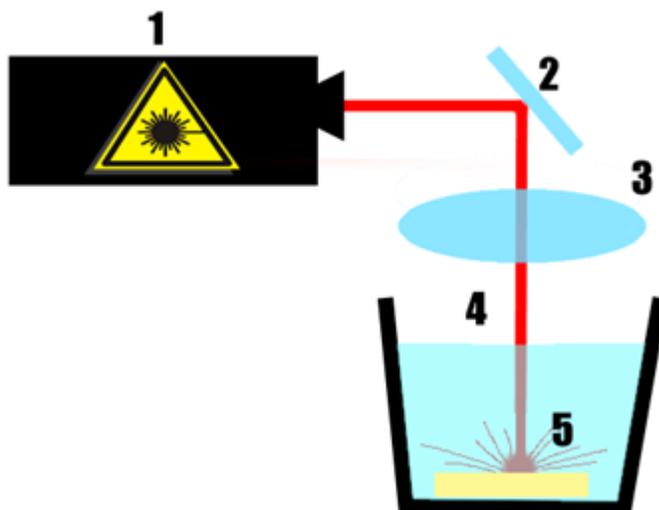
Исследованы оптические свойства и устойчивость растворов наночастиц. Установлено, что использование различных методов приводит к получению растворов НЧ с различными физико-химическими свойствами. Так, использование метода лазерной абляции позволило получить растворы, содержащие наночастицы без каких-либо химических загрязнителей.

2.2 Установка для получения наночастиц методом лазерной абляции

Наночастицы металлов были получены абляцией соответствующей металлу мишени сфокусированным излучением второй гармоникой твердотельного Nd:YAG лазера (1) (SOLAR LQ 215, $\lambda_{ген} = 532$ нм, $E_{имп} = 90$ мДж, $\tau = 10$ нс). Схема установки для получения наночастиц методом лазерной абляции в жидкости представлена на рисунке 4.

2.3 Спектрофлуориметр Solar CM 2203

Регистрация спектров поглощения исследуемых образцов осуществлялась на спектрофлуориметре Solar CM 2203. Спектрофлуориметр обеспечивает высокочувствительные и стабильные измерения в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Сочетает возможности 4-х приборов в одном: спектрофлуориметра, спектрофосфориметра, спектрофотометра и хемиллюминометра. Использование двух двойных монохроматоров обеспечивает минимальный уровень мешающего излучения, что гарантирует высокую точность измерений. Прибор отличается широкой спектральной областью работы и автоматически поддерживает постоянный выделяемый спектральный интервал во всем диапазоне сканирования, что существенно повышает достоверность измерений при регистрации широкодиапазонных спектров.



Излучение лазера (1) направлялось с помощью зеркала (2) и фокусировалось линзой (3) на горизонтально расположенную мишень – пластину серебра (5), находящуюся в кювете с жидкостью (4). Диаметр луча на поверхности мишени составлял $0,01 \text{ см}^2$.

Рисунок 4 – Схема установки для получения наночастиц серебра методом лазерной абляции пластины из металлического серебра в жидкости

Измеренные спектры отображаются в истинном виде в относительных квантовых единицах. В качестве источника света в спектрофлуориметре используется импульсная ксеноновая лампа. Производитель – СОЛАР (Беларусь).



Рисунок 5 – Внешний вид спектрофотометра CM 2203

Таблица 1 – Характеристика и описание СМ 2203

Характеристика	Описание
Монохроматор	Двойной со сложением дисперсии
Выделяемый спектральный интервал	Произвольный: 0–15 нм
Точность установки длины волны	±0,5 нм
Спектральный диапазон	200–820 нм
Кюветное отделение	Однопозиционный кюветодержатель
Минимальный объем образца	1 мл в стандартной 10 мм кювете
Интерфейс	RS232
Габариты	608 644271 мм
Вес	30 кг
Энергопотребление	220 10 %) В, 50Гц

Принцип работы в режиме спектрометра основан на выделении узких участков спектра и спектральном сканировании как возбуждающего, так и испускаемого, излучения посредством монохроматоров и последующей автоматической регистрацией, измерением и обработкой спектров возбуждения и испускания. В режиме спектрофотометра в основу работы положен принцип измерения на определенной длине волны отношения светового потока I , прошедшего через исследуемый образец, к световому потоку I_0 в отсутствии исследуемого образца. В этих процессах лежат формулы:

$$T=(I_0/I)*100\% \quad (5)$$

где, T – коэффициент пропускания образца

$$D=lg (I_0/I) \quad (6)$$

где D – оптическая плотность

На рисунке 6 представлено схема прибора в режиме спектрофлуориметра.

- I. Осветлитель;
- II. монохроматор возбуждения;
- III. кюветное отделение;
- IV. монохроматор регистрации;
- V. фотоприемное устройство;

Осветлитель включает в себя источник излучения. В осветлителе находится ксеноновая короткодуговая лампа ДКсШ 150–3, имеющая непрерывный спектр излучения в области 220–1000 нм. Между осветлителем и монохроматором установлен блок сменных диафрагм (4), предназначенный для дискретного изменения интенсивности светового потока, падающего на входную щель (5)

монохроматора возбуждения, с целью расширения динамического диапазона работы прибора.

Монохроматор возбуждения – двойной со сложением дисперсии и низким уровнем мешающего излучения, предназначен для селекции длин волн возбуждающего излучения. Монохроматор возбуждения содержит входную щель (5) два коллиматорных объектива (6,8) промежуточную щель (29), входную щель (10) и две дифракционные решетки (7,9).

Монохроматор регистрации аналогичен монохроматору возбуждения и предназначен для анализа люминесцентного излучения.

Кюветное отделения предназначено для размещения исследуемого образца. С помощью плоскопараллельной пластинки (13) на фотодиод (14) отводится часть излучения с целью контроля нестабильности источника излучения и коррекции спектров возбуждения люминесценции.

Фотоприемное устройства канал регистрации люминесценции предназначено для преобразования светового излучения, выходящего из монохроматора регистрации, в электрический аналоговый сигнал. В качестве приемника излучения используется фотоэлектронный умножитель типа ФЭУ–171.

Излучение от лампы (1) фокусируется зеркалом (3) на входную щель (5) монохроматора возбуждения. С помощью коллиматорного объектива (6) световой поток в виде параллельного пучка направляется на дифракционную решетку (7), фокусируются объективом (6) на промежуточную щель (29). Промежуточной щелью выделяется спектральный интервал длин волн во вторую часть монохроматора, где осуществляется вторая дифракция.

Дисперсии обеих частей двойного монохроматора, где осуществляется вторая дифракция. Дисперсии обеих частей двойного монохроматора складываются, и через выходную щель (10) выделяется определенный, в зависимости от угла поворота дифракционных решеток (7,9), спектральный интервал длин волн. Тороидальное зеркало (12) фокусирует излучение, прошедшее монохроматор возбуждения, в центре кюветы (15) с исследуемым образцом. Излучение люминесценции от исследуемого образца собирается тороидальным зеркалом (18) и фокусируется на входную щель (20) монохроматора регистрации. Контротражатели (16,17) позволяют увеличить интенсивность сигнала люминесценции. После выхода из монохроматора регистрации анализируемое излучение люминесценции, регистрирует фотоприемным устройством. Оптическая схема прибора в режиме спектрофотометра включает в себе часть оптической схемы прибора в режиме спектрофлуориметра, состоящей из осветлителя, монохроматора возбуждения и кюветного отделения. Спектрофотометры Spekol 1500 (рисунок 6) предназначены для измерения коэффициента пропускания или оптической плотности твердых, жидких и газообразных проб различного происхождения. Для разложения излучения в спектр используется монохроматор с голографической

дифракционной решеткой. В качестве источников излучения использованы дейтериевая и галогенная лампы, а в качестве приемника – фотодиод.

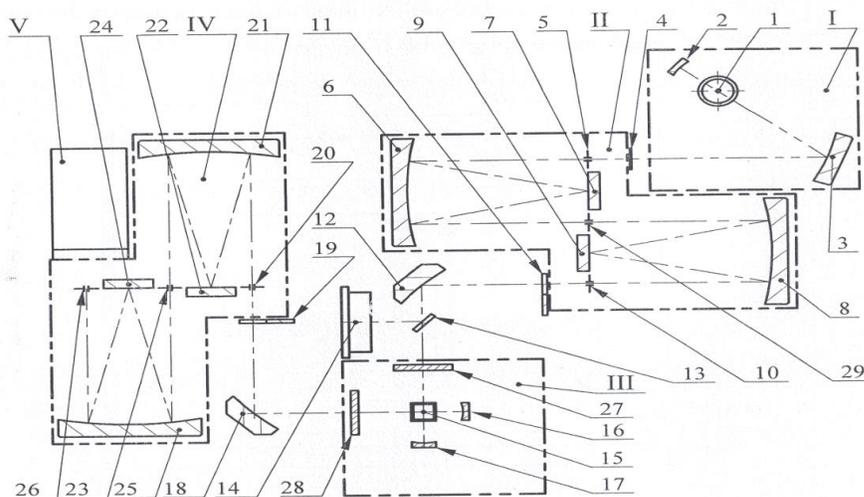


Рисунок 6 – Оптическая схема спектрофлуориметр SM 2203 Solar

Оптическая схема прибора в режиме спектрофотометра включает в себе часть оптической схемы прибора в режиме спектрофлуориметра, составляющей из осветлителя, монохроматора возбуждения и кюветного отделения.

2.4 Анализатор размеров наночастиц ZetasizerNanoZS (Malvern)

Средние размеры наночастиц были определены на анализаторе размера субмикронных частиц ZetasizerNano ZS методом динамического рассеяния света. Динамическое рассеяние света (ДРС, DLS, фотонная корреляционная спектроскопия; квазиупругое рассеяние света) – метод измерения размеров частиц, основанный на определении коэффициента диффузии дисперсных частиц в жидкости путем анализа характерного времени флуктуаций интенсивности рассеянного света. Суть метода динамического рассеяния света состоит в следующем: хаотическое броуновское движение коллоидных частиц вызывает колебания их локальной концентрации. В результате, эти флуктуации приводят к локальным неоднородностям показателя преломления среды. При прохождении светового луча через такую среду определенная часть света будет рассеяна на этих неоднородностях. Колебания интенсивности рассеянного света будут соответствовать колебаниям локальной концентрации коллоидных частиц, а коэффициент диффузии тесно связан с радиусом частицы.

Таким образом, в результате анализа колебаний интенсивности рассеянного света возможно определение размеров частиц. Серия Malvern Zetasizer измеряет: размер частиц и молекул методом динамического светорассеяния в диапазоне от

менее одного нанометра до нескольких микрон; дзета–потенциал и электрофоретическую подвижность методом электрофоретического рассеяния света и молекулярную массу используя метод статического рассеяния света. Кроме того, система может быть подключена к GPC/SEC хроматографической системе в качестве DLS детектора.

2.5 Сканирующий электронный микроскоп Tescan Mira 3 LMU

Методы электронной микроскопии позволяют исследовать вещество с атомным разрешением, которое достигается за счёт того, что в электронных микроскопах для зондирования вещества вместо фотонов используются электроны, имеющие меньшие длины волн. Для электронов с энергиями от 1 до 10^4 эВ длина волны де Бройля ($E = h/mv$, где h – постоянная Планка, m и v – масса и скорость частицы) лежит в пределах от ~ 1 до 10^{-2} нм, т.е. в области длин волн рентгеновского излучения. Существуют два типа электронной микроскопии – просвечивающая (ПЭМ) и сканирующая (СЭМ).

Для получения микроскопических снимков наночастиц в жидком растворителе наносилась на поверхность подложки из стекла покрытого проводящим слоем оксида индия и олова (ITO). Затем подложка высушивалась в термическом шкафу в течении 20 минут. По мере испарения растворителя на поверхности подложки наночастицы группируются в агломерированные наноструктуры, которые состоят из множества скоплений одиночных наночастиц. Сканирующая (растровая) электронная микроскопия (СЭМ, РЭМ) позволяет получить изображения объёмных электронно–плотных образцов с высоким разрешением путём сканирования образцов тонко сфокусированным пучком электронов. Возможно получение информации о строении поверхности объекта (топографический контраст, вторичные электроны), о составе объекта (обратно–рассеянные электроны, анализ характеристического рентгеновского излучения) и некоторых других характеристик.

Сканирующий электронный микроскоп с большой камерой (LM) в высоковакуумном исполнении, предназначен для широкого круга задач, в которых исследуются образцы, проводящие электрический ток, либо непроводящие с нанесенным на них токопроводящим покрытием. Микроскоп обеспечивает получение изображений непревзойденного качества. Сохраняя все преимущества высоковакуумного микроскопа, модель микроскопа для работы не только с высоким, но и с переменным вакуумом, в камере образцов, имеет техническую возможность исследовать непроводящие образцы в их естественном состоянии, без какого бы то ни было напыления токопроводящим слоем.

Уникальная конструкция электронно–оптической колонны с тремя линзами (технология Wide Field Optics™) позволяет использовать оптическую систему в различных режимах: Разрешение, Глубина фокуса, Поле, Широкое поле,

Качающийся зонд. Замена эффективной финальной апертуры осуществляется с помощью электромагнита – запатентованная промежуточная линза (IML) работает в качестве устройства смены апертуры. Конструкция колонны микроскопа без единого механически центрируемого элемента позволяет автоматизировать многие процедуры настройки, включая юстировку и центрирование электронной оптики.

Зпатентованная технология In-Flight Beam Tracing™, интегрированная с хорошо себя зарекомендовавшим программным модулем, служит для вычисления с высокой точностью параметров пучка в реальном времени и оптимизации этих параметров «на лету», что позволяет, в частности, напрямую задавать желаемый диаметр зонда либо ток зонда в непрерывном диапазоне.

Опциональные SE и BSE детекторы, встроенные в полюсный наконечник объективной линзы, расширяют возможности микроскопа по созданию изображений с высоким разрешением.

Ультра-высокая скорость сканирования.

Благодаря передовой технологии 3D Beam Technology оператору доступны уникальные "живые" стереоскопические изображения, которые открывают изумительный трехмерный микро- и наномир для 3D-исследований и 3D-навигации.

Характерной особенностью оборудования является чрезвычайно высокий уровень автоматизации многих процедур, как связанных с настройкой микроскопа, так и исследовательских. Так, автоматизированы многие действия, связанные с юстировкой или с тонкой подстройкой прибора, что заметно экономит время оператора. Автоматизированы аналитические алгоритмы и перемещения нано-манипуляторов. Встроенный язык программирования (Python) открывает доступ к большинству опций программы управления, включая полный контроль микроскопа и столика образцов, накопление изображений, их обработку и анализ. Программирование на языке Python позволяет пользователю создавать собственные автоматические процедуры. Программное обеспечение микроскопа локализовано под много языков (в том числе русский). Каждый оператор имеет один из 4-х возможных уровней доступа, включая уровень Easy SEM™ для быстрых рутинных исследований. Некоторые модули ПО стандартной комплектации:

1. атлас изображений и создание отчетов
2. встроенная само-диагностика при каждом запуске системы
3. дистанционное управление/диагностика по протоколу TCP/IP
4. Измерения, Обработка изображений, Площадь объектов и другие дополнения, которые добавляются благодаря модульной архитектуре программного обеспечения. Причем перечисленные модули, как и многие другие, входят в стандартное программное обеспечение.

5. Большая часть возможностей ПО включена в стандартную комплектацию, есть лишь несколько опциональных модулей, главным образом предназначенных для задач автоматизации исследований образцов, например Анализ частиц (Basic или Advanced) или Реконструкция реального трехмерного профиля поверхности.

3 ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ Ag, Au ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

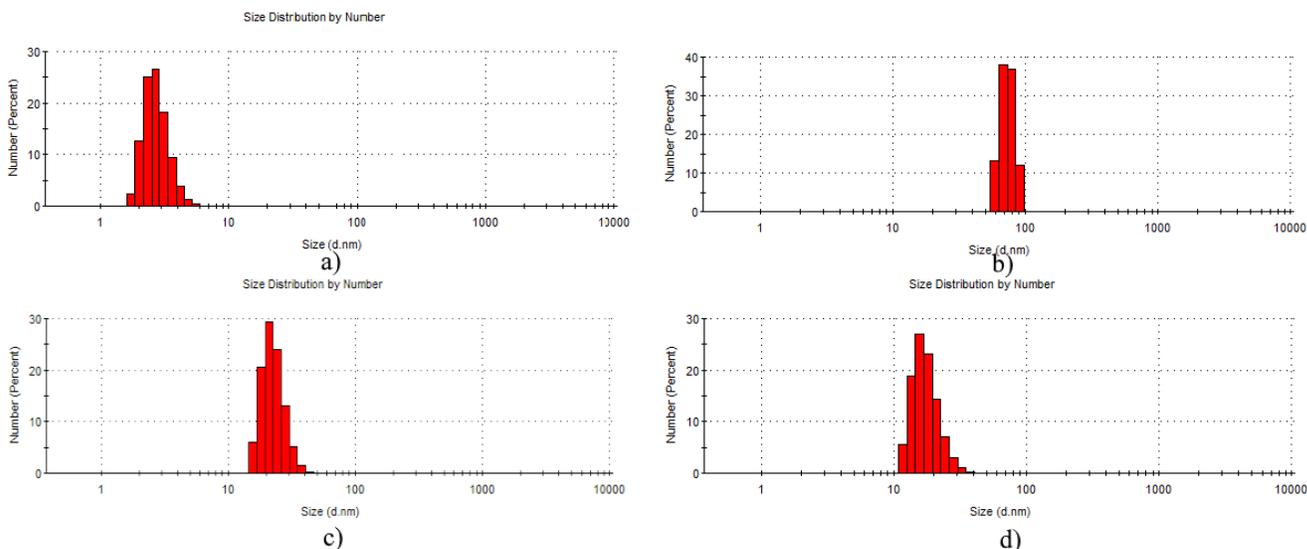
В последние годы среди исследователей существенно возрос интерес к изучению наночастиц металлов, которые в объеме обладают постоянными физическими свойствами, не зависящими от размера. Наночастицы занимают промежуточное состояние между материалом в объеме и атомно–молекулярными структурами. В первую очередь это обусловлено тем, что ряд физических свойств, таких как оптические и магнитные, удельная теплоемкость, температура плавления и поверхностная активность зависят от размера частиц. Из–за большой значимости частиц металлов в науке и промышленности представляется существенным понимание изменения их свойств от малых кластеров до состояния в объеме.

3.1 Синтез и исследование коллоидных растворов наночастиц Ag

Лазерный пучок фокусировался сквозь прозрачную для него жидкость на поверхность металлической мишени. Поверхность жидкости оставалась свободной, а толщина ее слоя над поверхностью мишени составляла несколько миллиметров. Металлические мишени представляли собой пластинки из Ag, толщиной 100 мкм, содержание металлов в которых составляло 99.99 %.

В качестве сред были использованы вода, изопропиловый спирт, ацетон, этиленгликоль, которые отличаются значениями температуры кипения. Из выбранных растворов самым низким значением температуры кипения обладает ацетон, самой высокой температурой кипения этиленгликоль. Значения температуры кипения для растворов были заимствованы из [63]. Лазерное излучение фокусировалось на поверхности мишени находящиеся в кювете с раствором. Диаметр лазерного луча на поверхности составлял. Время аблирования составляло 10 минут. Концентрация наночастиц Ag определялась по изменению массы мишени до и после абляции и составила $3,5 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

Измерения средних размеров наночастиц методом динамического рассеяния света показали, что в зависимости от среды средний размер наночастиц имеет разные значения. Установлено, что наименьший размер наночастиц серебра получается в этиленгликоле ($d=3$ нм), который имеет наибольшую температуру кипения, а наибольший – в ацетоне ($d=73$ нм), который обладает наименьшей температурой кипения (рисунок 7, 8).



Этиленгликоль(а), ацетон(б), изопропилен(с), вода(д)
 Рисунок 7 – Распределение размеров НЧ серебра в разных средах

В таблице 2 приведены значения температур кипения выбранных растворов и значения средних размеров наночастиц серебра полученных методом лазерной абляции. Из таблицы видно, что для ацетона при температуре кипения 56 °С средний размер составляет 73 нм, в то время как для этиленгликоля при температуре кипения 197 °С средний размер наночастиц составляет 3 нм. Для изопропилового спирта и воды средние размеры зависят от температур кипения и составили 28 нм, 21 нм и 16 нм соответственно.

Таблица 2. Влияние температуры кипения раствора на средний размер наночастиц Ag

Среда	Ацетон	Изопропило– вый спирт	Вода	Этиленгликоль
Температура кипения, °С	56	82	100	197
Ag, нм	73	21	16	3

На основе полученных результатов был построен график зависимости средних размеров наночастиц от температуры кипения растворителя. Полученный график представлен на рисунке 8.

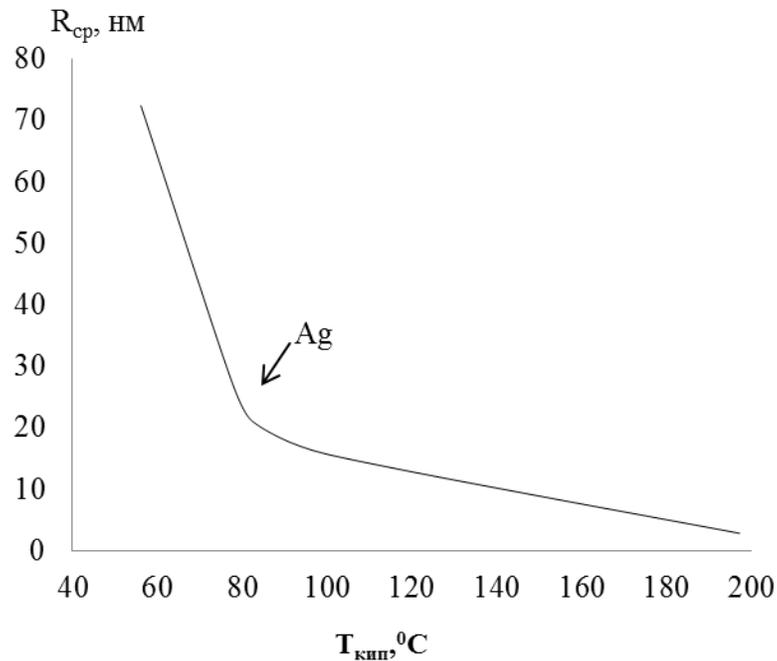


Рисунок 8 – Влияние температуры кипения среды на средний размер наночастиц Ag

Из рисунка видно, что график зависимости средних размеров наночастиц от температуры кипения растворителя получается нелинейным. Он состоит из двух линейных участков с точкой перегиба на значении по оси абсцисс $T=80^{\circ}\text{C}$. Первый участок составляет диапазон температур кипения от $40\text{--}80^{\circ}\text{C}$, второй участок от $80\text{--}200^{\circ}\text{C}$

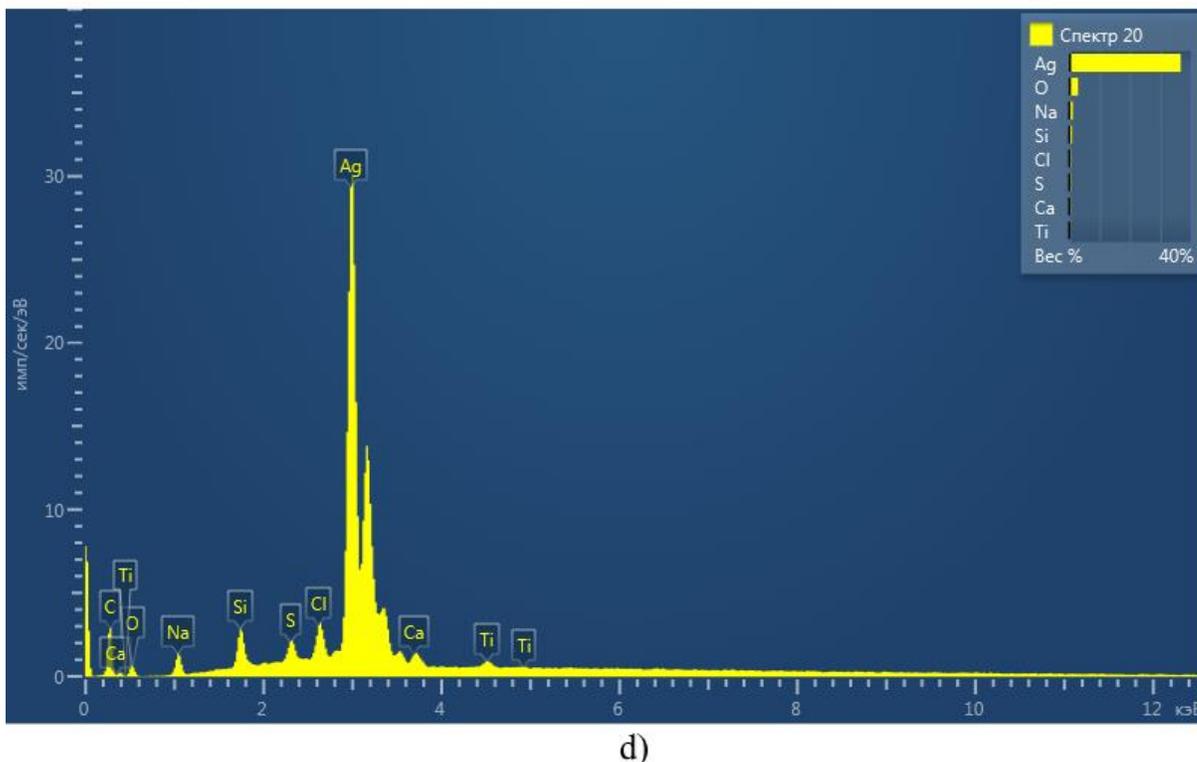
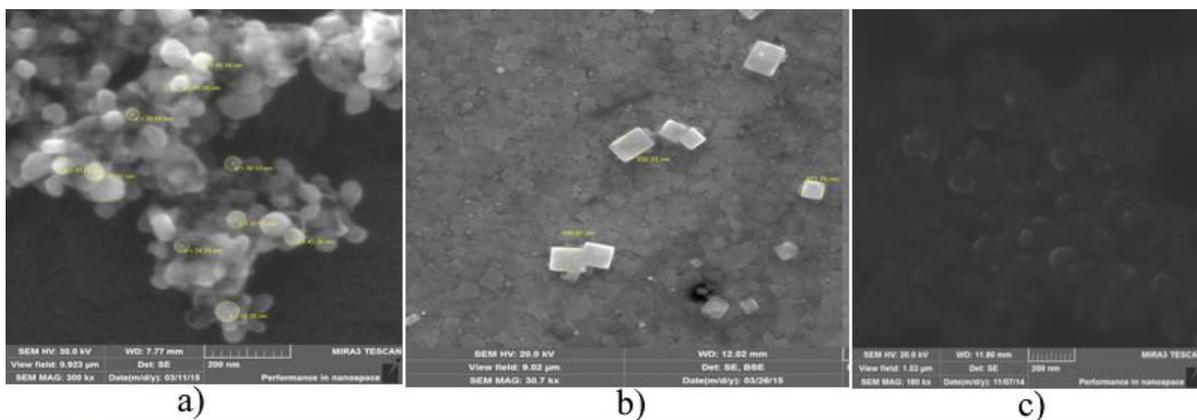
На основании полученных результатов установлено, что при лазерной абляции с увеличением температуры кипения раствора средние значения наночастиц серебра убывают.

Для получения микроскопических снимков, наночастицы в жидком растворителе наносились на поверхность подложки из стекла покрытого проводящим слоем оксида индия и олова (ITO). Затем подложка высушивалась в термическом шкафу в течении 20 минут. Полученные наночастицы серебра исследовались методом сканирующей электронной микроскопии. Морфология поверхности наночастиц рисунок 9.

При столкновении продуктов лазерной эрозии с водой на поверхности воды происходит кристаллизация. Поверхность воды выступает подложкой при кристаллизации. Кинетическая теория кристаллизации рассматривает много факторов, которые определяют процесс образования зародышей кристаллизации. Вероятность или иного механизма материалом вещества, смачивания, плотности налетающих частиц и т.д. [64] Механизм образования кристаллических зародышей наночастиц можно установить по форме полученных наночастиц [64].

Полученные наночастицы серебра в воде, в этиленгликоле имеют округлую форму, следовательно, формирование зародышей по механизму пар–жидкость–кристалл [65]. В то время как видно из рисунка наночастицы серебра в изопропиловом спирте имеют правильную геометрическую форму. При кристаллизации серебра возникают кристаллы с правильной кристаллографической огранкой, что свидетельствует о формировании наночастиц по механизму пар–кристалл [64].

Таким образом, было установлено, что в зависимости от среды при лазерной абляции образуются наночастицы разной геометрической формы, что свидетельствует о двух механизмах образования пар–кристалл и пар – жидкость–кристалл.



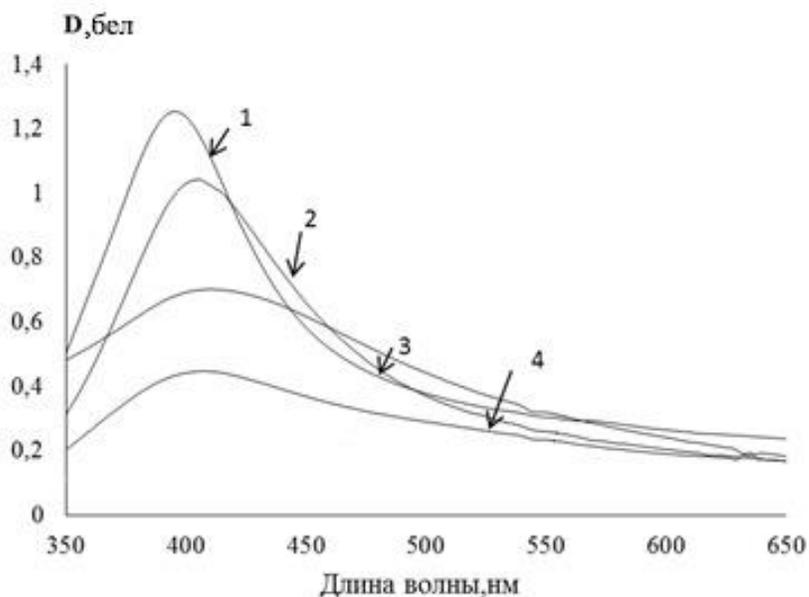
Этиленгликоль(а), Изопропиловый спирт(б), Вода(с)

Рисунок 9 – Микроскопические снимки наночастиц серебра (a, b, c) и энергодисперсионный анализ (d)

Энергодисперсионный анализ показал наличие преимущественно серебра в образце (рисунок 9).

Регистрация спектров поглощения наночастиц серебра в выбранных растворах проводилась на спектрометре СМ 2203. Измерение спектра поглощения наночастиц осуществлялось в стеклянной кювете толщиной 1 см. В качестве образца сравнения использовалась кювета с раствором. Концентрация наночастиц серебра во всех растворах составляла $3,5 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

На рисунке 10 представлены спектры поглощения наночастиц серебра в растворах.



1–вода; 2– изопропиловый спирт; 3–ацетон; 4– этиленгликоль

Рисунок 10 – Влияние среды на спектр поглощения наночастиц серебра, полученных методом лазерной абляции

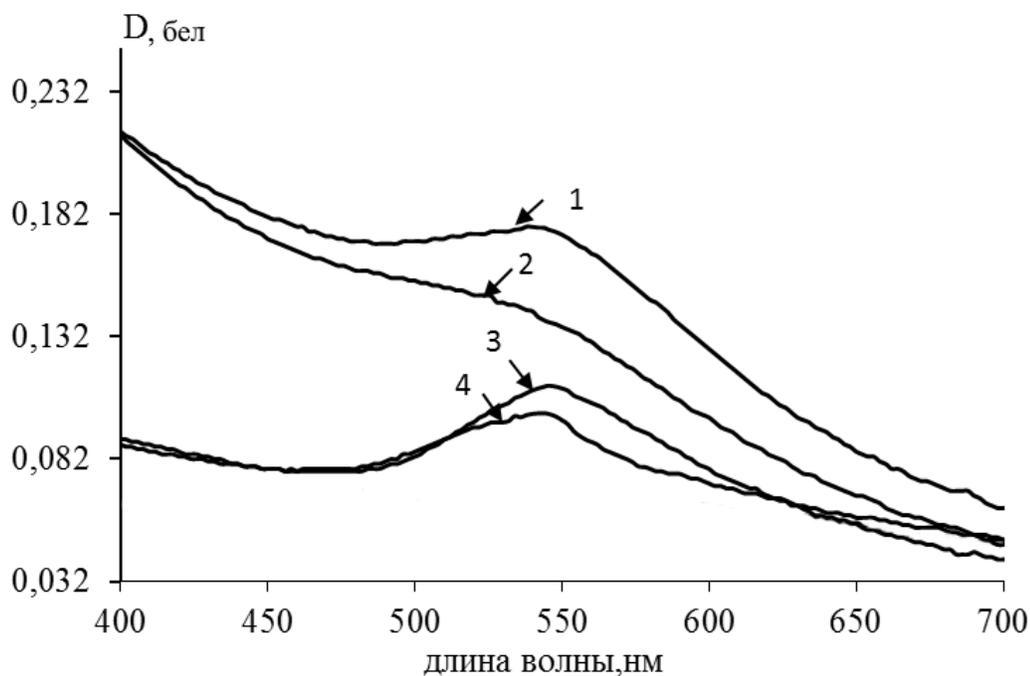
Из рисунка видно, что спектр поглощения наночастиц серебра в воде имеет максимум на длине волны равной 396 нм, полуширина спектра составляет 88 нм. Максимум спектра поглощения в изопропиловом спирте расположен на длине волне 406 нм, полуширина спектра составляет 103 нм. В спектрах поглощения наночастиц в ацетоне, этиленгликоле плазмонные пики поглощения наблюдаются на длинах волн равных 410, 408 и 420 нм, полуширина спектров составляет 183, 206, 148 нм соответственно.

В таблице 3 приведены характеристики спектров поглощения наночастиц Ag, полученных методом лазерной абляции в разных растворах.

Таблица 3 – Влияние среды на свойства наночастиц Ag, полученных методом лазерной абляции

№	Среда	λ_{abs}^{max} , нм	$\lambda_{1/2}$, нм
1	Ацетон	410	183
2	Этиленгликоль	408	206
3	Вода	396	88
4	Изопропиловый спирт	404	103

Для исследования стабильности полученных наночастиц были исследованы динамики наночастицы по истечении 24 часов после их получения. Для этой цели были измерены спектры поглощения наночастиц серебра в исследуемых растворах, по истечении 24 часов. На рисунке 10 представлены спектры поглощения коллоидных растворов содержащих спектры поглощения наночастиц Ag в исследуемых растворителях. Было установлено, что не во всех исследуемых растворах получают стабильные наночастицы. Спектр поглощения наночастиц сохраняется для ацетона, изопропилового спирта, этиленгликоля и воды.



1– вода; 2–ацетон; 3 – изопропиловый спирт; 4– этиленгликоль
Рисунок 11 – Спектры поглощения наночастиц серебра измеренные после 24 ч

Из рисунка видно, что спектры поглощения в воде, ацетоне, изопропиловом спирте не претерпевают изменений по форме, а изменения наблюдаются только в значениях оптических плотностей. Так, например оптическая плотность в максимуме для НЧ в воде уменьшилась на 1,1 раз, изопропиловом спирте на 1,6 раз, этиленгликоле в 4 раз. Стабильные наночастицы Ag получаются в ацетоне, поскольку уменьшение значения оптической плотности не наблюдается.

3.2 Получение и исследование свойств наночастиц Au в растворах

Лазерный пучок фокусировался сквозь прозрачную для него жидкость на поверхность металлической мишени. Поверхность жидкости оставалась свободной, а толщина ее слоя над поверхностью мишени составляла несколько миллиметров. Металлическая мишень представляла собой пластинку из Au, толщиной 100 мкм, содержание металлов в которых составляло 99.99 %.

В качестве сред были использованы вода, изопропиловый спирт, ацетон, этиленгликоль, которые отличаются значениями температуры кипения. Из выбранных растворов самым низким значением температуры кипения обладает ацетон, самой высокой температурой кипения этиленгликоль. Значения температуры кипения для растворов были заимствованы из [63]. Лазерное излучение фокусировалось на поверхности мишени находящиеся в кювете с раствором. Диаметр лазерного луча на поверхности составлял. Время аблирования составляло 10 минут. Концентрация наночастиц Au определялась по изменению массы мишени до и после абляции и составила $3,5 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

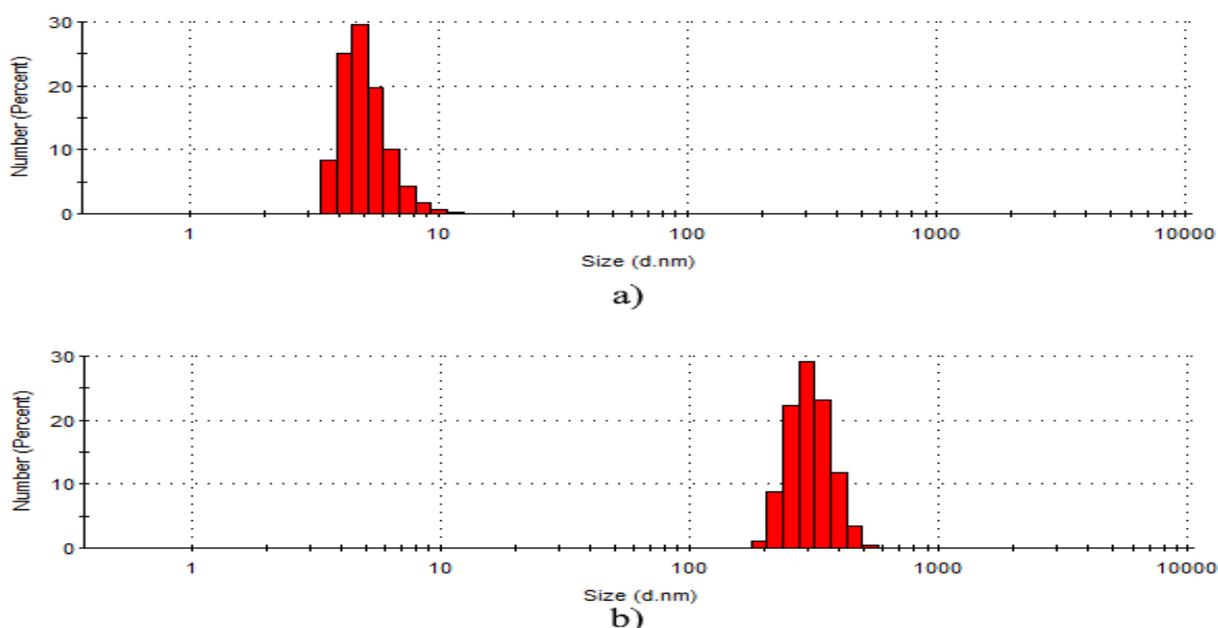
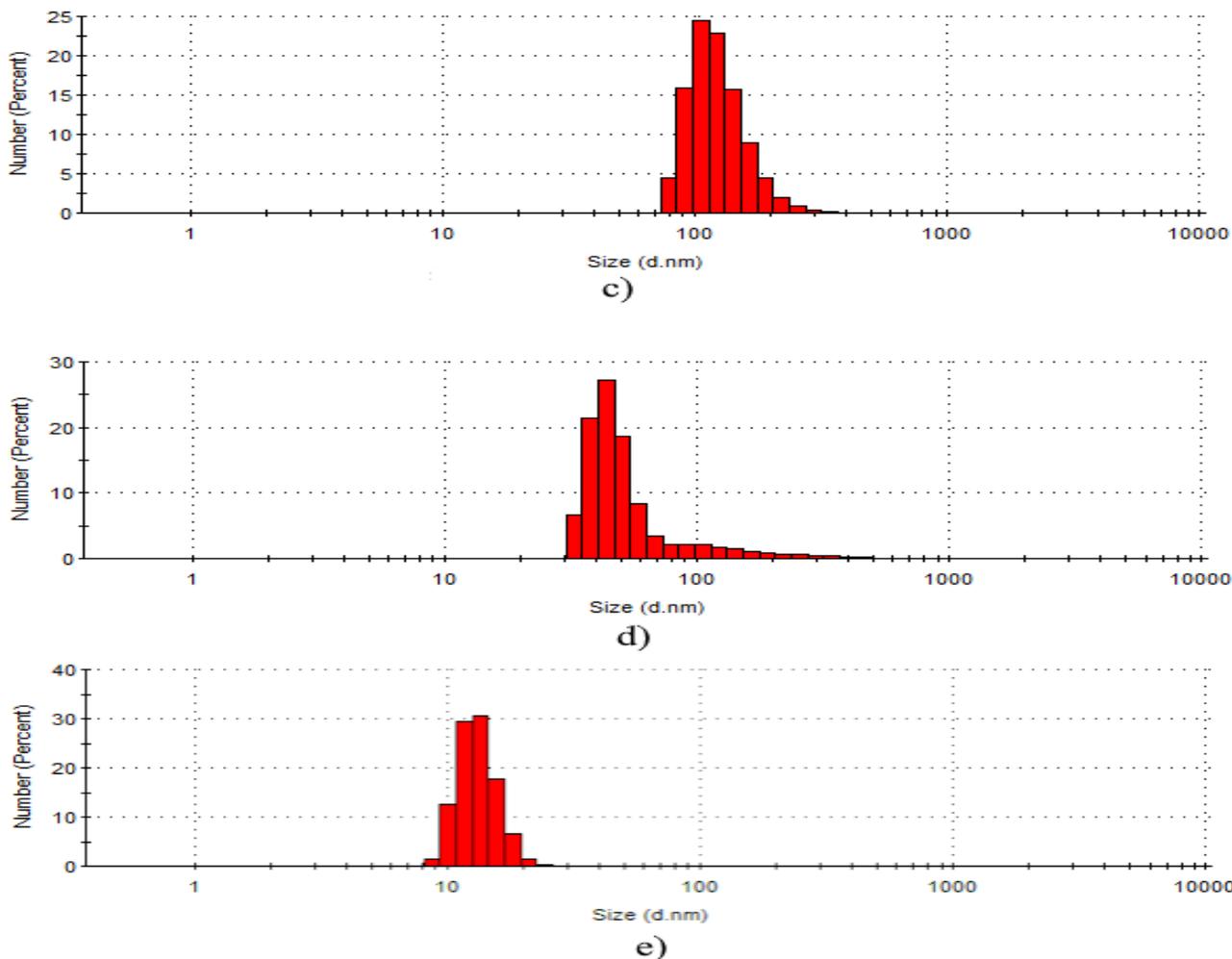


Рисунок 12 – Распределение размеров Au золота в этиленгликоле (a) и ацетоне (b)

Измерения средних размеров наночастиц методом динамического рассеяния света показали, что в зависимости от среды средний размер наночастиц имеет разные значения.



Этиловый спирт(c), Изопропиловом спирте(d), вода(e)
Рисунок 13 – Распределение размеров Au в разных средах

Установлено, что наименьший размер наночастиц золота получается в этиленгликоле ($d=3\text{нм}$), который имеет наибольшую температуру кипения, а наибольший – в ацетоне ($d=295\text{ нм}$), который обладает наименьшей температурой кипения (рисунок 12,13).

В таблице 4 приведены значения температур кипения выбранных растворов и значения средних размеров наночастиц золота полученных методом лазерной абляции. Из таблицы видно, что для ацетона при температуре кипения $56\text{ }^{\circ}\text{C}$ средний размер составляет 295 нм , в то время как для этиленгликоля при температуре кипения 197°C средний размер наночастиц составляет 5 нм . Для изопропилового спирта и воды средние размеры зависят от температур кипения и составили 43 нм , 24 нм и 14 нм соответственно.

Таблица 4 – Значения температур кипения выбранных растворов и значения средних размеров наночастиц золота полученных методом лазерной абляции

Среда	Ацетон	Изопропиловый спирт	Вода	Этиленгликоль
Температура кипения, °С	56	82	100	197
Au, нм	295	24	14	5

На основе полученных результатов был построен график зависимости средних размеров наночастиц от температуры кипения растворителя. Полученный график представлен на рисунке 14.

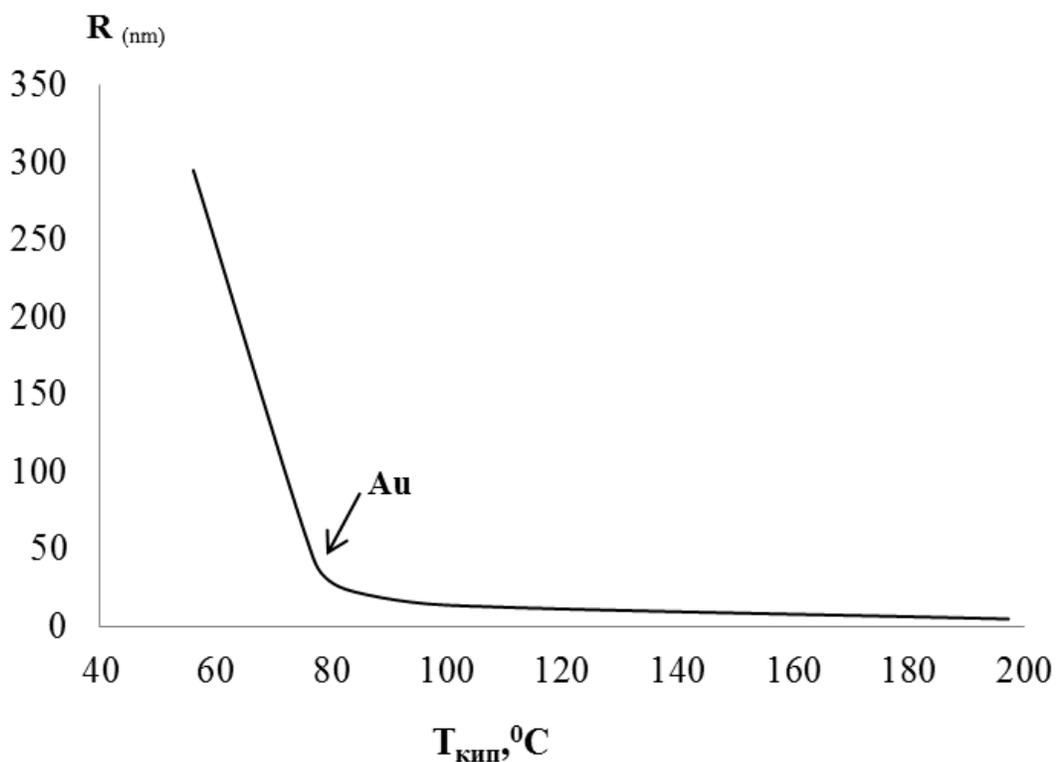


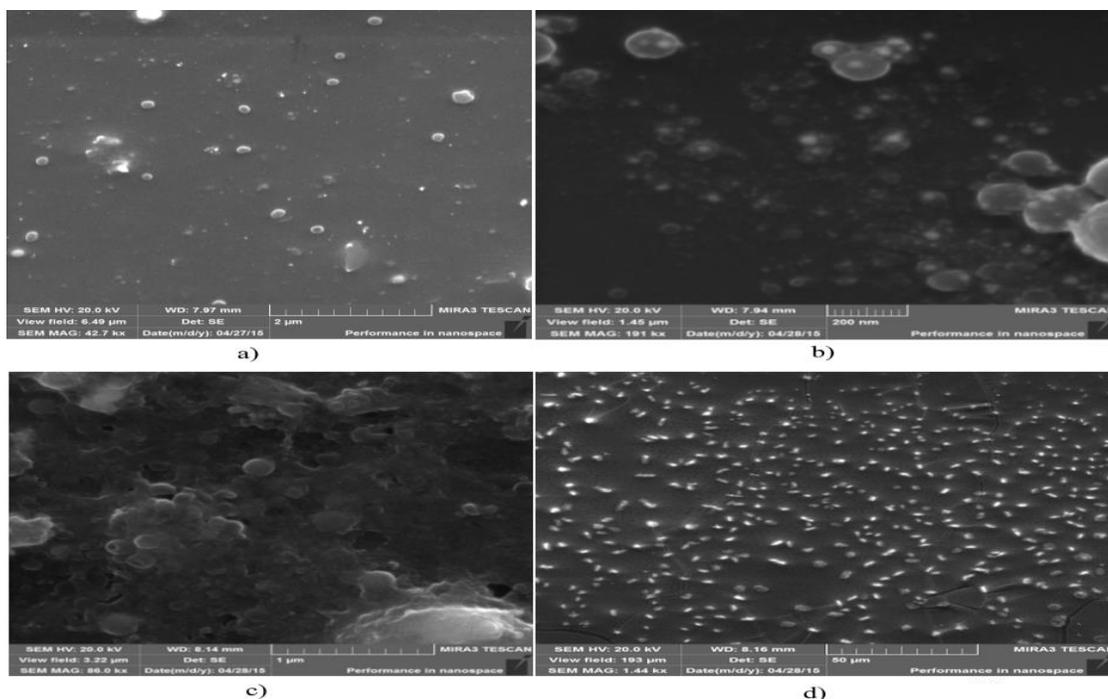
Рисунок 14 – Влияние температуры кипения среды на средний размер наночастиц Au

Из рисунка видно, что график зависимости средних размеров наночастиц от температуры кипения растворителя получается нелинейным. Он состоит из двух линейных участков с точкой перегиба на значении по оси абсцисс $T=80^{\circ}\text{C}$. Первый участок составляет диапазон температур кипения от $50\text{--}80^{\circ}\text{C}$, второй участок от $80\text{--}200^{\circ}\text{C}$

На основании полученных результатов установлено, что при лазерной абляции с увеличением температуры кипения раствора средние значения наночастиц золота убывают.

Для получения микроскопических снимков, наночастицы в жидком растворителе наносились на поверхность подложки из стекла покрытого проводящим слоем оксида индия и олова (ITO). Затем подложка высушивалась в термическом шкафу в течении 20 минут. Полученные наночастицы серебра исследовались методом сканирующей электронной микроскопии. Морфология поверхности наночастиц представлена на рисунке 15.

При столкновении продуктов лазерной эрозии с водой на поверхности воды происходит кристаллизация. Поверхность воды выступает подложкой при кристаллизации. Кинетическая теория кристаллизации рассматривает много факторов, которые определяют процесс образования зародышей кристаллизации. Вероятность или иного механизма материалом вещества, смачивания, плотности налетающих частиц и т.д. [64]. Механизм образования кристаллических зародышей наночастиц можно установить по форме полученных наночастиц [65].



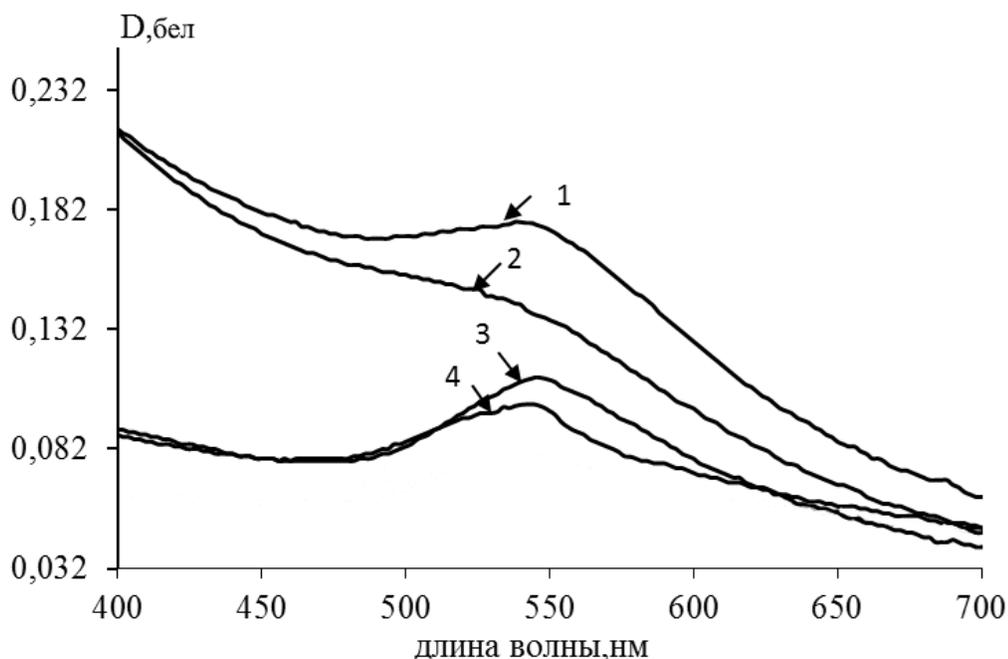
Аu в воде(a), Au в изопропиловом спирте(b), Au в ацетоне(c), Au в этиленгликоле(d)

Рисунок 15 – СЭМ изображения наночастиц Au в разных растворителях

По мере испарения растворителя на поверхности подложки наночастицы группируются в агломерированные наноструктуры, которые состоят из множества скоплений одиночных наночастиц (рисунок 15).

Установлено, что практически во всех исследуемых средах наблюдается преимущественно сферическая форма наночастиц за исключением этиленгликоля, где получаемые наночастицы имеют звездоподобную и вытянутую формы.

На рисунке 16 приведены спектры поглощения наночастиц Au в разных средах.



1–изопропиловый спирт; 2– ацетон; 3–этиленгликоль; 4–вода

Рисунок 16 – Спектры поглощения наночастиц золота, полученных методом лазерной абляции

Во всех исследуемых средах наночастицы Au имеют максимум поглощения. В случае ацетона плазмонный пик поглощения расположен на длине волне 530 нм, полуширина спектров составляет 37,16 нм. Наблюдаемый максимум в области 530 нм связан с наличием в растворе наночастиц металла. Пик в спектре поглощения появляется из-за поглощения света частицами золота. В спектрах поглощения наночастиц в воде, изопропиловом спирте максимумы поглощения наблюдаются на длинах волн равных 538, 544 нм соответственно, полуширина спектров составляет 80,112 нм соответственно.

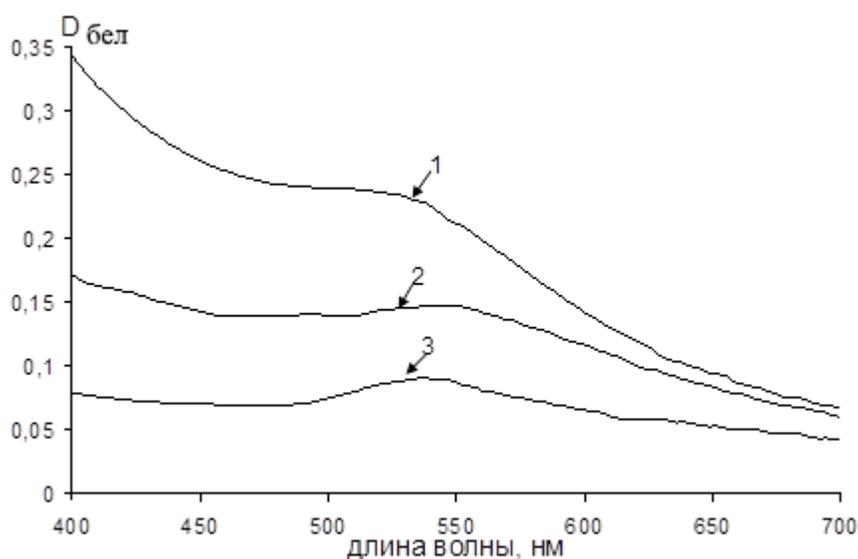
В таблице 5 приведены характеристики наночастиц Au, полученных методом лазерной абляции в разных средах.

Таблица 5. Влияние среды на свойства наночастиц Au, полученных методом лазерной абляции

№	Среда	λ_{abs}^{max} , нм	$\lambda_{1/2}$, нм
1	Ацетон	530	37
2	Этиленгликоль	544	25
3	Вода	538	80
4	Изопропиловый спирт	544	112

Для изучения стабильности наночастиц коллоидных растворов были исследованы временные зависимости спектров поглощения. Для этой цели были измерены спектры поглощения наночастиц серебра в исследуемых растворах, по истечении 24 часов. На рисунке 17 представлены спектры поглощения коллоидных растворов содержащих наночастицы Au в исследуемых растворителях. Спектр поглощения наночастиц сохраняется для ацетона, изопропилового спирта, этиленгликоля.

На рисунке 17 представлены спектры поглощения наночастиц Au в исследуемых растворителях.



1– ацетон; 2– изопропиловый спирт; 3– этиленгликоль

Рисунок 17 – Изменение спектров поглощения наночастиц золота в растворителях после 24 часов

Из рисунка видно, что спектры поглощения в ацетоне, изопропиловом спирте и этиленгликоле наночастиц Au не претерпевают изменений по форме с истечением времени выдержки раствора, наблюдается лишь небольшое уменьшение значений оптических плотностей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом лазерной абляции объемных мишеней в коллоидных растворах получены наночастицы Ag и Au с разным положением пика плазмонного резонанса. Установлено, что размеры наночастиц Ag и Au в растворах зависят от температуры кипения растворителя. Показано, что на средний размер полученных наночастиц Ag и Au и их распределение по размерам влияет свойство растворителя. Установлено, что наименьший размер для наночастиц Ag и Au получается в этиленгликоле, средний размер наночастиц равен $d=4$ нм, который имеет наибольшую температуру 197 °С кипения, а наибольший – в ацетоне средний размер составляет $d=158$ нм, который обладает наименьшей 56 °С температурой кипения. На основании полученных результатов установлено, что при лазерной абляции с увеличением температуры кипения раствора средние значения наночастиц Ag и Au убывают.

2. Методом сканирующей электронной микроскопии проведены исследования морфологий поверхностей наночастиц Ag и Au. Установлено, что практически во всех исследуемых средах наночастиц Ag и Au наблюдается преимущественно сферическая форма. За исключением этиленгликоля для наночастиц Au, где получаемые наночастицы имеют звездоподобную и вытянутую формы. Было установлено, что при лазерной абляции объемных мишеней в коллоидных растворах образование зародышей наночастиц осуществляется согласно двум механизмам: пар – кристалл и пар–жидкость кристалл.

3. Исследованы оптические свойства и устойчивость растворов наночастиц Ag и Au. Установлено, что в зависимости от среды максимум спектра поглощения коллоидных растворов наночастиц Ag и Au изменяет свое положение по шкале длин волн. Наиболее коротковолновый сдвиг максимума спектра поглощения наночастиц Ag в воде расположен на длине волне 396 нм, Для наночастиц Au в растворах, наиболее длинноволновый сдвиг максимума спектра поглощения наночастиц Au в этиленгликоле 548 нм. Наиболее длинноволновый сдвиг максимума спектра поглощения наночастиц Ag наблюдается в воде на длине волне 640 нм. Были получены стабильные коллоидные растворы наночастиц Ag, Au в ацетоне. Установлено, что спектр поглощения не претерпевает изменений по форме, а значение оптической плотности уменьшилось на $1,6$ раза.

ПЕРЕЧЕНЬ ПРИНЯТЫХ ТЕРМИНОВ, СКРАЩЕНИЙ

Ag – серебро

Au – золото

НЧ – наночастицы

ПЖК – пар– жидкость– кристалл

ПЖ – пар–жидкость

ЛА – лазерная абляция

ITO – оксида индия и олова

СЭМ – сканирующий электронный микроскоп

λ_{\max} – длина волны в максимуме спектра поглощения или рассеяния

$\Delta\lambda_{1/2}$ – полуширина спектра поглощения или рассеяния

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nederson J., Chumanov., Cotton T.M. Appl.Spectros.,47,1959 (1993), Sibbald M.S., Chumanov G., Cotton T.M. Phys.Chem., 100,4672 (1996).
2. Yeh M.S., Yang Y.S., Lee Y.-P., LeeH.-F., Yeh Y.-H., Yeh C.-S. J. Phys.Chem. B, 103,6851 (1999).
3. Kamat P.V., Flumiani M., Hartland G.V. J. Phys.Chem. B, 102,3123 (1998).
4. Takami A., Kurita H., Koda S. J. Phys.Chem. B, 103,1226 (1999).
5. Link S., Burda C., Nikoobakht B., El-Sayed M.A. J. Phys.Chem. B, 104,6152 (2000).
6. Abild J.-P., Girault H.H., Brevet P.F. Chem.Commun, 829, (2001).
7. Toshima N., Yonezawa T. New J.Chem. 22, 1179 (1998) Toshima N. In: Reactions in Homogeneous Solutions. (Surfactant Science Series) Ed.by T.Sugimoto (New York: M.Dekker,2000,V.92,p. 430).
8. Бозон–Вердюр, Р.Брайнер, В.В. Воронов, Н.А. Кириченко, А.В. Симакин, Г.А. Шафеев. Образование наночастиц при лазерной абляции металлов в жидкостях. Квантовая электроника, 33 №8 (2003).
9. Звелто О. Принципы лазеров: Пер.с англ./ под ред. Т.А. Шмаонова.М.:Мир, 1990.–гл.7,8.
10. Делоне Н.Б. Взаимодействие лазерного излучения с веществом: Курс лекций. – М.: Наука. 1989. стр. 7–9.
11. Перина Я. Когерентность света: Пер. с англ./ Под ред. П.П. Барашева и В.П. Кузнецова. –М.: Мир, 1999.
12. Делоне Н.Б., Крайнов В.П. Атом в сильном световом поле. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – гл. 5.1.
13. Ландсберг Г.С.Оптика 6–е изд., стереот. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 848 с.
14. Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок. М. Атомиздат 1979. 264 с.
15. Климов В.В. Наноплазмоника. – М.: Физматлит, 2009. – 480 с.
16. Казакевич В.С., Казакевич П.В., Ярьсько П.С., Нестеров И.Г. Влияние физико–химических свойств жидкости на процессы лазерной абляции и фрагментации наночастиц Au в изолированном объеме. Известия Самарского научного центра Российской академии наук, т. 14, №4, 2012.
17. Заведеев Е.В., Петровская А.В., Симакин А.В., Шафеев Г.А. Образование наноструктур при лазерной абляции серебра в жидкостях. Квантовая электроника. 36(10) (2006) 978–980.
18. Петровская А.В., Шафеев Г.А., Симакин А.В. Образование наноструктур в результате лазерной абляции металлов в жидкостях и их свойства Научная сессия МИФИ–2007. Том 4.

19. Жигилей Л.В., Левегль Э., Иванов Д.С., Лин Ж., Волков А.Н. (кафедра материаловедения и инженерных наук, университет штата Вирджиния, Шарлотсвилль, Вирджиния 22904, США). Моделирование короткоимпульсной лазерной абляции методом молекулярной динамики: механизмы эжекции материала и формирования наночастиц.
20. Алферов Ж.И., Копьев П.С., Сурис Р.А., Асеев А.Л., Гапонов С.В. (Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН (г. Москва)). «Наноматериалы и нанотехнологии», 2009.
21. Солдатов А.Н., Васильева А.В. «Эффект лазерной резонансной абляции в микро– и нанотехнологиях», Томский государственный университет. 2007.
22. Антипов А.А., Аракелян С.М., Кутровская С.В., Кучерик А.О., Ногтев Д.С., Павлова Е.П., Прокошев В.Г. «Формирование протяжённых массивов наноструктур при лазерном воздействии на коллоидные системы». Владимирский государственный университет, г. Владимир.
23. Симакин А.В., Воронов В.В., Шафеев Г.А. «Образование наночастиц при лазерной абляции твердых тел в жидкостях». РАН, Труды института общей физики им. А.М. Прохорова Т 60– 2004.
24. Симакин А.В., Шафеев Г.А. «Растворение сапфира в сверхкритической жидкости как механизм лазерной абляции». //Квантовая электроника. Т 31 – №7 – 2001.
25. Антипов А.А. «Лазерные методы получения и осаждения коллоидных систем на поверхность твердых тел». 2013.
26. Першин С.М., Леднев В.Н., Бункин А.Ф. «Лазерная абляция сплавов: физика селективного испарения компонентов». 2011.
27. Сидоровнина Т.Ю., Тимошенко В.А., Савкин А.Н. «Использование второй гармоники Nd:YAG лазера для абляции металлов в жидкости» 2009.
28. Казакевич П.В. «Образование наночастиц при лазерной абляции металлов в жидкостях», 2008.
29. Казакевич П.В., Воронов В.В., Симакин А.В., Шафеев Г.А. // Квантовая электроника. 2004. Т. 34. С. 951.
30. Пячин С.А., Пугачевский М.А. «Новые технологии получения функциональных наноматериалов». г. Хабаровск, 2013.
31. Беликов А.В., Пушкарёва А.Е., Скрипник А.В. «Теоретические и экспериментальные основы лазерной абляции биоматериалов». Учебное пособие. Министерство образования и науки РФ. Санкт–Петербургский Государственный Университет Информационных технологий, механики и оптики. 2011.
32. Григорьянц А.Г., Шиганов И.Н., Мисюров А.И. «Технологические процессы лазерной обработки». Изд–во МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2008.
33. Демьяненко А.В., Летохов В.С., Пурецкий А.А., Рябов Е.А. «Эмиссионная спектроскопия углеродной плазмы при лазерной абляции. Абляция

графита CO₂ – лазером, а также (совместно) ХеСl– и CO₂ – лазерами». //Квантовая электроника, Т 25– №1–1998.

34. Бармина Е.В., Стратакис Э.С., Фотакис К., Шафеев Г.А. «Генерация наноструктур при лазерной абляции металлов в жидкостях: новые результаты». //Квантовая электроника. Т 40– №11– 2010.

35. Долгаев С.И., Кириченко Н.А., Кулевский Л.А. и др. «Лазерная очистка ультрадисперсного алмаза в водном растворе». // Квантовая электроника. Т 34 – №9 – 2004.

36. Долгаев С.И., Лялин А.А., Симакин А.В., Шафеев Г.А. «Растворение сапфира в сверхкритической жидкости как механизм лазерной абляции». //Квантовая электроника. Т 31 – №7 – 2001.

37. Казакевич П.В. «Образование наночастиц при лазерной абляции металлов в жидкостях». 2008.

38. Антипов А.А. «Лазерные методы получения и осаждения коллоидных систем на поверхность твердых тел». 2013.

39. Егорова Е.М. Тонкие свойства металлов и их возможная роль в живых организмах, 2010.

40. Першин С.М., Леднев В.Н., Бункин А.Ф. «Лазерная абляция сплавов: физика селективного испарения компонентов». 2011. Сайкова С.В., Воробьев С.А., Николаева Р.Б., Михлин Ю.Л. Определение условий образования наночастиц меди при восстановлении ионов Cu²⁺ растворами гидрата гидразина //Журнал общей химии. 2010. Т. 80. Вып. 6. С. 952–957.

41. Pal T., De S., Jana N.R., Pradhan N., Mandal R., Pal A. Organized Media as Redox Catalysts//Langmuir. 1998. Vol. 14. P. 4724–4730.

42. Lisiecki I., Billoudet F., Pileni M.P. Control of the Shape and the Size of Copper Metallic Particles// J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100. P. 4160–4166.

43. Aussenegg F.R., Leitner A., Lippitsch M.E, Reinisch H., Riegler M. Novel aspects of fluorescence lifetime for molecules positioned close to metal surfaces // Surf. Sci. – 1987. – Vol. 189/190, № 139 – P. 935–945.

44. Prasad P. Nanophotonics. – New Jersey. – Hoboken, 2004. – 415 p.

45. M. Haruta. Gold as novel catalyst in 21–st century: preparation, working mechanism and applications // Gold Bulletin. – 2004. – V. 37, № 1–2/ –P. 27–36.

46. Kamat P.V., Flumiani M., Hartland G.V. // J. Phys. Chem. B. – 1998. – V. 102. – P. 3123–3128.

47. Wautelet M. Mater. Sci. Eng. C., J.P. Dauchot, M. Hecq // Nanotechnol. – 2003. – Vol. 23. – P. 1873–1885.

48. Link S., Burda C., Nikoobakht B., El–Sayed M.A. // J. Phys. Chem. B. – 2000. – V. 104. – P. 6152–6158.

49. Simakin A.V., Voronov V.V., Shafeev G.A., Brayner R., Bozon–Verduraz F. Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment //Chem Phys. Lett. – 2001. – V. 348. – P.182–190.

50. Toshima N. Reactions in Homogeneous Solutions // *Surfactant Sci. Ser.* – 2000. – V. 92. – P. 430–433.
51. Faraday M. The Bakerian Lecture: experimental relations of gold (and other metals) to light // *Philos. Trans. R. Soc. London.* – 1857. – V.147. – P. 145–181.
52. Turkevich J., Stevenson P. C., Hillier J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold // *Discuss. Faraday Soc.* – 1951. – V.11. – P.55–75.
53. Krutyakov J.A., Kudrinskiy A.A. Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects // *Rus. Chem. Rev.* – 2008. – V.77, №3. – P.233–257.
54. Kamat P.V. Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles // *Phys. Chem.* – 2002. – V.106. – P. 7729–7744.
55. Mohan Y.M., Premkumar T., Lee K., Geckeler K.E. Fabrication of silver nanoparticles in hydrogel networks // *Macromol. Rapid Commun.* – 2006. – V.27. – P.1346–1354.
56. Chen C.Y., Chen C.Y. Formation of silver nanoparticles on a chelating copolymer film containing iminodiacetic acid // *Thin Solid Films.* – 2005. – V.484. – P.68–72.
57. Abdullin S.N., Stepanov A.L., Osin Y.N., Khaibullin I.B. Kinetics of silver nanoparticle formation in a viscous-flow polymer // *Surf. Sci.* – 1998. – V.395. – P.L242–L245.
58. Quaroni L., Chumanov G. Preparation of polymer-coated functionalized silver nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* – 1999. – V.121. – P.10642–10643.
59. Cai M., Chen J., Zhou J. Reduction and morphology of silver nanoparticles via liquid-liquid method // *Appl. Surf. Sci.* – 2004. – V.226. – P.422–426.
60. Brust M., Kiely C. J. Some recent advances in nanostructure preparation from gold and silver particles: a short topical review // *Colloid. Surface. A.* – 2002. – V.202. – P.175–186.
61. Zeng Q., Jiang X., Yu A., Lu G.M. Growth mechanisms of silver nanoparticles: a molecular dynamics study // *Nanotechnology.* – 2007. – V.18, №3. – P.035708–035721.
62. Liu H.G., Xiao F., Wang C.W., Lee Y. I., Xue Q., Chen X., Qian D. J., Hao J., Jiang J. One-step synthesis of silver nanoparticles at the air-water interface using different methods // *Nanotechnology.* – 2008. – V.19, №5. – P.055603–055603.
63. Xu R., Xie T., Zhao Y., Li Y. Single-crystal metal nanoplatelets: cobalt, nickel, copper, and silver // *Cryst. Growth Des.* – 2007. – V.7, №9. – P.1904–1911.
64. Пухов П.С. История книжного дела XIX начала XX века/ Под ред. Е.Е. Лихачева. – М. Наука, 1976. – С. 35–48.
65. Общие требования к текстовым документам. ЕСКД. ГОСТ 2.105 – 95 – М.: Изд. стандартов, 1996. – 42 с.

66. Даниц Е.А., Кронрод М.А. Один алгоритм решения задачи о назначении // Доклады АН СССР. – Т.189. – №1. – 1969. – С.56–71.

67. Зенгин А.Р. Теория и практика изображения горных выработок в проекциях. Е.С. Федорова. – Дис. канд. техн. наук. – М.: Фонды МГУ, 1991. –128 с. А.С. 2135476 СССР МКИ³ В 25 J 15/32. Устройство для захвата неориентированных деталей типа