

Министерство образования и науки  
Российской Федерации  
Федеральное государственное  
бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,  
НАНОСТРУКТУР  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

*МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ*

**выпуск 6**

ТВЕРЬ 2014

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

**Рецензенты:**

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики  
Тверского государственного технического университета

*А.Н. Болотов*

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики сегнето-  
и пьезоэлектриков Тверского государственного университета

*Н.Н. Большакова*

**Редакционная коллегия:**

Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики  
ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);

Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной  
техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;

Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики  
Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;

Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора,  
ответственный секретарь);

Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;

Комаров Павел Вячеславович – доцент, д.ф.-м.н.;

Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.;

Соколов Денис Николаевич – технический редактор.

**Ф50** Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и  
наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией  
В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2014. – Вып. 6. –  
484 с.

ISBN 978-5-7609-0971-8

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных  
технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ  
ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и  
экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области  
изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и  
наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник  
предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей  
вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической  
физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-0971-8

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2014

© Тверской государственный  
университет, 2014

УДК 535.35

## ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА ПЛАЗМОННЫХ НАНОСТРУКТУР СЕРЕБРА НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА

К.В. Козадаев, В.К. Гончаров, Е.П. Микитчук, М.А. Прохорович  
*Белорусский государственный университет*  
220030, Республика Беларусь, Минск, пр. Независимости, 4  
*kozadaeff@mail.ru*

**Аннотация:** В данной работе описан метод формирования поверхностных наноструктур серебра при лазерной эрозии металлической мишени при атмосферном давлении. Полученные монослои серебряных наночастиц исследованы методами РЭМ, АСМ, спектрального анализа.

**Ключевые слова:** *лазерный синтез, монослой серебряных наночастиц, поверхностный плазмонный резонанс.*

### 1. Введение

В последнее время поверхностные монослои серебряных наноструктур характеризуются повышенным практическим интересом в связи с расширяющейся областью их применений для производства метаматериалов с улучшенными физико-химическими свойствами. На основе таких монослоев можно получать эффективные среды для гетерогенного катализа химических реакций, подложки для анализа сверхмалых количеств вещества с использованием эффекта гигантского комбинационного рассеяния, рабочие поверхности сенсорных и фотовольтаических систем и т.д. [1]. При этом существующие технологические процессы формирования монослоев поверхностных серебряных наноструктур, как правило, протекают в условиях вакуума и характеризуются высокой сложностью и ресурсоемкостью [2]. В связи с этим чрезвычайно многообещающей видится разработка альтернативных методов синтеза поверхностных серебряных наноструктур при атмосферном давлении. В качестве возможного решения такой задачи может рассматриваться метод лазерного синтеза серебряных наночастиц при воздействии интенсивных наносекундных лазерных импульсов на монометаллические мишени при атмосферном давлении [3-7].

Другой нетривиальной практической задачей является исследование спектрально-морфологических свойств поверхностных наноструктур серебра. Традиционно используемые для этих целей электронная и зондирующая микроскопии характеризуются высокими требованиями к подготовке образцов, а также сложностью и продолжительностью процесса исследования. Однако при производстве таких структур, как правило, возникает необходимость в экспресс-анализе таких параметров поверхностно наноструктурированных образцов, как форма и средний

размер наночастиц серебра, а также степень заполнения ими поверхности. Для этих целей можно применять метод сравнения модельной полосы поверхностного плазмонного резонанса (ППР) наноструктур серебра с экспериментально определенной спектральной формой коэффициента экстинкции образца (либо его оптической плотностью). Такой метод разработан и успешно применяется для оптически прозрачных образцов, объемно модифицированных серебряными наночастицами [8, 9]. Использование этого метода для диагностики поверхностных монослоев наночастиц серебра требует адаптации применяемых математических моделей к новым условиям.

Таким образом, настоящая работа посвящена исследованию режимов лазерного осаждения на стеклянные подложки серебряных наночастиц, формирующихся при воздействии интенсивных наносекундных лазерных импульсов на монометаллические мишени при атмосферном давлении, а также разработке метода экспресс-диагностики таких параметров, как средний размер наночастиц серебра и степень заполнения ими поверхности.

## **2. Лазерный синтез потоков металлических наночастиц при атмосферном давлении**

При воздействии интенсивных ( $10^8 - 10^9 \text{ Вт/см}^2$ ) наносекундных лазерных импульсов на металлическую поверхность наблюдается ряд эффектов, кардинально отличающихся от классического случая взаимодействия оптического излучения с металлами. Во-первых, при действии интенсивного наносекундного импульса значение коэффициента отражения оптического излучения от гладкой металлической поверхности (для серебра в видимом диапазоне длин волн он составляет 0,95–0,97) резко (за время, сопоставимое с длительностью фронта нарастания лазерного импульса) снижается до 0,2–0,3, увеличивая, таким образом, долю поглощенной энергии лазерного излучения с 5% до 50–60% [7]. Во-вторых, во время лазерной эрозии наносекундными импульсами в процессах переноса энергии существенно снижается роль электронной теплопроводности (основного классического механизма передачи избыточной энергии вглубь мишени), и возрастает влияние так называемой лучистой теплопроводности [10]. В-третьих, из-за быстрого нагрева металлов до температур кипения происходит резкое снижение их электропроводности, что увеличивает глубину проникновения лазерного излучения с классических 0,5–1 мкм до 5–10 мкм.

Эти эффекты приводят к тому, что совокупность процессов лазерной эрозии металлов интенсивными наносекундными импульсами затруднительно описывать в рамках классической модели теплового

разрушения, реальная физическая картина в этом случае ближе к «гидродинамической» модели [10]. Основные ее отличия от «тепловой» модели заключаются в следующем [11]. На начальной фазе действия наносекундного лазерного импульса излучение проникает вглубь металла на 5–10 мкм и передает часть энергии излучения электронному газу, который при этом сильно перегревается. За время длительности переднего фронта импульса, возбужденные электроны не успевают релаксировать (характерное время электрон-ионной релаксации  $\sim 0,1\text{--}1$  нс). Поэтому классических фазовых переходов твердое тело-жидкость-газ не происходит, вместо этого в толще материала мишени, куда проникло лазерное излучение, формируется переходный макрослой, обладающий колоссальной избыточной энергией и представляющий собой, по сути, плотную металлическую плазму. На спаде интенсивности наносекундного импульса этот макрослой детонирует, приводя к возникновению в приповерхностной области лазерной мишени интенсивного плазменного потока. За счет большой разницы между внутренним давлением в потоке и давлением атмосферы лазерно-индуцированное плазменное образование адиабатически расширяется в направлении внешней среды. При этом происходит достаточно быстрое его охлаждение и конденсация [3, 5] (процессы каплеобразования в этом случае хорошо описываются теорией динамической конденсации Зельдовича-Райзера [12]). Протекание описанных процессов приводит к формированию в приповерхностной области мишени потоков наноразмерных (30–140 нм в зависимости от типа металла и условий воздействия) частиц жидко-капельной фазы металлов с существенным уровнем их концентрации ( $10^{10}\text{--}10^{13}$  см<sup>-3</sup>) [4, 6]. При осаждении этих частиц на различные подложки возможно формирование поверхностных монослоев металлических наноструктур [7].

### 3. Формирование монослоев поверхностных наноструктур серебра

В данной работе для формирования образцов кремния, содержащих поверхностные наноструктуры серебра применялся твердотельный неодимовый лазер с рабочим телом из аллюмо-иттриевого граната (длина волны генерации основной гармоники 1064 нм), длительностью импульса 20 нс и средней энергией импульса 200 мДж, что при фокусировке в пятно с диаметром 3 мм позволяло получать плотность мощности излучения  $\sim 0,1$  ГВт/см<sup>2</sup>. В качестве лазерной мишени выступала массивная серебряная пластина, химическая чистота которой (проба 999,9) подтверждена государственной сертификацией. Как правило, при однократном воздействии лазерного импульса с обсуждаемыми параметрами формируется достаточно малое количество частиц (общая масса частиц выносимой конденсированной фазы при одноимпульсном

воздействию составляет единицы микрограммов, в зависимости от типа металла и условий воздействия) [4, 6]. Поэтому, для получения достаточного количества осажденных наночастиц нужно применять последовательности воздействующих лазерных импульсов, что достаточно просто достигается при использовании лазерной техники в частотном режиме. Процесс синтеза происходил в воздушной среде с последующим осаждением сформированных наноструктур металлов на поверхность образцов из полированного поликристаллического кремния и лабораторного стекла. В работе частота следования импульсов составляла 5 Гц. При этом для повышения эффективности процесса синтеза необходимо обеспечить постоянную смену локализации пятна фокусировки на поверхности мишени, что достигалось плавным перемещением механизма крепления лазерной мишени в вертикальной плоскости, ортогональной воздействию лазерному излучению. Характерное время экспозиции для образцов кремния и стекла, содержащих поверхностные наноструктуры серебра было выбрано равным 1 и 2 мин для, что соответствует воздействию на мишень 300 и 600 лазерных импульсов.

Для исследования морфологических характеристик поверхностных наноструктур серебра применялись растровый электронный микроскоп (SEM NEON 40 Carl Zeiss) и атомно-силовой микроскоп (Solver P47 Pro). Результаты исследования экспериментальных образцов кремния, поверхностно модифицированного серебряными наноструктурами приведены на рис. 1. Рис. 1 а соответствует случаю воздействия на мишень 300 лазерных импульсов, соответственно рис. 1 б – 600.

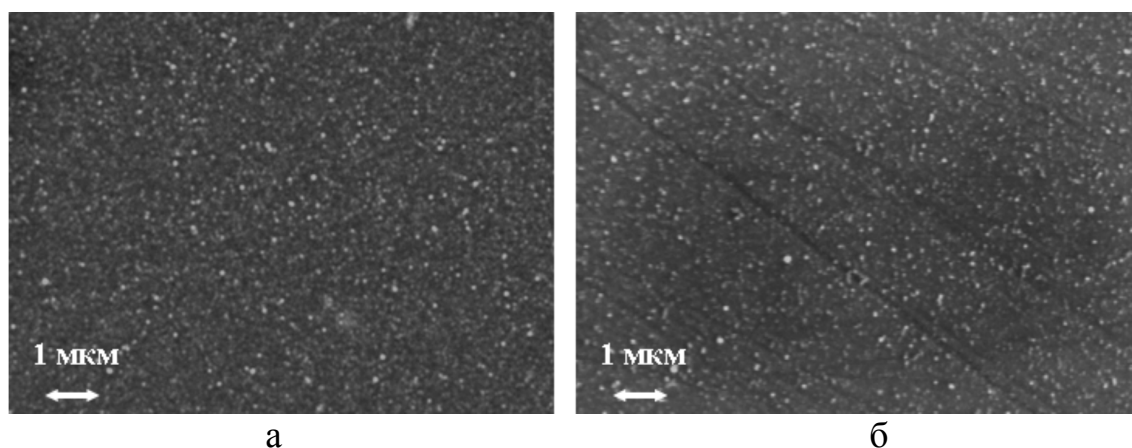


Рис. 1. РЭМ-изображения экспериментальных образцов.

На рис. 1 видно присутствие на кремниевой поверхности значительного количества субмикронных структур серебра, достаточно равномерно распределенных по площади поверхности образца. Для

исследования размеров этих структур и статистических характеристик распределения наночастиц по высоте и радиусу основания проводились исследования образцов с помощью атомно-силовой микроскопии (см. рис. 2). На основании компьютерного анализа приведенных 3D-изображений средняя высота наноструктур составляет: на рис. 2 а – 54 нм, на рис. 2 б – 73 нм.

Степень заполнения площади подложки наноструктурами  $\rho$  можно определить как:

$$\rho = \frac{\pi}{(2 + a/r)^2},$$

где  $a$  – расстояние между проекциями наноструктур на подложку,  $r$  – радиус проекции наноструктур на подложку.

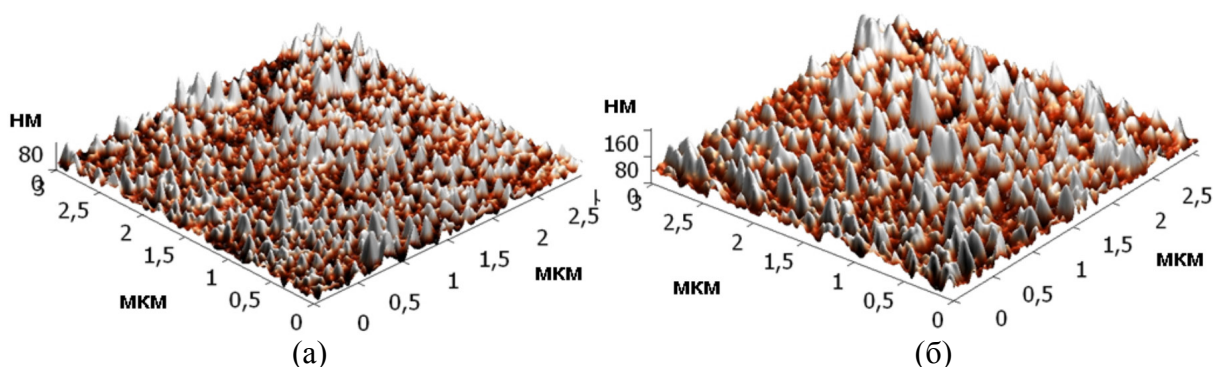
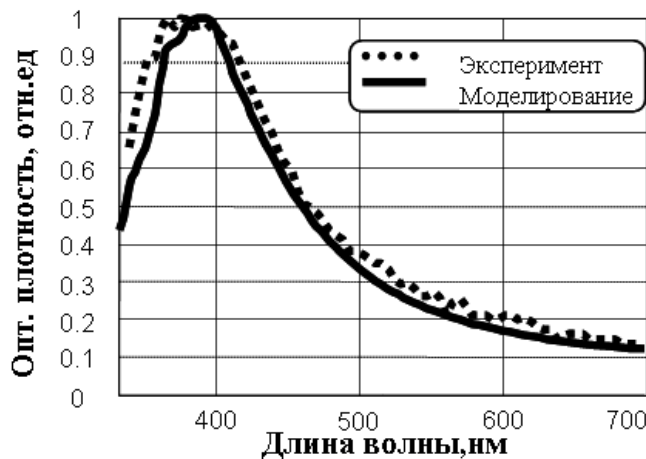


Рис. 2. АСМ-изображения экспериментальных образцов.

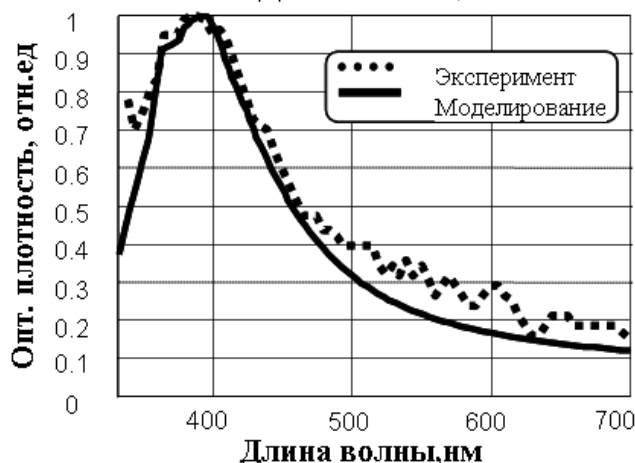
Согласно данным рис. 2, параметр  $\rho$  составляет 48% и 44% для случаев (а) и (б) соответственно. Таким образом, при увеличении количества действующих лазерных импульсов происходит укрупнение среднего размера поверхностных наноструктур, при практически неизменном уровне заполнения площади подложки.

Как уже говорилось, эти параметры могут быть установлены на основании сравнения модельной полосы поверхностного плазмонного резонанса монослоя наносфер серебра с экспериментально определенной спектральной формой оптической плотностью образца. Результаты такого моделирования приведены на рис. 3. Параллельно с экспериментально зафиксированными формами полос полученных лабораторных образцов приведены результаты их моделирования, где в качестве основных модельных параметров выступали  $r$  и  $\rho$ . Моделирование производилось до достижения максимального сходства реальных и модельных полос ППР. На основании этого можно заключить, что реальным оптическим характеристикам образцов соответствуют модельные значения  $r$  и  $\rho$ : 25 нм и 46% для случая (а) и 35 нм и 40% для случая (б), что определяет диаметр модельных сфер 50 нм и 70 нм для случаев (а) и (б)

соответственно. Как видно полученные значения находятся в хорошем соответствии с аналогичными характеристиками, полученными на основании атомно-силовой микроскопии.



(а)



(б)

Рис. 3. Исследование полосы ППР экспериментальных образцов.

#### 4. Заключение

В заключении следует отметить, что использование нормальной атмосферы в качестве рабочей среды для предлагаемого метода лазерного синтеза поверхностных серебряных наноструктур позволяет значительно упростить технологический процесс производства поверхностно модифицированных подложек, а следовательно и значительно удешевить его. При этом возможно плавное управление средним размером осаждаемых структур.

В качестве возможного применения таких подложек может служить инициирование гигантского комбинационного рассеяния для исследования сложных биологических молекул, например, комплексов лактоферрина. Сравнение модельной полосы ППР наноструктур серебра с экспериментально определенной спектральной формой оптической плотности образца позволяет осуществлять экспресс-диагностику таких



параметров монослоя серебряных наноструктур как средний размер наночастиц и степень заполнения ими поверхности.

*Работа выполнена при поддержке гранта ОПТЭК (проект «Investigation of functional complexes of lactoferrin and metal nanostructures formed by laser deposition at air» в 2014 году).*

### Библиографический список:

1. **Аваделькарим, О.О.** Нанонаука и нанотехнологии: Энциклопедия систем жизнеобеспечения / О.О. Аваделькарим, Ч. Бай, С.П. Капица. – М.: ИД МАГИСТР-ПРЕСС, 2011. – 1000 с.
2. **Poole, Ch.P.** Introduction to nanotechnology / Ch.P. Poole, F.J. Owens. – London: Wiley, John & Sons, 2003. – 372 p.
3. **Гончаров, В.К.** Начало конденсации в эрозионных факелах металлов при высокоинтенсивном субмикросекундном лазерном воздействии / В.К. Гончаров, К.В. Козадаев, Д.В. Щегрикович // Инженерно-физический журнал. – 2011. – Т. 84. – № 4. – С. 723-728.
4. **Гончаров, В.К.** Формирование конденсированной фазы металлов при воздействии на них субмикросекундных лазерных импульсов / В.К. Гончаров, К.В. Козадаев // Инженерно-физический журнал. – 2010. – Т. 83. – № 1. – С. 80-84.
5. **Гончаров, В.К.** Протекание эрозионных процессов в приповерхностной области металлов под действием интенсивных наносекундных лазерных импульсов / В.К. Гончаров, К.В. Козадаев, В.В. Макаров, Д.В. Щегрикович // Инженерно-физический журнал. – 2013. – Т. 86. – № 4. – С. 747-753.
6. **Гончаров, В.К.** Формирование конденсированной фазы металлов под действием интенсивных наносекундных лазерных импульсов при атмосферном давлении / В.К. Гончаров, К.В. Козадаев, В.В. Макаров, Д.В. Щегрикович // Инженерно-физический журнал. – 2013. – Т. 86. – № 4. – С. 754-759.
7. **Козадаев, К.В.** Физика лазерно-индуцированных плазменных потоков при действии наносекундных импульсов излучения на металлы при атмосферном давлении / К.В. Козадаев // Инженерно-физический журнал. – 2014. – Т. 87. – № 3. – С. 682-693.
8. **Козадаев, К.В.** Диагностика водных коллоидов благородных металлов путем моделирования их экстинкции на основе теории Ми / К.В. Козадаев // Журнал прикладной спектроскопии. – 2011. – Т. 78. – № 5. – С. 742-748.
9. **Гончаров, В.К.** Комплексный оптический метод экспресс-диагностики прозрачных сред, содержащих наночастицы благородных металлов / В.К. Гончаров, К.В. Козадаев // Инженерно-физический журнал. – 2013. – Т. 86. – № 4. – С. 812-818.
10. **Козадаев, К.В.** Возможность применения гидродинамической модели для описания лазерной эрозии металлов под действием интенсивных наносекундных импульсов / К.В. Козадаев // Квантовая электроника. – 2014. – Т. 44. – № 4. – С. 325-329.
11. **Анисимов, С.И.** Действие лазерного излучения большой мощности на металлы / С.И. Анисимов, Я.А. Имас, Г.С. Романов, Ю.В. Ходыко. – М.: Наука, 1970. – 272 с.
12. **Зельдович, Я.Б.** Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений / Я.Б.Зельдович, Ю.П. Райзер. – М.: Наука, 1966. – 656 с.