

# Генерация наноструктур на поверхности никеля при лазерной абляции в жидкости и их активность в гигантском комбинационном рассеянии

Е.В.Бармина, С.Лау Труонг, Ф.Бозон-Вердюра, Ж.Леви, А.В.Симакин, Г.А.Шафеев

*Экспериментально исследован процесс образования наноструктур на поверхности никелевой мишени при ее абляции в этаноле излучением Nd:YAG-лазера с длительностью импульса 350 пс. Морфология полученных структур исследована при помощи сканирующего электронного микроскопа с полевой эмиссией. Средний поперечный размер наноструктур составляет 30–50 нм. Реализовано химическое осаждение золота на наноструктурированную поверхность никеля. Установлено, что такая подложка демонстрирует эффект гигантского комбинационного рассеяния с коэффициентом усиления  $10^8$ . Обсуждаются потенциальные применения таких наноструктурированных мишеней.*

**Ключевые слова:** лазерная абляция, наноструктуры, гигантское комбинационное рассеяние.

## 1. Введение

Наноструктуры, образующиеся при лазерной абляции металлов в жидкостях, привлекли внимание исследователей относительно недавно. Их образование сопровождается изменением спектра поглощения мишени – возникновением дополнительных полос поглощения вблизи плазмонных резонансов электронов в наноструктурах соответствующих металлов и изменением смачиваемости поверхности. Кроме того, наноструктурированные металлы демонстрируют эффект гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света адсорбированными на них молекулами.

Впервые самоорганизующиеся наноструктуры такого рода были обнаружены на серебре [1], а затем и на золоте [2, 3] при их абляции в воде лазерными импульсами пикосекундного диапазона. Было также установлено, что на таких подложках происходит ГКР света с коэффициентами усиления  $10^5$  и  $10^4$  соответственно. Возникновение эффекта ГКР обусловлено локальным усилением электромагнитного поля излучения, возбуждающего КР, на наноостриях. Позже были получены наноструктуры на тантале при его абляции в воде лазерными пико- и фемтосекундными импульсами. Обнаружено, что средний поперечный размер структур уменьшается с уменьшением плотности энергии и длительности лазерного импульса [4]. Кроме того, были получены наноструктуры на алюминии при его абляции в воздухе и в жидкости фемтосекундными лазерными импульсами [5, 6]. По-видимому, образование таких самоорганизующихся структур обусловлено развитием неустойчивости на границе раздела расплав – пары окружающей жидкости.

**Е.В.Бармина, А.В.Симакин, Г.А.Шафеев.** Научный центр волновых исследований Института общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: shafeev@kapella.gpi.ru, barminaev@gmail.com  
**S.Lau Truong, F.Bozon-Verduraz, G.Levi.** ITODYS, UMR-CNRS, Universite Paris 7-Denis Diderot, Batiment Lavoisier, 15, rue Jean de Baif, 75205 Paris cedex 13

Поступила в редакцию 1 декабря 2009 г.

Интерес к расширению класса материалов, на которых можно получить подобные наноструктуры, обусловлен тем, что теоретическое описание процесса их образования на данном этапе не представляется возможным из-за сложности совместного решения уравнений теплопроводности и Навье – Стокса. В связи с этим накопление экспериментальных данных о свойствах таких наноструктур позволит получить более четкое представление о процессе их формирования, а также обнаружить возможности новых практических применений наноструктурированных подложек. В частности, наноструктуры на ферромагнитных материалах могут служить средой для магнитной записи информации высокой плотности. Наноструктурированные подложки демонстрируют эффект ГКР, что, несомненно, представляет интерес с точки зрения их практических применений в качестве датчиков для мониторинга состава окружающей среды. Как правило, эффект ГКР наблюдается на наноразмерных структурах благородных металлов, таких как золото и серебро. Но поскольку изготавливать такие подложки из массивных образцов слишком дорого, гораздо экономичнее осаждают золото и серебро на наноструктурированные поверхности более дешевых металлов, например на никель. Таким образом, целью настоящей работы является получение наноструктур на никеле и оценка эффективности этих наноструктур, декорированных золотом, в ГКР.

## 2. Техника эксперимента

В качестве мишеней использовались пластинки никеля толщиной 100 мкм. Перед облучением образцы механически шлифовались либо полировались до необходимого уровня шероховатости (около 50 нм), а затем помещались на дно стеклянной кюветы, заполняемой этанолом.

Для получения наноструктур на поверхности никеля использовался Nd:YAG-лазер с длиной волны излучения 1.06 мкм и длительностью импульсов 350 пс при частоте их следования 300 Гц. Кювета помещалась на управляемый компьютером стол для ее перемещения с заданной скоростью относительно лазерного пучка. Излучение лазера фокусировалось на мишень сквозь слой

жидкости толщиной несколько миллиметров. Площадь сечения пучка в плоскости мишени определялась по размерам ее модифицированной области.

Для исследования морфологии облученной поверхности применялся сканирующий электронный микроскоп с полевой эмиссией (FE SEM). Осаждение золота на наноструктурированную поверхность никеля осуществлялось химическим путем с использованием стандартного раствора электролита золота по методике работы [7]. Спектры КР молекул ВРЕ (*транс*-1,2-ди-(4-пиридил)-этилен) и метиленового голубого (МГ) возбуждались излучением He-Ne-лазера с длиной волны 632.8 нм. Время экспозиции составляло 1 мин. Излучение фокусировалось на поверхность образца с помощью иммерсионного объектива  $100\times$ . Детали измерения спектров ГКР подробно описаны ранее [2,3].

### 3. Результаты и обсуждение

Морфология поверхности никеля до и после абляции под слоем этанола излучением Nd:YAG-лазера показана на рис.1. Видно, что в результате лазерного облучения изначально плоская поверхность покрывалась наноструктурами, средний поперечный размер которых составляет 30–50 нм. Сведения о наблюдении ГКР на поверхности наноструктурированного никеля в литературе отсутствуют, однако полученные наноструктуры могут служить шаблоном для формирования наноструктур других металлов, например золота.

Вид поверхности после осаждения золота из стандартного раствора электролита представлен на рис.2. При осаждении золота из раствора сами никелевые наноструктуры

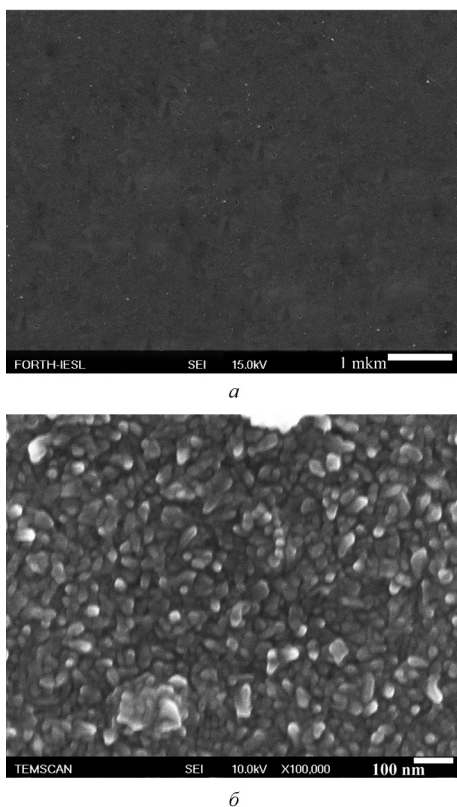


Рис.1. Фотографии поверхности никеля до (а) и после воздействия на нее в этаноле излучения Nd:YAG-лазера с длительностью импульса 350 пс (б), полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа с полевой эмиссией.

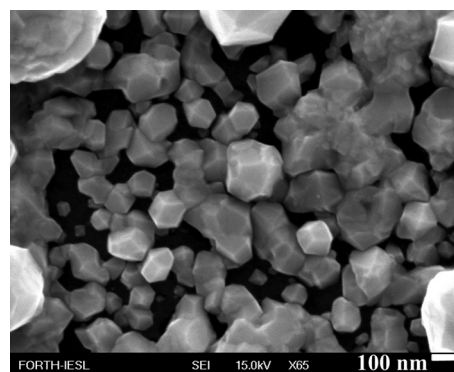


Рис.2. Морфология поверхности наноструктурированного никеля после химического осаждения золота.

постепенно переходят в раствор в виде ионов, а на их место осаждается золото, образуя наноструктуры в форме многогранников. Золото осаждается также на необлученную поверхность мишени, при этом его кристаллы имеют значительно больший размер, что видно на периферии рис.2.

Наноструктуры никеля, декорированные золотом, были исследованы с точки зрения их активности в ГКР. Спектр комбинационного рассеяния молекул ВРЕ представлен на рис.3. В отсутствие подложки сигнал комбинационного рассеяния света молекулами ВРЕ не наблюдался даже при их концентрации 0.1 моль/л. Виден лишь пик КР молекулами этанола вблизи  $1450\text{ см}^{-1}$ . Усиление сигнала происходило при наличии наноструктурированного участка никеля с осажденным золотом, при этом концентрация раствора была на четыре порядка меньше ( $10^{-5}$  моль/л). На рис.3 хорошо различимы два характерных пика спектра молекулы ВРЕ вблизи  $1607$  и  $1633\text{ см}^{-1}$ . Таким образом, наноструктуры никеля, декорированные золотом, заметно усиливают интенсивность спектра КР тестовых молекул.

Оценим величину этого усиления. Как известно, усиление электромагнитного поля происходит вблизи наноструктур, на расстоянии порядка их размера, поэтому для оценки коэффициента усиления посчитаем количество молекул, находящихся при концентрации раствора  $10^{-5}$  моль/л в объеме цилиндра длиной 100 нм с площадью основания  $1\text{ мкм}^2$ , равной площади сечения лазерного пучка на поверхности мишени. Число молекул равно 100. В отсутствие мишени и при концентрации раствора 0.1 моль/л в «объеме» пучка ( $10\text{ мкм}^3$ , где  $10\text{ мкм}$  –

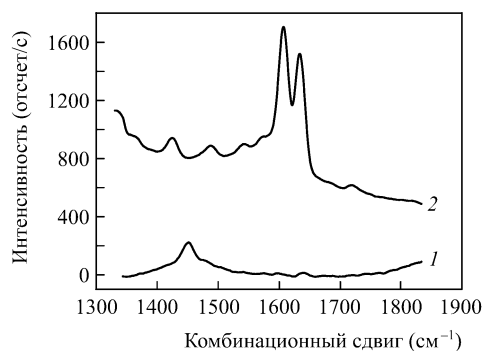


Рис.3. Спектры КР молекул ВРЕ: раствор ВРЕ в этаноле с концентрацией 0.1 моль/л (1) и раствор ВРЕ в этаноле с концентрацией  $10^{-5}$  моль/л в присутствии наноструктурированного участка никелевой мишени с осажденным золотом (2).

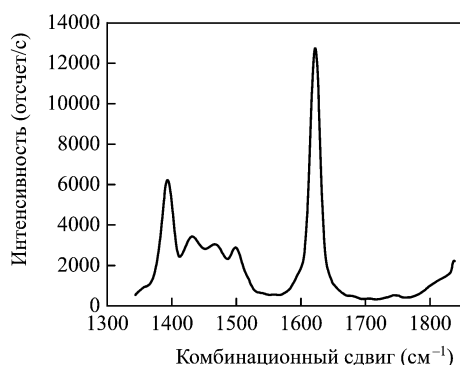


Рис. 4. Спектр КР молекул метиленового голубого, адсорбированных на наноструктурированной поверхности никеля с осажденным золотом.

эффективная длина перетяжки) находится  $10^8$  молекул. Пик ГКР молекулами ВРЕ наблюдается при сдвиге частоты  $1605 \text{ см}^{-1}$ . В присутствии мишени наноструктурированного никеля с осажденным золотом интенсивность сигнала составляет 1700 отсчетов в секунду, а в растворе ВРЕ в отсутствие подложки – 10 отсчетов в секунду. Следовательно, усиление сигнала КР на наноструктурированной подложке никеля с осажденным золотом равно  $10^8$ , т. е. наблюдается эффект ГКР.

Отметим, что сигнал КР от плоских участков никелевой мишени, декорированных золотом, не превышает уровень шума. Это означает, что специфическая адсорбция молекул ВРЕ к золоту отсутствует.

Нами был также получен спектр КР молекулами МГ, адсорбированными на наноструктурированной поверхности никеля с осажденным золотом. Поскольку молекула МГ сильно поглощает излучение He–Ne-лазера, для исследования ГКР этими молекулами мишень погружалась в водный раствор МГ на несколько минут, после чего извлекалась из раствора и промывалась деионизованной водой, а оставшаяся жидкость высушивалась. Считается, что в таких условиях на поверхности остается один монослой МГ. Спектр КР молекул МГ представлен на рис. 4.

Сечение комбинационного рассеяния МГ на длине волны излучения  $632.8 \text{ нм}$  весьма велико вследствие резонансного усиления эффекта, вносящего дополнительный вклад в интенсивность сигнала КР. В данном случае интенсивность сигнала рассеяния МГ на наноструктурированной мишени никеля, декорированной золотом, равна 12 700 отсчетам за секунду, причем этот сигнал регистрируется от монослоя молекул МГ.

Как отмечалось выше, на наноструктурах на золоте, полученных путем абляции в воде пикосекундными лазерными импульсами, имеет место ГКР, и коэффициент усиления составляет  $10^4$  [2], тогда как наноструктурированная подложка никеля, декорированная золотом, дает усиление КР  $10^8$ . Причина этого заключается в различной морфологии наноструктур. Как видно из рис. 2, нано-

структуры никеля, декорированные золотом, представляют собой многогранники с закругленными вершинами. Радиус кривизны таких закруглений гораздо меньше радиуса наноструктур на золоте ( $\sim 100 \text{ нм}$ ), поэтому и поле вблизи таких наноструктур значительно больше. Таким образом, сигнал от наноструктурированной площадки никеля, декорированной золотом, на несколько порядков превышает сигнал, наблюдаемый на наноструктурированной мишени из золота.

Как видно из представленных данных, усиление сигнала ГКР на наноструктурированной мишени никеля с осажденным золотом достигает  $10^8$ , что указывает на возможность использования таких подложек в качестве сенсоров для мониторинга окружающей среды. При этом они гораздо экономичнее, чем сенсоры из чистого золота, т. к. активный для ГКР металл – золото – наносится в виде тонкого слоя. Другой возможностью применения наноструктурированных никелевых подложек является создание на их основе носителей информации. Плотность наноструктур, оцененная из рис. 1, б, составляет  $4 \times 10^{10}$  штук/см<sup>2</sup>. Если на каждую наноструктуру записать 1 бит информации, то плотность записи составит  $10 \text{ Гбит/см}^2$ , что намного превышает плотность записи в существующих носителях информации.

#### 4. Заключение

Таким образом, в работе экспериментально реализованы наноструктуры на никелевых подложках при воздействии на них в этаноле лазерного излучения с длительностью импульса 350 пс. Характерный поперечный размер структур составляет 30–50 нм. Осаждение золота на эти наноструктуры позволяет реализовать ГКР молекулами ВРЕ и МГ. Оцененный коэффициент усиления равен  $10^8$ . Такие подложки могут представлять интерес в качестве сенсоров для мониторинга окружающей среды, а также для создания на их основе носителей информации.

Работа частично поддержана РФФИ (гранты № 07-02-00757, 08-07-91950) и грантом научной школы Ф.В.Бункина № 8108.2006.2.

1. Заведеев Е.В., Петровская А.В., Симакин А.В., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **36** (10), 978 (2006).
2. Lau Truong S., Levi G., Bozon-Verduraz F., Petrovskaya A.V., Simakin A.V., Shafeev G.A. *Appl. Phys.*, **A89** (2), 373 (2007).
3. Lau Truong S., Levi G., Bozon-Verduraz F., Petrovskaya A.V., Simakin A.V., Shafeev G.A. *Appl. Surface Sci.*, **254**, 1236 (2007).
4. Бармина Е.В., Барбероглу М., Зорба В., Симакин А.В., Стратакис Э., Фотакис К., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **39** (1), 89 (2009).
5. Stratakis E., Zorba V., Barberoglou M., Fotakis C., Shafeev G.A. *Appl. Surface Sci.*, **255**, 5346 (2009).
6. Stratakis E., Zorba V., Barberoglou M., Fotakis C., Shafeev G.A. *Nanotechnol.*, **20**, 105303-7 (2009).
7. Вансовская К.М. *Металлические покрытия, нанесенные химическим способом* (Л.: Машиностроение, 1985).