

Получение наночастиц из тонких пленок серебра при воздействии лазерных импульсов в воздухе

А.А.Настулявичус, Н.А.Смирнов, С.И.Кудряшов, А.А.Ионин, И.Н.Сараева, Н.И.Буслеев, А.А.Руденко, Р.А.Хмельницкий, Д.А.Заярный

Экспериментально исследованы особенности переноса серебряных наночастиц на подложки из SiO₂ под действием наносекундных лазерных импульсов сфокусированного ИК излучения. Продемонстрирована возможность получения серебряных покрытий. Исследован процесс формирования серебряных наноструктур, созданных с помощью импульсной лазерной абляции в атмосфере воздуха. Наночастицы были образованы путем воздействия излучения лазерного маркера HTF MARK (Булат) ($\lambda = 1064$ нм) на пленки из серебра. Полученные наночастицы исследовались методами сканирующей электронной микроскопии и оптической спектроскопии.

Ключевые слова: наносекундные лазерные импульсы, наночастицы серебра, плазмонный резонанс, тонкие металлические пленки.

1. Введение

В последнее время опубликовано большое количество работ, посвященных получению металлических наночастиц, в том числе серебряных. Это обусловлено перспективой использования таких частиц в различных областях науки и техники, включая применение в устройствах нанофотоники и наноплазмоники, при разработке биосенсоров, а также для увеличения эффективности солнечных элементов [1–3]. Использование наночастиц позволяет контролировать микро- и макропроцессы, например такие, как взаимодействие лазера с веществом, наблюдая положение локального поверхностного плазмонного резонанса [4, 5]. Управляя основными параметрами частиц (формой и размерами), можно управлять положением максимума оптического поглощения структур на основе этих наночастиц. При наличии структурных неоднородностей, включая шероховатость поверхности и зазоры между частицами, возможно усиление эффектов комбинационного рассеяния и оптической нелинейности за счет высокой интенсивности электромагнитных полей плазмонов [6].

Для получения наночастиц используются различные методы: литографические [7], химические [8], осаждение коллоидных растворов [9], а также напыление в вакууме и газах [10]. Все эти методы имеют свои преимущества и недостатки. В настоящей работе речь пойдет о методе лазерного переноса на подложки из SiO₂ серебряных наночастиц с тонких серебряных пленок, полученных мето-

дом магнетронного напыления. С помощью данного метода можно создавать наноразмерные структуры. Метод нетоксичен и позволяет получать наноструктуры с заданными характеристиками. К его достоинствам также можно отнести чистоту и стабильность образующихся частиц [11, 12].

2. Эксперимент

Серебряные пленки были получены методом магнетронного напыления в атмосфере аргона на подложках из SiO₂. Затем эти пленки подвергались воздействию лазерного излучения волоконного лазерного маркера HTF MARK (Булат) на ионах Yb³⁺ с длительностью импульса на полувывсоте 120 нс, максимальной энергией импульсов 1 мДж и частотой их следования до 80 кГц (рис. 1, а). Излучение фокусировалось гальваносканнером с фокусным расстоянием объектива 160 мм. Спектры пропускания образцов регистрировались спектрометром V-70 (Bruker, Германия). Для анализа распределения серебряных частиц по размерам проводилась визуализация образцов с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL 7001F (Япония), при этом на образцы предварительно напылялась тонкая медная пленка для исключе-

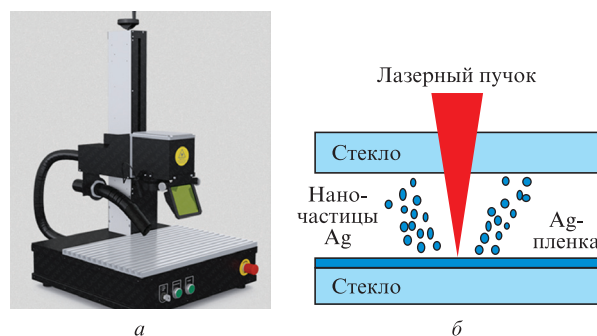


Рис. 1. Фотография рабочей установки (лазерный маркер HTF MARK (Булат)) (а) и схема процесса лазерной абляции (б).

А.А.Настулявичус, Н.А.Смирнов, А.А.Ионин, И.Н.Сараева, Н.И.Буслеев, А.А.Руденко, Р.А.Хмельницкий, Д.А.Заярный. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; e-mail: ganuagu_moon@mail.ru
С.И.Кудряшов. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; Университет ИТМО, Россия, 197101 С.-Петербург, Корнверкский просп., 49

Поступила в редакцию 20 декабря 2017 г., после доработки – 23 января 2018 г.

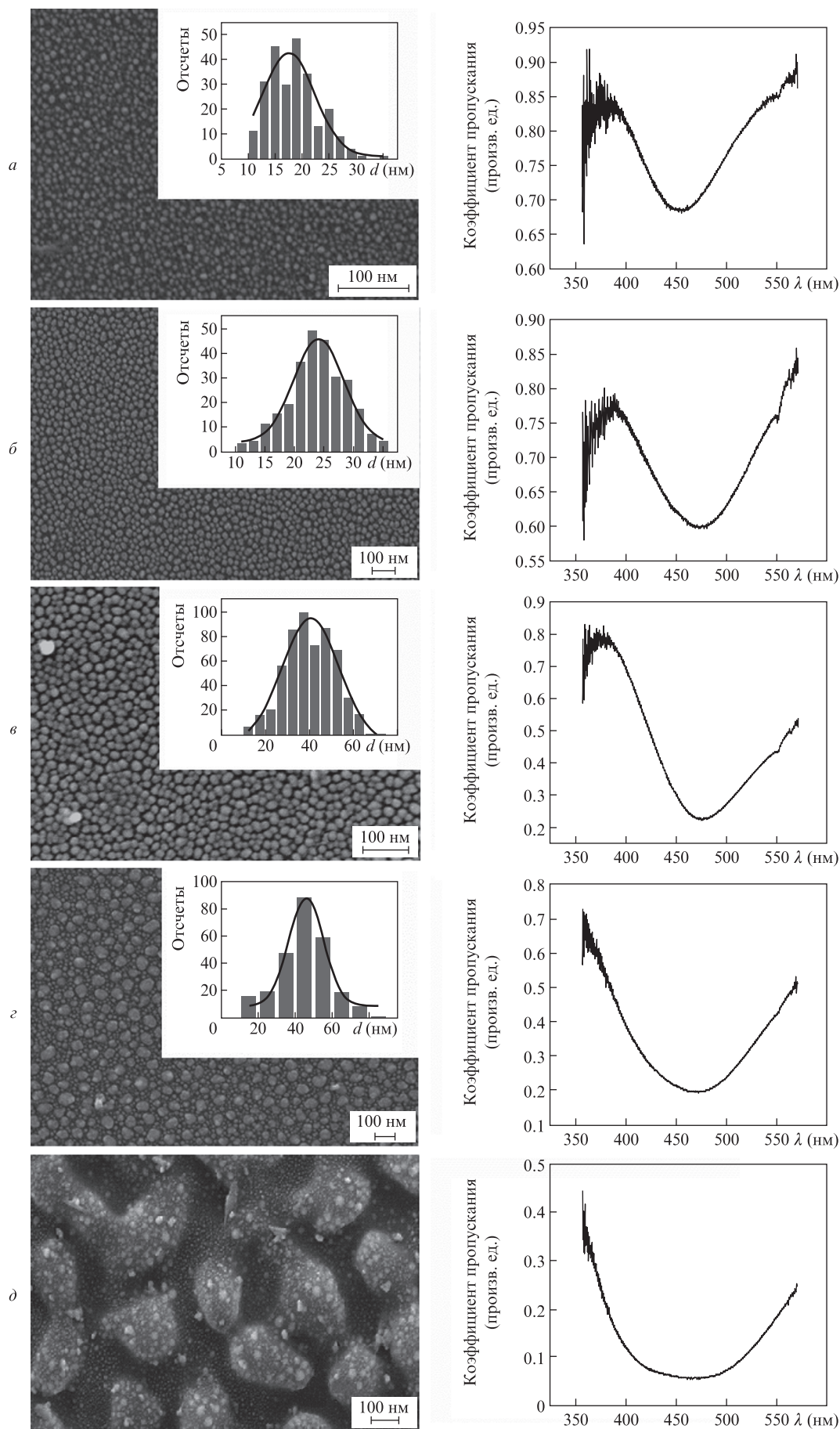


Рис.2. СЭМ-изображения структур, распределения частиц по размерам и оптические спектры пропускания образцов с наночастицами серебра при толщинах пленок 20 (а), 30 (б), 45 (в), 60 (г) и 90 нм (д).

ния эффекта зарядки поверхности образца. Химический состав полученных серебряных структур был подтвержден с помощью энергодисперсионного рентгеноспектрального химического микроанализа с использованием модуля INCA (Oxford Instruments, Англия) электронного микроскопа.

3. Результаты эксперимента

Для эксперимента были взяты серебряные пленки с толщинами 20, 30, 45, 60 и 90 нм. На каждой пленке выбирался участок размером 5×5 мм. Над пленками устанавливалось предметное стекло. Перенос частиц серебра на стеклянную подложку осуществлялся методом лазерной абляции на воздухе при многоимпульсном лазерном воздействии на серебряные пленки. На рис.1,б показан процесс перелета частиц на предметное стекло при воздействии сфокусированного лазерного пучка на серебряную пленку. Сканирование проводилось при максимальной энергии импульса, когда плазменный факел, возникающий вблизи поверхности мишени, не структурировал стекло, на которое в дальнейшем происходил перенос частиц. Плотность этой энергии на пленке F_0 составляла 15 Дж/см^2 в импульсе при частоте 40 кГц и скорости сканирования 5 мм/с. Минимальный размер пятна фокусировки D_0 был равен 26 мкм. Возникающий в результате абляции расплав из наночастиц отлетает от мишени и попадает на стеклянную подложку, где в итоге образуются скопления наночастиц. Морфология полученных структур представлена на рис.2. Диаметр частиц d находится в диапазоне 10–80 нм. Их средний диаметр для разных пленок варьируется от 17 до 46 нм.

4. Обсуждение результатов

СЭМ-изображения на рис.2 показывают, что покрытия, полученные из пленок с толщинами 20, 30, 45 и 60 нм, состоят из массивов отдельных серебряных наночастиц, форма которых близка к сферической, а их максимальный диаметр составляет ~ 100 нм. В случае пленки толщиной 90 нм отдельные наночастицы из-за большого их количества сплавляются друг с другом, что приводит к существенному разбросу частиц по размерам. Необходимо отметить, что вследствие большого выброса вещества на поверхности образца образуется не монослой частиц, а тонкая пленка с вкрапленными в нее более крупными сплавленными частицами (наноструктурная пленка). Поэтому данная структура поверхности не позволяет построить гистограмму распределения частиц по размерам. На зарегистрированных спектрах пропускания пик плазмонного резонанса находится в области $\lambda \approx 450$ нм и при увеличении толщины используемой для абляции пленки сдвигается в длинноволновую область спектра и уширяется, что связано с увеличением размеров образующихся наночастиц и увеличивающимся разбросом их по размерам.

В связи с тем что эксперимент проводился на воздухе, возможно образование оксида на поверхности полученных частиц, о чем свидетельствует смещение положения плазмонного резонанса в красную область спектра [13]. Для проверки данного предположения было проведено численное моделирование с использованием метода FDTD (finite-difference time-domain). Предполагалось, что на на-

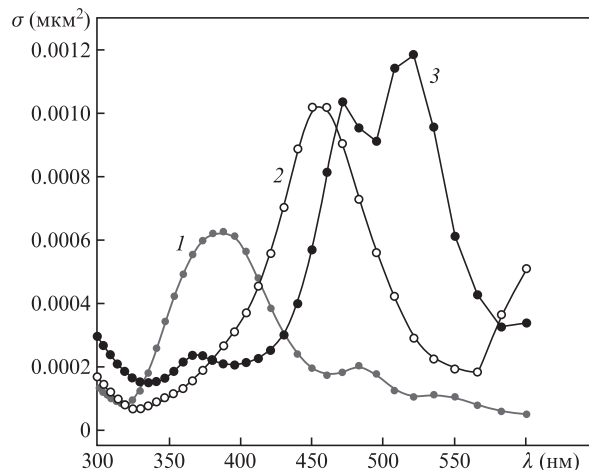


Рис.3. Сечения поглощения σ для частицы серебра с $d = 20$ нм (1) и таких же частиц, покрытых слоями оксида толщиной 5 (2) и 10 нм (3), в зависимости от длины волны λ .

наночастицу падала плоская электромагнитная волна с линейной поляризацией. Затем рассчитывались сечения поглощения для разных длин волн. С помощью определенных граничных условий учитывалось влияние соседних частиц, которые располагались на расстоянии 10 нм друг от друга. В первом случае рассматривалась частица серебра диаметром 20 нм, во втором – частица, окруженная оксидной оболочкой толщиной 5 нм, а в третьем случае толщина оболочки была увеличена до 10 нм. Из результатов моделирования видно, что толщина оболочки 5 нм достаточна для сдвига максимума сечения поглощения в красную область до $\lambda \approx 450$ нм; это соответствует экспериментальным данным (рис.3). Кроме того, возможно, что свой вклад вносит гибридизация атомных орбиталей оксида серебра, которая влияет на раздвоение пика плазмонного резонанса. Численные расчеты также показали, что влияние подложки на сдвиг максимума отсутствует.

Для структур, созданных при абляции тонких пленок, характерно наличие небольших частиц. Это связано с ограниченным количеством серебра, находящегося в пленке и в дальнейшем переносимого на стекло. Анализ экспериментальных данных показал, что размер полученных наночастиц серебра линейно зависит от толщины испаряемой пленки (рис.4).

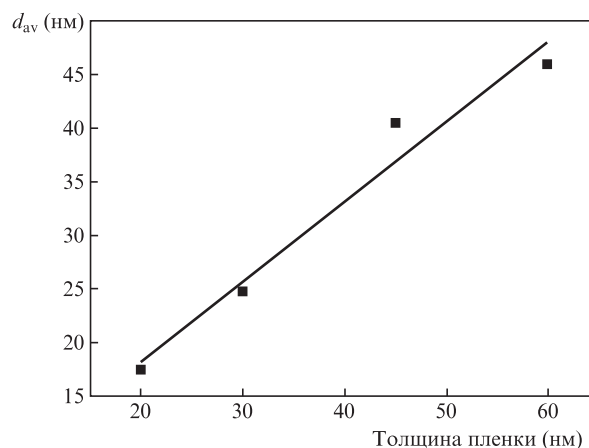


Рис.4. Зависимость среднего диаметра d_{av} наночастиц полученных структур от толщины пленки, подвергнутой абляции, и ее линейная аппроксимация.

5. Заключение

В экспериментах по воздействию наносекундных лазерных импульсов ИК излучения ($\lambda = 1064$ нм) на тонкие пленки серебра были получены наночастицы серебра, осажденные в процессе абляции в атмосфере воздуха на стеклянные подложки. С увеличением толщины испаряемых пленок наблюдался линейный рост размеров образующихся частиц, в связи с чем происходит уширение и сдвиг в длинноволновую область их спектров пропускания. Дальнейшее увеличение толщины используемой пленки приводит к сплавлению частиц вследствие большого выноса вещества с поверхности пленки на подложку.

Работа выполнена в рамках Госзадания №0023-2016-0002.

1. Kong X.Y., Ding Y., Yang R., Wang Z.L. *Science*, **303**, 1348 (2004).
2. Taylor R., Coulombe S., Otanicar T., Phelan P., Gunawan A. *J. Appl. Phys.*, **113**, 011301 (2013).
3. Ying Y., Rioux R.M., Erdonmez C.K., Hughes S., Somorjai G.A., Alivisatos A.P. *Science*, **304**, 711 (2004).
4. Vollath D. *Nanomaterials: An Introduction to Synthesis, Properties and Applications* (Weinheim: Wiley-VCH, 2008).
5. Ageev E.I., Aminov I.R., Baranov M.A., Golubev Y.D., Odintsova G.V., Varlamov P.V. *Opt. Quantum Electron.*, **49** (2), 56 (2017).
6. Wei H., Xu H. *Nanoscale*, **5**, 10794 (2013).
7. Leong K., Chen Y., Masiello D.J., Zin M.T., Hnilova M., Ma H., Tamerler C., Sarikaya M.T., Ginger D.S., Jen A.K.-Y. *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 2675 (2010).
8. Qi H., Alexon D., Glembocki O., Prokes S.M. *Nanotechnology*, **21**, 085705 (2010).
9. Zhang X., Zhang J., Wang H., Hao Y., Zhang X., Wang T., Wang Y., Zhao R., Zhang H., Yang B. *Nanotechnology*, **21**, 465702 (2010).
10. Andrea C.D., Neri F., Ossi P.M., Santo N., Trusso S. *Nanotechnology*, **20**, 245606 (2009).
11. Hahn A., Barcikowski S., Chichkov B.N. *J. Laser Micro/Nanoeng.*, **3** (2), 78 (2008).
12. Vinod M., Gopchandran K.G. *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, **24** (6), 569 (2014).
13. Brandt T., Hoheisel W., Iline A., Stietz F., Träger F. *Appl. Phys. B*, **65**, 793 (1997).