

Образование наноструктур при лазерной абляции серебра в жидкостях

Е.В.Заведеев, А.В.Петровская, А.В.Симакин, Г.А.Шафеев

Приведены экспериментальные результаты по образованию плотного массива нанострел при абляции серебряной мишени, погруженной в воду либо этанол, излучением неодимового лазера с длительностью импульса 350 пс. Средняя высота нанострел составляет 50 нм, а их плотность достигает 10^{10} см⁻². Облученная поверхность исследована с использованием спектроскопии отражения в диапазоне 200–600 нм, а также атомно-силового микроскопа. Малые поперечные размеры нанострел ограничивают плазмонные колебания электронов, что проявляется в окраске облученной поверхности. Пик плазмонного резонанса нанострел наблюдается вблизи $\lambda = 380$ нм и смещается в видимую область по мере окисления в воздухе. Исходный спектр нанострел восстанавливается при обработке их окисленной поверхности в водном растворе аммиака. Обсуждается применение нанострел для наблюдения гигантского комбинационного рассеяния.

Ключевые слова: лазерная абляция, наноструктуры, плазмонный резонанс.

1. Введение

Лазерная абляция твердых тел в жидкостях является одним из альтернативных методов генерации наночастиц. В отличие от наночастиц, получаемых химическими методами синтеза, наночастицы, получаемые в результате лазерной абляции твердых мишеней в жидкостях, в принципе, могут быть свободны от поверхностно-активных веществ и посторонних ионов [1]. Свойства наночастиц, образующихся в процессе лазерной абляции твердых тел в жидкостях, зависят от многих параметров, таких как длина волны лазерного излучения, плотность энергии пучка на мишени, род жидкости и т. д. Поскольку в процессе абляции происходит вынос вещества мишени в жидкость, на поверхности мишени образуется рельеф, морфология которого зависит как от плотности энергии, так и от общей дозы излучения, поглощенного данной точкой поверхности.

При облучении мишени неподвижным лазерным пучком в ней образуется кратер, тогда как при облучении мишени в жидкости сканирующим лазерным пучком на поверхности мишени образуются периодические микроконусы, период которых практически совпадает с диаметром лазерного пучка на мишени. Такие периодические структуры к настоящему времени наблюдались на вольфраме, меди, латуни и других материалах при их абляции в жидкостях [2]. Зависимость периода данных структур от диаметра лазерного пучка отличает их от периодических структур, возникающих при лазерной абляции в вакууме или разреженных газах [3]. Период последних определяется свойствами расплава материала

мишени, и, как правило, на диаметре лазерного пучка располагается несколько периодов структур.

В настоящей работе описан новый вид структур, характерные размеры которых составляют десятки нанометров. В отличие от периодических структур, образующихся в результате выноса массы мишени в жидкость в виде наночастиц, наноструктуры формируются из начальной шероховатости поверхности мишени под действием давления паров жидкости, окружающей мишень.

2. Техника эксперимента

В качестве мишеней использовались пластинки серебра толщиной 100–200 мкм с чистотой 99.99%. Перед облучением мишени механически шлифовались либо полировались до необходимого уровня шероховатости. Мишени находились на дне стеклянной кюветы, которая наполнялась жидкостью (водой или этанолом). Кювета располагалась на управляемом компьютером столе для ее перемещения под лазерным пучком с заданной скоростью. Облучение серебряной мишени проводилось импульсным Nd:YAG-лазером с длиной волны генерации 1.06 мкм, длительностью импульсов 350 пс и частотой их повторения 300 Гц. Излучение фокусировалось на мишень сквозь слой жидкости толщиной несколько миллиметров.

3. Результаты и их обсуждение

При плотности энергии лазерного пучка W порядка 1 Дж/см² происходит генерация наночастиц серебра в жидкости, а на поверхности мишени образуется углубление, растущее со временем экспозиции. Спектры наночастиц серебра, полученные в этих условиях, в целом подобны спектрам, наблюдаемым при использовании других лазерных источников, в частности они имеют максимальный плазмонный резонанс вблизи $\lambda = 400$ нм. С уменьшением плотности энергии скорость генерации на-

Е.В.Заведеев, А.В.Петровская, 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

Поступила в редакцию 19 мая 2006 г., после доработки – 19 июля 2006 г.

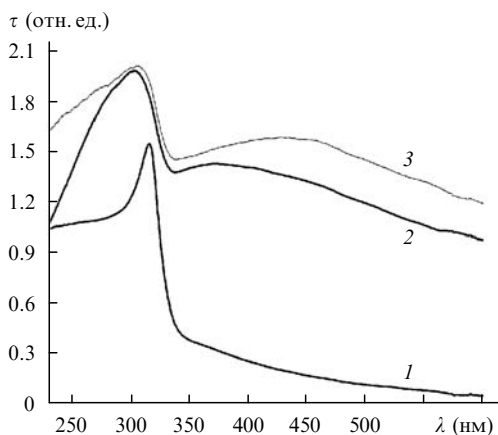


Рис.1. Спектры поглощения исходной поверхности серебра (1) и поверхности, аблированной в воде при $W = 0.4$ Дж/см² (2), а также аблированной мишени после нескольких дней пребывания ее в воздухе (3). Эталонный образец – металлический алюминий.

ночастиц уменьшается и при $W = 0.4 - 0.5$ Дж/см² становится пренебрежимо малой. При этом сама мишень оказывается окрашенной при визуальном осмотре. Именно участки мишени, подвергнутые облучению, приобретают хорошо различимый желтый цвет. Это иллюстрирует рис.1, на котором представлены спектры поглощения исходной серебряной мишени и мишени, облученной под слоем воды при $W = 0.4$ Дж/см². Видно, что максимум поглощения облученной поверхности располагается вблизи $\lambda = 370 - 380$ нм. У исходной мишени этот максимум отсутствует, а имеется лишь типичный для серебра пик поглощения вблизи $\lambda = 315$ нм. Аналогичный пик поглощения наблюдается и при абляции серебра в этаноле при близкой плотности энергии пучка на мишени. С течением времени (около нескольких дней) происходит смещение наведенного абляцией пика поглощения в видимую область, так что новый максимум располагается вблизи $\lambda = 430$ нм.

Появление пика поглощения поверхности серебра вблизи $\lambda = 380 - 400$ нм однозначно свидетельствует об образовании на поверхности мишени нанометровых особенностей, т.к. плазмонные колебания электронов в структурах такого размера на серебре соответствуют именно указанной длине волны [4]. Облученная в воде мишень исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа в полуконтактном режиме. Топология поверхности серебряной мишени после лазерной абляции в воде

представлена на рис.2. Видно, что поверхность серебряной мишени усеяна nanoостриями с высотой 50–70 нм и таким же поперечным размером. Образование таких наноструктур и приводит к изменению спектра поглощения поверхности, показанного на рис.1. Плотность nanoострий, оцененная из рис.2,а, составляет около 10^{10} см⁻². При скорости сканирования лазерного пучка 300 мкм/с время, необходимое для облучения поверхности мишени площадью 1 см², составляет лишь несколько минут.

Интересной особенностью процесса является необходимость существования микронеровностей на поверхности серебра для образования наноструктур. Действительно, было обнаружено, что наноструктуры не образуются на полированной серебряной поверхности, характеризующейся среднеквадратичным микрорельефом с амплитудой около 10 нм (усредненным по полю 5×5 мкм), во всем диапазоне плотностей энергии вплоть до начала интенсивной абляции серебряной мишени и появления углубления на ее поверхности, т.е. до генерации наночастиц серебра с высокой скоростью. Напротив, на поверхности со среднеквадратичным микрорельефом с амплитудой около 100 нм наноструктуры образуются в широком диапазоне плотностей энергии лазерного пучка, при этом скорость генерации наночастиц в жидкости мала, и изменения оптической плотности жидкости вблизи $\lambda = 400$ нм почти не происходит.

Образование наноструктур происходит преимущественно вблизи особенностей микрорельефа исходной поверхности мишени. Это иллюстрирует рис.2,б, на котором видно скопление nanoострий вокруг микроскопической царапины на мишени. Характерная желтая окраска наблюдается также и при значительно большей (с амплитудой 2–4 мкм) исходной шероховатости мишени. К сожалению, такая амплитуда рельефа лежит вне динамического диапазона зондовых микроскопов.

Смещение пика поглощения наноструктур в красную сторону со временем указывает на их окисление кислородом воздуха. В этом случае nanoострия покрываются оксидом, имеющим большой коэффициент преломления [5], что и приводит к красному смещению пика плазмонного резонанса. Было обнаружено, что спектр поверхности серебра с наноструктурами может быть восстановлен путем химического восстановления окисленной поверхности в 10 %-ном водном растворе аммиака, подогретом до 50–60 °С.

Образование описанных наноструктур не наблюдается в случае использования лазерных импульсов с боль-

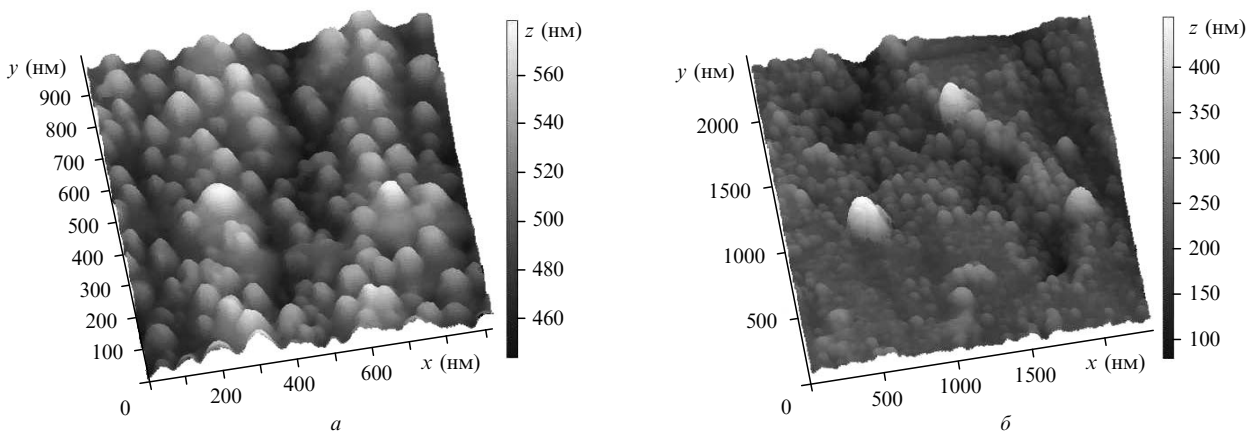


Рис.2. Наноструктуры на поверхности серебра (а) и на микродефектах поверхности (б) в случае абляции в воде при $W = 0.5$ (а) и 0.4 Дж/см² (б).

шей длительностью, например 20–30 нс (лазер на парах меди) или 130 нс (Nd:YAG-лазер). Поскольку для получения наноструктур необходим исходный микрорельеф поверхности, можно предположить, что имеет место следующий механизм их образования. При нагреве достаточно коротким лазерным импульсом с плотностью энергии пучка, близкой к порогу плавления материала мишени, те участки мишени, которые хуже термически связаны с массивной подложкой (выступы, углы и т. д.), плавятся в первую очередь. При передаче тепла жидкости, граничащей с мишенью, вблизи поверхности мишени происходит резкий рост давления вследствие испарения жидкости. Расплавленные фрагменты микроструктуры вытягиваются под действием отраженной от мишени ударной волны в жидкости. Косвенным подтверждением такого механизма является отсутствие наноструктур на поверхности серебра при абляции в воздухе при сопоставимых плотностях энергии того же лазера. Вместо наноструктур наблюдается система скрещенных периодических структур, обусловленных, по-видимому, интерференцией падающего лазерного пучка с возбуждаемой им поверхностной электромагнитной волной. Период таких структур близок к длине волны лазерного излуче-

ния (около 1 мкм), что является типичным для поверхностной электромагнитной волны.

Реализованные наноструктуры представляют несомненный практический интерес для усиления сигнала комбинационного рассеяния от молекул, адсорбированных на них вследствие так называемого гигантского комбинационного рассеяния. Показанная в работе возможность восстанавливать окисленную поверхность наноструктур на серебре позволяет использовать наноструктуры в качестве многоразовых подложек для диагностики следовых количеств молекулярных соединений.

Работа была частично поддержана грантами РФФИ № 04-02-81021 и 05-02-08311.

1. Simakin A.V., Voronov V.V., Kirichenko N.A., Shafeev G.A. *Appl. Phys. A*, **79**, 1127 (2004).
2. Казакевич П.В., Симакин А.В., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **35** (9), 831 (2005).
3. Voronov V.V., Dolgaev S.I., Lavrishev S.V., Lyalin A.A., Simakin A.V., Shafeev G.A. *Appl. Phys. A*, **73**, 177 (2001).
4. Creighton J.A., Eadon D.G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 3881 (1991).
5. Караванский В.А., Симакин А.В., Красовский В.И., Иванченко П.В. *Квантовая электроника*, **34** (7), 644 (2004).