

# Динамика процесса лазерной абляции золота в расплавах неорганических солей

М.И.Жильникова, И.И.Раков, О.В.Уваров, Г.А.Шафеев

*Исследована наносекундная лазерная абляция твердой золотой мишени в расплаве соли нитрата натрия. Показано, что вид плазменных треков на поверхности мишени в процессе абляции зависит от скорости сканирования лазерного пучка. Проведен анализ спектров экстинкции композитов нитрата натрия с наночастицами золота в процессе его затвердевания.*

**Ключевые слова:** лазерная абляция, плазма, расплавы солей, наноплюиды, нанокмозиты.

## 1. Введение

Расплавы неорганических солей широко используются в солнечной энергетике в качестве теплоносителей и накопителей тепла благодаря их высокой удельной теплоемкости [1]. В течение светового дня расплав циркулирует по трубопроводу, нагреваемому концентрированным солнечным излучением, а в отсутствие солнечного излучения накопленное расплавом тепло может быть использовано для производства электроэнергии. Солнечные станции становятся одним из наиболее экономически эффективных подходов к преобразованию солнечной энергии. Если расплавы содержат наночастицы, то такие жидкости называют наноплюидами. Было обнаружено, что даже небольшие добавки наночастиц могут приводить к заметному увеличению удельной теплоемкости [2–4], повышенной температуро- и теплопроводности [5]. В качестве исходных веществ для создания расплавов используются нитраты щелочных металлов  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{KNO}_3$ , температура плавления которых лежит в диапазоне  $300^\circ\text{C}$ – $350^\circ\text{C}$ . С другой стороны, расплавы солей являются проводящими ионными жидкостями, прозрачными в видимой и ближней ИК области спектра.

Лазерная абляция твердых тел в жидкостях представляет собой хорошо исследованный физический метод получения наночастиц [6]. В качестве рабочей жидкости возможно использование таких веществ как вода, спирты и т. д., которые находятся в жидком состоянии на всей поверхности планеты Земля, кроме ее полюсов [6–9]. Расплавы солей – это новая интересная среда, в которой

можно осуществлять генерацию наночастиц с помощью лазерной абляции. Лазерная абляция ряда металлов в расплаве солей впервые реализована в работе [10]. Наночастицы золота были получены путем облучения мишени из золота излучением иттербиевого волоконного лазера в расплавах  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{NaNO}_2$  при температуре около  $320^\circ\text{C}$ – $340^\circ\text{C}$ . После лазерной абляции было проведено исследование морфологии Au- и Al-мишеней, получены спектры экстинкции твердых нанокмозитов солей с наночастицами золота.

В настоящей работе экспериментально исследованы спектры экстинкции наночастиц золота в жидком расплаве  $\text{NaNO}_3$ , а также продемонстрирована их эволюция в процессе затвердевания расплава. Кроме того, морфология наночастиц золота исследована с использованием просвечивающего электронного микроскопа.

## 2. Результаты и их обсуждение

В качестве источника лазерного излучения использовался иттербиевый волоконный лазер с длиной волны излучения 1060–1070 нм и длительностью импульса 200 нс. Частота следования импульсов составляла 20 кГц. Плотность энергии лазерного излучения на поверхности мишени в этом случае была  $\sim 7$  Дж/см<sup>2</sup>. Отметим, что при такой плотности энергии удастся минимизировать разбрызгивание расплава. Лазерная абляция металлов в солевых расплавах сопровождается образованием плазмы над мишенью (рис.1). На рис.1,б видны разлетающиеся пузырьки в расплаве.

Известно, что при превышении температуры кипения ( $T > 380^\circ\text{C}$ )  $\text{NaNO}_3$  разлагается с образованием  $\text{NaNO}_2$  и с выделением кислорода [9]:



а  $\text{NaNO}_2$ , в свою очередь, вступает в реакции



или



**М.И.Жильникова.** Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119333 Москва, ул. Вавилова, 38; Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Россия, Московская обл., 141701 Долгопрудный, Институтский пер., 9

**И.И.Раков, О.В.Уваров.** Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119333 Москва, ул. Вавилова, 38

**Г.А.Шафеев.** Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119333 Москва, ул. Вавилова, 38; Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Россия, 115409 Москва, Каширское ш., 31; e-mail: shafeev@kapella.gpi.ru

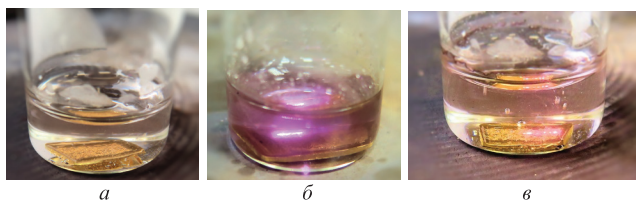


Рис.1. Вид золотой мишени в расплаве  $\text{NaNO}_3$  (а); плазменные треки во время лазерной абляции золотой мишени при скорости сканирования 100 (б) и 500 мм/с (в). Длина мишени 6 мм.

Образующийся в результате этих реакций состав газовой атмосферы внутри пузырька на поверхности мишени накладывает ограничения на возможность получения металлических наночастиц ряда металлов с помощью лазерной абляции в расплаве указанных солей. Например, наночастицы тантала, получаемые лазерной абляцией в расплаве  $\text{NaNO}_2$ , являются наночастицами оксида тантала из-за присутствия кислорода. В случае золотой мишени наночастицы являются металлическими [10].

Особенность плазменных треков, наблюдаемых в настоящей работе, – их расщепление на отдельные объекты вдоль траектории лазерного пучка на поверхности мишени. Действительно, лазерный пробой жидкости может происходить либо в ее парах над мишенью [8], либо вокруг наночастиц [11, 12]. Однако при выбранных лазерных параметрах пробой на наночастицах не происходит в силу низкой интенсивности воздействующего лазерного излучения ( $5 \times 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>). Пузырек, содержащий пары  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{O}_2$ , может сформироваться, если температура мишени превышает температуру кипения расплава. Давление паров  $\text{NaNO}_3$  при этой температуре составляет 1 атм. Однако температура мишени под воздействием лазерного импульса превышает температуру плавления золота, что приводит к образованию на поверхности мишени пузырька, заполненного парами соли и кислородом, и затем внутри него происходит лазерный пробой.

Образование газового пузырька требует энергии и приводит к охлаждению мишени вокруг него. Вместе с тем, если скорость сканирования лазерного пучка относительно высока, то он перемещается к точке, в которой температура ниже температуры кипения расплава (в холодную область). В этом случае происходит нагрев области поверхности мишени, находящейся далеко от места формирования предыдущего пузырька. Другими словами, при лазерном пробое пузырьки находятся друг от друга на расстоянии, значительно превышающем диаметр лазерного пучка, вследствие чего возникают отдельные вспышки. Например, при выдержке 1/60 с лазерный пучок перемещается на 8 мм при скорости сканирования 500 мм/с, в то время как размер плазменных треков составляет менее 1 мм (рис. 1, в). При более низких скоростях сканирования (100 – 300 мм/с) трек плазмы на поверхности мишени непрерывен в силу распространения тепла в мишени от области под лазерным пучком к необлученной области за счет теплопроводности. В результате этого пузырек «следует» за сканирующим лазерным пучком (рис. 1, б). Таким образом, более низкие скорости сканирования обеспечивают более высокую скорость образования наночастиц.

Представляют интерес спектры экстинкции жидкого расплава, содержащего наночастицы золота. Эти наночастицы, полученные лазерной абляцией в водных растворах, обладают выраженными плазмонными резонансами

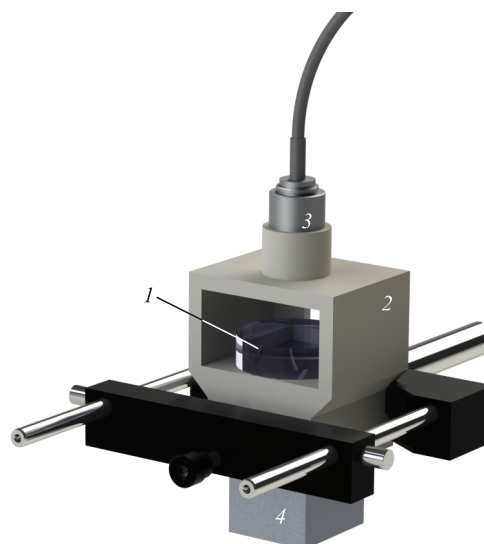


Рис.2. Узел волоконного спектрометра для регистрации спектров экстинкции расплавов с наночастицами: 1 – стеклянная чашка Петри; 2 – оправка; 3 – оптическое волокно спектрометра; 4 – источник света спектрометра.

в видимой части спектра [13, 14]. Для исследования спектров экстинкции был применен следующий подход. Лазерная абляция золотой мишени проводилась в стеклянной чашке Петри, помещенной на электрическую плиту. Толщина слоя расплава  $\text{NaNO}_3$  составляла несколько миллиметров. После окончания абляции чашка перемещалась в специально изготовленную оправку, в которую вводился источник света и волоконный приемник спектрометра OceanOptics (рис.2).

Спектры экстинкции расплава регистрировались относительно стеклянной подложки. По мере остывания стеклянной кюветы происходил переход расплава с наночастицами из жидкого состояния в твердое. Типичное время остывания составляло 20 – 30 с.

На рис.3 представлены спектры экстинкции наночастиц золота в жидком расплаве  $\text{NaNO}_3$  и нанокомпозита  $\text{Au}-\text{NaNO}_3$  в процессе застывания расплава. Спектры 1 и 2 соответствуют жидкому расплаву с наночастицами золота. Различим пик вблизи длины волны 558 нм, который

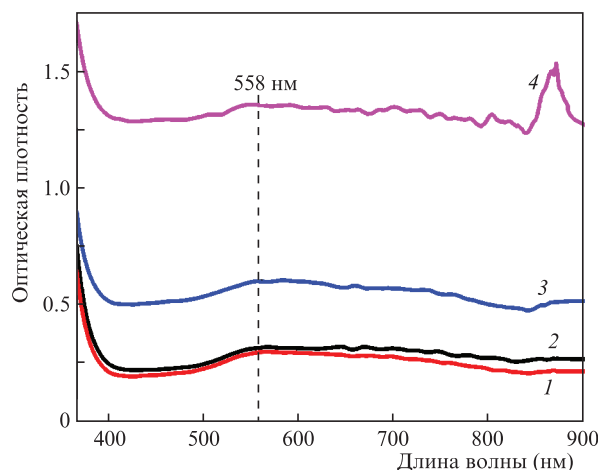


Рис.3. Спектры экстинкции нанокомпозита  $\text{Au}-\text{NaNO}_3$  при переходе от жидкой (1) к твердой фазе (4) в процессе остывания (спектры регистрировались относительно стеклянной подложки). Время остывания составило 0 (1), 10 (2), 20 (3) и 50 с (4).

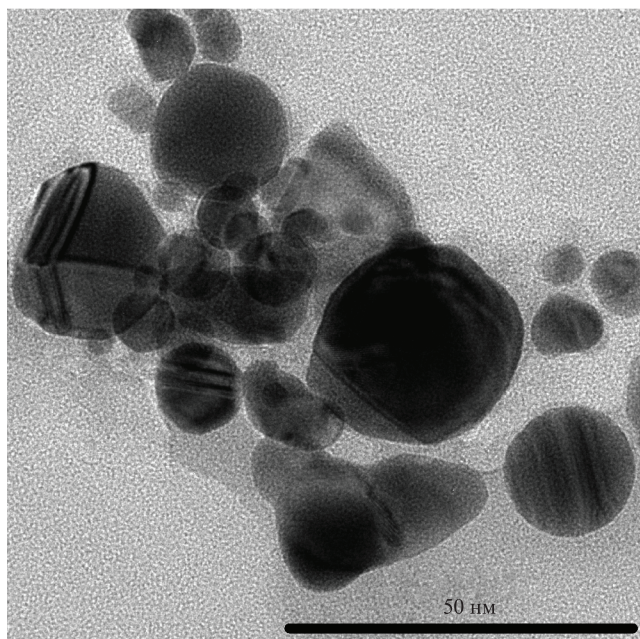


Рис.4. ПЭМ-изображение наночастиц золота, полученных лазерной абляцией мишени в расплаве  $\text{NaNO}_2$ , после растворения твердого нанокompозита в воде.

естественно отнести к плазмонному резонансу наночастиц золота в жидком  $\text{NaNO}_3$ . Пик смещен в красную область по сравнению с положением поперечного плазмонного резонанса наночастиц золота, полученных лазерной абляцией в воде [15, 16]. Такое смещение обусловлено большим показателем преломления жидкого  $\text{NaNO}_3$  по сравнению с  $\text{H}_2\text{O}$ . Плазмонный резонанс наночастиц золота, образующихся при лазерной абляции мишени в расплаве  $\text{NaNO}_2$ , находится вблизи 445 нм. Отличие от плазмонного резонанса в  $\text{NaNO}_3$  обусловлено, по-видимому, разными значениями показателей преломления этих двух солей в жидкой фазе.

По мере застывания расплава оптическая плотность образца возрастает во всем видимом диапазоне спектра, и рассеяние превалирует над поглощением. Кристаллизация расплава происходит неравномерно по объему. Процесс начинается в периферийных участках кюветы, поскольку в них теплоотвод максимален. Плазмонный резонанс наночастиц Au сохраняется на той же длине волны и в твердой фазе. Кроме того, в твердой фазе (спектр 4) возникает пик в области 850 – 900 нм. Такой пик наблюдался ранее в спектре экстинкции нанокompозита Au– $\text{NaNO}_3$  в твердой фазе [10]. Он отвечает плазмонному резонансу укрупненных наночастиц Au, которые образуются при перераспределении наночастиц под действием затвердевающего расплава. Этот эффект аналогичен ранее наблюдавшемуся упорядочиванию наночастиц золота в полимерном нанокompозите [17].

После растворения затвердевшего нанокompозита соли с наночастицами золота последние оказываются изолированными друг от друга и не образуют агрегатов. Изображение наночастиц золота приведено на рис.4.

Видно, что размеры наночастиц составляют от единиц до нескольких десятков нанометров, т.е. размеры близки к тем, которые реализуются при абляции золота в водных средах [18]. Форма некоторых частиц отличается от сферической. Это можно объяснить пластической деформацией наночастиц под действием твердеющего расплава.

### 3. Заключение

Таким образом, впервые зарегистрированы спектры экстинкции наночастиц золота в жидком расплаве, полученные лазерной абляцией в нем золотой мишени. Плазмонный резонанс наночастиц наблюдается в области 545 – 560 нм в зависимости от состава расплава. Вид плазменных треков на поверхности мишени зависит от скорости сканирования лазерного пучка; при относительно больших скоростях (около 500 мм/с) трек является прерывистым. После охлаждения расплава в поликристаллический соляной нанокompозит Au– $\text{NaNO}_3$  возникает пик вблизи 900 нм, отвечающий плазмонному резонансу укрупненных наночастиц золота. После растворения соляной матрицы наночастицы являются обособленными и не образуют агломератов.

Работа выполнена в рамках грантов РФФИ (№ 20-32-70112-Стабильность, 18-52-70012-е-Азия\_а), гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – докторов наук (№ МД-3790.2021.1.2), а также в рамках Программы повышения конкурентоспособности НИЯУ МИФИ (контракт № 02.a03.21.005 от 27.08.2013). Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования ИОФ РАН за ПЭМ-изображения наночастиц.

1. Bauer T. et al., in *Molten Salts Chemistry* (Oxford: Elsevier, 2013, pp 415 – 438).
2. Svobodova-Sedlackova A. et al. *Renewable Energy*, **152**, 208 (2020).
3. Wei X. et al. *Renewable Energy*, **145**, 2435 (2020).
4. Zhou Y. et al. *Chem. Commun.*, **52** (4), 811 (2016).
5. Myers P.D. et al. *Appl. Energy*, **165**, 225 (2016).
6. Shafeev G.A., in *Laser Ablation: Effects and Applications* (New York: Nova Science Publ., 2011, pp 191 – 225).
7. Kimura Y. et al. *Chem. Lett.*, **36** (9), 1130 (2007).
8. Zhang D., Gökce B., Barcikowski S. *Chem. Rev.*, **117** (5), 3990 (2017).
9. González-Castillo J.R., et al. *Appl. Nanosci.*, **7** (8), 597 (2017).
10. Zhilnikova M.I., Voronov V.V., Shafeev G.A. *Chem. Phys. Lett.*, **755**, 137778 (2020).
11. Barmina E.V., Simakin A.V., Shafeev G.A. *Chem. Phys. Lett.*, **655–656**, 35 (2016).
12. Ortaç B., Şimşek E.U., Kurşungöz C., in *Laser Ablation – From Fundamentals to Applications* (InTech, 2017). DOI: 10.5772/intechopen.70594.
13. Amendola V., Meneghetti M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11** (20), 3805 (2009).
14. Creighton J.A., Eadon D.G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87** (24), 3881 (1991).
15. Жильникова М.И. и др. *Квантовая электроника*, **50** (6), 608 (2020) [*Quantum Electron.*, **50** (6), 608 (2020)].
16. Olejnik M. et al. *Acta Phys. Pol. A*, **122** (2), 346 (2012).
17. Barmina E.V. et al. *Phys. Wave Phenom.*, **25** (3), 165 (2017).
18. Sylvestre J.-P. et al. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 16864 (2004).