

ВЛАДИМИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых

На правах рукописи

Кучерик Алексей Олегович

**Масштабно-инвариантные лазерно-индуцированные наноструктуры с
топологической зависимостью оптических и электрофизических свойств**

Специальность: 01.04.21 — Лазерная физика

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант: С.М. Аракелян

Владимир – 2019

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Обзор литературы. Лазерный синтез кластерных материалов и особенности их свойств.....	16
Введение	16
§ 1.1. Рост кластерных структур	16
§ 1.2. Образование кластеров. Основные физические следствия для наноструктурированных материалов	23
§ 1.3. Распространение света в сильно неоднородной среде	33
§ 1.4. Электропроводимость кластерных систем	35
Заключение по главе	41
Глава 2. Синтез наночастиц при воздействии лазерного излучения умеренной интенсивности на объемные мишени помещенные в жидкость	43
Введение	43
§ 2.1. Лазерная абляция металлических мишеней в жидкость	45
§ 2.2. Лазерно-индуцированные гидродинамические процессы в жидкости	46
§ 2.3. Моделирование конвективного движения жидкости	52
§ 2.4. Исследование поверхности мишени после лазерного воздействия	54
§ 2.5. Результаты экспериментов с коллоидными системами после лазерного воздействия	57
§ 2.5.1. Параметры наночастиц, синтезированных при различных условиях лазерного воздействия	57
§ 2.5.2. Оптические характеристики и морфология наночастиц.....	65
§ 2.6. Лазерный нагрев наночастиц в коллоидной системе	67
§ 2.7. Синтез наночастиц методом лазерной абляции углеродной мишени в жидкости	72
2.7.1. Исследование морфологических свойств получаемых частиц	73
2.7.2 Исследование получаемых частиц методами КР-спектроскопии.....	77
Заключение по главе	80
Глава 3. Лазерное формирование биметаллических и металлоуглеродных кластеров при воздействии на коллоидные системы.....	82
Введение	82
§ 3.1. Получение биметаллических кластеров при лазерном воздействии на коллоидные системы	84
§ 3.2. Синтез металлоуглеродных кластерных структур	88
§ 3.2.1. Лазерное облучение углеродных коллоидных систем. Анализ условий синтеза линейных структур в жидкости.	88
§ 3.2.2. Получение металлоуглеродных кластеров	96
§ 3.2.3. Оптические и структурные свойства металлоуглеродных кластеров, синтезируемых в жидкой фазе.....	99
Заключение по главе	106
Глава 4 Формирование наноструктурированных кластерных покрытий при лазерно-индуцированном осаждении наночастиц/кластеров из коллоидных систем.....	107
Введение	107

§ 4.1. Лазерно-индуцированное осаждение частиц из коллоидной системы.....	108
§ 4.1.1 Формирование тонкой пленки при однократном сканировании подложки	109
§ 4.1.2 Формирование тонкой пленки при многократном сканировании подложки	112
§ 4.2. Анализ и классификация структуры осажденных металлических наночастиц на поверхности подложки на основе подходов фрактальной геометрии	117
§ 4.2.1. Диффузионные процессы в коллоидных системах	117
§ 4.2.2. Моделирование процесса лазерного осаждения металлических наночастиц из коллоидной системы при ограниченной диффузионной агрегации. Описание модели	122
§ 4.2.3. Результаты моделирования и их обсуждение.....	123
§ 4.3. Капельное осаждение коллоидных частиц.....	126
Заключение по главе.....	132
Глава 5. Электрофизические свойства металлических микроконтактов кластерного типа, осажденных на твердую диэлектрическую подложку.....	134
Введение	134
§ 5.1. Особенности гранулированной электропроводимости.....	136
§ 5.2. Транспорт электронов в кластерной структуре.....	141
§ 5.3. Перколяционная модель	142
§ 5.4. Механизм электропроводимости с учетом квантовой активации электронов.....	149
Заключение по главе.....	153
Глава 6. Оптические свойства кластерных биметаллических пленок с варьируемой морфологией	155
Введение	155
§ 6.1. Оптические свойства слоистых кластерных пленок	156
§ 6.2. Моделирование оптических свойств биметаллических кластерных пленок.....	159
§ 6.3. Оптические свойства тонких кластерных пленок.....	165
§ 6.4. Исследование эффекта гигантского усиления комбинационного рассеяния на кластерной металлоуглеродной пленке.....	171
Заключение по главе.....	174
Заключение	176
Список литературы	180

Введение

Актуальность темы.

Искусственные материалы с топологической зависимостью функциональных свойств получили в настоящее время широкое распространение в различных областях физики как в фундаментальном, так и в прикладном аспектах. Такие материалы, демонстрируют зависимость электрических (топологические изоляторы) или оптических (фотонные кристаллы) характеристик от реализованной топологии образцов. В большинстве случаев речь идет об исследовании пространственно-периодических структур (квазикристаллы, сверхрешетки и т.д.). В то же время большой интерес вызывают фрактальные системы, демонстрирующие свойства масштабной инвариантности – самовоспроизведение/самоподобие своей структуры в некотором диапазоне масштабов. Для подобного типа структур возникают задачи, позволяющие на новых физических принципах разрабатывать элементы и устройства фотоники, оптоэлектроники с реализацией квантово-размерных эффектов в макроскопических явлениях, например, за счет возможности формирования коррелированных состояний в нанокластерах.

Управление механизмами лазерного синтеза наноструктур с контролируемым составом и топологией определяется физикой взаимодействия лазерного излучения с веществом, что востребовано в методах формирования как отдельных элементов фотоники, так и устройств, работающих на новых физических принципах. Особенности взаимодействия лазерного излучения с веществом позволяют реализовывать нестационарные термодинамические процессы, при которых существенными факторами структурирования среды становятся не только макропараметры (температура, давление, объем), но и индуцированные лазерным излучением динамические процессы. Длительность и энергия лазерного импульса в таком случае становятся управляющими параметрами, обеспечивающими различные сценарии фазового перехода в

материалах, что приводит к принципиально разным стратегиям лазерного структурирования. Действительно, варьирование режимами генерации лазерного излучения – от непрерывного до импульсного с ультракороткой длительностью (вплоть до фемтосекунд) – позволяет реализовывать разные механизмы формирования нанообъектов. При тепловых процессах в условиях непрерывного/квазинепрерывного режимов генерации, возникают структуры с микронным и субмикронным пространственным масштабом. Для лазерных импульсов короткой длительности (от наносекунд до фемтосекунд) механизмы синтеза наноструктур в основном связаны с интенсивным выбросом вещества под воздействием лазерного излучения – лазерной абляцией; они приводят к образованию наноструктур с характерными пространственными размерами от сотен нанометров до десятков ангстрем. Здесь речь может идти как об образовании наноструктур непосредственно в лазерно-индуцированной плазме, так и при взаимодействии излучения с конденсированными средами.

Развитие этих направлений лазерной физики с разработкой методов синтеза искусственных наноструктурированных материалов с варьируемым компонентным составом и характерными пространственными параметрами в масштабе единиц и десятков нанометров и посвящена настоящая диссертация. Одним из решений данной проблемы является создание кластерных наносистем, в которых в качестве структурного элемента выступают наночастицы (с размерами от 1 до 100нм). Формирование отдельных нанокластеров или же их ансамблей (в ультрадисперсных средах или в виде устойчивых пленок на поверхности твердых тел) дает возможность реализации квантовых коррелированных состояний в макроскопических масштабах в тех случаях, когда отдельные структурные элементы кластеров и расстояние между ними меньше или сравнимы с типичными характерными длинами, определяющими фундаментальные физические процессы (длина рассеяния фонона/электрона, длина волны де Бройля и т.д.).

Свойства кластерных систем крайне чувствительны к форме, размеру и расстоянию между их составными элементами – пространственному распределению наночастиц. Такие зависимости хорошо известны для

кристаллических объемных материалов, в частности, для электрофизических и оптических характеристик твердых тел, но для изменения данных параметров и обеспечения стабильных условий проявления квантовых эффектов в этих случаях необходимо внешнее экстремальное воздействие, например, достижение одновременно высокого давления и низкой температуры. В тоже время фрактальные кластеры демонстрируют свойства масштабной инвариантности, и могут быть сравнительно легко модифицированы как в необходимых топологических параметрах, так и по требуемому элементному составу.

Поэтому для фрактальных кластерных систем, индуцированных лазерным излучением, появляется возможность управления термодинамическими и кинетическими/транспортными свойствами в зависимости от используемого элементного состава, морфологии наночастиц, доли межфазной поверхности, реализуемого межчастичного взаимодействия и топологии кластерной системы в целом. Все это приводит к реализации в таких комплексных средах квантово-размерных эффектов по аналогии с гетерогенными оптическими системами соответствующего масштаба.

В данной работе в качестве метода управляемого получения отдельных кластеров и их ансамблей в тонких пленках на поверхности твердых тел, использовалась двухэтапная экспериментальная схема, в рамках которой на первом этапе, при воздействии непрерывного лазерного излучения с интенсивностью воздействия 10^5 - 10^6 Вт/см² формировались коллоидные системы, состоящие из наночастиц с требуемым распределением по размерам, а на втором этапе с использованием лазерно-индуцированного осаждения частиц их коллоидных систем формировались отдельные кластеры или их ансамбли на поверхности твердой подложки. Такая схема лазерного формирования коллоидных кластеров, позволяющая получать устойчивые нанокластерные системы с варьируемым элементным составом и воспроизводимой топологией, является одним из принципиальных приложений лазерной физики по разработке новых физических принципов для создания элементов фотоники.

Уровень разработанности исследуемых проблем.

Методы лазерного синтеза нанокластеров в процессе абляции материала получили широкое распространение, поскольку лазерное излучение с варьируемыми пространственно-временными параметрами позволяет обеспечивать требуемые скорости кластеризации и возможность управления ростом данных структур, намного превышающие возможности других экспериментальных схем. Более того, оказывается доступным получение фрактальных кластерных систем лазерно-индуцированными методами с набором оптических и электрофизических свойств, недостижимых для традиционных методов формирования тонких пленочных покрытий. Такие наноструктуры с топологической зависимостью оптических и электрофизических свойств могут найти широкое применение в оптике и наноэлектронике.

Тем не менее, в настоящее время так и не создано единство подходов в получении нанокластеров и описания их свойств. В первую очередь это связано с контролем получения нанокластеров с требуемым составом и топологией, а также решением вопросов стабильности кластерных систем и ансамблей. Также не в полной мере определены взаимосвязи между физико-химическими и топологическими свойствами подобных кластерных систем, с одной стороны, и наблюдаемыми особенностями взаимодействия оптического излучения с ними с другой. Фундаментальные явления, которые могут регистрироваться в таких низкоразмерных системах, имеют непосредственное отношение к макроскопическим квантовым коррелированным состояниям конденсированных сред. Их рассмотрение в аспекте управления оптическими и электрофизическими свойствами в зависимости от компонентного состава и топологической реализации различных кластерных структур, а также перспективы их использования в фотонике и оптоэлектронике и определило основные направления исследований в данной работе. Они доведены до конкретных методик и технологий в лазерном эксперименте для получения наноструктур с требуемыми характеристиками.

Целью диссертационной работы является развитие нового научного направления в области получения лазерно-индуцированных нанокластерных

структур с заданными оптическими и электрофизическими характеристиками, определяемыми.

Основные направления исследования, связаны с изучением фундаментальных динамических процессов взаимодействия излучения с наноструктурированными средами и сводятся к решению следующих задач:

- управляемого лазерного синтеза наночастиц/нанокластеров с варьируемыми параметрами, зависящими от условий воздействия;
- анализу и контролю лазерно-индуцированных гидродинамических процессов, приводящих к формированию и последующему осаждению на твердую подложку нанокластеров с требуемой топологией;
- моделированию оптических и электрофизических свойств получаемых в лазерном эксперименте нанокластеров и их ансамблей в зависимости от их топологических особенностей и компонентного состава;
- созданию экспериментальных схем по изучению, управлению и тестированию функциональных свойств лазерно-индуцированных нанокластерных систем, в условиях проявления эффектов размерного квантования.

Соответственно **объектом исследования** являются лазерно-индуцированные наноструктурированные кластерные системы с изменяемыми, в зависимости от реализованной топологии, электрофизическими и оптическими свойствами, а **предметом исследования** - оптические и электрофизические свойства нанокластерных систем, сформированных при различных условиях лазерного воздействия.

Методы исследования.

В работе разработаны оригинальные методы лазерно-индуцированного синтеза нанокластеров с использованием в экспериментах автоматизированных лазерных комплексов с возможностью изменения пространственно-временных характеристик излучения и выбора режима воздействия. Исследование динамических нелинейных процессов в области взаимодействия лазерного излучения с поверхностью твердотельной мишени проводилось в реальном масштабе времени при помощи оригинальной экспериментальной схемы,

включающей в себя лазерный усилитель яркости и скоростную цифровую камеру. Структурные и топологические свойства нанокластеров и их ансамблей, как и элементный состав регистрировались с применением современных методов неразрушающей диагностики: сканирующей электронной (СЭМ) или просвечивающей микроскопии (ПЭМ); атомно-силовой (АСМ), ближнеполевой (СБОМ) или туннельной микроскопии (СТМ), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопия), а также использовались высокоточные оптические и электрические методы измерения. Для анализа получаемых экспериментальных данных использовались оригинальные методы обработки изображений с применением разработанных автором алгоритмов на основе подходов нелинейной динамики и фрактальной геометрии. Обработка экспериментальных данных проводилась в математических пакетах MatLab и Origin. Моделирование процессов формирования нанокластеров, их оптических и электрофизических свойств производилось с использованием открытых библиотек функций и/или путем создания необходимых программных модулей.

Научная новизна работы заключается в получении комплекса новых экспериментальных и теоретических результатов, которые впервые позволили в лазерном эксперименте с единых позиций исследовать оптические и электрофизические свойства наноструктурированных кластерных объектов в жидкости и в тонких пленках, осажденных на твердую подложку, в условиях возникновения коррелированных состояний и проявления квантовых размерных эффектов. Эти результаты могут суммированы следующим образом:

1. Впервые синтезированы коллоидные системы с наночастицами благородных металлов методом непрерывной лазерной абляции мишени в жидкости при воздействии оптическим излучением интенсивностью 10^5 - 10^6 Вт/см². Показана возможность управляемого получения наночастиц с заданными размерами и функцией их распределения по размерам в зависимости от условий лазерного эксперимента и выбора жидкой фазы коллоидной системы.

2. Разработан метод лазерно-индуцированного термодиффузионного осаждения из коллоидного раствора на поверхность прозрачной диэлектрической

подложки кластерных пленок. Показана возможность управления топологическими свойствами осаждаемого слоя за счет изменения условий лазерного воздействия и вариации размеров наночастиц в исходной коллоидной системе.

3. С применением подходов фрактальной геометрии оценены процессы развития аномальной диффузии наночастиц вблизи микронеоднородностей поверхности. Проведено численное моделирование механизма осаждения частиц при локальном лазерном воздействии для случаев различной шероховатости поверхности подложки. Разработан способ контролируемого формирования рельефа осаждаемого слоя в зависимости от начальной «затравочной» структуры подложки.

4. Впервые продемонстрирована возможность формирования нанокластеров за счет Ван-дер-Ваальсового взаимодействия заряженных частиц в условиях реализации пиннинг-эффекта границы малой капли при ее испарении на поверхности твердой подложки. Продemonстрирована возможность изменения топологии осаждаемых кластеров за счет варьирования концентрации наночастиц и контролируемого режима испарения капли при дополнительном воздействии лазерного излучения, локально изменяющего скорость испарения капли.

5. Экспериментально доказано, что поверхностное электросопротивление металлических нанокластерных пленок существенным образом зависит от их топологических лазерно-индуцированных параметров – размеров, формы и плотности расположения кластеров. При этом доминирующим механизмом электропроводимости в таких пленках при комнатной температуре является туннелирование электронов в системе нанокластеров. Однако, при нагревании образца в диапазоне 60°-100°С проявляются эффекты термоактивации электронов с реализацией прыжковой электропроводимости.

6. Разработаны способы управления оптическими спектрами пропускания и отражения формируемых в лазерных экспериментах нанокластерных пленок за счет модификации их топологии и элементного состава. С использованием метода конечных разностей во временной области проведено моделирование прохождения

плоской монохроматической волны через многослойную систему сферических наночастиц, расположенных на стеклянной подложке. Показано, что характер спектров пропускания таких гранулированных пленок определяется взаимным расположением частиц, формирующих кластерный ансамбль.

7. Предложен и реализован новый метод формирования металлоуглеродных комплексов, состоящих из линейных цепочек углерода и металлических наночастиц при лазерном облучении коллоидных систем с наночастицами шунгитового углерода и благородных металлов. Показано, что добавление металлических наночастиц стимулирует рост линейных углеродных цепочек, препятствуя их распаду на более короткие компоненты и уменьшая механические деформации.

8. Зарегистрирован эффект гигантского усиления комбинационного рассеяния света на тест-молекулах (стандартные красители Rodamin 6G и DCM), нанесенных на тонкую металлоорганическую пленку. Показано, что по положению полос комбинационного рассеяния света можно детектировать и идентифицировать вещество при сверхмалых концентрациях (до одной молекулы красителя на миллион молекул окружающей среды). Управление чувствительностью в данном подходе реализуется за счет изменения относительной концентрации золотых и серебряных наночастиц в кластерной пленке. Это приводит к кардинальному усилению в различных частотных диапазонах спектра, характерного для выбранного красителя.

Теоретическая и практическая значимость работы.

1. Предложены и обоснованы оригинальные способы лазерного синтеза нанокластеров с проявлением макроскопических коррелированных квантовых состояний и размерных эффектов, позволяющих управлять электрофизическими и оптическими характеристиками данных структур. Это дает возможность создания гибридных систем и элементов фотоники и оптоэлектроники, работающих на новых физических принципах.

2. Разработаны экспериментальные методы лазерного осаждения из коллоидных систем разного состава нанокластеров на твердую поверхность с

возможностью формирования планарных кластерных систем с контролируемым макро-, микрогеометрией и элементным составом, определяющими функциональные свойства подобных структур.

3. Применение разработанной автором лазерной диагностической системы позволяет проводить наблюдение лазерно-индуцированных процессов непосредственно в области взаимодействия лазерного излучения с твердой мишенью в реальном времени в пространственных и временных масштабах, характерных для реализации различных механизмов воздействия света на вещество. Это имеет принципиальное значение при синтезе наноструктурированных материалов с изменяемыми функциональными свойствами для различных приложений.

4. Предложенные методы и алгоритмы обработки изображений лазерно-индуцированных нанообъектов, получаемых с помощью атомно-силового микроскопа, позволяют существенно компенсировать избыточность информации и улучшить пиксельное разрешение этих изображений, что повышает качество и оперативность анализа их свойств и оптимизирует процесс анализа их свойств.

Основные положения, выносимые на защиту.

Основные положения, выносимые на защиту, определяются фундаментальными и прикладными результатами, полученными в лазерном эксперименте по управляемому синтезу кластерных наноструктур различного состава в коллоидной системе и топологии на поверхности твердого тела.

1. Лазерно-индуцированные биметаллические (Au,Ag) нанокластеры являются эффективной средой для реализации макроскопических коррелированных состояний за счет проявления квантово-размерных эффектов, зависящих не только от элементного состава, но и от топологических особенностей формирующих ансамблей частиц.

2. Электросопротивление лазерно-индуцированных кластерных пленок, сформированных на поверхности диэлектрика, связано со смешанным механизмом распространения электронов в комплексной среде: туннелированием и прыжком с

переменной длиной, за счет термоактивации электронов при энергиях существенно ниже значений, соответствующих объемным материалам того же состава.

3. Оптические эффекты локального просветления и индуцированного поглощения в тонких золотосеребряных пленках определяются топологической особенностью расположения ансамбля нанокластеров, плотностью упаковки частиц в кластерах одного слоя и количества слоев.

4. Металлоуглеродные комплексы, состоящие из линейно-цепочечного углерода и наночастиц благородных металлов, демонстрируют эффект гигантского усиления комбинационного рассеивания света, что позволяет детектировать и идентифицировать малые количества вещества на их поверхности. Изменение коэффициента усиления в различных частотных диапазонах происходит за счет подстройки плазмонного резонанса системы углерод-золото-серебро при изменении относительной концентрации благородных металлов в осаждаемых комплексах.

Степень достоверности и апробация работы.

Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается высоким уровнем современного научно-исследовательского оборудования, методов и методик обработки результатов и подтверждается публикациями в ведущих научных журналах и выступлениями на научных конференциях.

Основные результаты работы опубликованы в научных журналах «Scientific Reports», «Chemical Physics and Physical Chemistry», «Optical and Quantum Electronics», «Journal of Nanoparticle Research», «Journal of Nanomaterials», «Оптика и спектроскопия», «Квантовая электроника», «Доклады Академии Наук», «Известия РАН. Серия физическая», «Laser Physics», «Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования», докладывались на 5-й Международной конференции по фотонике и информационной оптике (Москва, Россия, 2016), 16-й, 17-й и 18-й международных конференциях Оптика Лазеров (Санкт-Петербург, Россия, 2014, 2016, 2018), VI и VII международном симпозиуме «Современные проблемы лазерной физики» (Новосибирск, Россия, 2013, 2016),

Международной конференции ICONO/LAT-2016 (Минск, Республика Беларусь, 2016), XII международном семинаре по квантовой оптике (Москва/Троицк, Россия, 2016), V российско-китайском семинаре по лазерной физике и фотонике RCWLP&P-2015 (Новосибирск, Россия, 2015), международных конференциях ALT'13, ALT'14, ALT'15, ALT'16, ALT'17 (Будра, Черногория, 2013; Каси, Франция, 2014; Фару, Португалия, 2015; Голуэй, Ирландия 2016; Пусан, Корея, 2017, Прага, Чехия 2019), VII и VIII и международных конференциях LANE 2012, LANE 2014 (Фьёрт, Германия, 2012, 2014), международной конференции METANANO-2017 (Владивосток, Россия, 2017), VIII российско-китайском симпозиуме по лазерной физике и фотонике (Казань, Россия, 2018), симпозиуме PIERS 2017 (Санкт-Петербург, Россия, 2017), международной конференции по новым тенденциям в квантовой и мезоскопической физике NTQMP-2018 (Ереван, Армения, 2018), международной конференции по нанофотонике, метаматериалам и фотовольтаике (Сантьяго де Куба, Куба, 2018).

По материалам диссертации опубликовано 2 монографии, 29 статей, из них: WOS и Scopus – 19, прочие – 10.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы из 221 наименований, в том числе 32 работы автора. Материал диссертации изложен на 203 страницах, сопровождается 90 рисунками и 4 таблицами.

Личный вклад

В диссертации представлены результаты экспериментальных исследований получения нанокластеров методами лазерного воздействия на коллоидные системы, выполненные непосредственно автором и/или под его непосредственным руководством. Ряд экспериментальных результатов, связанных с получением коллоидных частиц и осаждением кластеров и их ансамблей на поверхность твердой подложки, а также исследованием их морфологических, оптических и электрических свойств, получен совместно с коллегами кафедры физики и

прикладной математики ВлГУ. Результаты по математическому моделированию оптических и электрофизических свойств – с коллегами из Университета ИТМО, Санкт-Петербург, Вестлейк Университет, Китай, Аикс-Марсель Университет и Университет Лиона, Франция. Экспериментальная часть по исследованию эффекта гигантского усиления комбинационного рассеяния получена в сотрудничестве с исследователями из СПбГУ, Санкт-Петербург. Измерения на просвечивающем микроскопе проведены в рамках совместных исследований в Университете Экс-Марсель, Франция и в ООО «Системы для микроскопии и анализа», Москва. Личный вклад автора заключается в постановке задач исследования, разработке экспериментальных и теоретических методов их решения, в разработке и реализации в ВлГУ экспериментальных установок по лазерному синтезу и осаждению кластеров и их ансамблей, в обработке, анализе и обобщении полученных результатов.

Глава 1. Обзор литературы. Лазерный синтез кластерных материалов и особенности их свойств

Введение

Современные достижения в области лазерной физики, поляритоники и фемтонанофотоники связаны, главным образом, с исследованиями динамических процессов в предельных пространственно-временных масштабах: ультракоротком временном диапазоне индуцированного лазерного воздействия на поверхность различных материалов, приводящих к развитию наноразмерных эффектов на поверхности твердого тела [1]. Лазерно-индуцированное воздействие на различные материалы сопровождается структурными фазовыми переходами. В прикладном аспекте речь идет о синтезе наноструктурированных материалов и элементов с требуемыми функциональными и конструкционными свойствами для различных приложений. Важная особенность лазерных методов получения подобных наноматериалов – управляемое изменение их морфологии, что в целом определяет физико-химические свойства получаемых таким образом материалов и тонких пленок [2].

§ 1.1. Рост кластерных структур

Одна из проблем физики конденсированных сред – в какой взаимосвязи находятся микро- и макросвойства наноструктурированных материалов. Использование методов лазерного структурирования дает эффективный инструмент для решения данной задачи путем направленного синтеза разномасштабных структур кластерного типа с определенным уровнем корреляции составляющих их компонент, что и дает возможность определять степень

соответствия и подобия макро- и микросвойств [3]. Для наноструктурированных кластерных систем определяющим является не сам размер объекта (1-100нм), а тот факт, что термодинамические, кинетические/транспортные и структурные свойства материалов могут кардинально меняться в зависимости от диапазона изменения размеров структурных элементов: доменов, пор, наночастиц, квантовых точек и т.п. [4].

Эта принципиальная зависимость определяется химической природой и морфологией частиц, межфазными границами на поверхности и внутри образца, разными типами сил связи и другими факторами.

На микроуровне необходимо учитывать следующие взаимодействия: электрон-электронное, электрон-фононное, фонон-фононное, а при наличии света к ним добавляются и взаимодействия с фотонами. Каждое из этих взаимодействий, приводящих к образованию связанных состояний разной природы, имеет свой характерный пространственный масштаб реализации, поэтому «включается» для разных размеров структурных элементов, приводя к разным состояниям вещества.

Данные размерные эффекты, аналогичные явлениям в гетерогенных системах, могут быть двух типов: слаборазмерные, когда реализуется аддитивное влияние поверхностей раздела между частицами, действуют стерические факторы, и сильноразмерные эффекты, когда речь идет об истинных фазовых переходах [5].

Однако фазовые переходы могут определяться разными управляющими термодинамическими параметрами [6]. При работе с конденсированными средами – это температурные фазовые переходы с управляющим параметром – определенной температурой T , при которой образуется новая фаза [3, 7]. В роли управляющего параметра может выступать и внешнее поле, например, магнитное \vec{H} , что хорошо известно для жидких кристаллов (переход Фредерикса в ориентированных нематических жидких кристаллах), которые демонстрируют структурные фазовые переходы. Более необычным является проявляющаяся в оптическом эксперименте зависимость наблюдаемого агрегатного состояния вещества от длительности воздействующего лазерного импульса, когда из-за

нестационарности процесса взаимодействия лазерного излучения с веществом равновесная фазовая диаграмма состояния вещества (не только температурная) не успевает проявиться, и наблюдается особая траектория его трансформации в зависимости от временного масштаба воздействия и инерционности процессов взаимодействия света с веществом [8].

В этом же ряду явлений лежит и обсуждаемый фазовый переход как функция от размера структурных элементов, из которых состоит материал. Новое состояние среды возникает для определенного размера элемента и/или характерного масштаба их ассоциации. Но в случае лазерного воздействия на среду при таком индуцировании ее разных состояний появляется много новых (по сравнению со стандартной термодинамикой) эффектов, в первую очередь динамических с уникальной кинетикой [9].

Для равновесных (устойчивых) состояний материала возникающая дисперсность среды приводит к преодолению энергетического барьера между разными фазовыми состояниями однородного вещества при изменении размера наночастиц – поэтому происходит истинный фазовый переход. Роль флуктуаций среды при этом может сводиться не только к развитию кинетических процессов, но и к возбуждению сильной нелинейности в среде.

Для неравновесных (неустойчивых) состояний материала скорость развития кинетических процессов, происходящих в системе, начинает существенно зависеть от размера наночастиц и определяет, с одной стороны, временем перехода в устойчивое состояние, т.е. достижение определенного фазового состояния вещества. С другой стороны, – могут реализовываться условия, характерные для неравновесных открытых систем с явлениями самоорганизации (Рисунок 1.1) и появлением новых фаз.

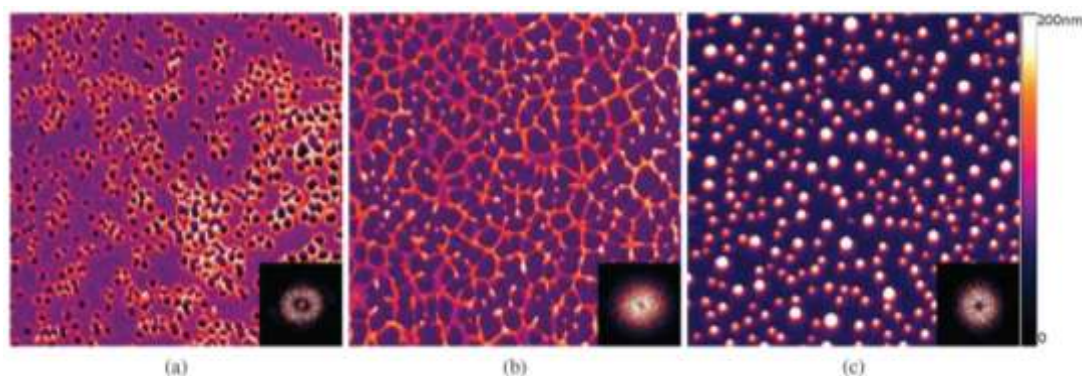


Рисунок 1.1 – Самоорганизация на подложке SiO_2 после воздействия лазерных наносекундных импульсов на ультратонкую металлическую пленку Ag: а) после 10 импульсов образуются зародыши; б) после 1000 импульсов образуются полигоны; в) после 10000 импульсов наблюдаются отдельные наночастицы [10].

Механизмы роста структур на поверхности твердого тела классифицируются с учетом различных взаимоотношений между силами взаимодействия атом-атом, атом-подложка, разного типа атомов друг с другом и т.д. В рамках данного подхода существует 3 базовых механизма синтеза наноструктур (Рисунок 1.2): (1) послойное образование наноструктур, (2) синтез в виде упорядоченных островков (кластеров) на общем атомарном слое на подложке, (3) образование на подложке изолированных островков [5].

Конкретный тип возникающей наноструктуры зависит от количественных параметров, характеризующих плотность свободной энергии материала, его упругую энергию, энергию лазерного взаимодействия с наночастицами и т.д. [11].

Функция распределения кластеров, представляющих метастабильную структуру вещества (в зависимости от числа входящих в них наночастиц), является промежуточной между двумя устойчивыми состояниями – газовой-агрегатной структурой вещества и твердым телом [12, 13]. При этом речь может идти об образовании как твердотельных кластеров, так и кластеров в жидких фазах в случае коллоидных систем [9]. Число наночастиц в квазиустойчивом кластере может быть определено в рамках оболочечной модели (по аналогии с атомными оболочками в Периодической системе Д.И.Менделеева) для типичных пространственных конфигураций среды, которые характеризуются соответствующими магическими

числами (по числу наночастиц), определяющими устойчивые оболочки. В значительной степени кластеростроение зависит от материала подложки, которая в доминирующей степени определяет поверхностную морфологию возникающих нанокластерных структур.

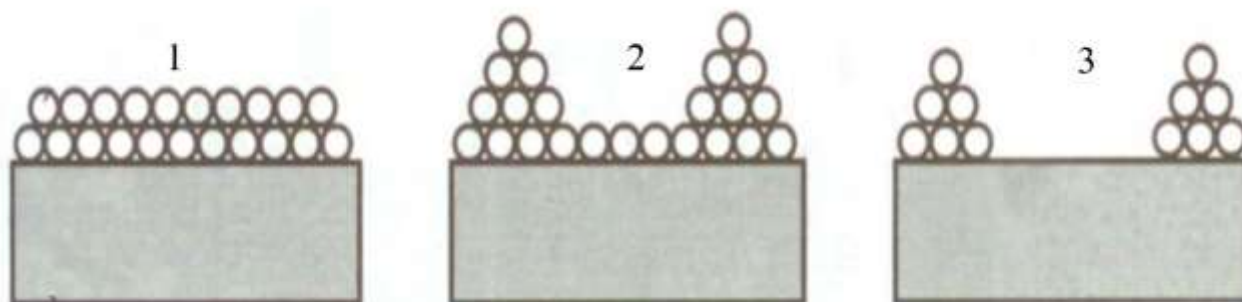


Рисунок 1.2 – Возможные механизмы роста пленки:

1 - послойный, когда осаждаемый материал смачивает поверхность подложки; реализуется при условии, что поверхностная свободная энергия подложки превосходит сумму поверхностной энергии растущего слоя и энергию границы раздела;

2 – связанные островки, когда в системе имеется рассогласование по постоянной решетке и на начальном этапе реализуется послойный рост, но при превышении некой критической толщины растущего слоя осажденный материал обладает большой упругой энергией, релаксация которой реализуется через дальнейшее образование изолированных островков;

3 – изолированные островки характерны для случая несмачиваемости растущим слоем поверхности подложки [11].

При лазерно-индуцированных процессах большое значение имеет бесконтактный механизм коллективной связи между атомами в кластере, определяемый параметрами лазерного излучения при его взаимодействии с ансамблем атомов (аналог действия Ван-дер-Ваальсовых сил).

Учет этих факторов приводит к соответствующей топологии кластерных нанообъектов, формы которых могут трансформироваться в зависимости от магических чисел (сферы, эллипсоиды разных типов с последовательными

переходами от одной модификации к другой в зависимости от числа наночастиц в кластере).

Последовательный лазерный нагрев, расплав материала и его дальнейшее остывание могут реализовываться при воздействии от непрерывного лазерного излучения до импульсного – вплоть до наносекундных длительностей – с образованием структур с пространственным масштабом от нескольких микрон до нескольких десятков нанометров. Для лазерных импульсов более короткой длительности (от наносекунд до фемтосекунд) механизмы синтеза наноструктур связаны с выбросом вещества под лазерным воздействием – абляцией; они приводят к наноструктурам с характерными размерами 10-100нм как на самой облучаемой поверхности (мишени), так и при осаждении вещества на расположенной в регулируемых условиях и геометриях эксперимента дополнительной подложке из разных материалов [14, 15].

Для этих задач возникает конкуренция между различными физическими эффектами, связанными с прохождением и отражением лазерного пучка при облучении обрабатываемой (в т.ч. многослойной) поверхности, с возбуждением в ней коллективных движений, с поглощением (в т.ч. резонансным и при определенной геометрии) света в веществе и др. Такая конкуренция часто приводит к неустойчивым во времени и периодическим процессам взаимодействия сфокусированного лазерного излучения с веществом, и наблюдаются автокорреляционные состояния среды (обычно, с частотой колебаний 10^2 - 10^4 Гц и вариациями температуры $\Delta T \sim 500$ К при лазерной интенсивности до 10^{10} Вт/см²).

Когда речь идет о тепловых явлениях (нагрев, расплав и дальнейшее остывание), а также о дефектно-деформационных и ударных взаимодействиях, то в зависимости от интенсивности лазерного излучения, его длительности и типа обрабатываемого материала, а также его начального состояния степень и эффективность лазерного воздействия может быть разной, приводя к различным динамическим режимам – как стационарным, так и стохастическим [16, 17].

В условиях определенных зон лазерного воздействия, которые классифицируются в зависимости от наличия плазменного факела, возникающего

непосредственно над обрабатываемой поверхностью, до характеристик (глубина и др.) индуцируемого лазерным излучением кратера внутри образца со сложным составом (расплавленный материал, газо-динамические каналы, вторичные процессы воздействия) могут реализовываться разные технологические режимы обработки, каждый – со своими коэффициентами передачи энергии от лазерного пучка к обрабатываемому материалу [17].

Реализация заданных технологических условий лазерного синтеза наноструктур и является ключевым пунктом использования лазеров для такого типа задач, обеспечивающим их высокую конкурентность по отношению к другим методам нанотехнологий. Весьма перспективными, именно в плане выбора управляемого режима синтеза наноструктур, является комбинированное/совместное воздействие на вещество лазерного излучения и статических (магнитных и электрических) полей, а также ультразвуковых источников (обычно с частотой – до 22кГц). В частности, последние дают эффективный инструмент регулирования гидродинамическими течениями (во временном масштабе порядка 10^{-4} с) в ванне расплава образца, где наряду с термокапиллярными вихрями и пограничными эффектами (они характерны для чисто лазерного воздействия при расплаве вещества), также возникают вихревые слои, происходит кавитационный отрыв вихрей от вихревого слоя и появляются новые термокапиллярные течения (ср. с [17]).

Все это позволяет говорить, действительно, об уникальных возможностях лазерных технологий получения управляемым образом наноструктурированных материалов и тонких пленок из разных исходных веществ с заданными физико-химическими и функционально-конструкционными свойствами.

§ 1.2. Образование кластеров. Основные физические следствия для наноструктурированных материалов

Эволюция формирования твердотельных структур, начиная с атомов и заканчивая монокристаллическими образцами, может быть представлена в виде следующих стадий [3, 5].

При образовании кластеров возможны взаимодействия различного рода – частица-частица, кластер-частица, кластер-кластер [12]. Для кластеров из наночастиц, которые в свою очередь состоят из сравнительного небольшого количества (до нескольких тысяч) атомов, механизмы взаимодействия становятся еще более сложными из-за атом-атомного взаимодействия между элементами отдельных частиц. Особое значение имеют результаты по наноструктурированию слоев на поверхности подложки, происходящем при осаждении частиц из лазерно-индуцированной плазмы по механизму лазерной абляции. В этом последнем случае основной механизм – взаимодействие отдельных атомов в пылевой и/или кластерной плазме [18].

Оценить пороговый размер частиц, при котором начинается образование кластеров, например, для определенности – в коллоидных системах [19], можно исходя из механизма структурирования дисперсных систем при ближней коагуляции, когда молекулярные силы сцепления f_c между частицами становятся сравнимыми с собственным весом образующихся структур в дисперсной фазе. Это приводит к соотношению [5]:

$$f_c \approx \rho_{eff} d_c^3 g, \quad (1.1)$$

где ρ_{eff} – отнесенная плотность частиц, d_c – эффективный диаметр частиц, g – ускорение свободного падения.

Анализ данной задачи может быть проведен в рамках ряда моделей статистической физики. Они подробно проанализированы в [20] в аспекте общих

принципов физико-химической эволюции твердого тела от масштаба наночастиц, их агломерации и упорядочения до условий распада [5].

Отметим в связи с этим, что поскольку нанокластерные структуры являются метастабильными фазами, то функция распределения наночастиц по размерам меняется во времени. Например, для насыщенного раствора (в стадии так называемого оствальдова созревания) – последовательно: от узкого с явно выраженным максимумом распределения в начальный момент (t_0) в окрестности некоторого характеристического размера частиц l_0 до широкого со значительно меньшим значением среднего (при $t_k \gg t_0$) с характерным размером l_k . Типичные значения этих параметров: $l_0 \sim 20 \text{ нм} \pm 5\%$, $l_k \sim 100 \text{ нм} \pm 20\%$. Это является следствием распространенной особенности развития наносистем – запаздыванием упорядочения по сравнению с укрупнением частиц.

Принципиальная задача в изучении такого эволюционного маршрута наносистем – определение значений t_0 , t_k и l_0 , l_k (и их ширин) для каждого конкретного случая. В частности, развиваются методы молекулярной динамики для моделирования структуры пористых сред и многофазных материалов (см., например, [21]). При этом расчет проводится на основе событийно-управляемого алгоритма при движении частиц в соответствии с кинетической теорией. Максимальный размер кластера может оцениваться из разных условий, в частности, по заполнению составляющими кластер частицами некоторого фиксированного объема или по числу предполагаемых столкновений и/или по возникающему/допустимому давлению в системе. При этом существуют условия, когда процессы распада агрегатов и их образования уравниваются [22].

Кроме того, при воздействии лазерного излучения помимо собственного теплового механизма (усложненного условиями температурного градиента, обусловленного конечным размером лазерного пучка) возможен и механический (вибрационный) механизм агрегации из-за воздействия последовательности лазерных импульсов [1].

Важно, что в определенных случаях даже коллоидные системы ведут себя аналогично твердым телам и могут проявлять как упругие, так и эластичные свойства [23, 24].

Такое наложение свойств особенно важно в нестационарных условиях при кратковременных воздействиях, что соответствует лазерному эксперименту, когда имеют значения различные времена включения для разных механизмов взаимодействия. [1].

Различие в величине доминирующего размера образующихся наночастиц на поверхности твердого тела и в коллоидном растворе можно связать с тем, что в жидкости основной механизм формирования наночастиц связан с силами поверхностного натяжения [24]. При этом эффективная масса твердых частиц определяется при их движении также и массой вовлекаемой в это движение жидкости. Принципиально, что в жидкой среде, могут возникать очень большие локальные давления (МПа и ГПа) и температуры (более 5000К) из-за взрывного характера испарения, образования ударных волн и локализации частицы в определенном месте [9].

Рассмотрим простую физическую картину образования кластеров, которые являются промежуточным состоянием вещества при переходе от атомного газа к конденсированной среде.

Процесс роста и разрушения металлических кластеров в плазме в присутствии атомного пара происходит по очевидной схеме [3, 5]:



где M – атом металла, M_n – кластер, состоящий из n атомов.

Термодинамическое равновесие кластерной плазмы – между кластером и атомным паром (в каждой точке) – не исключает неравновесности по отношению к процессам роста и испарения кластеров; она определяется балансом между прилипанием и испарением атомов.

Это позволяет оценить критический размер $N_{кр}$ (в единицах плотности атомов) кластера, который соответствует минимуму равновесной функции распределения кластеров по размерам: $N_{кр} = N_s \exp((\epsilon_0 - \epsilon_n)/K_B T)$, где ϵ_0 – энергия

связи атомов, не входящих в кластер, ε_n – энергия связи атомов с макроскопической поверхностью кластера, N_s – равновесная плотность атомов, K_B – постоянная Больцмана, T – температура. Фактически речь идет о двухуровневой модели. При этом размер кластера разный для жидкого и твердого его состояния.

В первом случае рост кластеров происходит непрерывным образом (ε_n монотонно зависит от размера кластера). Во втором – скачками в соответствии с так называемыми магическими числами, определяющими оболочечную модель кластера, в которой максимальные значения энергии связи атомов в кластере ε_n относятся к замкнутым оболочкам. Это приводит (из-за роста кластера с возвращениями – со скачками между оболочками) к существенному увеличению характерного времени его роста.

Температура плавления кластера заметно зависит от его размера. Так, например, для кластеров натрия температура плавления изменяется в пределах 288-303К в зависимости от числа атомов в кластере – соответственно от 923 до 10 179. Обычный натрий плавится при 371К. Эти размерные эффекты нагрева, плавления и испарения с учетом скорости остывания наночастиц могут быть проанализированы с использованием теории Ми [8, 25] для каждого фиксированного действия лазерных импульсов и частоты их следования.

Перечислим ряд принципиальных для кластеров физических параметров, известных из литературы [13]. В частности, необходимость определить характерные кинематические параметры с размерностью длины, которые полезны при анализе кластерообразования за счет процессов переноса разномасштабных объектов – атомов/частиц/кластеров.

Речь идет о следующих трех параметрах – длине свободного пробега частицы в атомном газе λ_c ($\sim(V/N)^{1/3}$, V – объем, N – число частиц), ее радиусе r (модель сферической частицы с числом n_a атомов) и для заряженных (равномерно по поверхности) объектов – критическом/доминирующем размере $r_{кр}$ кластера, при котором тепловые процессы (энергия $K_B T$) конкурируют с кулоновским взаимодействием зарядов в кластере (энергия $z^2 e^2 / 2r$, где z – заряд кластера).

Между наноструктурами возникают высокоэффективные процессы теплопередачи за счет сильного увеличения (на порядки) радиационной передачи тепла неоднородными волнами между близкими нанообъектами. Речь идет об эффектах ближнего поля на расстояниях $d < \lambda_T$, $\lambda_T = c\hbar/k_B T$ – характерная длина волны теплового излучения (эффект туннелирования фотонов), которая даже при высоких температурах ($T \sim 1000\text{K}$) составляет величину не менее нескольких микрон [26].

При относительном движении нанообъектов радиационная передача тепла сопровождается бесконтактным трением (трение Ван-дер-Ваальса), природа которого связана с квантовыми флуктуациями, но она доминирует на расстояниях не более 1 нм [27].

Феноменологическое описание этих эффектов возможно в модели эффективной среды, когда ансамбль нанокластеров рассматривается как новая среда с эффективными макроскопическими параметрами (диэлектрической проницаемостью, механическими, тепловыми и др. характеристиками). В термодинамике материалов с такими структурами температура плавления значительно ниже, чем у соответствующих массивных образцов. Что касается их механических свойств, то размерные эффекты в нанокластерах приводят к их кардинальному изменению, когда совпадают размеры кластера и некоторой характерной длины $d_{кр}$ для конкретного явления в массивной среде [3].

Это определяет требования к условиям лазерных экспериментов с кластерами (степень возбуждения, время воздействия, периодичность следования лазерных импульсов, расстояние от облучаемой мишени до подложки, на поверхность которой осуществляется осаждение, и др.). Например, ионизация (удаление электронов) кластера (как у отдельных его атомов и ионов, так и в целом) требует воздействия фемтосекундных лазерных импульсов с интенсивностью не менее 10^{16}Вт/см^2 .

Однако с ростом размера кластера степень его ионизации в заданном лазерном поле падает (например, для ксенона доля электронов, покидающих кластер в лазерном поле интенсивности 10^{17}Вт/см^2 , уменьшается с уровня 100% до

16% при увеличении размера кластера (в числах атомов) от 10^3 до 10^6 атомов, соответственно). В этом случае становятся существенными прямые столкновения двух кластерных пучков: их необходимо учитывать при длинах этих пучков не менее 10 мкм.

Следует также отметить, что поскольку рассматриваемые металлические кластеры находятся в плазме, то речь идет фактически о трехтемпературной системе, в которой температура кластера $T_{\text{кл}}$ лежит между электронной температурой T_e и газовой температурой T : $T < T_{\text{кл}} < T_e$. Она может быть определена в стационарном случае из соотношения [28]:

$$T_{\text{кл}} = (T + \xi T_e) / (1 + \xi), \quad (1.3)$$

где ξ – некий коэффициент, определяемый относительными параметрами электронной и атомной систем. В данном обсуждении не будем различать эти параметры, считая $T_{\text{кл}} \approx T$.

Рассматриваемый подход приводит к тому, что кластеры (как жидкие, так и твердые) содержат большую часть атомов только при неравновесных условиях, например, в неоднородной плазме с температурным градиентом. Эти условия характерны для лазерного эксперимента, в котором возбуждается плазменный факел непосредственно над облучаемой поверхностью.

Действительно, возникновение градиента температуры ΔT в плазме, индуцированной лазерным пучком, приводит к градиенту плотности ΔN металлических атомов с увеличением N по мере охлаждения плазмы (ср. с [8, 17]): $\Delta N = (\epsilon_0 / T^2) N \Delta T$.

В рамках простой модели, если не учитывать неустойчивость к распаду самих кластеров, кластеры растут в холодной области этой лазерно-индуцируемой плазмы (т.е. здесь идет локализация металла), а испаряются – в горячей [29]. Хотя между этими областями возникает поток кластеров (для простоты считаем, что лазерное излучение действует непрерывно) и устанавливается стационарное равновесное распределение кластеров за счет такого их транспорта, но в случае связанности основной части атомов металла в кластерах именно этот процесс образования кластеров является доминирующим. При малых давлениях пара и в

отсутствие химических соединений атомов металла с окружающими атомами (буферный газ), всегда присутствующими в лазерной плазме (возбуждаемой над образцами, находящимися в воздухе), этой модели соответствует условие $N_b \gg N$, где $N_b = nN_{c1}$ – полная плотность связанных атомов в кластерах, n – среднее число атомов в кластере, N_{c1} – плотность кластеров, N – плотность свободных атомов (ее можно считать совпадающей с плотностью в насыщенном паре при заданной температуре).

В этом случае для незаряженных атомов доминирующий механизм роста кластеров – коагуляция, соответствующая схеме [3]:



где индексы определяют число атомов, образующих кластер. Данный режим можно рассматривать как вторую ступень образования кластеров в плазме, изначально стартовавшего с атомного пара (соотношение (1.2)). Этот процесс продолжается пока не произойдет зарядка кластеров. Если коагуляция нежелательна, то реализуют условия, когда кластеры получают в виде пучка.

Важную роль для обоих режимов играет наличие буферного газа (атомы А), который, как уже отмечалось, в лазерном эксперименте в воздухе всегда присутствует. Тогда реализуется схема [3]:



определяющая образование двухатомных молекул металла, которые являются центрами конденсации при дальнейшем росте кластеров.

Благодаря высокой удельной поверхностной энергии и связанной с этим высокой реакционной способностью кластеров, находящихся в газе или плазме (пылевая плазма), функция распределения кластеров по размерам должна изменяться во времени из-за происходящих процессов объединения. Такая высокая реакционная способность позволяет получать различные металлические пленки даже на поверхности отдельных частиц, например, в условиях пылевой плазмы [3].

Однако пучки нейтральных твердых кластеров, которые возникают, например, в лазерных экспериментах (при лазерной абляции) и используются при напылении пленок на твердую поверхность, состоят из кластеров практически

одинаковых размеров [30, 31] (но для разных материалов – различных). Это связано в том числе с магическими числами атомов в кластере, определяющими его устойчивые оболочки (см., например, [20]). Такие кластеры в процессе осаждения формируют на твердой поверхности пористую пленку. При этом каждый кластер в ней частично сохраняет свою индивидуальность, и вся система в целом представляет собой фрактальную структуру. Магические нанокластеры с целиком заполненными оболочками являются наиболее стабильными образованиями для большинства металлов; их числа заполнения соответствуют последовательности 8, 20, 40, 58, 92, 132, 138... [12] (Рисунок 1.3). Данные металлические кластеры обладают сферической симметрией, поэтому их электронные состояния определяются значениями орбитального момента L и радиального квантового числа n . Незаполненность энергетической оболочки приводит к отклонению формы кластера от сферической (искажение Яна-Теллера [32]) и расщеплению энергетических уровней с данным L , которые классифицируются его проекциями с квантовыми числами m . Реальная картина уровней кластеров – не эквидистантна; в результате – электронные состояния сильно вырождены и близко расположены. Это приводит к гигантскому (по сравнению с объемными образцами) спариванию нанокластеров с противоположными значениями проекций углового момента $\pm m$ – аналог куперовских пар электронов в сверхпроводимости, – что должно приводить к высокотемпературной (вплоть до комнатных температур) сверхпроводимости в таких кластерных системах [33].

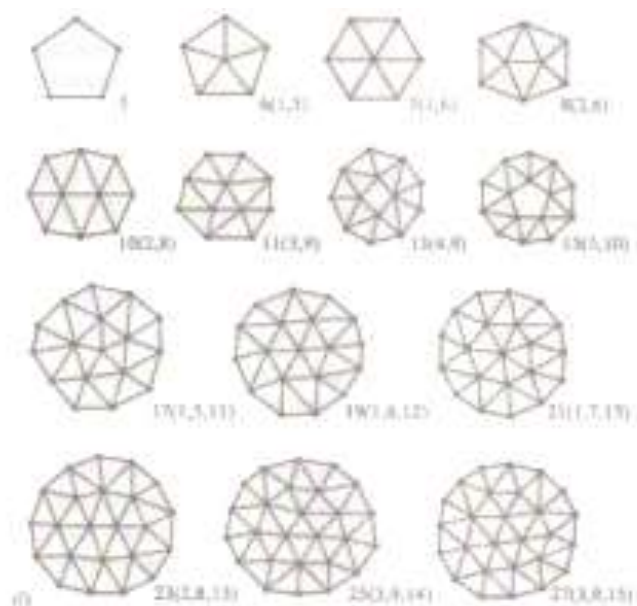


Рисунок 1.3 – Изменение формы оболочки наночастиц при изменении количества атомов в частице [3].

Необходимое условие для этого – малая разность энергий между высшей заполненной и низшей незанятой оболочками при высокой степени вырождения для больших L – выполняется, например, для кластеров Ga_{56} и Zn_{84} с числом атомов в кластере 168. Особенно сильно этот эффект должен проявляться при нанесении кластеров на твердую поверхность (тонкие пленки с разрывами) в условиях их туннельной связи (аналог джозефсоновских переходов).

Зарядка кластеров также происходит в результате процессов переноса – прилипания электронов и/или ионов (как положительных, так и отрицательных), но уже при наличии ионизованного газа и/или соответствующего компонента электролита (ср. с [34, 3]).

В рамках данного подхода для заряженных (равномерно по поверхности) кластерных объектов вернемся к вопросу об их устойчивости [36]. Во-первых, оценим критический размер $r_{\text{кр}}$ кластера, при котором тепловые процессы (энергия $k_{\text{Б}}T$) конкурируют с кулоновским взаимодействием/отталкиванием одноименных зарядов в кластере (энергия $z^2 e^2 / 2r$, где e – элементарный заряд электрона, z – заряд кластера в единицах (числе) электронных зарядов). Последний параметр

находится из равенства приведенных значений энергий и определяется соотношением:

$$r \equiv r_{кр} = z^2 e^2 / 2k_B T. \quad (1.6)$$

Оценка значения доминирующего размера кластера $r_{кр}$ при комнатной температуре (для $z \sim 1$) приводит к величине порядка 10 нм ($10^4 - 10^5$ атомов), т.е. при $r > r_{кр}$ кластеры должны быть устойчивы по отношению к тепловым флуктуациям для данной температуры в присутствии кулоновского отталкивания, что соответствует большинству экспериментальных условий существования наночастиц. При этом для $r \gg r_{кр}$ заряд кластера может быть большим ($z \gg 1$), хотя таких частиц должно быть немного.

Во-вторых, в модели кластера как жидкой заряженной капли радиуса r порог его неустойчивости (рассматриваем малые деформации/колебания в рамках неустойчивости Рэлея) определяется конкуренцией поверхностной энергии ($4\pi r^2 \sigma$, где σ – коэффициент поверхностного натяжения) – схлопывание капли – и энергии кулоновского взаимодействия/отталкивания зарядов (внутренних) в кластере ($z^2 e^2 / 2r$) [37]. Поэтому для соответствующего размерного параметра имеем:

$$r_{неуст} = (z^2 e^2 / 8\pi\sigma)^{1/3}, \quad (1.7)$$

который определяет порог неустойчивости кластера.

Для большинства металлов при $z \sim 1$ приходим к оценке $r_{неуст} \sim 1$ нм, т.е. кластер становится неустойчивым только в случае очень малых размеров, когда он разрушается под действием внутренних электрических полей.

В целом для кластеров с короткодействующим взаимодействием проблема электрической неустойчивости именно металлических кластеров не является столь существенной (в отличие от кластеров инертного газа, для которых энергия на одну связь относительно мала, поэтому они разрушаются при слабых внутренних электрических полях) [3]. При этом кластеры обладают рядом существенных отличий при взаимодействии с электромагнитным излучением оптического диапазона.

§ 1.3. Распространение света в сильно неоднородной среде

Рассмотрение прохождения света (длина волны в среде λ) через пространственно неоднородную структуру (характерный пространственный масштаб – a) имеет ряд особенностей [8, 38].

Речь идет об интерференционных эффектах в многократном рассеянии света в сильно неоднородной (случайной) среде при условии, когда средняя длина свободного (с сохранением энергии) пробега фотона l_ϕ (длина упругого рассеяния) много меньше длины l_n поглощения (неупругого – с потерей энергии – рассеяния). Требование $l_\phi \ll l_n$, характерное для коррелированных состояний, в фотонной системе возможно выполнить в кластерах при комнатной температуре, в отличие от электронных систем, когда для проявления их волновых свойств необходимы низкие (кельвиновские) температуры. Сам по себе этот эффект локализации электронов резко уменьшает электронную проводимость системы в зоне проводимости при ее дрейфовом механизме.

Возможность подобной локализации фотонов связана, с одной стороны, с малой эффективностью фотон-фотонного взаимодействия (в отличие от электрон-фононного и электрон-электронного/кулоновского взаимодействия для транспорта электронов), а с другой, – с широким варьированием параметрами лазерного излучения (длина волны – λ , длительность лазерного импульса – τ , интенсивность излучения – I и др.). При этом такой важный критерий для когерентных процессов как отношение $\lambda/l_\phi \geq 1$ может принимать значения много большие единицы для нанокластеров размером $r_{кл} \sim l_\phi$, для которых $\lambda \gg r_{кл}$. Данное значение отмеченного критерия (в общем случае $l_\phi < \lambda \ll l_n$) уменьшает влияние процессов диссипации фотонов (в т.ч. происходит уменьшение вклада диффузионных процессов) и делает возможным когерентную интерференцию фотонов, отклоненных от случайных рассеивателей.

В рассеянии света обсуждаемый эффект диффузионного транспорта фотонов в сильно рассеивающей случайно-неоднородной среде наблюдается как

увеличение обратного рассеяния и проявляется в виде немонотонной зависимости (с явно выраженными максимумами) в индикатрисе рассеяния (Рисунок 1.4) [39].

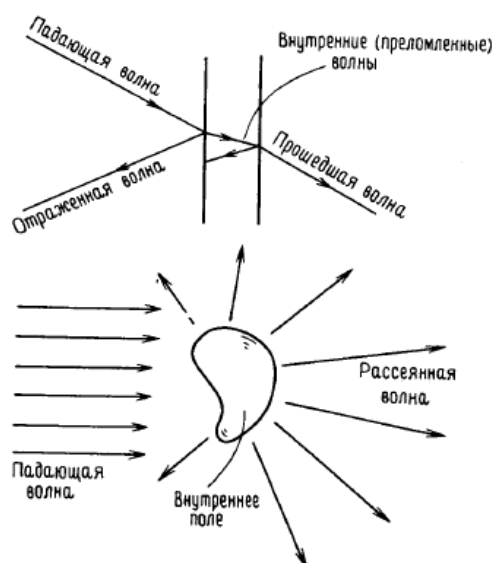


Рисунок 1.4 – Аналогия между рассеянием света частицей и полем [38].

Хотя для коротких лазерных импульсов (пс и фс) такая локализация фотонов (в пространстве и времени) проявляется наиболее эффективно и наблюдается в виде затягивания формы проходящего светового импульса с множеством осцилляций на заднем фронте, но она является неравновесным процессом. Поэтому именно равновесное состояние данного явления представляет наибольший интерес в аспекте выяснения фундаментальных принципов для проявления квантовых фазовых переходов и для задач сохранения/обработки данных в системах квантовой информации (ср. с [8, 40]).

Обычно для этого используют суспензию из металлических частиц (Au, Ag) и др. в конденсированной системе с объемной концентрацией f в долях единицы (Рисунок 1.5.) с большим поперечным сечением рассеяния [41] в соответствии с теорией Ми для частиц с отрицательной диэлектрической проницаемостью ϵ (см., например, [25]). В этом случае имеем резонанс Ми для дисперсии $\epsilon(\omega)$ при условии $kr_{\text{кл}} < 1$ ($k = \omega/c$, $r_{\text{кл}}$ в данном случае – размер частицы/кластера) [39]:

$$\epsilon(\omega) = - (l_{\phi} + 1) / l_{\phi}. \quad (1.8)$$

Для частиц Ag (концентрации $f=0.2$ в суспензии) оценки в стационарном случае приводят к значению l_{ϕ}/λ в диапазоне 0.25-0.92 для $r_{\text{кл}}$ от 30нм до 60нм при ω в несколько электрон-Вольт (видимый свет).

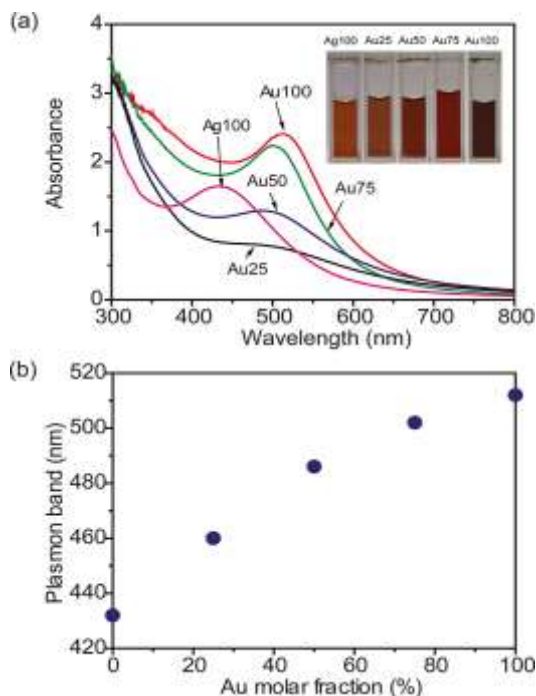


Рисунок 1.5 – Спектр поглощения коллоидного раствора золота и серебра с различной концентрацией металлов (а); максимум плазмонного поглощения в зависимости от концентрации золота (б). Взято из [42].

Такое управляемое изменение оптических свойств кластерных систем не менее интересно в связи с возможностью вариации их электрооптическими характеристиками.

§ 1.4. Электропроводимость кластерных систем

Особенностью рассматриваемых наноструктурированных материалов кластерного типа является увеличение проводимости за счет поверхностной проводимости, связанной с границами наночастиц. Данный эффект аналогичен усилению роли дефектов в проводимости нанокомпозитов (определяется их

морфологией), которая увеличивается в поликристаллических образцах по сравнению с монокристаллами и пропорциональна концентрации дефектов. При этом вклад поверхностной проводимости возрастает обратно пропорционально толщине поверхностного слоя (пленки), т.е. в структурах с малыми размерами проводящих частиц она доминирует (ср. с [34, 43]). Поскольку наличие «пустот» в наноструктурированном материале эквивалентно появлению границ «проводник/наночастица-изолятор», то в случае повышенной проводимости материала наночастиц вблизи таких границ (вдоль границ) должна возрастать проводимость самой наноструктуры.

Различные примеси и дефекты, принципиальные для транспортных свойств в материале, приводят к эффектам неупругого рассеяния (на фононах), определяющим реальную дрейфовую скорость V_g частиц в транспортных явлениях (в нашем случае – электропроводности во внешнем электрическом поле E). В рамках кинетического уравнения Больцмана величина V_g определяется в виде [28]:

$$V_g = q\tau_p(E)E/m_{эф}(E) = \mu E, \quad (1.9)$$

где q – электрический заряд частицы, $\tau_p(E)$ – время релаксации, в течение которого функция распределения частиц по скоростям/импульсу переходит в равновесное состояние после выключения поля E . Без поля E член в правой части (1.9) обычно называют подвижностью носителей заряда $\mu = q\tau_p/m_{эф}$. Для нанообъектов значение μ может возрастать на много порядков по сравнению с массивными образцами, и механизмы миграции зарядов носят коллективный характер [28].

Для полупроводников V_g с увеличением E увеличивается только до некоторого максимального значения (не более $(1-3) \cdot 10^7$ см/с при $T=300\text{K}$), а затем может даже уменьшаться (из-за рассеяния на оптических фононах) [44].

Существуют и другие дополнительные механизмы уменьшения подвижности зарядов в (1.9). Они связаны с энергетическими диаграммами/параметрами конкретных атомов, когда $\tau_p(E)$ в (1.9) определяется уже не импульсом, а энергией. Эти эффекты проявляются при энергиях электронов выше 0.3эВ [28].

Когда поле E является импульсным, то на общей плавной зависимости для V_g (E) могут наблюдаться «всплески» (в разы), определяющие «баллистический» режим распространения (на промежутке времени $10^{-12} - 10^{-13}$ с). Это соответствует пространственному масштабу неоднородности проводящего слоя порядка 100нм.

Если говорить о практическом использовании данного эффекта, то длительность этого «всплеска» достаточна для его существования за все время пролета заряженной частицы через образовавшуюся субмикронную структуру. Это и есть баллистический транспорт в полупроводниках.

Интересный эффект в такой системе, по сути представляющей собой конденсатор емкости C (туннельный переход между двумя металлическими контактами), – возможная «кулоновская блокада» при прохождении/туннелировании одноименно заряженных частиц через границу барьера/потенциальной ямы, т.е. отсутствие тока в данной структуре при приложении внешнего напряжения вследствие кулоновского отталкивания этих частиц [26]. Это дает возможность управления электропроводностью.

Оценка минимального требуемого значения энергии (при одноэлектронном туннелировании для преодоления кулоновского барьера) определяется соотношением $\Delta E_K = hG/C$ (где G – проводимость туннельного перехода, $G = 2q^2/h$; обратная величина $1/G$ – квантовое сопротивление). Отсюда получается требование на разность потенциалов (управляющий параметр) $U_{КБ} = q/(2C)$, которую надо приложить к переходу [28, 45]. Соответственно, для емкости имеем оценку для проявления кулоновской блокады $C < q^2/2kT$. Последняя оценка приводит к значению для электронов (при $T=300$ К) $C < 10^{-18}$ Ф.

Для реальных устройств с электронной проводимостью – это трудно реализуемое условие в одноэлектронном режиме (из-за всегда существующих в системе паразитных емкостей, превышающих данное значение и шунтирующих эффект). Однако в модели малой проводящей частицы/наночастицы с $q \gg e$, отделенной туннельными переходами от контактов, достижение подобного режима, аналогичного одноэлектронному режиму, возможно [46]. Для заряженных

кластеров, если суммарный их заряд не намного больше, чем одноэлектронный заряд, данная оценка по порядку величины остается в силе.

Кратко остановимся на температурной зависимости сопротивления в неоднородных системах/наноструктурах. Например, в наногетероструктурах (InAs/GaAs) на пороге образования (в зависимости от концентрации InAs) квантовых наноточек (при комнатных температурах) характерна в целом металлическая зависимость для электросопротивления – уменьшение с ростом температуры. Для сформированных двумерных слоев квантовых точек (эффективный размер квантовой точки – радиус локализации – 53 нм) удельное сопротивление близко к значению кванта сопротивления $h/2e^2$, а в короткопериодных сверхрешетках – существенно меньше этого значения [28]. При этом в первом случае для температур ниже 200К зависимость имеет резкий скачкообразный характер – изменение на порядок величины. Эти эффекты могут проявляться и в кластерных наноструктурах.

Для другой системы – композитов проводник-изолятор, например, металл-оксидный расплав – значение электрического сопротивления может уменьшаться в сотни раз для железоуглеродистого и боросодержащего расплавов в присутствии оксидных расплавов (шлаков) при незначительном нагреве (порядка 10%) [34].

Поэтому и в рассматриваемых нами комплексных наноструктурах электропроводность можно резко изменяться с вариацией температуры. В лазерном эксперименте это может быть связано с лазерным нагревом, при котором возникновение градиента температуры приводит к градиенту плотности атомов, образующих кластер. Кроме того, здесь возникают высокоэффективные процессы теплопередачи между наноструктурами за счет сильного увеличения (на порядки) радиационной передачи тепла неоднородными волнами между близкими нанообъектами из-за эффектов ближнего поля.

С другой стороны, степень неоднородности материала определяется размером наночастиц, т.е. с его уменьшением должна возрастать проводимость (падает сопротивление) [47].

Описание обсуждаемых эффектов возможно в рамках теории перколяции, фиксирующей порог проводимости – резкое ее изменение – при определенном значении концентрации проводящих наночастиц [48].

Отметим также, что наличие границ в многокомпонентной системе (наноструктурированные материалы) эквивалентно наличию примесей в однородной среде, которые понижают температуру фазовых структурных превращений, что влияет на электропроводимость [49]. Более того, температурный фактор соответствует термодинамическим – в данном случае размерным – параметрам транспортных свойств в наноструктурированных материалах.

При использовании лазерных методов получения наноструктур можно ожидать, что при формировании на поверхности диэлектрической подложки отдельных металлических кластеров будет происходить существенное изменение величины электросопротивления. Действительно, хотя в структуре осажденного слоя будут присутствовать лакуны, но из-за близкого расположения/ перекрывания элементов кластера друг к другу возможно эффективное прохождение тока по данной структуре (Рисунок 1.6) [50, 51].

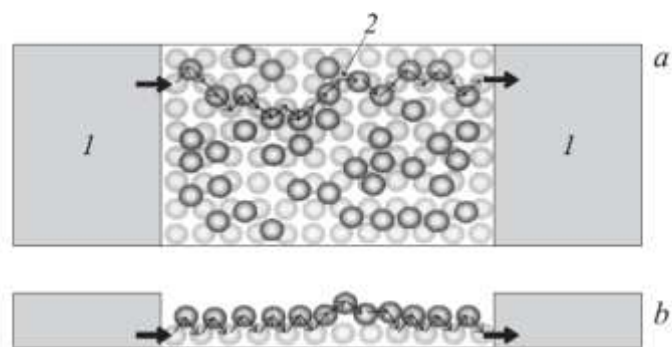


Рисунок 1.6 – Образование непрерывного токового канала в структуре с частично заполненным вторым слоем гранул. Вид сверху (а), вид сбоку вдоль токового пути (b). 1 –металлический контакт, 2 – токовый путь [50].

Обсуждаемая тенденция к вариации сопротивления в подобных кластерных наноструктурах делает перспективным получение проводящих контактов со свойствами близкими к сверхпроводникам при комнатной температуре. Следует отметить, что в самой проблеме высокотемпературной сверхпроводимости,

которая интенсивно исследовалась для керамических систем, центральный вопрос – устойчивость такой неоднородной слоистой системы – не удалось разрешить. В этом аспекте кластерные периодические структуры на поверхности твердого тела являются вполне стабильными.

В рамках рассматриваемых представлений подвижность μ носителей зарядов q в соотношении (1.9) может быть связана с электропроводностью σ_e неоднородной структуры соотношением (ср. с [28]):

$$\sigma_e = \sigma_{e0} + 3 \sum_i q\mu_i n_i / n_{0i} (\Lambda/L_a) (f/1 - f), \quad (1.10)$$

где σ_{e0} – электропроводность однородного массивного образца, индекс суммирования i указывает на i -й подвижный дефект, n_{0i} , n_i – среднее арифметическое значение концентрации дефектов i -го сорта, соответственно в объеме и на поверхности, Λ – эффективная толщина слоя проводящих частиц, L_a – размер наночастицы, $(1-f)$ – доля проводящих частиц в слое, f – доля непроводящих частиц («пустот» в нашем случае) в слое.

Соотношение (1.10) применимо в предельных случаях $f \rightarrow 0$ и $f \rightarrow 1$. Особенно сильно этот эффект должен проявляться при нанесении кластеров на твердую поверхность (тонкие пленки с разрывами и перекрытиями) в условиях их туннельной связи (аналог джозефсоновских переходов).

Такое спаривание для ансамбля кластеров может происходить независимо от ориентации спина – за счет образующейся единой Бозе-структуры в соответствии с выполнением требования принципа Паули [52]. Более того, в отличие от атомных систем состояния кластеров с возбужденными оболочками может быть термодинамически устойчивым [3].

Заключение по главе

При рассмотрении физических процессов в наноструктурированных материалах необходимо говорить о трех типах эффектов, которые возникают в них и отличают их от массивных (исходных) образцов [52].

Первое, – это квантоворазмерные эффекты для нанообъектов с размерами, сравнимыми с длиной волны де-Бройля, что проявляется для наноструктур размером менее 10нм (число атомов $<10^3$) с высокой поверхностной плотностью массивов наночастиц (не менее 10^{11}см^{-2}).

Второе, – поверхностные эффекты (включая дефекты поверхности, увеличение концентрации которых связано с образованием двойного электрического слоя и появлением сильного электрического поля на границах этих дефектов), приводящие к новым электронным и фононным состояниям из-за сильно развитой поверхности, большой площади раздела фаз и прочности их границ раздела, способствующей увеличению стойкости наноструктур к деформациям. Сюда следует отнести и дефекты поверхности, увеличение концентрации которых связано с образованием двойного электрического слоя и появлением сильного электрического поля на границах этих дефектов.

Третье, – эффекты локального поля, определяемые размерами, формой и упорядоченностью нанообъектов в структуре материала, напрямую определяющие физико-химические свойства наноматериалов.

Все эти эффекты требуют детального исследования в связи с разработкой новых лазерных методов создания наноструктурированных материалов с управляемыми свойствами – одной из основных проблем современных нанотехнологий. Несмотря на то, что изучению лазерных и лазерно-плазменных способов формирования стабильных наноструктурированных пленок и покрытий как в фундаментальном, так и в прикладном аспекте придается большое значение, задача создания в заданном направлении конструкционных и функциональных наноматериалов еще далеко не решена.

Действительно, с одной стороны, само исследование физических эффектов взаимодействия низкоразмерных элементов в пространственной структуре, имеющей ограничения в одном или нескольких направлениях в наномасштабном диапазоне, позволяет реализовать новые механизмы управления синтезом наноструктурированных материалов. С другой стороны, разработка функциональных технологий проектирования наносистем открывает новые перспективы для задач нано- и микроэлектроники, фотоники и оптоинформатики.

Поэтому методы лазерного управления такими процессами являются одними из наиболее быстро развивающихся инструментов современных нанотехнологий, позволяющих получать широкий класс наноструктурированных материалов с требуемыми свойствами за счет вариаций спектрального состава, длительности лазерного воздействия и его интенсивности в различных схемах. В частности, к достоинствам методов лазерного осаждения для получения тонких наноструктурированных пленок относятся их универсальность по отношению к материалу, высокая селективность, возможность практического исключения посторонних примесей, реализация управления процессом непосредственно во время лазерного воздействия. Однако недостатком предлагаемых методов является низкая эффективность генерации наночастиц/наноструктур при лазерном воздействии на вещество.

Увеличение эффективности синтеза нанобъектов можно добиться за счет использования лазеров с короткой и сверхкороткой длительностью импульсов. В то же время возможности применения непрерывного лазерного излучения далеко не исчерпаны и позволяют достигать положительных результатов в аспекте получения равновесных наномодифицированных материалов.

Глава 2. Синтез наночастиц при воздействии лазерного излучения умеренной интенсивности на объемные мишени помещенные в жидкость

Введение

Наночастицы благородных металлов широко применяются в различных приложениях – таких как нанофотоника, нано- и микроэлектроника, фотохимия, биосенсинг и т.д. Это связано с тем, что при достижении критического диапазона размеров частиц (1-100нм) свойства получаемых структур начинают значительным образом отличаться от массивных образцов [53-55]. Подобные размерные эффекты меняют характерные параметры различных процессов (частоту плазмонного резонанса, длину свободного пробега электрона и др.) и определяют физико-химические свойства наносистем.

Лазерная абляция твердых тел рассматривается как одно из перспективных направлений получения наночастиц с требуемыми размерами [53, 55]. Наиболее развиты методы осаждения продуктов лазерно-индуцированной плазмы в вакууме или инертных газах при импульсно-периодическом лазерном воздействии [53-57]. В качестве альтернативного подхода может рассматриваться лазерная абляция в жидких средах [58-61]. В отличие от наночастиц, синтезируемых химическими методами, наночастицы, получаемые в результате лазерной абляции твердых мишеней в жидкостях, могут быть свободны от поверхностно-активных веществ и посторонних ионов [53, 57, 62], что дает возможность получения «чистых» материалов.

Свойства наночастиц, образующихся в процессе лазерной абляции твердых тел в жидкостях, зависят от многих параметров (длины волны лазерного излучения, длительности лазерного импульса, плотности энергии лазерного пучка на мишени, типа жидкости и т.д.) [61-64]. Одной из основных проблем использования

источников с высокой интенсивностью является высокая энергия плазмы, приводящая к повышению скорости кластерообразования. Наравне с этим, из-за особенностей взаимодействия импульсно-периодического излучения с наночастицами в коллоидных растворах, независимо от длительности лазерного импульса, фрагментация наночастиц в лазерном пучке протекает на фоне фазовых переходов, как в самой частице, так и в окружающей ее жидкости [53-65]. При этом возможны как собственно фрагментация частиц, так и их испарение в образующуюся вокруг частицы парогазовую полость, что приводит к неконтролируемому изменению функции распределения частиц по размерам.

При воздействии непрерывного лазерного излучения в некотором диапазоне интенсивности воздействия на поверхность металлической мишени можно ожидать образование «тонкого» слоя расплава, толщина которого будет ограничена областью тепловой диффузии атомов. При этом вынос материала мишени в объем коллоида будет происходить в потоках конвективного движения локально нагреваемой жидкости, поскольку в таких условиях воздействия невозможно образование ударных волн или парогазовых каверн с высоким давлением газа. В данной главе предпринято исследование воздействия непрерывного лазерного излучения на мишени из благородных металлов в жидких средах. По разным причинам именно стабилизация условий воздействия, возможная в данном режиме, а также ограничение плотности мощности должны предотвратить вторичную, стохастическую фрагментацию, в том числе испарение наночастиц, и таким образом улучшить возможность управления средними размерами частиц и дисперсией их размеров. Основная цель – определение доминирующих механизмов формирования наночастиц при непрерывном лазерном воздействии для разработки способа управления их средним размером.

§ 2.1. Лазерная абляция металлических мишеней в жидкость

Исследовались механизмы формирования наночастиц благородных металлов при воздействии лазерного излучения умеренной интенсивности (до 10^6Вт/см^2) на длине волны 1,06 мкм на объемные мишени (состав: Au – 99.9%, Ag-99.9%), помещенные в жидкие среды.

В качестве растворителя в коллоидной системе использовались жидкости (этанол – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, глицерин – $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, деионизованная вода – H_2O) с различными значениями вязкости, теплопроводности, температуры кипения и испарения, определяющими особенности термодинамических и гидродинамических эффектов при синтезе наночастиц в объеме коллоида (ср. с [59, 62, 65, 66]).

Используемые источники лазерного излучения приведены в Таблице 2.1.

Таблица 2.1

Режим генерации лазерного излучения	Тип лазера (активная среда)	Вид накачки	λ , мкм	Средняя мощность Вт	Длит. импульса, с	Частота повторения импульсов, Гц	Качество пучка, M^2
непрерывный	иттербиевый волоконный	диодная	1.06	1-200	-	-	1.05
импульсно-периодический	YAG:Nd	диодная	1.06	1-100	$2 \cdot 10^{-3}$	3-150	1.2

В процессе лазерного воздействия пучок с диаметром от 30 до 100 мкм фокусировался на поверхность мишени с использованием объектива с фокальным расстоянием 100 мм, обеспечивая интенсивность излучения от 10^5 до 10^6Вт/см^2 . Поскольку условное время воздействия лазерного излучения при использовании непрерывного лазера можно определить как $\tau = \frac{d}{v}$, где v – скорость сканирования, то изменяя диаметр лазерного пучка и варьируя скорость сканирования достигались времена воздействия от 0,01 с до 10 с (скорость перемещения

механизированного столика 1мкм/с-1мм/с с минимальным шагом 1мкм. Среднее время воздействия составляло 30 минут при сканировании поверхности и 3 минуты в стационарном режиме. При этом изменение мощности лазерного воздействия осуществлялось в диапазоне 10-100Вт. Аналогичные условия реализовывались и для импульсно-периодического воздействия за счет изменения длительности импульсов, частоты следования импульсов и энергии в импульсе. При этом необходимо отметить, что при равенстве средней энергии, интенсивность лазерного излучения при воздействии непрерывного и импульсно-периодического лазерного излучения могут существенно отличаться, так как значение пиковой интенсивности зависит от длительности лазерного импульса.

Для наблюдения в реальном масштабе времени лазерно-индуцированных гидродинамических явлений в кювету с растворителем и мишенью (на дне кюветы) дополнительно вводились микрочастицы никеля (маркеры), движение которых в вертикальной плоскости регистрировалось с использованием системы «лазерный монитор» (лазер на парах меди, $\lambda=0,51\mu\text{м}$) [67]. Высота слоя жидкости в кювете составляла 3мм, толщина мишени – 1мм, начальная температура жидкости составляла 20⁰С и измерялась с использованием лабораторного ртутного термометра.

§ 2.2. Лазерно-индуцированные гидродинамические процессы в жидкости

Использование системы «лазерный монитор» при регистрации экспериментального процесса позволило наблюдать различные режимы конвективных течений при силовом лазерном воздействии, переход их к вихревому режиму движению жидкости и турбулентному в зависимости от интенсивности лазерного воздействия (Рисунок 2.1).

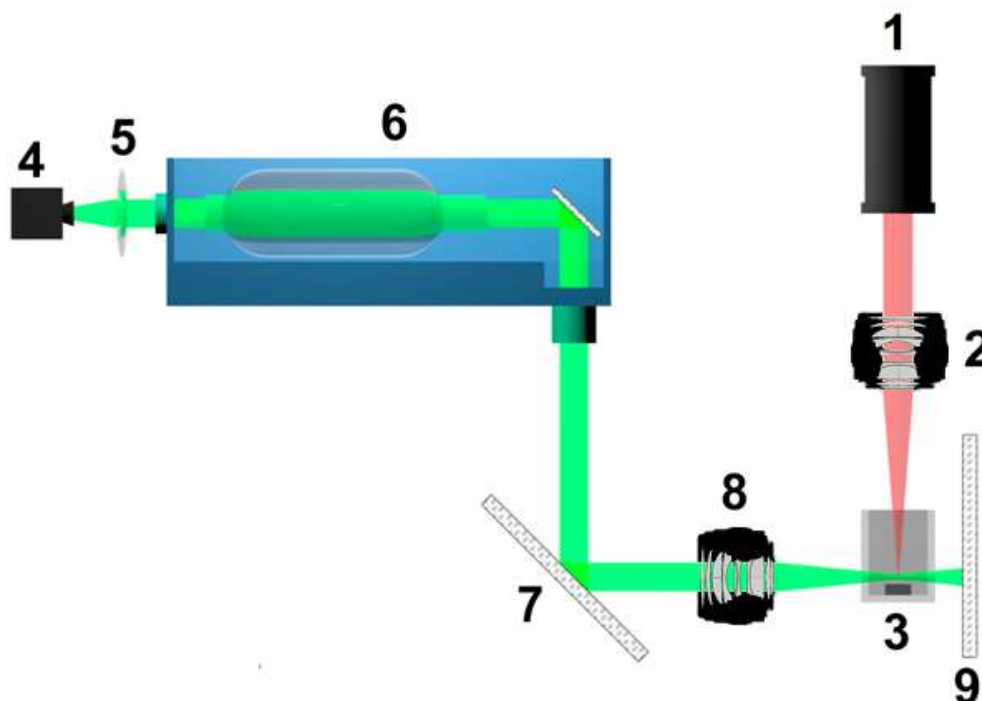


Рисунок 2.1 – Экспериментальная схема наблюдения лазерно-индуцированных гидродинамических процессов: 1 – силовой лазер, 2 – фокусирующий объектив силового лазера, 3 – кювета с жидкостью и мишенью, 4 – скоростная CCD-камера, 5 – фокусирующая линза, 6 – лазер на парах меди, 7 – поворотное зеркало, 8 – фокусирующий объектив диагностического лазера, 9 – возвратное зеркало.

Наиболее интенсивно разнообразие гидродинамических явлений можно наблюдать при лазерном воздействии на мишени, помещенные в этиловый спирт. Это связано, как с низкой теплопроводностью спирта, так и с существенной меньшей, по сравнению с другими используемыми жидкостями вязкостью. На Рисунке 2.2 представлены раскадровки для трех режимов стационарного воздействия лазерным пучком с диаметром 50мкм на серебряную мишень в этаноле.

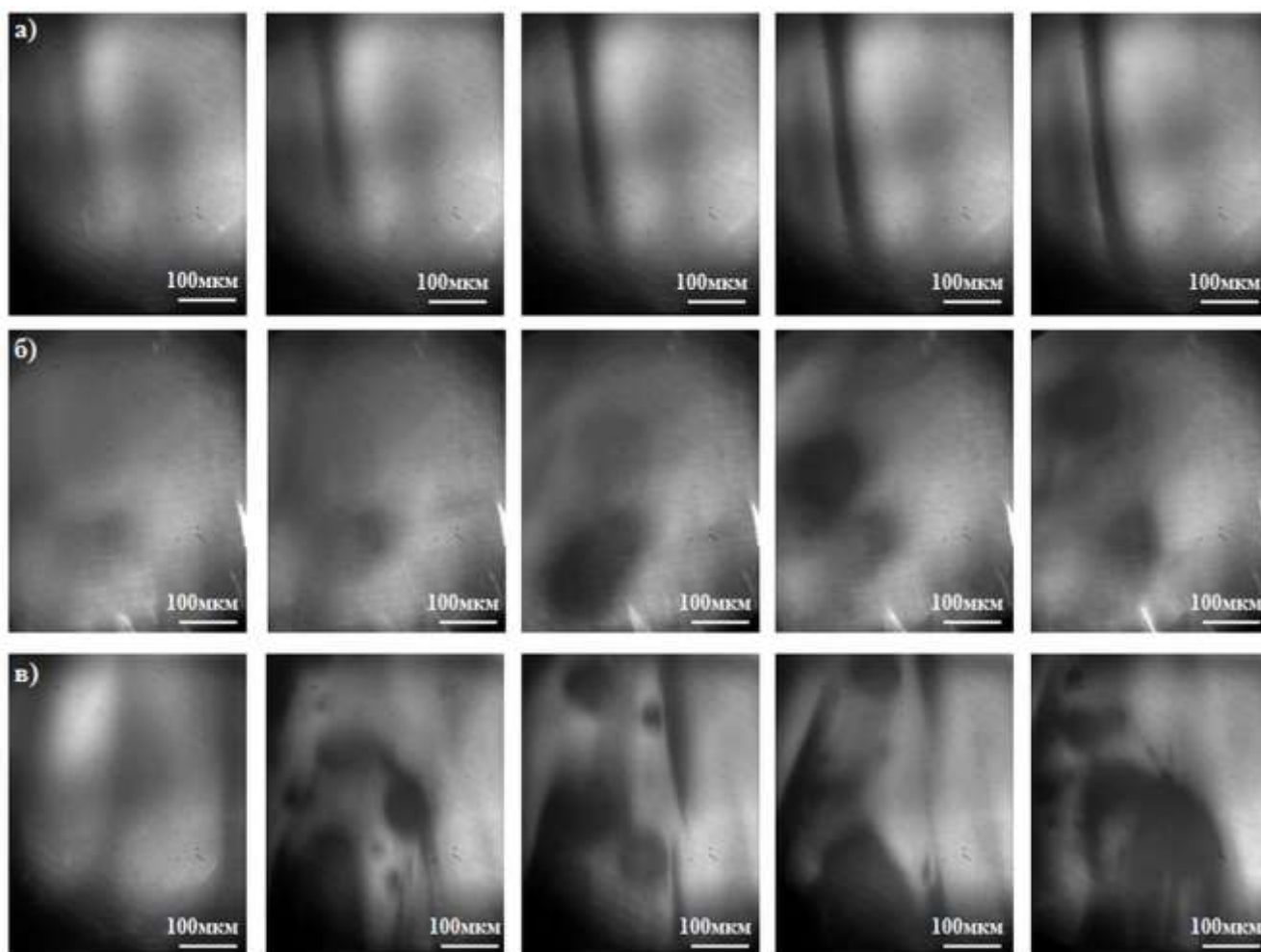


Рисунок 2.2 – Последовательность кадров, полученная с использованием диагностической системы «лазерный монитор», демонстрирующая процесс перехода от ламинарного движения к турбулентному, при воздействии непрерывного лазерного излучения с интенсивностью: $2 \cdot 10^5 \text{ Вт/см}^2$ (а), $4 \cdot 10^5 \text{ Вт/см}^2$ (б), $6 \cdot 10^5 \text{ Вт/см}^2$ (в), на серебряную мишень помещенную в этанол. Для всех изображений время между кадрами составляет 0.02с.

При воздействии лазерного излучения с интенсивностью $2 \cdot 10^5 \text{ Вт/см}^2$ вблизи поверхности мишени за 0.1с образуется устойчивый восходящий поток жидкости, который может передвигаться в наблюдаемой области и стабилен в течении 3с, после чего отрывается от поверхности и формируется новый восходящий поток жидкости. С увеличением интенсивности наблюдается образование локальных вихревых потоков (Рисунок 2.2б), а при достижении значения $6 \cdot 10^5 \text{ Вт/см}^2$ – интенсивное турбулентное движение жидкости, захватывающее всю область наблюдения.

При воздействии в деионизованной воде лазерным излучением с интенсивностью 10^5Вт/см^2 наблюдалось ламинарное движение жидкости, приводящее к формированию восходящего вертикального потока, скорость которого, определяемая по покадровому движению маркеров, составляла 4.8мм/с . С ростом интенсивности наблюдался линейный рост скорости движения маркера, после чего наблюдался переход к многовихревому движению жидкости (Рисунок 2.3) с образованием характерной «ножки гриба». Турбулентное движение наблюдается только при достижении 10^6Вт/см^2 .

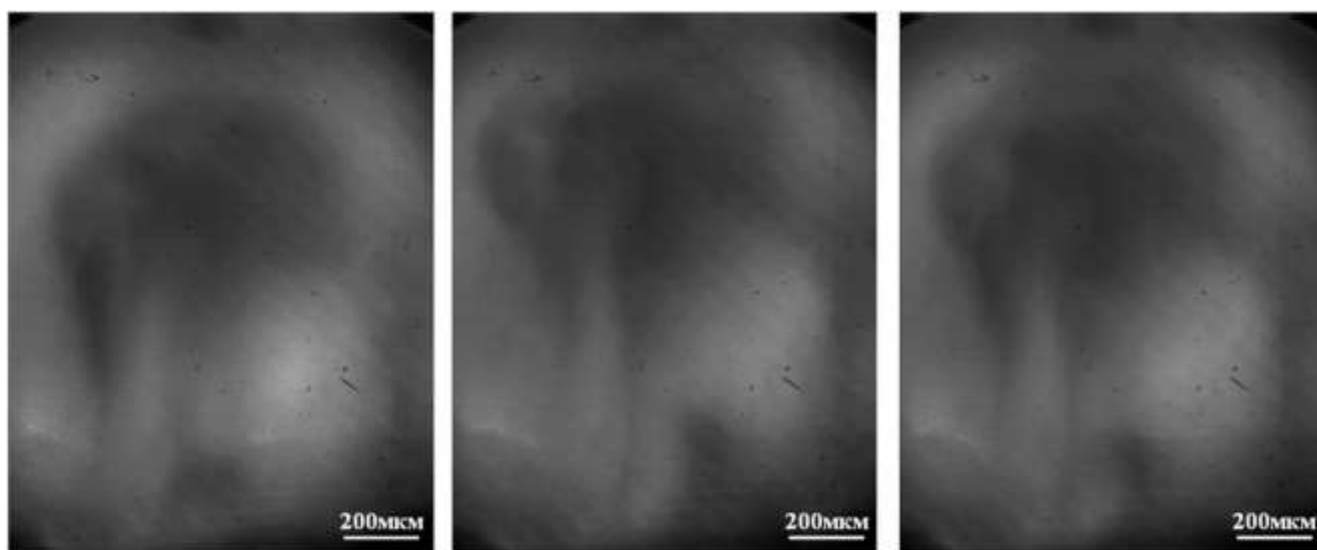


Рисунок 2.3 – Последовательность кадров, полученная с использованием диагностической системы «лазерный монитор», демонстрирующая образование «ножки гриба» при воздействии непрерывного лазерного излучения с интенсивностью $5 \cdot 10^5 \text{Вт/см}^2$ на мишень, помещенную в воду. Время между кадрами составляет 0.002с .

При лазерном воздействии на мишени, помещенные в глицерин, во всех случаях наблюдается формирование газового пузыря (Рисунок 2.4). При воздействии непрерывного лазерного излучения мощностью 30Вт , сфокусированного на поверхность мишени в пучок диаметром 100мкм , вблизи поверхности мишени образуется газовый пузырь диаметром 100мкм , который за время $t=0.28 \text{с}$ сильно вытягивается в направлении воздействия лазерного

излучения и, образуя «ножку гриба», устремляется к поверхности; скорость его всплытия составляет 2.5мм/с.

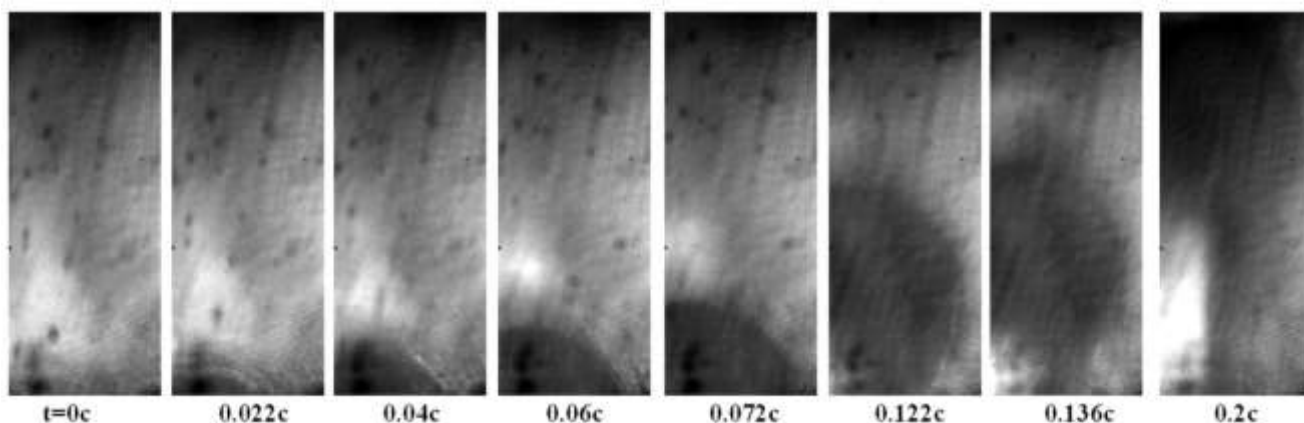


Рисунок 2.4 – Последовательность кадров, полученная с использованием диагностической системы «лазерный монитор», демонстрирующая процесс образования газового пузыря при воздействии квазинепрерывного лазерного излучения (скорость съемки 1000 кадров в секунду).

При аналогичном воздействии импульсно-периодического излучения (длительность лазерного импульса 2мс, частота следования импульсов 30Гц, средняя мощность 30Вт) формируется газовый пузырь большего диаметра (до 400мкм), впереди которого распространяется ударная волна, приводящая в движение частицы-маркеры. Скорость всплытия пузыря в этом случае неравномерна и составляет в среднем 8.3мм/с. За время 0.2с пузырь покидает область наблюдения; при этом за ним также тянется шлейф от поверхности мишени. В отличие от непрерывного лазерного воздействия в дальнейшем наблюдается образование пузырей различных размеров, которые с разной скоростью устремляются к поверхности; для пузырей размером менее 200мкм не наблюдается образования «ножки гриба».

На основе проведенных измерений можно сделать некоторые выводы о гидродинамических процессах в кювете. Несмотря на использование источника лазерного воздействия, обеспечивающего локальный нагрев поверхности мишени, в целом гидродинамика наблюдаемых явлений подобна условиям возникновения гидродинамических неустойчивостей при нагреве жидкости снизу [68]. Это связано с высокой теплопроводностью мишени, что обеспечивало плоский нагрев

прилегающего к ней слоя жидкости. Поскольку из наблюдений видно, что в кювете, при определенных условиях, развивается турбулентный режим движения жидкости (развитая турбулентность), то, используя критерий Рэлея, можно определить критическую разницу температур ΔT потери устойчивости слоя жидкости высотой h :

$$\Delta T = R^* \frac{\nu \chi}{g \beta h^3}, \quad (2.1)$$

где R^* – критическое число Рэлея, χ – коэффициент температуропроводности [$\text{м}^2/\text{с}$], g – ускорение свободного падения [$\text{м}/\text{с}^2$], ν – коэффициент кинематической вязкости [$\text{м}^2/\text{с}$], β – коэффициент линейного расширения [К^{-1}].

Судя по наблюдаемым явлениям, мы видим переходы от слабого надкритичного режима движения жидкости к развитому турбулентному, то есть разница температур верхнего и нижнего слоев жидкости за время порядка миллисекунд существенно увеличивается. Подставляя значения теплофизических и кинематических параметров используемых жидкостей, можем получить разность температур $\Delta T \sim 10^1 - 10^2 \text{К}$.

В процессе развития многовихревого движения для оценки степени развитости турбулентности воспользуемся критерием Марангони [68]:

$$Ma = \frac{\frac{\Delta \sigma}{\Delta T} h Q c}{\nu \eta^2}, \quad (2.2)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения, Q – плотность теплового потока, c – удельная теплоемкость жидкости, η – теплопроводность,

В зависимости от условий лазерного воздействия в нашем эксперименте и используемой жидкости величина Ma может изменяться от 30 до 10^4 , что и объясняет разнообразие наблюдаемых гидродинамических явлений: от ламинарного до многовихревого турбулентного.

Таким образом, численные оценки наблюдаемых гидродинамических явлений позволяют говорить о том, что в кювете с жидкостью развивается большое разнообразие гидродинамических процессов, определяемых режимом воздействия лазерного излучения и типом жидкой фазы формируемого коллоида. Дальнейшие

исследования будут направлены на определение степени влияния гидродинамических процессов в лазерном поле на размеры синтезируемых наночастиц.

§ 2.3. Моделирование конвективного движения жидкости

Для моделирования наблюдаемых явлений использовалась система дифференциальных уравнений в частных производных, состоящая из уравнений Навье-Стокса в переменных "функция тока ψ и вихрь скорости – ω " и уравнения теплопроводности, в приближении неразрывной среды [68-70]:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \omega}{\partial \tau} &= \nu \left(\frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial y^2} \right) - \frac{\partial \omega \partial \psi}{\partial x \partial y} + \frac{\partial \omega \partial \psi}{\partial y \partial x} + G \frac{\partial T}{\partial x}, \\ \frac{\partial T}{\partial \tau} &= k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) - \frac{\partial T \partial \psi}{\partial x \partial y} + \frac{\partial T \partial \psi}{\partial y \partial x} + \frac{q(x,y)}{\rho c}, \\ \omega &= \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} \right).\end{aligned}\tag{2.3}$$

Здесь T – температура, q – функция источника тепла (в нашем случае точечный источник), ν , k – коэффициенты кинематической вязкости и теплопроводности, $G = g\beta$, где g – ускорение свободного падения, $\beta = \rho^{-1}(\partial \rho / \partial T)$ – температурный коэффициент расширения, ρ – плотность жидкости, c – удельная теплоемкость жидкости.

Далее система уравнений приводится к относительному виду введением характеристического числа Нуссельта, начальные и граничные условия задаются в виде условий первого рода, численная модель представляет собой систему конечно-разностных уравнений на регулярной сетке. Из приведенных расчетов видно (Рисунок 2.5), что при заданных начальных условиях реализуется конвекция Рэлея-Бенара [68]. В области локального нагрева формируется интенсивный восходящий поток жидкости, образованный конвективным переносом тепла. В поле скоростей жидкости об этом свидетельствует наличие вихрей, которые

локализованы в центре, вблизи конвективной струи у верхней границы расчетной области образуются интенсивные приповерхностные вихри.

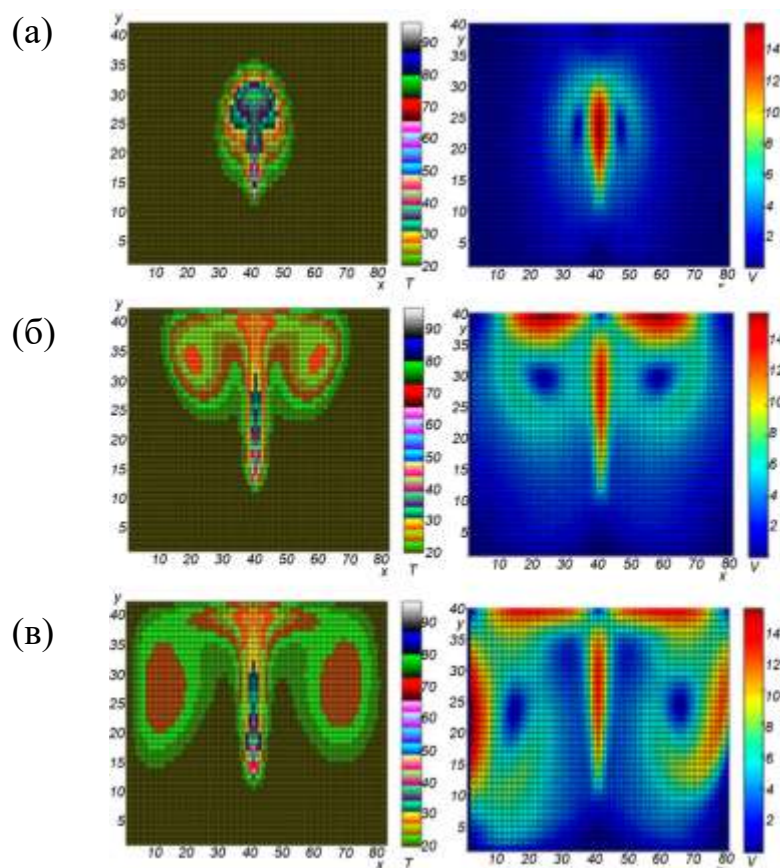


Рисунок 2.5 – Расчет поля температур (слева) и поля скоростей (справа) в случае нагрева объема воды точечным источником с температурой 100°C , представленные изображения соответствуют условному времени расчета 500 (а), 1000 (б), 1500 (в). Значение координат по осям приведены в относительных единицах для сетки 80×40 .

В процессе нагрева форма температурного поля приобретает типичную грибообразную форму, а в поле скоростей усиливается влияние вихревых потоков, приводящие к частичной потере симметрии вихрей. В дальнейшем центральные вихри вытягиваются по вертикали и наблюдается образование дополнительных вихрей вблизи источника нагрева. В зависимости от условий нагрева и вида жидкости интенсивность вихрей и их количество могут изменяться в широком диапазоне значения, однако на начальном этапе для всех рассчитанных вариантов – температура источника от 50 до 300°C – температурные поля и поле скоростей выглядят подобными.

Таким образом, в процессе лазерного нагрева можно ожидать стационарного установления многовихревого режима движения жидкости, вследствие чего взвешенные в жидкости наночастицы могут подвергаться многократному воздействию лазерного излучения. При образовании газового пузыря движение наночастиц будет иметь более сложный вид из-за разрыва среды [71, 72]. В этом случае частицы могут попадать в область газовой фазы, а после схлопывания газового пузыря двигаться в жидкости в конвективных потоках.

§ 2.4. Исследование поверхности мишени после лазерного воздействия

Для подтверждения предположения о влиянии интенсивности воздействия и режима генерации излучения на процессы формирования частиц в объеме коллоида приведем несколько изображений поверхности мишени, полученных с использованием растрового электронного микроскопа, после лазерного воздействия (Рисунок 2.6).

На Рисунке 2.6а представлена поверхность мишени после воздействия непрерывного лазерного излучения с мощностью 40Вт, диаметром пучка 30мкм и скоростью сканирования поверхности 30мкм/с. Признаков плавления поверхности и выплескивания расплава не фиксируется в отличие от воздействия импульсно-периодического лазерного излучения с длительностью импульса 2мс и равной средней энергией воздействия (энергия в импульсе – 2Дж, частота следования импульсов – 20Гц). В этом случае на поверхности формируются каверны (Рисунок 2.6б) со средней глубиной 25мкм (глубина определялась при исследовании структуры каверны, для этого образец наклоняли на 20° по отношению к нормали).

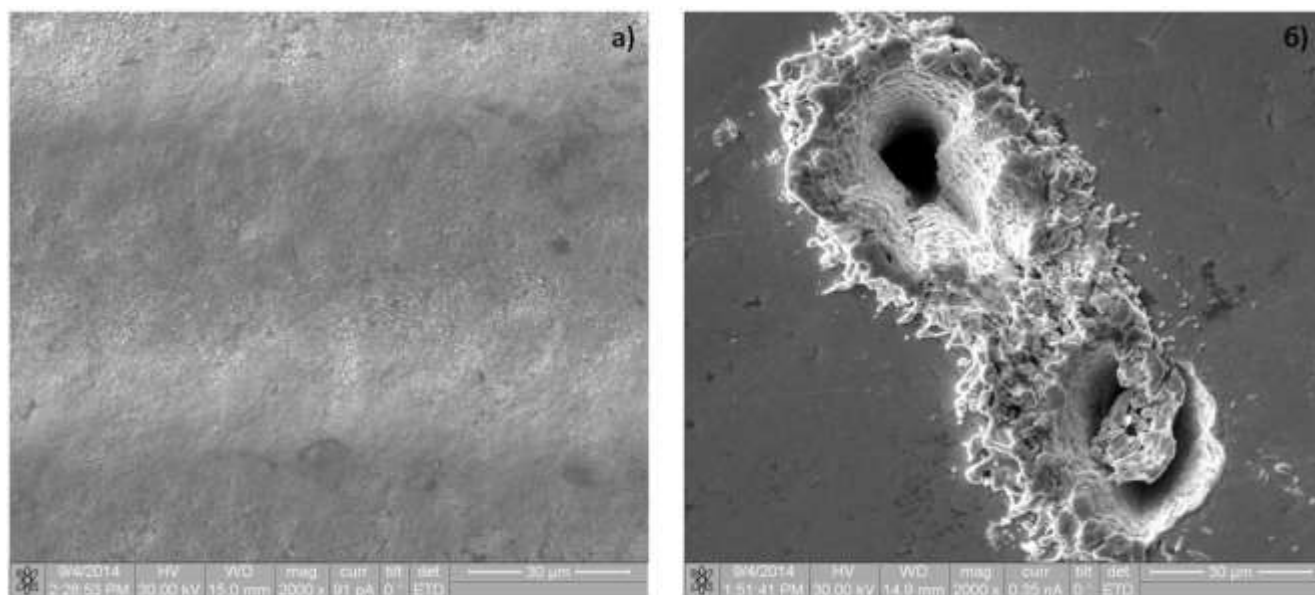


Рисунок 2.6 – РЭМ-изображения поверхности золотой мишени после воздействия непрерывного лазерного излучения мощностью 20Вт (а) и импульсно-периодического с энергией в импульсе 2Дж (б), длительностью импульса 2мс, частотой следования импульсов 20Гц. Диаметр пучка в обоих случаях 30мкм.

Можно обратить внимание на следы от выплеска расплава из каверны, а также на искажение формы каверны. Последнее, по всей видимости, связано с перемещением образца в процессе лазерного воздействия. Формирование каверн при многоимпульсном воздействии объясняет сложную форму стенок. Таким образом, в случае воздействия импульсно-периодического лазерного излучения можно утверждать, что в процессе воздействия происходит выплеск капель расплава, что и приводит к уширению гистограммы распределения частиц по размерам.

На Рисунке 2.7 представлены РЭМ-изображения центральной части поверхности золотой мишени после действия непрерывного лазерного излучения с диаметром пучка 100мкм и скорости сканирования поверхности мишени 100мкм/с. Мощность лазера варьировалась от 40 до 100Вт. С увеличением мощности лазерного воздействия образование тонкого слоя расплава (Рисунок 2.7а, б) в центральной части каверны становится все более и более выраженным (Рисунок 2.7с, д). Глубина образовавшейся каверны не превышает 5мкм. Аналогичная

процедура была использована как для золота, так и для серебра, а разница в глубине была незначительной в рассматриваемом диапазоне интенсивности лазерного излучения.

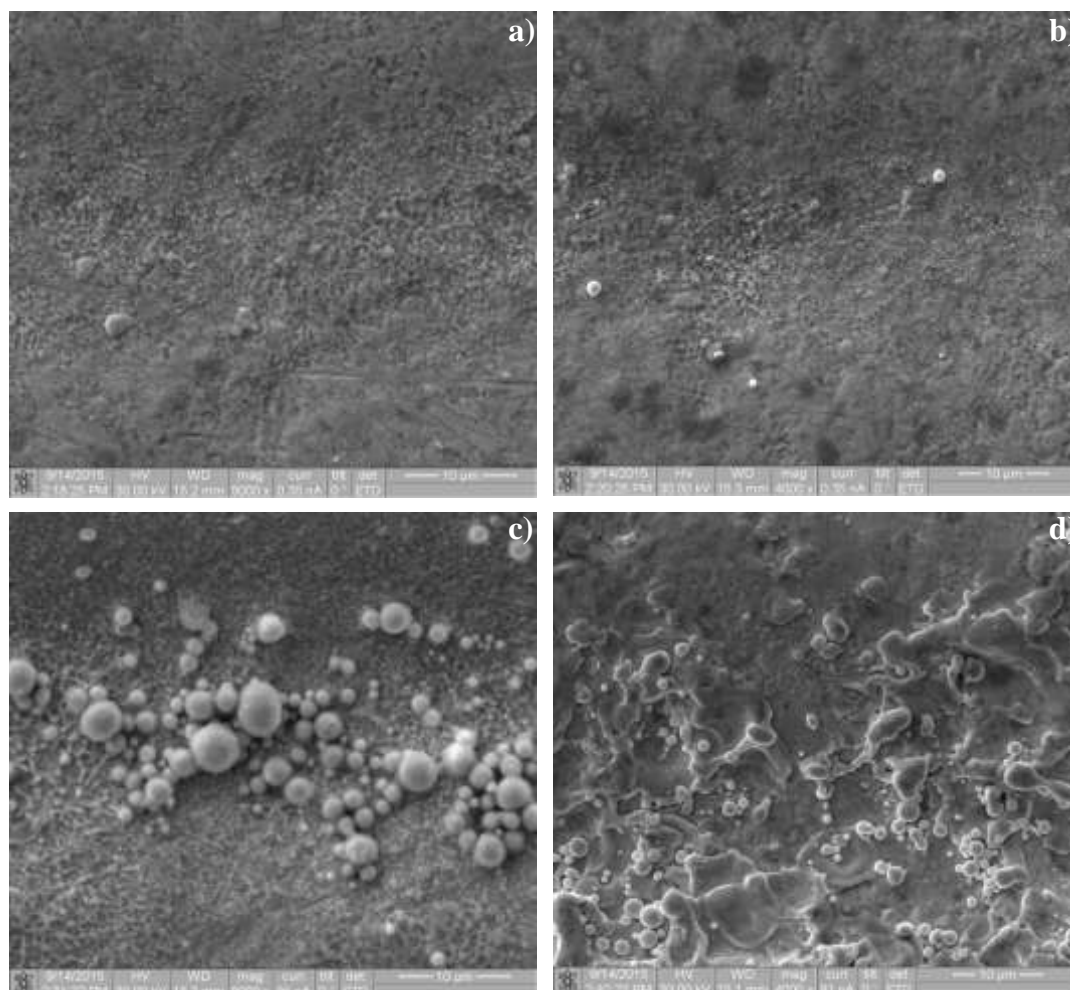


Рисунок 2.7 – РЭМ-изображение поверхности золотой мишени после облучения непрерывным лазерным излучением, диаметр пятна – 100мкм, мощность лазерного воздействия (a) – 40Вт, (b) – 60Вт, (c) – 80Вт, (d) -100Вт.

Изменение поверхности серебряной мишени после воздействия лазерного излучения представлены на Рисунке 2.8. В целом изображения поверхности указывают на то, что процессы плавления имеют подобный характер за счет того, что теплопроводность серебряной мишени ниже, чем золотой, то и развивающиеся на поверхности лазерно-индуцированные процессы имеют больший пространственный масштаб.

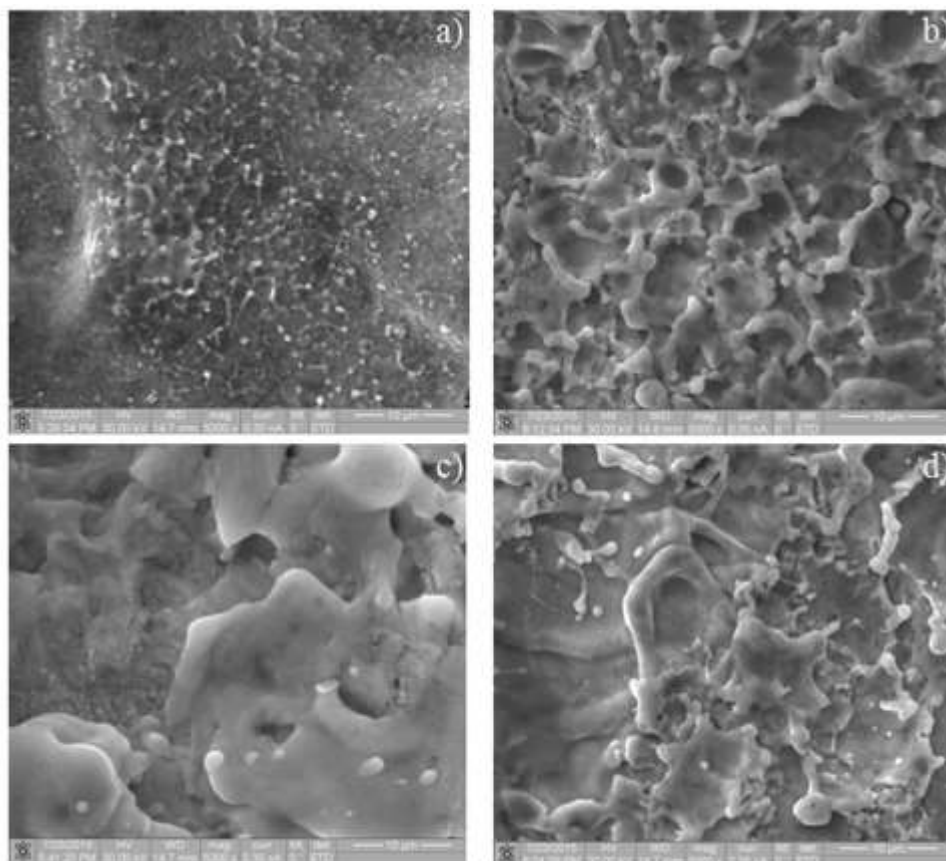


Рисунок 2.8 – РЭМ-изображение поверхности серебряной мишени после облучения непрерывным лазерным излучением, диаметр пятна 100мкм, мощность лазерного воздействия (a) – 40Вт, (b) – 60Вт, (c) – 80Вт, (d) – 100Вт.

§ 2.5. Результаты экспериментов с коллоидными системами после лазерного воздействия

§2.5.1. Параметры наночастиц, синтезированных при различных условиях лазерного воздействия

После лазерного воздействия коллоидные системы исследовались с использованием анализатора размеров частиц по динамическому рассеянию света – Horiba LB-550. Характерные гистограммы распределения синтезированных

частиц по размерам (d) представлены на Рисунке 2.9. Приведены усредненные значения, рассчитанные на основе шести последовательных измерений с разницей во времени между каждым измерением – одна минута. В процессе измерений не наблюдалось сдвига гистограмм во времени, что позволяет говорить о стабильности коллоидной системы.

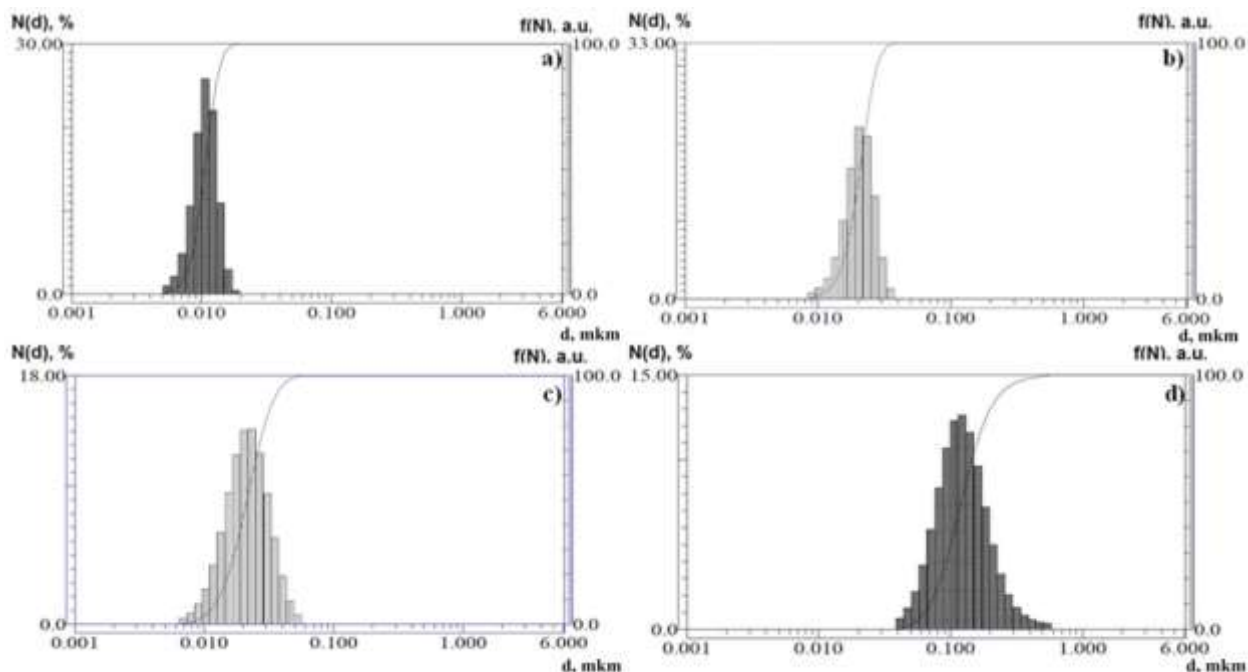


Рисунок 2.9 – Гистограммы распределения частиц золота по размерам после облучения мишени с различной интенсивностью (I), помещенной в глицерин: а) непрерывным лазерным излучением $I=10^5$ Вт/см²; б) непрерывным лазерным излучением, $I=10^6$ Вт/см²; в) квазинепрерывным лазерным излучением, $I=10^5$ Вт/см²; д) квазинепрерывным лазерным излучением, $I=10^6$ Вт/см².

Зависимости, представленные на Рисунке 2.10, демонстрируют особенности лазерного воздействия умеренной интенсивности на мишень помещенную в жидкую среду. Числовые значения усредненных значений приведены в Таблице 2.1.

Необходимо отметить, что образование газового пузыря с ростом интенсивности лазерного излучения приводит к существенному увеличению размеров формирующихся наночастиц. Здесь решающим фактором становится стадия нахождения частиц в газе [73].

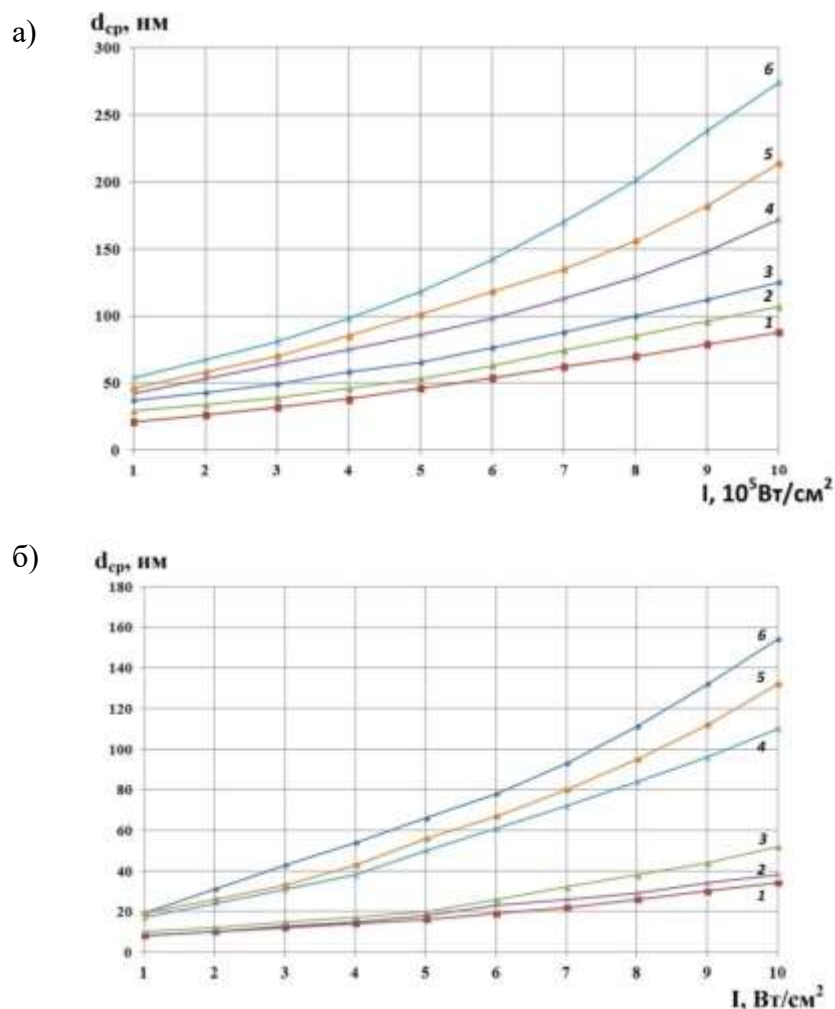


Рисунок 2.10 – Изменение среднего размера (d_{cp}) образующихся наночастиц золота (а) и серебра (б) в коллоидных системах при использовании различных лазерных источников (см. табл. 2.1) с изменяемой интенсивностью воздействия (скорость сканирования 100мкм/с): 1 – источник 1, глицерин; 2 – источник 1, вода; 3 – источник 1, этанол; 4 – источник 2, глицерин; 5 – источник 2, вода; 6 – источник 2, этанол.

При этом происходит конкуренция с процессом распада частиц, связанным со скоростью их нагрева [63], что определяется сечением поглощения лазерного излучения на данной длине волны. При этом агрегация частиц, определяется устойчивостью образующейся в итоге формы самих частиц и их агрегатов из-за конкуренции различных эффектов, определяемых кулоновскими силами и силами поверхностного натяжения, химической активацией и пассивацией поверхности и др. (ср. с [38, 74]).

Вид гистограмм (Рисунок 2.10) показывает, что они нецентросимметричны: в коллоиде заметное количество частиц имеет размер, отличающийся от среднего значения, дисперсия размеров частиц усиливается при использовании воды и этанола. Кроме наноразмерных частиц образуются также частицы диаметрами до 500нм. Количество таких частиц сравнительно невелико – менее 2% от общего количества частиц в коллоиде. Появление субмикронных частиц/капель может быть связано как с действием кавитационного пузыря [61], приводящего к выбросу расплава мишени (при воздействии лазера с миллисекундной длительностью импульсов) в жидкость, так и с малой эффективностью вторичной фрагментации из-за использования лазерного излучения с умеренной интенсивностью воздействия.

Таблица 2.2.

Параметры лазерного воздействия (источник, интенсивность I, время воздействия t)	Жидкая фаза	Мишень	Средний диаметр синтезированных частиц, нм
Непрерывное лазерное воздействие $I = 10^5-10^6 \text{Вт/см}^2$ $t=10$ мин	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	Au	8-34
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		10-52
	H_2O		8-38
	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	Ag	21-88
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		37-125
	H_2O		29-107
Квазинепрерывное лазерное воздействие $I = 10^5-10^6 \text{Вт/см}^2$ $t=10$ мин	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	Au	17-110
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		19-154
	H_2O		19-132
	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	Ag	42-172
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		54-274
	H_2O		46-214

Существенное изменение размеров частиц при переходе от непрерывного режима воздействия к квазинепрерывному объясняется тем, что с ростом пиковой

интенсивности растет глубина абляции [75], что приводит к увеличению количества частиц и, как следствие: вероятности процесса их агрегации.

В этом случае можно предположить, что интенсивность лазерного воздействия и развитие гидродинамических процессов в кювете должны существенно влиять на средний размер и дисперсию размеров, образующихся частиц.

В ламинарных потоках жидкости частицы сравнительно быстро покидают область лазерного воздействия, что позволяет им коагулировать вне области действия лазерного излучения. При турбулентном движении в режиме эффективного перемешивания частицы двигаются с различными скоростями и многократно возвращаются в область лазерного воздействия, что должно препятствовать росту их размеров. Таким образом, время воздействия и интенсивность лазерного излучения, определяющие скорость развития лазерно-индуцированных процессов должны существенно влиять на размеры образующихся частиц, что показано на Рисунке 2.11 на примере облучения серебряной мишени с различной интенсивностью и эффективным временем воздействия.

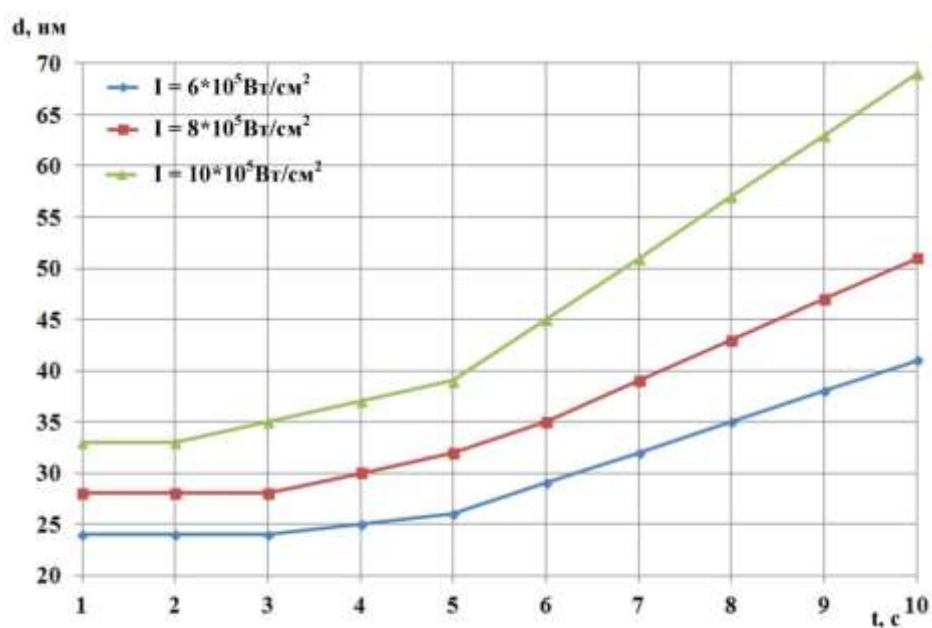


Рисунок 2.11 – Изменение размеров наночастиц серебра при воздействии непрерывного лазера на мишень, помещенную в деионизированную воду, с изменяемым временем (в одной точке) и интенсивностью воздействия.

Полученные результаты можно объяснить особенностями процессов формирования наночастиц непрерывным лазером в жидкостях. Как правило, непрерывное лазерное облучение приводит к плавлению металла с последующим выбросом расплава и формированию наночастиц. Чем больше материала извлекается из мишени, тем больше диаметр первичной наночастицы. Очевидно, что рост интенсивности лазерного излучения и/или увеличение эффективного времени лазерного излучения повышает температуру как металлической мишени, так и окружающей жидкости. Даже если жидкость не поглощает лазерное излучение, часть энергии передается от нагретого металла в окружающую среду, что приводит к таким эффектам, как формирование нанопузырьков вблизи поверхности металла, поглощающего плазменного слоя или кипения жидкости при более высоких значениях интенсивности лазерного излучения. Коллапс нанопузырька приводит к эрозии поверхности металла и к последующему зарождению небольших металлических наночастиц. Если, кроме этого, достигается точка плавления металла, расплавленный слой становится толще с ростом интенсивности лазерного излучения и времени лазерного облучения. Этот слой искажается не только от давления отдачи, но и от неустойчивостей, которые обычно возникают из-за сильных температурных градиентов, что также приводит к образованию наночастиц. Отметим, что агрегация наночастиц предотвращается в этом режиме из-за конвективных потоков жидкости, которые непрерывно удаляют частицы из зоны лазерного воздействия. Конвекция возникает из-за сильных температурных градиентов и зависит от свойств жидкости и параметров лазерного воздействия [76]. Агрегирование частиц становится возможным после окончания лазерного облучения, с учетом того, что коллоидная плотность не достаточно высока.

В процессе воздействия лазерного излучения на металлическую мишень в жидкости последовательно развиваются следующие процессы и явления, приводящие к образованию наночастиц [66, 77-79]:

- Сканирующий непрерывный лазер нагревает поверхность металла, создавая локальное плавление вокруг дефектов поверхности (выступов и впадин).

- Сопротивление Капицы на границе между металлом и жидкостью приводит к развитию тепловой поверхностной волны, которая помогает в нагревании поверхности мишени и усиливает эмиссию электронов.

- Металлическая поверхность передает часть энергии жидкости, которая также частично поглощает энергию лазера.

- В результате в жидкости образуются кипение, ударная волна и конвективные потоки. Тонкий слой воды испаряется вблизи поверхности, создавая область пара, что облегчает испарение поверхности металла. Эти процессы и поглощение плазмы приводят к образованию горячей и узкой области паро-плазмы.

- При охлаждении появляется смесь двух паров, где происходит зарождение и рост наночастиц.

Толщина нагреваемого слоя может быть определена через формулу для термодиффузии $h_T = \sqrt{\chi\tau}$, где χ - коэффициент теплопроводности. Например, для золота $\chi = 1.27 \times 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ и при рассматриваемых скоростях сканирования v результирующая глубина тепловой диффузии превышает радиус R_S лазерного луча на поверхности. Полученная температура поверхности золота зависит от интенсивности лазера, времени одной экспозиции и количества проходов [80]. В режиме оптимального нагрева поверхности для поверхностной температуры можно использовать следующее уравнение:

$$T_S = \frac{A I_0 R_S^2}{4 L k_T} \ln \frac{16 \chi^2}{1.1781 v^2 R_S^2} \quad (2.4)$$

где A – коэффициент поглощения, L – толщина мишени, k_T – коэффициент теплопроводности золота. При последовательном сканировании поверхности может иметь место эффект накопления тепла [81], что, однако, лишь незначительно изменило результаты из-за малых скоростей сканирования.

Когда металл нагревается, окружающая жидкость (вода) получает следующую энергию:

$$Q_{ex} = \frac{hS}{\zeta} (T - T_s) \quad (2.5)$$

где T – температура жидкости, S – площадь горячей поверхности, h – параметр теплообмена, ζ – сопротивление Капицы на границе раздела золото-вода [75]. После достижения температуры кипения энергия обмена используется для образования небольших пузырьков и испарения жидкости вблизи поверхности, куда также внедряются атомы металла. Металлический пар поглощает лазерное излучение, формирующее плазму. В результате образуется плотная супернасыщенная смесь. При охлаждении происходит зарождение наночастиц, образуя ядра с критическим размером [79]:

$$d_c = \sigma \omega / (q \theta), \quad (2.6)$$

где θ – параметр пересыщения, σ – поверхностное натяжение, ω – объем жидкости на атом, q – теплота испарения.

Эти критические размеры оказываются порядка 0,1-0,5нм. Созданные частицы затем растут, в основном за счет столкновительных процессов [66, 78], частота которых зависит от вязкости жидкости и температуры. Полученные размеры, рассчитанные после ~ 1 с, показаны на Рисунке 2.12.

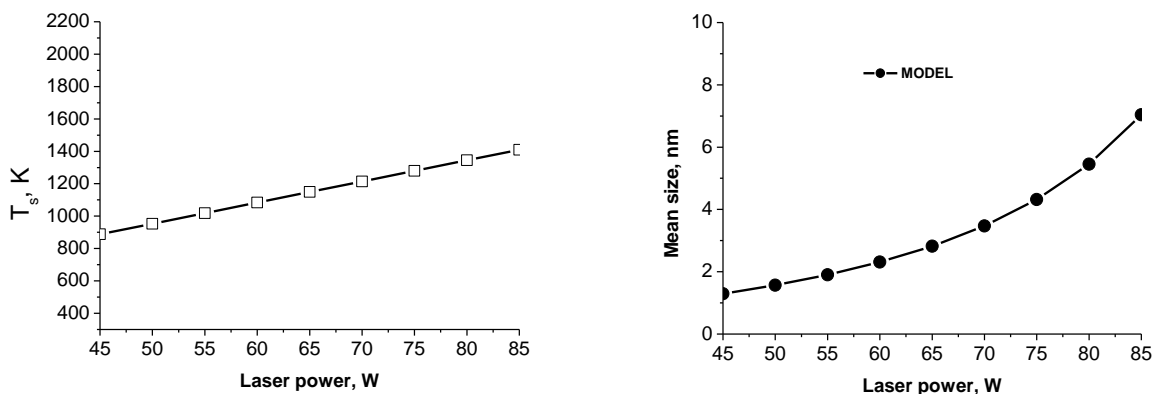


Рисунок 2.12 – Рассчитанная температура поверхности (слева) и средний диаметр наночастиц золота (справа), сформированных излучением CW-лазера при скорости сканирования 1064нм и 100 мкм/с в воде в течение 10мин.

На Рисунке 2.12 видно, что в рассматриваемом диапазоне мощности лазера температура поверхности, полученная при облучении непрерывным лазером, линейно растет и с мощностью лазера. В результате размеры частиц изменяются в диапазоне от 2 до 10 нм с увеличением интенсивности лазера.

§ 2.5.2. Оптические характеристики и морфология наночастиц

Результаты измерения оптических параметров полученных коллоидных систем представлены на Рисунке 2.13.

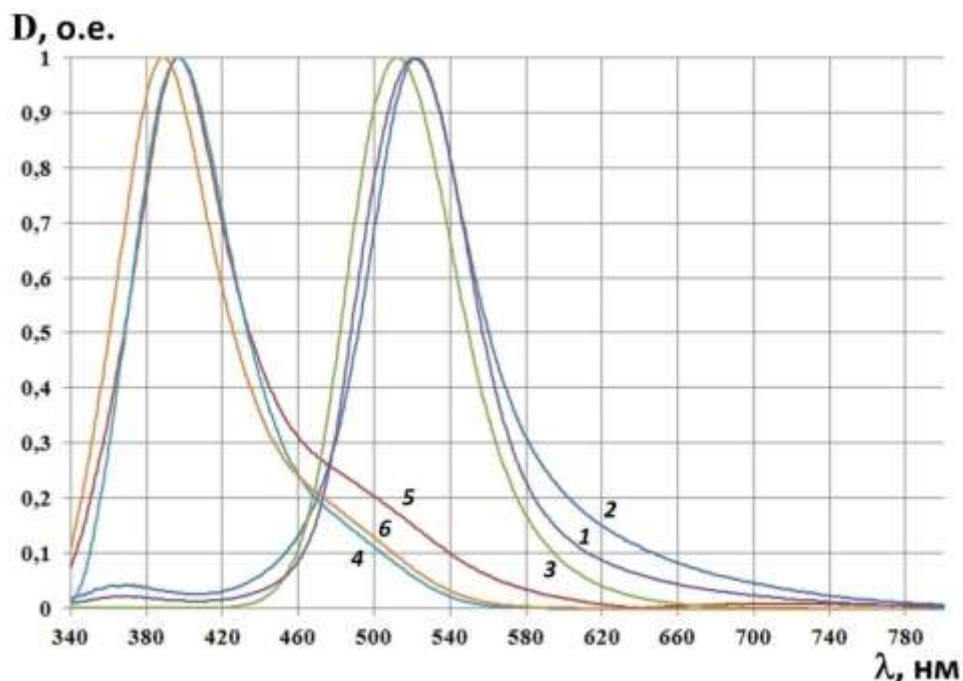


Рисунок 2.13 – Оптические спектры нормированного коэффициента поглощения коллоидов наночастиц, полученных при непрерывном лазерном воздействии на мишени серебра и золота, размещенные в различных жидких фазах: 1 – золотые частицы в глицерине; 2 - золотые частицы в воде; 3 – золотые частицы в этиловом спирте; 4 - серебряные частицы в глицерине; 5 - серебряные частицы в воде; 6 – серебряные частицы в этиловом спирте.

Они показывают, что при воздействии непрерывного лазерного излучения на мишень, помещенную в жидкость, во всех случаях получают наночастицы с

близкими оптическими свойствами. Наблюдается сдвиг некоторых максимумов поглощения, соответствующих плазмонным резонансам для серебра (390нм) и золота (520нм) соответственно. При воздействии лазера с миллисекундной длительностью импульсов наблюдалось незначительное уширение спектра поглощения, что позволяет говорить об увеличении дисперсии размеров частиц.

Принципиально, что измеренные спектры поглощения серебра указывают на отсутствие окислов в процессе лазерного воздействия на систему. Отметим также, что полученные коллоидные системы достаточно стабильны – изменение в спектрах за счет агрегации частиц в кластеры наблюдалось лишь через 7-12 дней после их получения.

Исследование формы и структуры частиц с использованием просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) показало, что образуются кристаллические частицы преимущественно сферических форм (Рисунок 2.14). Анализ кристаллической структуры позволил определить характерный период решетки для наночастиц золота $d=2,35\pm 0,05\text{Å}$ для межплоскостного расстояния (111)Au и $d=2,06\pm 0,05\text{Å}$ для межплоскостного расстояния (002)Au.

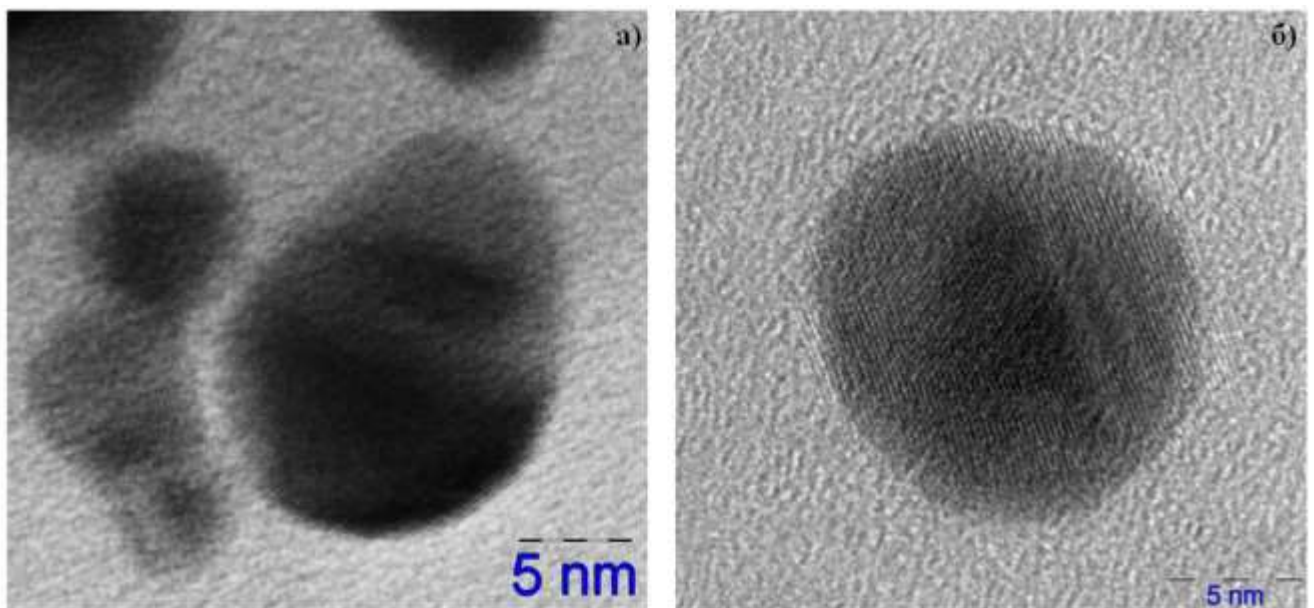


Рисунок 2.14 – ПЭМ-изображения наночастиц золота (а) и серебра (б), полученных при воздействии лазерного излучения умеренной интенсивности.

Для серебрянных частиц $d=2,36\pm 0,04\text{Å}$ для межплоскостного расстояния (111)Ag. На дифракционной картине, полученной для направления рентгеновского пучка параллельного плоскости $[100]_{\text{fcc}}$ видны дебаевские кольца, характерные для поликристаллических структур с очень малыми размерами кристаллов, соответствующие ГЦК-решетке.

§ 2.6. Лазерный нагрев наночастиц в коллоидной системе

Как было отмечено выше, важным вопросом, определяющим процесс формирования наночастиц в коллоидной системе, является вторичное взаимодействие частиц с лазерным излучением. В случае, если в системе наблюдается фрагментация частиц, можно ожидать изменения функции распределения наночастиц по размерам. Поскольку данный процесс происходит неконтролируемо и приводит к существенному уменьшению размеров частиц, то требуется однозначно определить степень его влияния на размеры частиц, синтезируемых в подобного типа экспериментах.

При импульсно-периодическом воздействии независимо от длительности лазерного импульса фрагментация наночастиц в лазерном пучке протекает на фоне фазовых переходов как в самой частице, так и в окружающей ее жидкости [2, 53, 82]. При этом возможны как собственно фрагментация частиц, так и их испарение в образующуюся вокруг частицы парогазовую полость.

Количество поглощаемой энергии будет определяться сечением поглощения для сферических частиц радиуса r [83, 84]. Проведем расчет сечения поглощения (Рисунок 2.15) для сферических частиц золота и серебра с использованием теории Ми [38] с диаметрами от 10нм до 1мкм, с использованием данных [85] для длины волны 1060нм.

Сечение поглощения рассчитывалось как [38]:

$$K_{\text{abs}} = Q_{\text{ext}} - Q_{\text{sca}}, \text{ где} \quad (2.7)$$

$$Q_{\text{ext}} = \frac{2}{x^2} \sum_{\nu=1}^N [(2\nu + 1) \text{Re}(a_\nu + b_\nu)], \quad (2.8)$$

$$Q_{\text{sca}} = \frac{2}{x^2} \sum_{\nu=1}^N [(2\nu + 1)(|a_\nu|^2 + |b_\nu|^2)], \quad (2.9)$$

Предел суммирования N устанавливается равным:

$$N = x + 4 * x^{1/3}, \text{ где} \quad (2.10)$$

$$x = \frac{d\pi\varepsilon_2}{\lambda_{\text{вак}}}. \quad (2.11)$$

где ε_2 – диэлектрическая проницаемость среды, a_ν и b_ν – коэффициент Ми, рассчитанные для заданного числа парциальных волн ν при взаимодействии лазерного излучения с длиной волны $\lambda_{\text{вак}}$ с частицей диаметром d , для которой определены n и k .

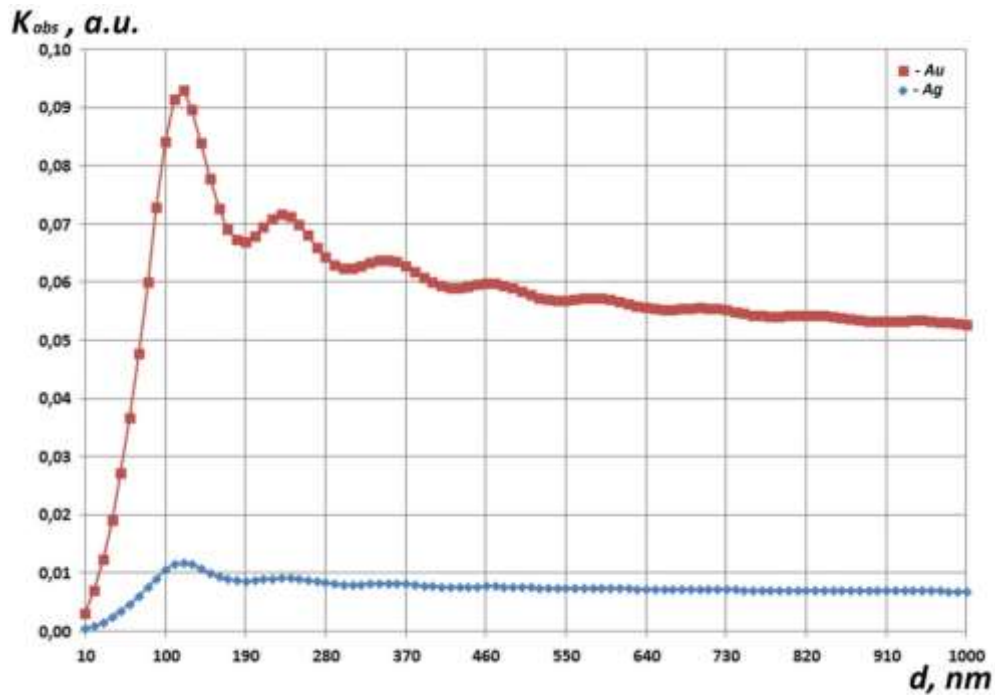


Рисунок 2.15 – Зависимость величины сечения поглощения для частиц золота и серебра в воде в зависимости от диаметра частиц.

Как видно из графиков золотые частицы демонстрируют резонанс Ми в области от 30 до 100 нм, чем можно объяснить узкую локализацию размеров частиц, сильно поглощающих лазерное излучение на длине волны 1060 нм. Для серебра такой сильновыраженной зависимости нет, наночастицы почти полностью

прозрачны для падающего излучения, однако некоторое усиление поглощения прослеживается в диапазоне 100-160нм.

Очевидно, что при используемых плотностях энергии наночастицы вследствие малости размеров по сравнению с длиной волны лазерного излучения не будут получать достаточного количества энергии для фрагментации и плавления. Большее влияние должно оказывать нагревание непосредственно объема жидкой фазы. Данной температуры недостаточно для испарения частицы, однако при определении процессов нагрева частицы необходимо также учитывать, что температура плавления частицы существенно зависит от ее размера $T = T(r)$ [86]:

$$T(r) = T_{\infty} e^{-(\alpha-1)\left(\frac{r}{3\beta} - 1\right)^{-1}}, \quad (2.12)$$

где T_{∞} – температура плавления массивного образца, α – отношение среднеквадратичных смещений атомов на поверхности и в объеме ($2 \leq \alpha \leq 4$), β – высота монослоя атомов в массивном материале. Для большинства материалов отклонение температуры плавления наночастиц от ее значений для массивных образцов начинается с размера от 100нм; существенная разница наблюдается для частиц с диаметром меньше 10нм. При этом возможно наблюдение плавления частиц даже при комнатной температуре для большинства металлов при размере наночастиц 2-4нм в их структуре [86].

Учитывая сильную зависимость сечения поглощения от длины волны лазерного излучения, необходимо проведение экспериментов по лазерному воздействию с существенно меньшей длиной волны [87]. С использованием кристалла KDP, внесенного в оптическую схему непрерывного лазера, была реализована генерация второй гармоники YAG:Nd-лазера на длине волны 530нм. В этом случае при аналогичных условиях воздействия наблюдается существенное изменение форм наночастиц (Рисунок 2.16.)

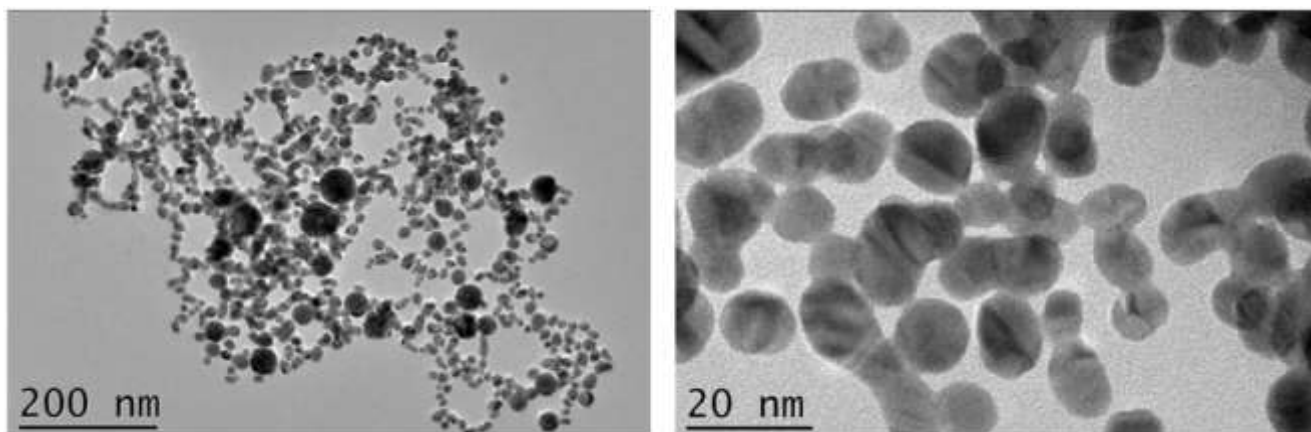


Рисунок 2.16 – ПЭМ-изображения наночастиц золота, полученных при воздействии постоянного лазерного излучения с длиной волны 530нм, средняя мощность воздействия 30Вт.

Обращает на себя внимание существенное изменение формы наночастиц при незначительном увеличении размеров, но значительном росте дисперсии. Все частицы имеют кристаллическое строение, при увеличении видна кристаллическая решетка. Среди частиц большое количество имеет вытянутую форму, которая подобна структуре двух капель, застывших в процессе слияния. Поскольку в случае изменения длины волны значение сечения поглощения увеличивается на два порядка, то можно утверждать, что в данном случае частицы поглощают существенно большую часть энергии лазерного излучения, что и приводит к их частичному плавлению и спеканию.

Таким образом, можно предположить, что в условиях наших экспериментов размеры формирующихся частиц в основном обусловлены процессами их самосборки в объеме коллоида после удаления материала с поверхности мишени в результате лазерного воздействия. На размеры частиц может оказывать влияние нестабильность их поверхности, что будет приводить к частичному плавлению поверхности [2, 76]. Данная нестабильность может быть вызвана как лазерным нагревом, так и нахождением частицы в области жидкой фазы в закритическом состоянии.

Для подтверждения влияния лазерного излучения на агрегацию и фрагментацию частиц, полученные коллоидные растворы были вторично облучены при условиях аналогичным процессу их синтезу на длине волны 1064нм.

Переоблучение коллоидов не приводит к уменьшению размеров частиц, а с увеличением интенсивности воздействия наблюдается даже рост размеров частиц и изменение их формы (Рисунок 2.17).

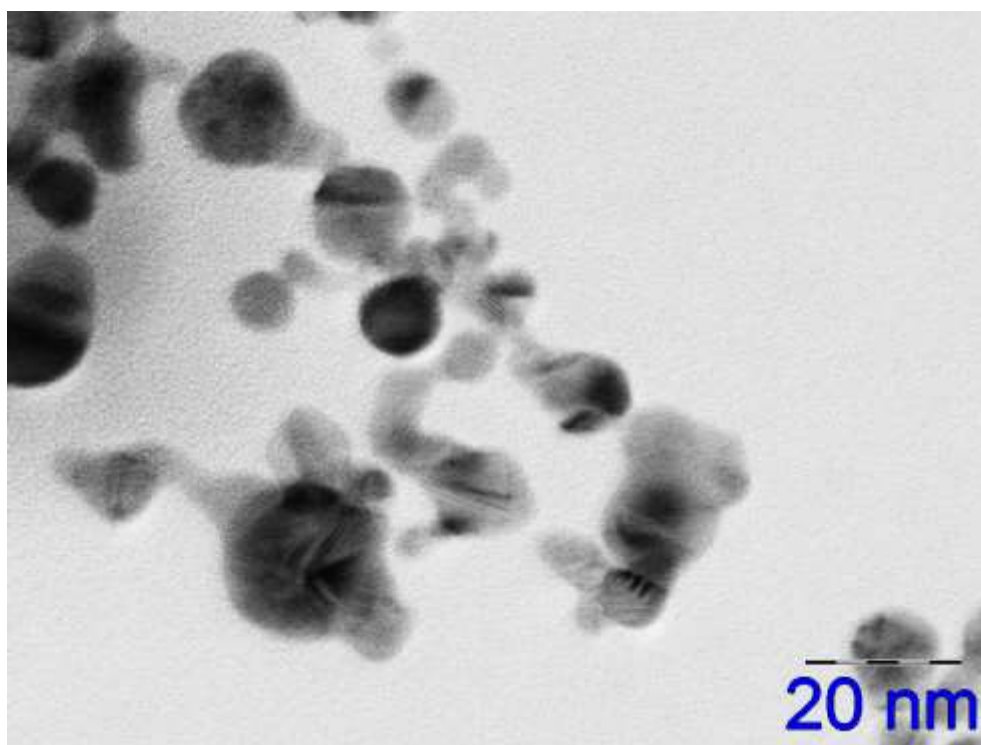


Рисунок 2.17 – Наночастицы золота, полученные при вторичном облучении коллоидной системы непрерывным лазерным излучением с интенсивностью 10^6Вт/см^2 . Время воздействия 30 мин.

Кювета с коллоидом перемещалась на механизированном столике со скоростью 10мкм/с , лазерный луч был сфокусирован в объем коллоида на высоте 1мм от дна кюветы в пучок диаметром 50мкм . В процессе лазерного воздействия не наблюдалось кипения жидкости и существенных гидродинамических явлений, за время воздействия температура жидкой фазы поднялась на 20°C . Как видно из Рисунка 2.17 частицы сохранили кристаллическую структуру, однако большинство из них собралось в агломераты: чаще всего к более крупным сферическим частицам прикрепились частицы меньших размеров и неправильных форм. Каких либо следов фрагментации частиц не наблюдается. Таким образом, в процессе воздействия непрерывного лазерного излучения действительно возможна реализация процесса формирования коллоидных частиц неподверженных вторичной фрагментации.

§ 2.7. Синтез наночастиц методом лазерной абляции углеродной мишени в жидкости

В экспериментах для получения углеродных коллоидных систем в качестве мишеней использовались шунгит, пирографит и стеклоуглерод. Выбранные образцы углеродных материалов имеют различную плотность, пористость и степень графитизации. Тем самым, в процессе лазерного воздействия разнообразие свойств материалов обеспечивает развитие различных процессов модификации и формирования частиц в объеме жидкости [59]. В качестве жидкой среды использовалась дистиллированная вода. Как было показано в работах по осаждению углеродных микро- и наноструктур при лазерной абляции в воздухе [88], в процессе взаимодействия происходит связывание «свободных» атомов углерода с кислородом и происходит образование летучих соединений, не влияющих на структуру осажденного слоя, поэтому при воздействии в воде – можно ожидать аналогичных эффектов.

Характеристики используемых источников лазерного излучения приведены в Таблице 2.3.

Таблица 2.3

№ п/п	Длит. лазерного излучения	Тип лазера	Длина волны излучения, мкм	Средняя энергия в импульсе, Дж	Длит. импульса, с	Частота повторения импульсов, Гц	Качество пучка, М ²
1	квазинепрерывная	YAG:Nd	1.06	0.5-50	$(0.2-2) \cdot 10^{-3}$	2-50	1.2
2	ультракороткая	Ti:Sa	0.8	0.1-0.8	$(5-10) \cdot 10^{-14}$	100/1000	1.2

Выбор лазерных источников обусловлен возможностью реализации различных лазерно-индуцированных процессов [89-91]. Как было показано в работах [89,90], при воздействии импульсно-периодического излучения миллисекундной длительности наблюдается плавление углеродной мишени. В этом

случае при ее нахождении в жидкости за счет возникающего дополнительного давления возможна реализация новых режимов модификации поверхности мишени при достижении равновесных условий. С другой стороны под действием ультракоротких лазерных импульсов возможно достижение сверхкритических значений температуры и давления (ср. с [92.]), однако данные процессы будут происходить в неравновесных условиях [93] и требуют более детального анализа. В данной работе воздействие лазерного излучения происходило как в стационарном режиме, так и при сканировании лазерного пучка по поверхности мишени со скоростями от 100 мкм/с до 1мм/с; диаметр лазерного пучка на поверхности мишени в разных экспериментах составлял 50-200мкм.

При лазерной абляции мишени, помещенной в жидкость, формируются коллоидные растворы, ключевыми характеристиками которых является размер синтезированных наночастиц и функция их распределения по размерам.

2.7.1. Исследование морфологических свойств получаемых частиц

При взаимодействии лазерного излучения с углеродными мишенями в объеме коллоида формируются как наночастицы и кластеры из них, так и частицы субмикронного и микронного размера. Процесс их образования определяется режимом лазерного воздействия и материалом мишени (Таблица 2.4). Измерения функции распределения частиц по размерам проведены с помощью анализатора частиц по динамическому рассеянию света – Horiba LB-550.

Таблица 2.4

№ п/п	Параметры лазерного излучения (тип излучения, интенсивность I)	Материал мишени	Средний размер (max функции распределения по уровню 0.5) синтезированных частиц в коллоиде, нм
1	квазинепрерывное $I = 10^6 - 10^8 \text{ Вт/см}^2$	стеклоуглерод	40-180
		пирографит	130-540
		шунгит	560-1320
2	Ультракороткая длительность $I = 10^{13} - 10^{15} \text{ Вт/см}^2$	стеклоуглерод	120-370
		пирографит	300-660
		шунгит	3000-3700

Наименьшие размеры частиц в коллоиде удавалось получать для мишени из стеклоуглерода, у которого пористость составляет не более 1%; поэтому развивается традиционный (абляционный) сценарий удаления материала мишени. Для мишени из шунгита достигались максимальные размеры частиц, что можно объяснить объемным взрывом жидкости в порах.

Измеренные гистограммы распределения частиц по размерам в коллоидной системе показаны на Рисунке 2.18. При умеренных интенсивностях лазерного излучения распределение наночастиц узко локализовано вокруг среднего значения 40 нм (Рисунок 2.18а); при воздействии фемтосекундного лазерного излучения наблюдается существенная дисперсия значений размеров получаемых частиц – среднее значение 100 нм (Рисунок 2.18б).

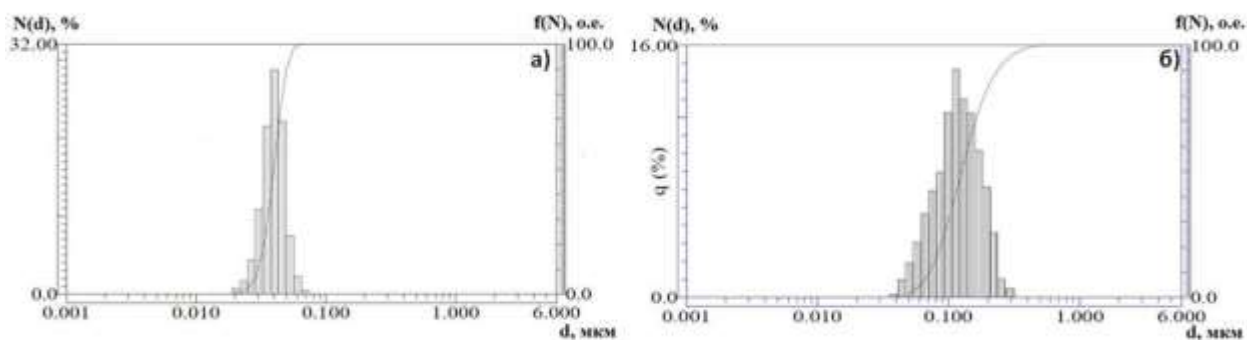


Рисунок 2.18 – Гистограммы распределения частиц по размерам в коллоиде после лазерного воздействия на мишени стеклоглерода в воде: а) при воздействии квазинепрерывным лазерным излучением, $I = 10^6$ Вт/см² б) при воздействии лазерным излучением с ультракороткими длительностями импульсов $I = 10^{13}$ Вт/.

Другие результаты получаются для углеродных частиц, синтезируемых в процессе лазерной абляции мишени из шунгита: гистограмма демонстрирует бимодальное распределение частиц по размерам (Рисунок 2.19а), типичное для высокоинтенсивного лазерного воздействия на мишени [2].

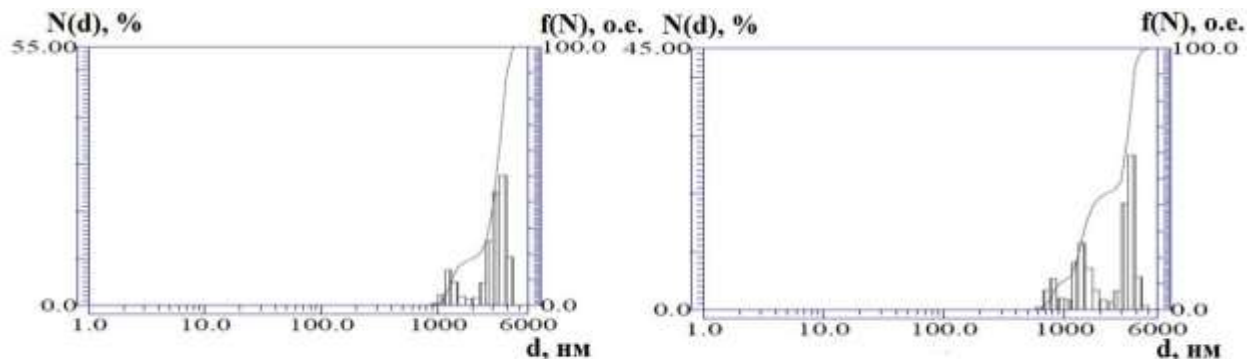


Рисунок 2.19 – Гистограмма распределения размеров частиц по размерам в водном коллоиде при воздействии на мишень шунгита лазерным излучением с длительностью импульса 50фс: а) $I=10^{13}$ Вт/см²; б) $I=10^{15}$ Вт/см².

Также зарегистрировано, что с ростом интенсивности лазерного излучения распределение частиц переходит от бимодального к тримодальному (Рисунок 2.19б). Это может быть связано с различными сценариями развития лазерно-индуцированных процессов. Во-первых, в начальный момент времени возможно

развитие дефекто-деформационной неустойчивости поверхности, приводящей к образованию в коллоидной системе частиц с бимодальным распределением [94]. В дальнейшем под действием импульсов высокой интенсивности и нагнетания дополнительного давления от кавитационного пузыря может формироваться расплав, капли которого под действием давления паров отдачи также выбрасываются в расплав, что и объясняет появление третьего максимума в гистограмме. Также данный процесс можно связать с усилением процессов поглощения излучения для частиц максимального (микронного) размера и, как следствие, – дальнейшей фрагментации этих частиц. Такое поглощение может быть связано как с селективным поглощением на данной длине волны (800нм), так и с общим увеличением интегрального поглощения из-за генерации суперконтинуума при взаимодействии фемтосекундного лазерного излучения с водой [95]. Для подтверждения такого предположения был проведен расчет сечения поглощения (Рисунок 2.20) для сферических частиц аморфного углерода с использованием теории Ми [38] с диаметрами от 1 до 6мкм, с использованием данных по аморфному углероду для длины волны лазерного излучения 800нм [85] $n = 1.9618$, $k = 0.8061$.

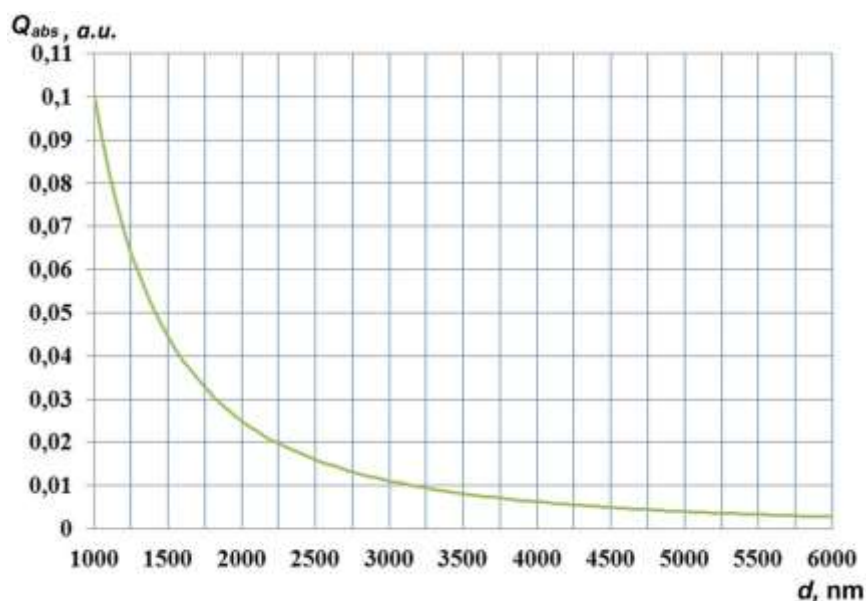


Рисунок 2.20 – График зависимости величины сечения поглощения в относительных единицах, рассчитанный для микронных частиц с различными диаметрами.

Определим мощность поглощаемого лазерного излучения как:

$$P_{abs} = K_{abs} * \pi r^2 * I_0 \quad (2.13)$$

K_{abs} – сечение поглощения, r – радиус частицы, I_0 – интенсивность лазерного излучения. Таким образом, поглощаемая мощность изменяется от $\sim 10^7$ Вт для частиц с диаметром 1мкм, до $\sim 10^5$ Вт для частиц с диаметром 6мкм при интенсивности воздействия лазерного излучения 10^{15} Вт/см², что вполне достаточно для эффективной фрагментации частиц.

2.7.2 Исследование получаемых частиц методами КР-спектроскопии.

После лазерного воздействия на мишени в воде полученные коллоиды высаживались на поверхность стекла (Рисунок 2.21) с использованием метода капельного осаждения.

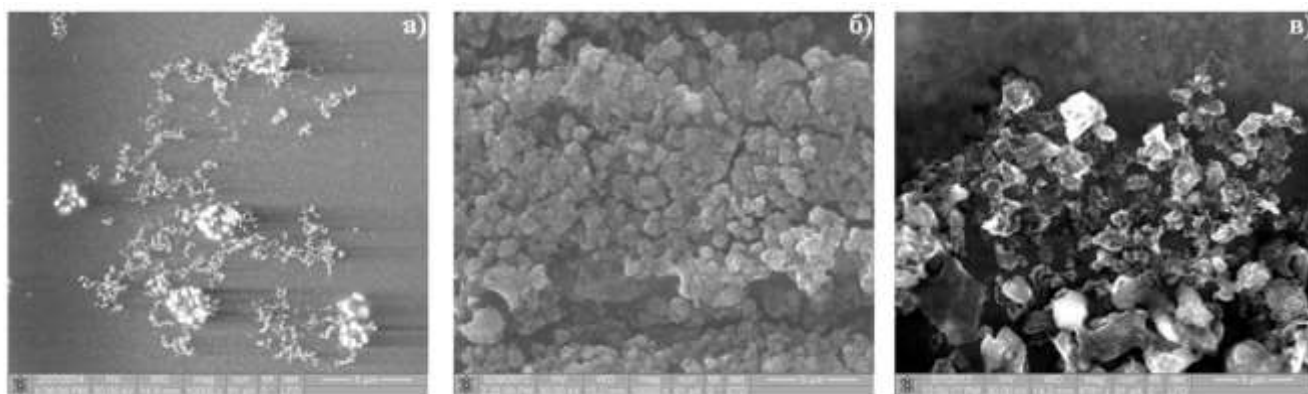


Рисунок 2.21 – РЭМ-изображения осажденных на стеклянную подложку структур из коллоидных систем со стеклоуглеродом (а), пирографитом (б), шунгитом (в), полученных при воздействии на мишень в воде квазинепрерывным лазерным излучением с интенсивностью $I=10^6$ Вт/см².

Необходимо отметить, что в структуре образцов шунгита даже после их высокотемпературной обработки наблюдаются углеродные глобулы или «луковичные» структуры, устойчивые к тепловому воздействию вплоть до

температур 2700⁰С (ср. с [96])). Отсутствие таких структур при осаждении частиц из коллоидов, полученных при лазерном воздействии на мишень шунгита в воде, позволяет говорить о фазовом превращении материала мишени в таком процессе. В то же время для мишени из стеклоглерода после осаждения частиц из коллоидной системы на подложку в осажденном слое наблюдаются в основном частицы сферической формы. Детальное изучение частиц было проведено с использованием просвечивающего электронного микроскопа.

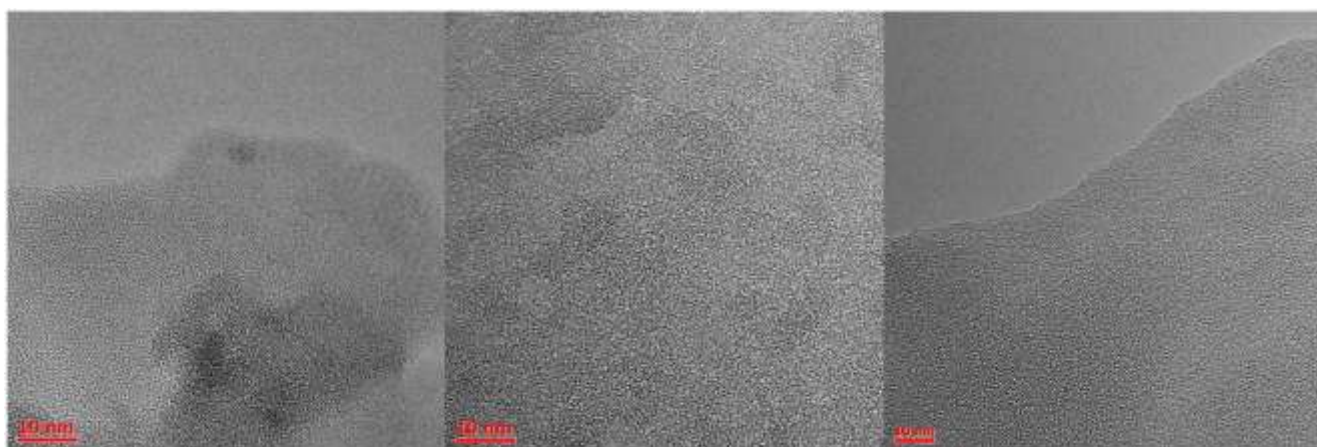


Рисунок 2.22 – ПЭМ-изображения углеродных частиц пирографита, стеклоглерода и шунгита (слева на право).

Как видно из представленных изображений (Рисунок 2.22) частицы из пиролитического графита повторяют структуру графитовых плоскостей, частицы из стеклоглерода состоят из разрушенных кристаллических участков и пачек плоскостей, а шунгитовые частицы являются полностью аморфными.

Исследование структурных особенностей полученных частиц проводилось по спектрам комбинационного рассеяния с помощью зондовой нанолaborатории Ntegra Spectra. Во всех спектрах фиксируется достаточно интенсивная полоса G, расположенная в области 1582 см^{-1} (Рисунок 2.23), что позволяет говорить о том, что полученные нано- и микроструктуры относятся к углероду с sp^2 -гибридизацией; уширение пиков указывает на наличие в структуре частиц различных углерод-углеродных связей (такое уширение наиболее заметно при воздействии квазинепрерывного лазерного излучения). Появление для него полосы

в области 1620см^{-1} , а также низкочастотные ветви этой полосы и полосы D указывают на наличие углерода с sp^3 -гибридизацией, обусловленном поверхностными дефектами.

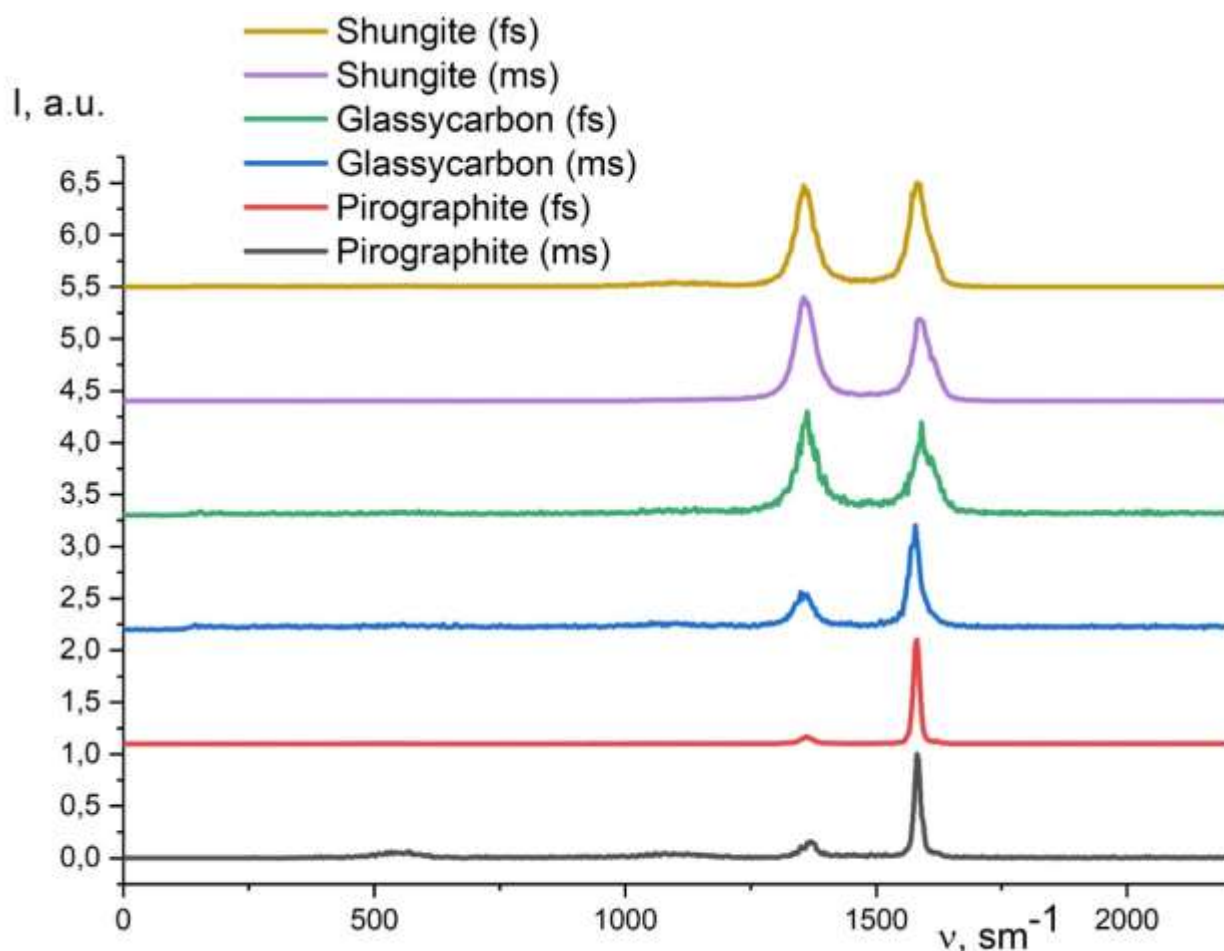


Рисунок 2.23 – Спектры комбинационного рассеяния для осажденных углеродных структур, полученные в различных условиях эксперимента (непосредственно показаны на рисунке).

Это связано с формированием нанокристаллических алмазов различных размеров [97] и, как следствие, – из-за многочисленных искажений решетки на краю этих нанокристаллов в спектре КР возникают дополнительные полосы и снижается интенсивность основной полосы регистрируемого спектра. Широкая полоса около 520см^{-1} , наиболее интенсивная для мишени из пирогрфита после воздействия квазинепрерывного лазерного излучения, характеризует аморфный

углерод в sp^3 -гибридизации. Полосы в диапазоне $1350\text{--}1580\text{см}^{-1}$ для мишеней из шунгита типичны для данного материала; изменение отношений пиков для квазинепрерывного и фемтосекундного излучения позволяет говорить о перестроении материала в зависимости от условий воздействия; отклонение центра полосы от 1600см^{-1} , позволяет говорить об уменьшении размеров пачек графеновых слоев [98].

Таким образом, проведенные эксперименты демонстрируют возможность получения углеродных микро- наноструктур с различной степенью графитизации, зависящей как от материала мишени, так и от условий лазерного воздействия.

Для дальнейшей модификации были выбраны углеродные коллоидные системы на основе частиц шунгита. Выбор шунгита в качестве мишени оправдан его исходной структурой устойчивой к графитизации [99] и наноструктурированного углерода [100], чьи небольшие решётки соединены аморфным углеродом, что позволит легче произвести их расщепление на линейные цепочки при дальнейшем лазерном воздействии [101, 102]

Заключение по главе

В данной главе представлены результаты экспериментов по лазерной абляции массивных мишеней из золота и серебра, помещенных в жидкость. Проведена диагностика в реальном масштабе времени лазерно-индуцированных гидродинамических процессов в области взаимодействия лазерного излучения с поверхностью мишени. Показана возможность управляемого получения наночастиц с заданными размерами и функцией распределения их по размерам, в зависимости от условий лазерного воздействия и выбора жидкой составляющей коллоидной системы. Это позволяет утверждать, что в отличие от случаев высокоинтенсивного лазерного воздействия с короткой длительностью импульсов,

в поле непрерывного лазерного излучения можно избежать проявления неконтролируемых процессов образования наночастиц из-за воздействия ударной волны, схлопывания кавитационного пузыря, фрагментации частиц и т.д.

Такое управляемое получение наночастиц в коллоиде с изменяемыми размерами представляет интерес для разработки новых физических принципов получения тонкопленочных и кластерных элементов фотоники (периодические структуры/фотонные кристаллы, градиентные материалы, тонкие прозрачные пленки и т.д.) с требуемыми оптическими свойствами при последующем их осаждении из коллоида на твердую поверхность (см., например, [65]).

Глава 3. Лазерное формирование биметаллических и металлоуглеродных кластеров при воздействии на коллоидные системы

Введение

Биметаллические структуры обладают повышенной физико-химической стабильностью и селективностью по сравнению с изометрическими структурами. Интерес к биметаллическим комплексам Ag-Au связан с возможностью изменения оптических свойств, прежде всего пропускания и поглощения в зависимости от структуры и компонентного состава биметаллического комплекса.

В настоящее время наиболее развитыми считаются химические методы синтеза биметаллических наночастиц, основанные на со-восстановлении металлических прекурсоров в присутствии стабилизирующего агента (см, например, [103]). Несмотря на то, что химические методы синтеза наночастиц достаточно развиты и распространены, они имеют ряд существенных недостатков. Прежде всего, как правило, они реализуются в результате многостадийных процессов, что затрудняет процесс контроля. Необходимость использования поверхностно активных веществ (ПАВ) в ряде методов приводит к тому, что помимо наночастиц в коллоидном растворе присутствует большое количество примесей. В результате оказывается необходимым использование дополнительных методов разделения частиц, что еще больше усложняет процесс, делая его многоступенчатым. Еще одним существенным недостатком ряда методов является большой разброс по размерам частиц, возникающий вследствие протекания химических процессов в большом объеме.

В последнее время при решении задач получения биметаллических наноструктур все большее распространение получают физические методы синтеза, в том числе, основанные на использовании лазерного воздействия на жидкую среду, содержащую металлы либо их соединения [104]. Применение лазерного излучения обеспечивает селективность лазерного воздействия и, как следствие, преодолевает ряд ограничений

химических методов синтеза. Кроме того, использование лазерных методов позволяет реализовать воздействие на многокомпонентную систему, что открывает новые возможности, например, при синтезе мультиметаллических или металлоорганических наносистем [105-107].

Лазерная абляция наночастиц в жидкости открывает новые возможности получения наноструктурированных металлических наносистем, например, так называемых коллоидных сплавов [2] которые состоят из наночастиц сплавов металлов или же из смеси различных металлических частиц. Возможность получения наночастиц сплавов Au-Ag показана в работах [108, 109], в которых после получения коллоидов из наночастиц Au и Ag производилось их смешивание и вторичное облучение, с изменением интенсивности лазерного воздействия.

В настоящее время существует достаточно большое количество модификаций метода лазерной абляции в жидкости для синтеза биметаллических наночастиц, среди которых можно выделить:

- лазерную абляцию монометаллической (один из металлов, формирующих биметаллические наночастицы) мишени в коллоидном растворе наночастиц второго металла;
- синтез монометаллических наночастиц лазерной абляцией в жидкости и последующее облучение смеси коллоидных растворов;
- лазерная абляция составной мишени в жидкости.

В рамках данной главы рассматриваются методы получения биметаллических и металлоуглеродных систем в процессе вторичного облучения смешиваемых однокомпонентных коллоидных систем. Показано, что использование данного метода позволяет получать кластерные материалы с варьируемым компонентным составом и морфологическими свойствами.

§ 3.1. Получение биметаллических кластеров при лазерном воздействии на коллоидные системы

Для формирования биметаллических структур коллоидные системы серебра и золота смешивались в равных долях по концентрации. В качестве источника излучения использовался лазерный комплекс на основе иттербиевого волоконного лазера ($\lambda=1.06\text{мкм}$) с длительностью импульсов 100нс, частотой следования импульсов 20кГц и энергией в импульсе до 1мДж; диаметр лазерного пучка в фокальной плоскости составлял 5мкм. Формирование кластеров наночастиц осуществлялось сканированием лазерного пучка объема коллоидной системы со скоростью от 1мм/с до 20мм/с.

Взаимодействие частиц происходит за счет нагрева их поверхности. Энергию поглощаемую частицами можно определить из соотношения [84]:

$$E_{\text{abs}} = E_0 \pi r_0^2 Q_{\text{abs}}, \quad (3.1)$$

где E_0 – энергия в импульсе лазерного излучения, r_0 – радиус частицы, Q_{abs} – сечение поглощения.

Для расчета сечения поглощения Q_{abs} воспользуемся теорией Ми [110, 111] для сферических частиц с диаметрами 10нм с использованием данных для ключевых параметров золоту и серебру при длине волны лазерного излучения $\lambda=1064\text{нм}$ [85].

$$Q_{\text{abs}} = \frac{8\pi r_0}{\lambda} \text{Im} \left(\frac{\varepsilon^2 - 1}{\varepsilon^2 + 2} \right), \quad (3.2)$$

где $\varepsilon = n + ik$.

В зависимости от условий лазерного воздействия для одного импульса величина поглощаемой энергии составляет 10^{-6} - 10^{-9} Дж.

В процессе воздействия лазерного излучения на коллоидную систему необходимо учитывать нагрев частиц. Так как за счет малых размеров частицы не обладают собственной теплоемкостью, то их температуру можно определить как:[112]:

$$T_{max} = \frac{I_p k_a d}{8\chi} \quad (3.3)$$

где I_p – пиковая интенсивность, χ – теплопроводность жидкой фазы коллоида, коэффициент k_a учитывает малость размеров частиц по отношению к длине волны лазерного излучения:

$$k_a = e^{(-0.2[\sqrt{n^2+k^2}-1])} \left(1 - e^{\left(\frac{4\pi kd}{\lambda}\right)} \right) \quad (3.4)$$

Используя значения коэффициентов n и k для наночастиц серебра и золота для длины волны 1064нм и учитывая малость размеров, можно предположить, что при одноимпульсном воздействии частицы будут достигать равной температуры. Подставляя параметры нашего эксперимента (средняя мощность 20Вт, длительность импульса 100нс, частота следования импульсов 20кГц, диаметр пятна 5мкм), используя уравнение (3.4) определим температуру частицы в 600К.

Однако при многоимпульсном воздействии, когда окружающая среда будет находится в критическом состоянии [113] возможно достижение температуры плавления. Кроме того, в процессе воздействия будут образовываться агломераты частиц, которые будут более чувствительны к лазерному воздействию. Также образующиеся конвективные потоки жидкости будут приводить к их дополнительному перемешиванию.

Изменение структуры коллоидной системы после лазерного воздействия можно определить с использованием спектрофотометрических методов.

Оптические спектры поглощения получаемых частиц представлены на Рисунке 3.1. В чистых коллоидах серебра и золота отчетливо прослеживаются полосы поглощения, соответствующие возбуждению локализованных плазмонов в сферических наночастицах соответствующих металлов. Спектр поглощения смешанного коллоида, подвергнутого лазерному облучению на длине волны 1.06мкм, значительно отличается от простой суммы спектров поглощения составляющих его частиц.

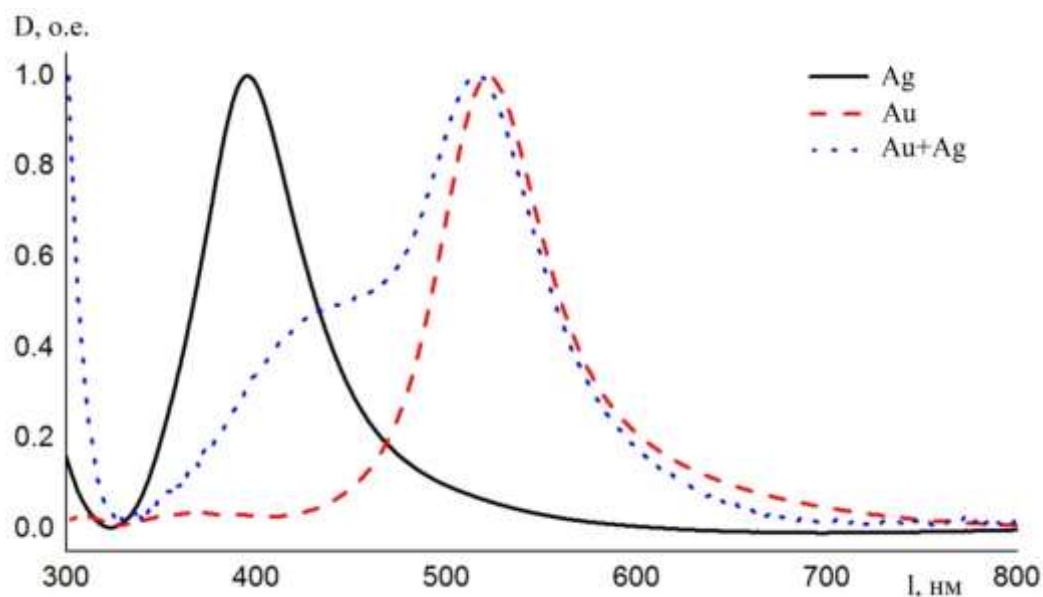


Рисунок 3.1 – Оптические спектры поглощения для исходных коллоидных систем серебра, золота и их облученной смеси.

В то время как полоса плазмонного поглощения золота почти не изменилась, полоса плазмонного поглощения серебра испытала значительный сдвиг в длинноволновую область, что может свидетельствовать либо о деформации серебряных наночастиц, либо об их агломерации.

Как ранее отмечалось особенностью данных структур может быть формирование так называемых коллоидных сплавов [2] в процессе осаждения частиц. Продемонстрируем это с использованием методов сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (Рисунок 3.2).

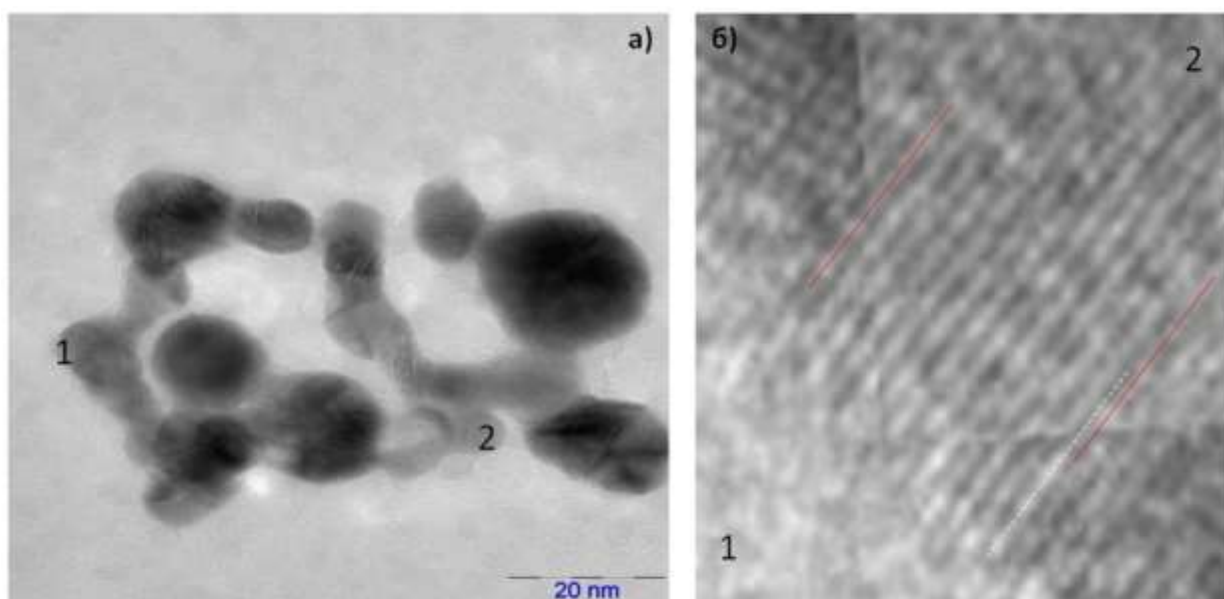


Рисунок 3.2 – Изображение, коллоидного сплава Au-Ag, полученное на просвечивающем электронном микроскопе (а) и наложение структуры частиц друг на друга (б).

Как видно из Рисунка 3.2(б) постоянная решетки в области 1 $d_1=2,05\pm 0,07\text{Å}$, а в области 2 $d_2=2,07\pm 0,07\text{Å}$, эти значения соответствуют $d(002)$ как для Au, так и для Ag. Однако при наложении области 2 на область 1, через 10-12 атомных плоскостей наблюдается смещение межплоскостных расстояний: $d_1 < d_2$. Можно предполагать, что зерно 1 – это золото, а зерно 2 – это серебро. Таким образом, предлагаемый метод осаждения позволяет формировать биметаллические кластерные структуры в процессе осаждения малой капли коллоида, состоящего из наночастиц золота и серебра.

Данные структуры формируются и в существенно большем масштабе, что можно обнаружить с применением сканирующего электронного микроскопа совмещенного с приставкой рентгеноэлементного анализа (Рисунок 3.3).

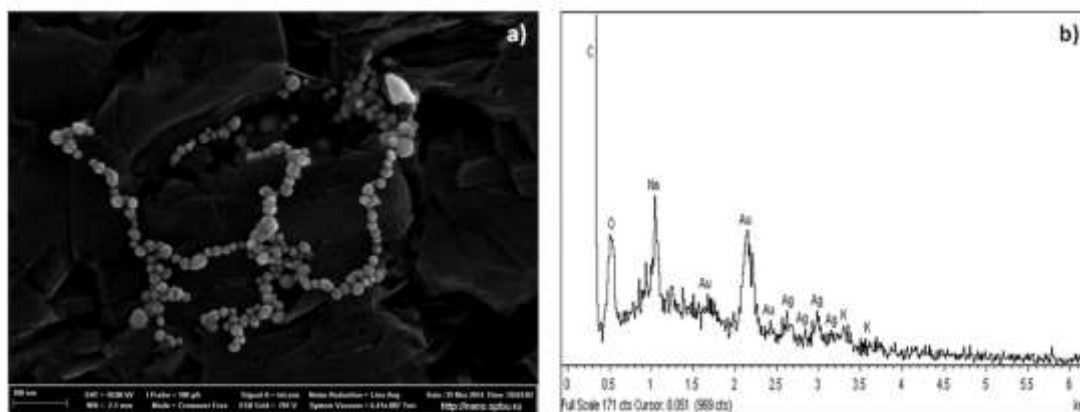


Рисунок 3.3 – Изображение коллоидного сплава из наночастиц серебра и золота и соответствующий ему рентгеновский элементный спектр.

Таким образом, предлагаемый метод действительно позволяет получать коллоидные кластеры, состоящие из агломератов частиц не образующих единую поверхность. В данных структурах, например, можно ожидать нетривиального изменения оптических характеристик в зависимости от морфологии осаждаемого слоя [114].

§ 3.2. Синтез металлоуглеродных кластерных структур

§ 3.2.1. Лазерное облучение углеродных коллоидных систем. Анализ условий синтеза линейных структур в жидкости.

Биметаллические комплексы благородных металлов с размерами частиц 1-100нм получили широкое применение в качестве материалов для реализации эффекта гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР). Одним из серьезных недостатков металлических наноструктур является их неустойчивость, связанная с окислением металла и агломерацией наночастиц [115]. В связи с этим на протяжении последних лет проводятся разработки гибридных материалов для ГКР, в которых наночастицы стабилизированы матрицей – это может быть оксид

кремния, полистирол, углерод или другие диэлектрические либо полупроводниковые материалы [116-118].

Весьма интересным и перспективным представляется применение углерода в качестве матрицы, стабилизирующей металлические наночастицы и предотвращающей их деградацию в окружающей среде [119, 120].

Особый интерес представляют металлоуглеродные материалы на основе карбина. Карбин является углеродным полимерным материалом. Расстояние между атомами в цепи карбина – 0.128нм, а между цепями – 0.295нм, что существенно меньше, чем расстояние между атомами и слоями графита, составляющими 0.142нм и 0.335нм соответственно. Согласно теоретическим оценкам [121] на основе карбина может быть получен материал прочнее графена. Изменение оптических и электрических свойств [122] карбина в зависимости от структуры дает возможность создавать кристаллы и тонкие пленки, демонстрирующие как свойства полупроводников [123-125], так и диэлектриков [126, 127].

В рамках данной главы проведены исследования по получению металлоуглеродных наноструктурированных полимеров при лазерном облучении коллоидных систем, состоящих из углеродных наночастиц и наночастиц благородных металлов. Показано, что в процессе облучения формируются агрегаты, в которых металлические наночастицы связаны между собой цепочками карбина.

Для фрагментации дисперсной фазы полученной коллоидной системы использовался иттербиевый волоконный лазер ($\lambda=1.06\mu\text{м}$) с длительностью лазерного импульса 100нс, частотой следования импульсов 20кГц и энергией в импульсе до 1мДж. Излучение лазера фокусировалось в объем коллоида в пучок диаметром 50мкм; скорость сканирования луча по объему коллоида варьировалась от 1мм/с до 10мм/с. Время облучения изменялось от 5мин до 20мин с учетом того, что характерное время конверсии графит-карбин составляет 25с [93]. Таким образом, времени облучения заведомо достаточно для формирования карбиновых структур.

Использование такой системы также обусловлено тем, что применение излучения с наносекундной длительностью импульсов позволяет реализовать термическое расщепление графита [102]. Также возможна конверсия графит-карбин через промежуточные фазы путем плавления [128].

При этом энергия, которая поглощается частицами с размером 100нм, должна обеспечивать частичную фрагментацию частиц без разрушения линейных связей. Поглощаемую сферической частицей радиуса r_0 энергию можно определить из соотношения:

$$E_{abs} = \pi r_0^2 Q_{abs} \int_0^t I(t) dt, \quad (3.5)$$

где $I(t)$ – временное распределение интенсивности лазерного излучения, Q_{abs} – фактор эффективности.

Для расчета Q_{abs} воспользуемся стационарной теорией Ми [38] для сферической частицы аморфного углерода с радиусом $r_0=50$ нм с использованием данных для ключевых параметров по аморфному углероду при длине волны лазерного излучения $\lambda=1064$ нм [85].

$$Q_{abs} = \frac{8\pi r_0}{\lambda} \text{Im} \left(\frac{\varepsilon^2 - 1}{\varepsilon^2 + 2} \right), \quad (3.6)$$

где $\varepsilon = n + ik$, $n=2.106$, $k=0.945$.

В зависимости от условий лазерного воздействия для одного импульса величина поглощаемой энергии составляет 10^{-6} - 10^{-9} Дж. Учитывая, что из-за малости размеров (R) частицы не обладают собственной теплоемкостью, определить максимально достигаемую температуру при лазерном воздействии можно как [129]:

$$T = T_0 \exp \left(\frac{R^2}{R_0^2} \right), \text{ где } R_0^2 = \frac{k_0 T_0 \lambda}{2\pi I} * \frac{1}{\text{Im}[(\varepsilon - \varepsilon_0)/(\varepsilon + 2\varepsilon_0)]}, \quad (3.7)$$

I – мощность лазерного излучения, k – коэффициент теплопроводности жидкой фазы коллоида, ε и ε_0 – соответственно диэлектрические проницаемости частицы и среды, T_0 - температура жидкой фазы, окружающей частицу.

Для условий проведенных экспериментов максимальная температура T не превышала 4000К. Поэтому, очевидно, что даже при многоимпульсном

воздействии не будет достигаться температура сублимации углерода $\sim 5000\text{K}$. Однако в условиях многоимпульсного воздействия будут реализованы условия для фазового перехода окружающей частицы жидкости и возможно достижение высоких давлений достаточных для сублимации углерода [93]. Принципиально, что условия для возможного формирования карбина будут реализованы в данном случае существенно раньше, как по температуре, так и по давлению [130].

В процессе лазерного воздействия наблюдалось «просветление» коллоидных систем (Рисунок 3.4), что можно связать с синтезом карбина, при образовании которого и должен наблюдаться этот эффект (см. например, [131,132]).

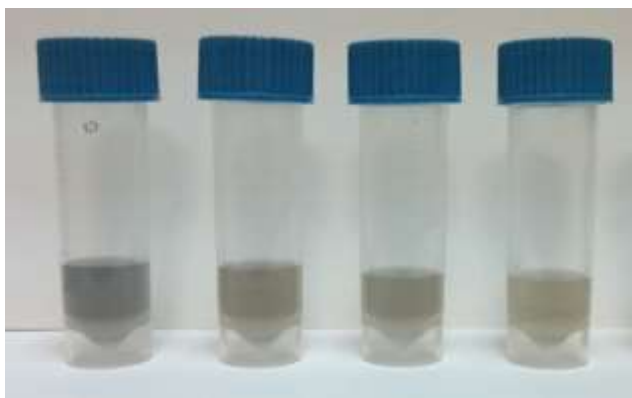


Рисунок 3.4 – Коллоидные системы до и после лазерного воздействия. Слева направо: исходная система; далее – система после облучения в течение 5мин., 10 мин. и 15мин., соответственно.

Исследование на лазерном анализаторе размеров частиц показывает, как меняются диаметры дисперсной фазы коллоида в зависимости от времени воздействия. При воздействии лазера с наносекундной длительностью импульсов распределение частиц по размерам со временем становится бимодальным, поскольку наравне с фрагментацией частиц в области взаимодействия с излучением в периферийном объеме коллоида наблюдается конкурирующий процесс – агрегация. Однако средний размер частиц в системе уменьшается при увеличении времени воздействия (Рисунок 3.5). В целом такое поведение коллоидных систем согласуется с типичными механизмами лазерной фрагментации жидкостных систем [53, 113, 133].

Первый максимум гистограммы сдвигается в область малых размеров (до 10нм); при этом распределение частиц сужается, а второй максимум сдвигается в область 30нм. Дальнейшее лазерное воздействие не приводит к существенному изменению – нет поглощения размеров частиц. Можно предположить, что частицы со столь малыми размерами становятся «прозрачными» для лазерного излучения на длине волны 1.06мкм и поэтому более длительное его воздействие не изменяет размеров частиц в объеме коллоида.

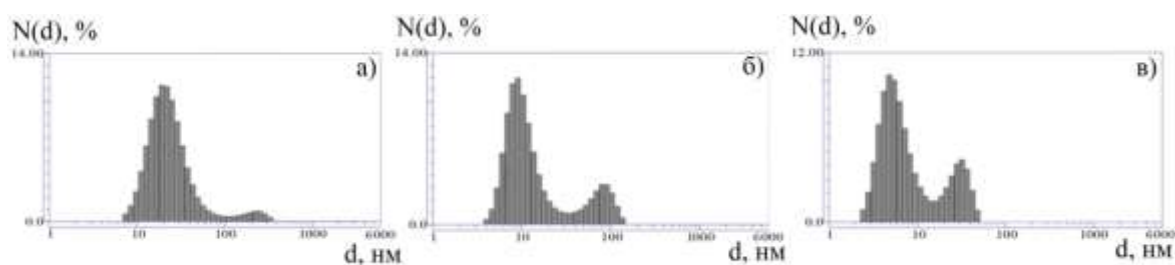


Рисунок 3.5 – Гистограммы размеров частиц в коллоидных системах при различном времени лазерного воздействия: 5(а), 10(б) и 15(в) минут.

Замена жидкой фазы коллоида может существенным образом изменить процесс фрагментации частиц и условия образования карбина. Однако использование воды для этих целей имеет ряд существенных преимуществ, поскольку позволяет избежать образования новых фаз углерода за счет реакции атомов и молекул углерода с молекулами среды. Даже если в процессе воздействия и образуются соединения с кислородом или водородом, это будут летучие соединения, которые должны покинуть область лазерного воздействия и в целом – объем жидкости.

В процессе лазерного воздействия во всех случаях происходило изменение в морфологии образовавшихся частиц в коллоиде. После воздействия лазерного излучения интенсивностью 10^6 Вт/см^2 в течение 5 минут в основном наблюдается формирование углеродных кристаллитов со средним размером 80нм (Рисунок 3.6(а)). При облучении в течение 10 минут (Рисунок 3.6(б)) средний размер частиц уменьшается до 50нм и наблюдается образование волокон. При воздействии в

течение 15 минут (Рисунок 3.6(в)) в осажденном слое формируются «дендриты», состоящие из частиц с размерами 10-30нм, и наблюдаются протяженные линейные структуры.

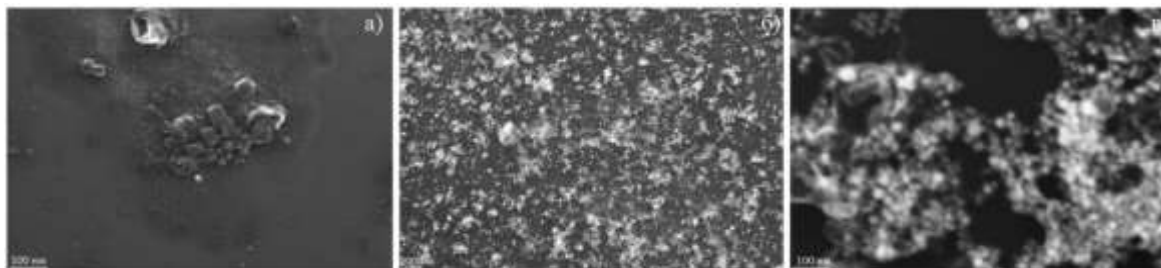


Рисунок 3.6. – Изменение морфологии частиц для разного времени воздействия лазерного излучения наносекундной длительности (плотность мощности – $5 \cdot 10^6$ Вт/см²) на коллоидную систему: (а) – после 5 мин воздействия; (б) – после 10 мин; (в) – после 15 мин.

Непосредственное измерение спектров комбинационного рассеяния в коллоидных растворах производилось при помощи спектрометра Senterra (Bruker). Длина волны лазера накачки 532нм, мощность 40мВт, излучение лазера фокусировалось в объеме коллоидного раствора при помощи 50-кратного микрообъектива, измерение спектров проводилось в конфигурации конфокального микроскопа, спектры КРС усреднялись по 10 измерениям, время накопления каждого измерения составляло 60сек.

В исходной коллоидной системе (Рисунок 3.7) ярко выражены два пика D (1380см^{-1}) и G(1580см^{-1}), соответствующие исходному образцу из шунгита [99]. По мере увеличения времени воздействия интенсивность D-пика начинает существенно уменьшаться, что позволяет говорить о деформировании графеновых слоев [134-136]. Для времени воздействия 15 минут структура спектра в данной области переходит полностью в LLCC (long linear carbon chains)-полосу – типичную для линейного углерода [137, 138]. Одновременно с трансформацией пика наблюдается сдвиг G-пика до значения 1610см^{-1} , при этом D-пик испытывает сдвиг в область 1360см^{-1} , что может говорить о разрыве связей между графеновыми слоями [135]. Появление интенсивной полосы в диапазоне $600\text{-}900\text{см}^{-1}$, по всей

гибридизацией [141]. В нашем случае при воздействии лазерного излучения на коллоидную систему могут возникать агломераты, состоящие из цепочек карбина, связывающих углеродные наночастицы в кластеры и комплексы, что и отражается в спектрах в области $600-900\text{см}^{-1}$ и $1900-2200\text{см}^{-1}$. Необходимо отметить, что при непосредственном воздействии лазерного излучения с наносекундной длительностью импульсов на поверхность шунгитовой мишени следов образования карбина не фиксировалось.

После осаждения коллоидных систем на подложку форма спектра существенно изменяется. Сдвигов центральных пиков для исходного коллоида и после облучения не происходит. В спектрах комбинационного рассеяния коллоидной системы «до» и «после» облучения лазером наблюдается достаточно интенсивный G-пик, расположенный в области $1580-1610\text{ см}^{-1}$ (Рисунок 3.8). Пик D (1380см^{-1}) регистрируется для всех образцов, хотя его интенсивность меняется в зависимости от условий воздействия. Пики, соответствующие карбину с полииновой связью, сужаются в диапазон $2100-2200\text{см}^{-1}$. Такое поведение спектра позволяет говорить о том, что в процессе испарения коллоида происходит трансформация карбиновых цепочек в углеродные структуры с sp^2 -гибридизацией.

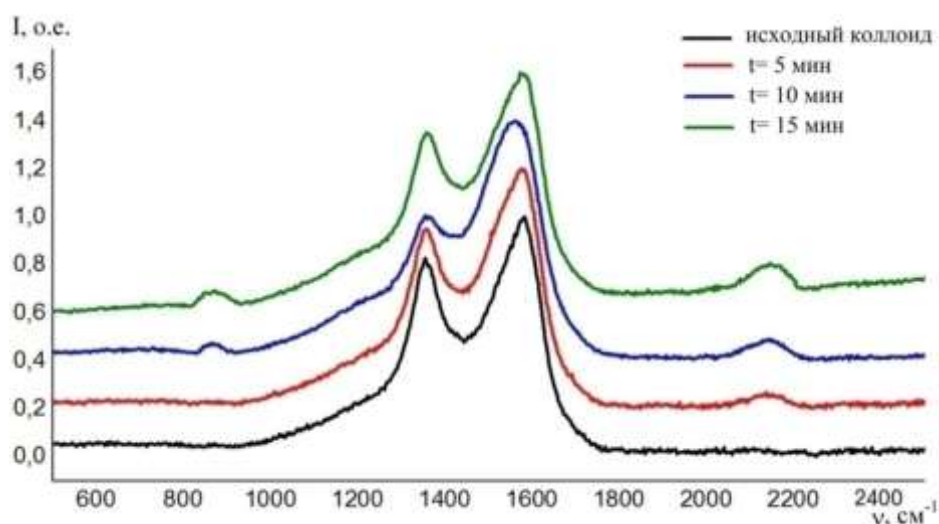


Рисунок 3.8 – Спектры комбинационного рассеяния полученной коллоидной системы «до» и «после» облучения лазерным излучением наносекундной длительности при различных временах t воздействия.

С увеличением времени воздействия в спектрах проявляются полосы в диапазоне $800-900\text{см}^{-1}$, отвечающие деформационным колебаниям [119]. Линейные

цепочки углерода в процессе высыхания капли коллоида трансформируются в сложные молекулы [142]: «клубки» и «глобулы», состоящие в основном из β -карбина.

Таким образом, показано, что в процессе лазерного воздействия на углеродные системы возможно формирование линейных цепочек углерода. Добавление в коллоидную систему наночастиц благородных металлов позволит существенно ускорить процесс образования линейных цепочек и стабилизирует их структуру [139].

§ 3.2.2. Получение металлоуглеродных кластеров

Схема для лазерного облучения полностью соответствовала описанной в разделе 2.7, с тем отличием, что коллоидный раствор из углеродных частиц и наночастиц серебра и золота готовился путем интенсивного перемешивания с массовыми пропорциями углерод: золото: серебро в диапазоне от 10:1:1 до 5:2:2 в воде, с последующей дополнительной обработкой в течение десяти минут в ультразвуковой ванне, общий объем получаемой коллоидной системы составлял 10мл.

Лазерное облучение коллоидной системы проводилось путем сканирования сфокусированным лазерным пучком (диаметр фокального пятна 50мкм) в объеме кюветы продолжительностью от 5 до 15мин (Рисунок 3.9) со скоростью 50мкм/с.

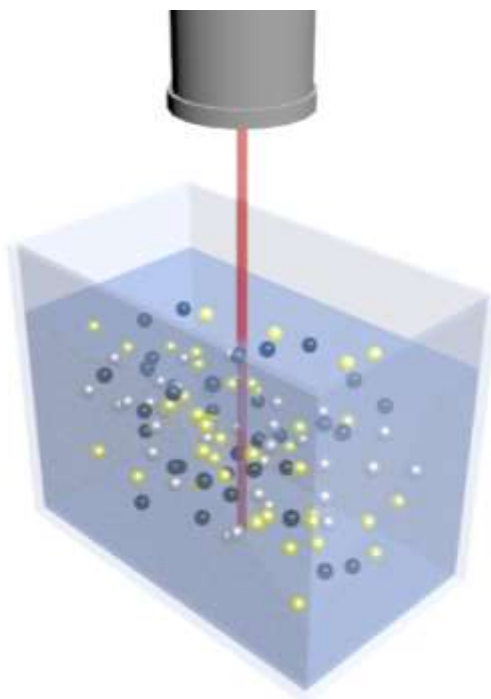


Рисунок 3.9 – Схема облучения коллоидной системы, состоящей из углерода, золота и серебра.

Облучение систем приводит к перестроению структуры материала (Рисунок 3.10). В зависимости от энергии воздействия наблюдается изменение размеров синтезируемых кластерных материалов [143, 144]. При энергии воздействия 10 Дж средний размер частиц в коллоидной системе составляет 30 нм, среди металлических частиц наблюдаются углеродные волокна, свернувшиеся в кольцевые структуры.

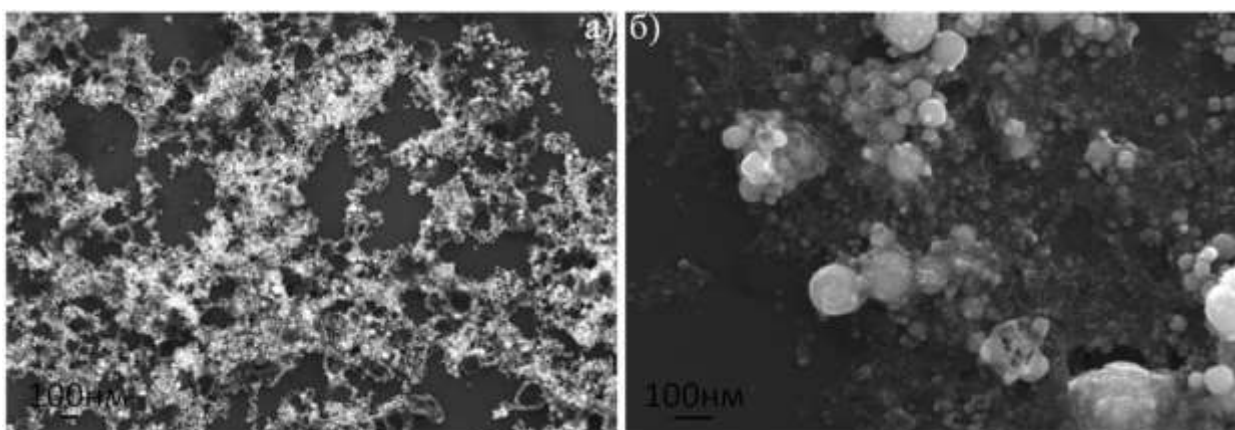


Рисунок 3.10 – Микрофотография металлоуглеродных кластерных структур, полученных при облучении коллоидной системы с массовым соотношением C(10):Au(1):Ag(1) лазерным излучением со средней энергией 10 Дж (а) и 5 Дж (б) и временем воздействия 5 мин.

При облучении энергией 5Дж дисперсия размеров частиц существенно возрастает, в коллоиде наблюдаются частицы с диаметрами от 20 до 100нм. Более подробное исследование перестроения структуры углеродных материалов под воздействием лазерного излучения проводилось с использованием просвечивающей электронной микроскопии (Рисунок 3.11).

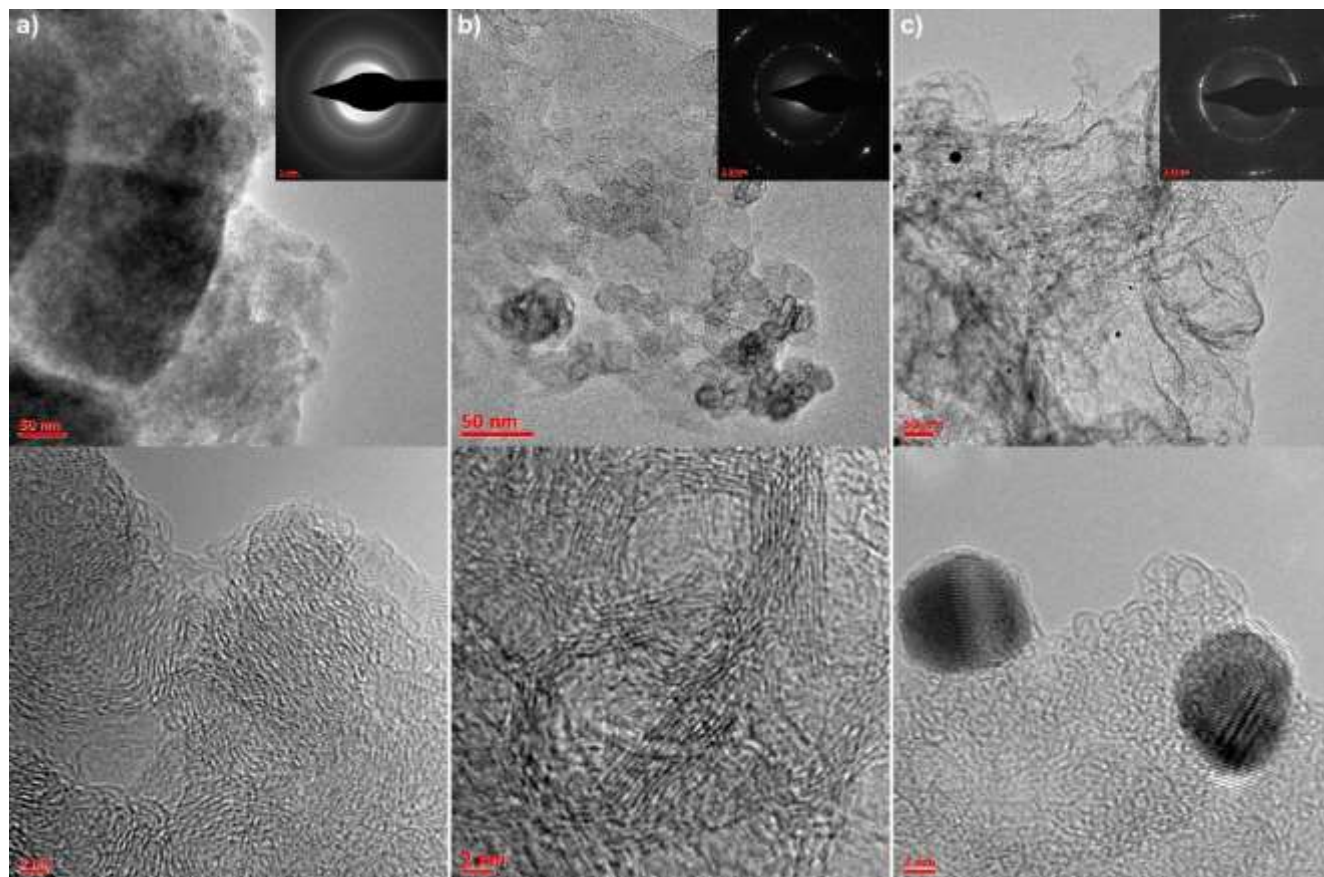


Рисунок 3.11 – ПЭМ-изображения наночастиц шунгита (а), частиц шунгита подвергнутых повторному лазерному облучению (b) и металлоуглеродного кластера, полученного при добавлении наочастиц благородных металлов.

Изучение изменения структуры шунгита в процессе лазерной абляции с применением просвечивающего электронного микроскопа позволяет определить стадии образования карбиновых нитей. Как видно из Рисунка 3.11(а) исходная коллоидная система состоит из амфорных углеродных плоскостей, в которых изначально присутствуют углеродные нити длиной 2-5 атомов, которым на дифракционной картине соответствует внешнее кольцо дифракции. В процессе лазерного воздействия реализуется самосборка данных нитей в более протяженные

структуры, которые склонны к самозамыканию (Рисунок 3.11(b)). Обращает на себя внимание существенное изменение дифракционной картины, в которой пропадает аморфная составляющая и выделяются яркие максимумы на секторах окружностей, отвечающих длинам связи $(-C\equiv C-)$. Добавление золотых частиц приводит к закреплению концов нитей на поверхности частиц и позволяет избежать замыкания цепи (Рисунок 3.11(c)). Однако высокая концентрация углерода в коллоидной системе приводит к спонтанному росту углеродных нитей и их хаотическому присоединению к поверхности частицы из-за наличия большого количества свободных электронов, позволяющих образовать связь золото-углерод. Тем не менее, максимумы интенсивности во внутреннем круге начинают распределяться более плотно, отвечая, по всей видимости, реализации цепей с различными длинами, но одинаковой структуре химических связей. Оптические методы измерения коллоидных систем подтверждают данное предположение.

§ 3.2.3. Оптические и структурные свойства металлоуглеродных кластеров, синтезируемых в жидкой фазе

Оптические спектры поглощения измерялись при помощи двухлучевого спектрофотометра Lambda 1050 (PerkinElmer). Спектральное разрешение 1нм. Измерение проводилось в кварцевых кюветах с рабочей длиной 1см. Оптические спектры коллоидных систем после облучения представлены на Рисунке 3.12.

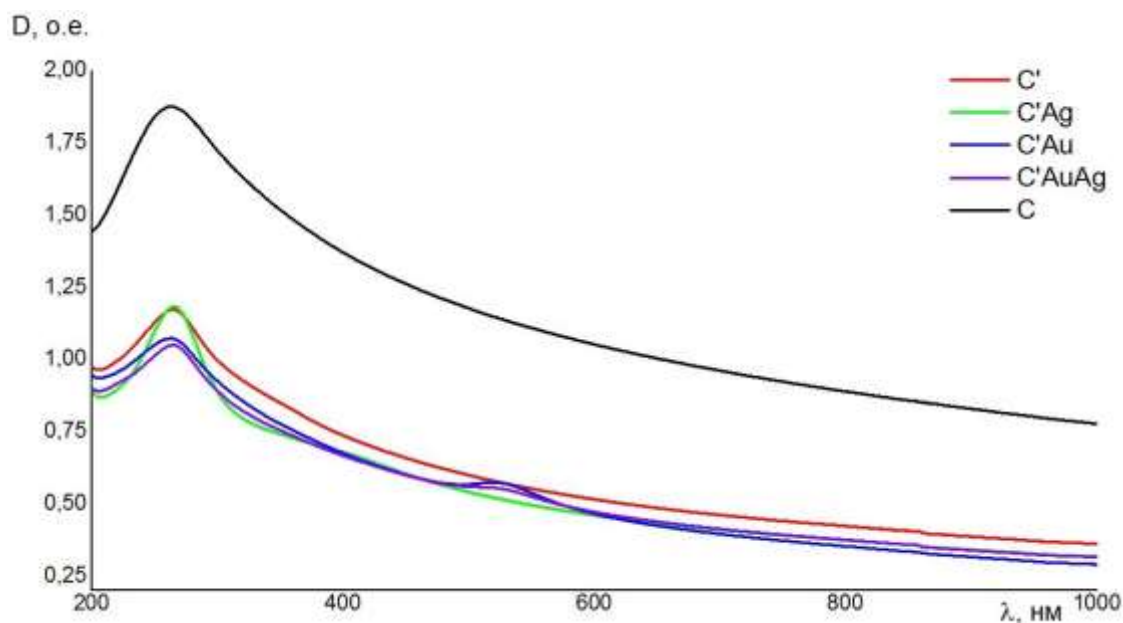


Рисунок 3.12 – Оптические спектры поглощения облученных коллоидных систем.

Во всех случаях облучение коллоидных систем приводит к перестроению оптических спектров. В исходной и облученной углеродных коллоидных системах наблюдаются максимумы поглощения в области 200-260 нм типичные для углерода [141], в остальной области спектра изменений не наблюдается. Добавление золота и серебра приводит к появлению поглощения на длинах волн, отвечающих плазмонному резонансу серебра (390-410 нм) и золота (540 нм), которые после облучения уширяются и демонстрируют сдвиг в красную область. Это позволяет говорить о том, что с одной стороны происходит фрагментация частиц, а с другой в коллоидной системе образуются кластеры различных размеров.

При добавлении наночастиц металлов и облучении системы с различным временем воздействия формирование карбиновых цепочек изменяется. Виды спектров мало зависят от времени воздействия (Рисунок 3.13), это можно объяснить тем фактом, что за счет закрепления на поверхности металлических частиц карбиновые цепочки становятся стабильнее. Дальнейшие изменения спектров могут быть связаны с агломерацией и разрушением кластеров.

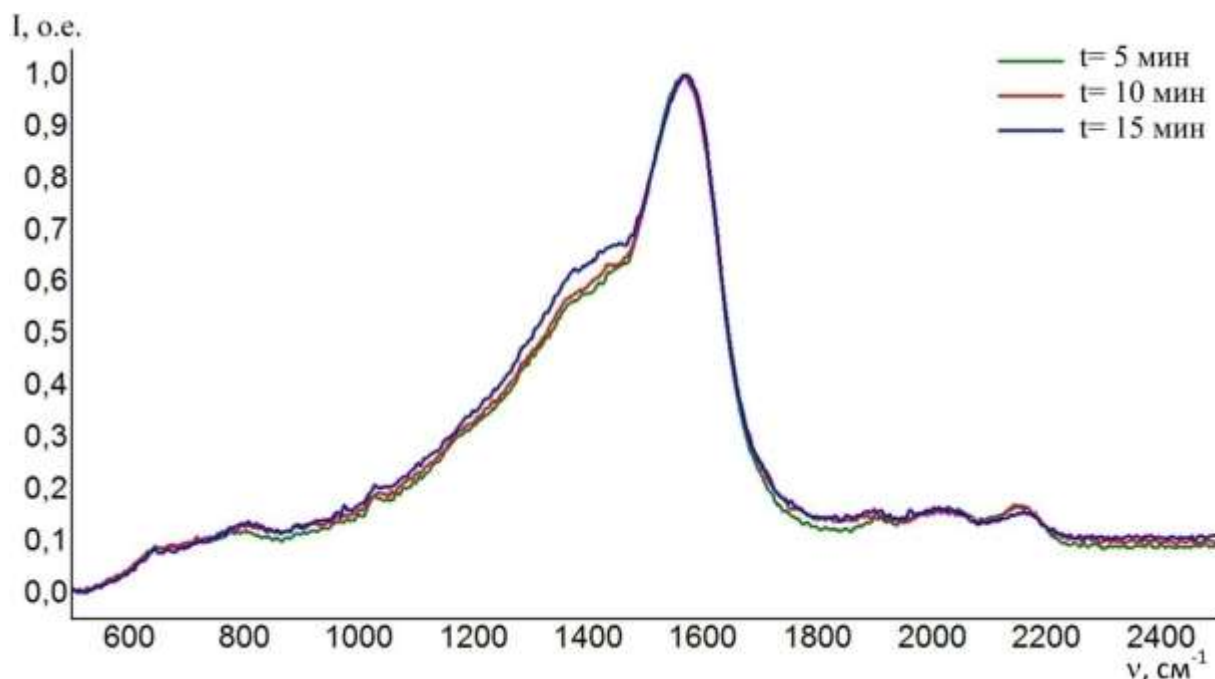


Рисунок 3.13 – Спектры КРС коллоидных систем с концентрацией частиц C(5):Au(2):Ag(2).

Исследование структурных особенностей облученных коллоидных систем проводилось по спектрам КРС, измеренным при помощи спектрометра Senterra (Bruker). Длина волны лазера накачки 532 нм, мощность – 40 мВт, излучение лазера фокусировалось в объеме коллоидного раствора при помощи 50-кратного микрообъектива, измерение спектров проводилось в конфигурации конфокального микроскопа, спектры КРС усреднялись по 10 измерениям, время накопления каждого измерения составляло 60 сек. Исследовались изменения спектров КРС в зависимости от интенсивности воздействия, времени воздействия и концентрации частиц углерода, золота и серебра в коллоиде. Исследование систем проводилось непосредственно в жидкой фазе, поскольку уже было показано, что при осаждении линейные цепочки углерода будут образовывать «клубки» и «глобулы», что приведет к изменению их спектров КРС.

Уже через 5 минут от начала лазерного воздействия наблюдается значительное ослабление D-пика, при неизменной интенсивности G-пика (Рисунок 3.13), максимум полосы в области 1600 см^{-1} может быть объяснен фундаментальной полосой для кумуленовой формы карбина. Наблюдаемые пики в диапазоне 1900-

2200см^{-1} соответствуют спектру карбина [137, 145]. Кумуленовая структура отражена полосами при 1950см^{-1} и 1070см^{-1} . Необходимо учитывать, что в соответствии с [137] формирование линейных цепочек углерода может приводить в дальнейшем к образованию структур с sp^3 -гибридизацией за счет структурной неустойчивости линейных структур. В нашем случае при воздействии лазерного излучения на коллоидную систему образуются металлоуглеродные кластеры, когда между частицами металлов протягиваются карбиновые цепочки, что и объясняет изменение спектров.

Как видно из представленных спектров, наблюдается полоса поглощения углерода на длине волны 240нм , и две полосы, соответствующие плазмонному поглощению наночастиц серебра в области 410нм , и наночастиц золота в области 540нм . Наличие отдельных полос поглощения для золота и серебра свидетельствует о том, что в коллоидном растворе они представляют собой механическую смесь и не образуют сплава (Рисунок 3.14). Можно ожидать, что изменение концентрации частиц в системе повлияет на структуру получаемых материалов (Рисунок 3.15).

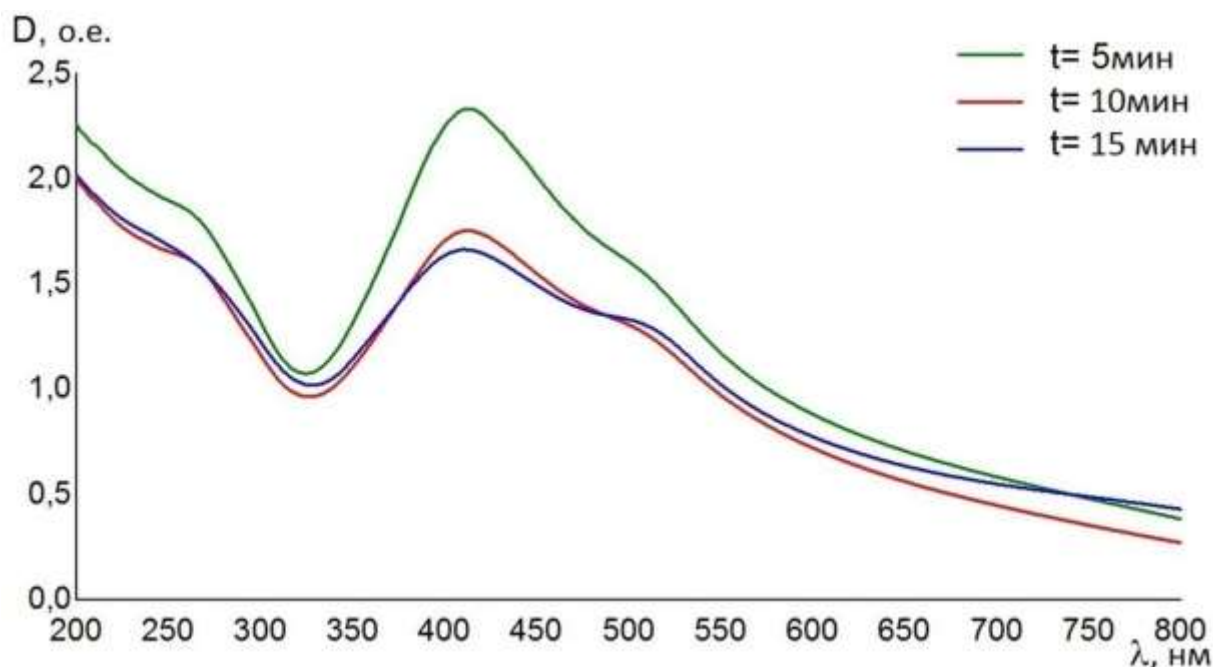


Рисунок 3.14 – Оптические спектры поглощения облученных коллоидных систем.

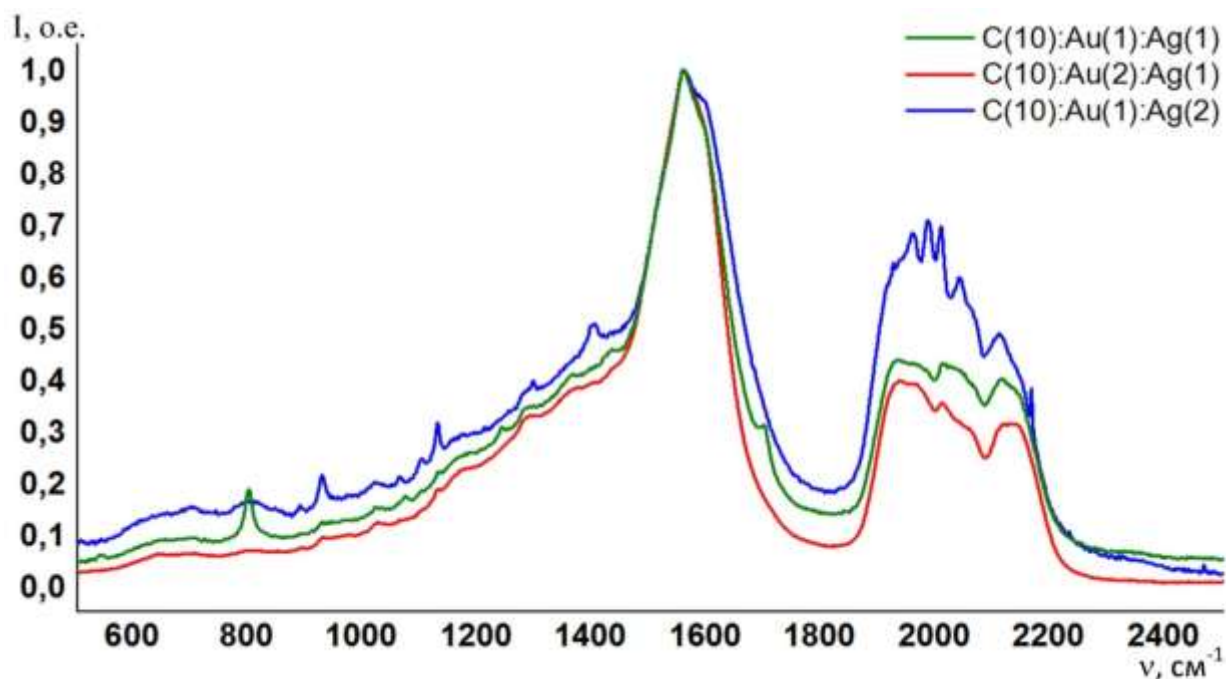


Рисунок 3.15 – Спектры КРС коллоидных систем с варьируемым составом. Энергия лазерного излучения 5Дж, время облучения 5 минут.

В полосах $1900\text{-}2200\text{cm}^{-1}$ наблюдается существенное изменение интенсивности, вместо одного пика наблюдается система локальных экстремумов. Изменение концентрации металлов приводит к вариации интенсивности данных пиков, при этом общий вид остается подобным друг другу. Можно предположить, что перестроение спектров вызвано изменением длины образующихся карбиновых цепочек, вследствие чего колебания полииновых и кумуленовых связей для цепочек различной длины порождает соответствующие всплески интенсивности.

Столь же существенно изменяется оптический спектр поглощения, наиболее значимые изменения регистрируются в области $200\text{-}300\text{nm}$, отвечающей области поглощения углерода (Рисунок 3.16). Максимум поглощения в области 400nm отвечает полосе плазмонного поглощения серебра. За счет того, что коллоиды смешиваются в равной концентрации, то количество наночастиц серебра будет существенно превышать количество золотых частиц, вследствие чего мы и наблюдаем ослабления поглощения для системы с концентрациями $\text{C}(10):\text{Au}(2):\text{Ag}(1)$. В этом случае также не образуется сплавов из наночастиц, что подтверждается наблюдением отдельных максимумов поглощения серебра и

золота, можно предположить, что как и в работе [146] в данном случае образуются «коллоидные сплавы».

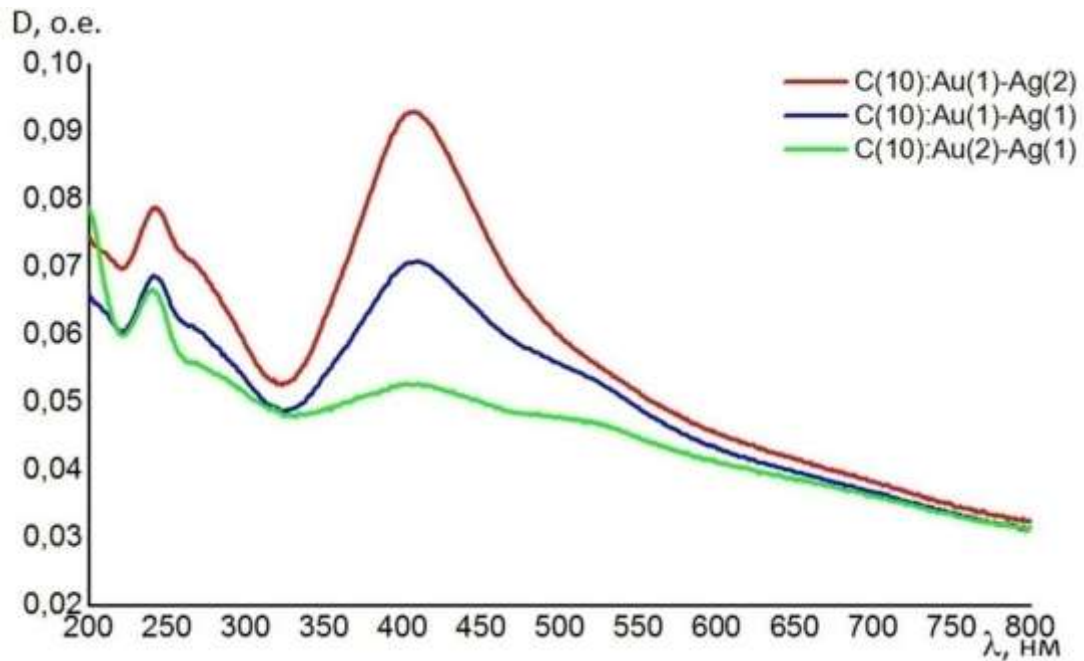


Рисунок 3.16 – Оптические спектры поглощения облученных коллоидных систем.

Образцы из данной серии исследовались с применением просвечивающего электронного микроскопа, для чего исследуемые коллоидные системы осаждались на поверхность медной сетки (Рисунок 3.17).

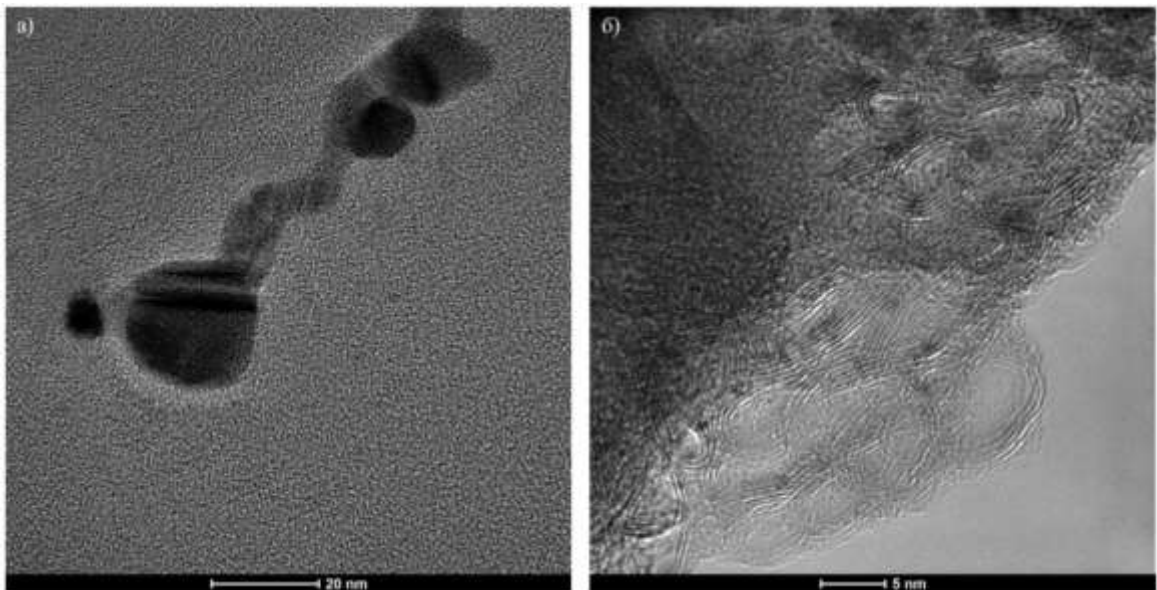


Рисунок 3.17 – ПЭМ-изображение осажденных металлоуглеродных коллоидных систем.

Как видно из снимков, между металлическими частицами действительно закрепляются углеродные нити, которые в процессе осаждения несколько трансформируются за счет взаимодействия с поверхностью подложки.

Анализ получаемых изображений с использованием специального программного обеспечения Imagej (Рисунок 3.18) позволяет определить расстояние между нитями в 0.395 нм, что соответствует расстояниям между линейными цепочками углерода в карбине.

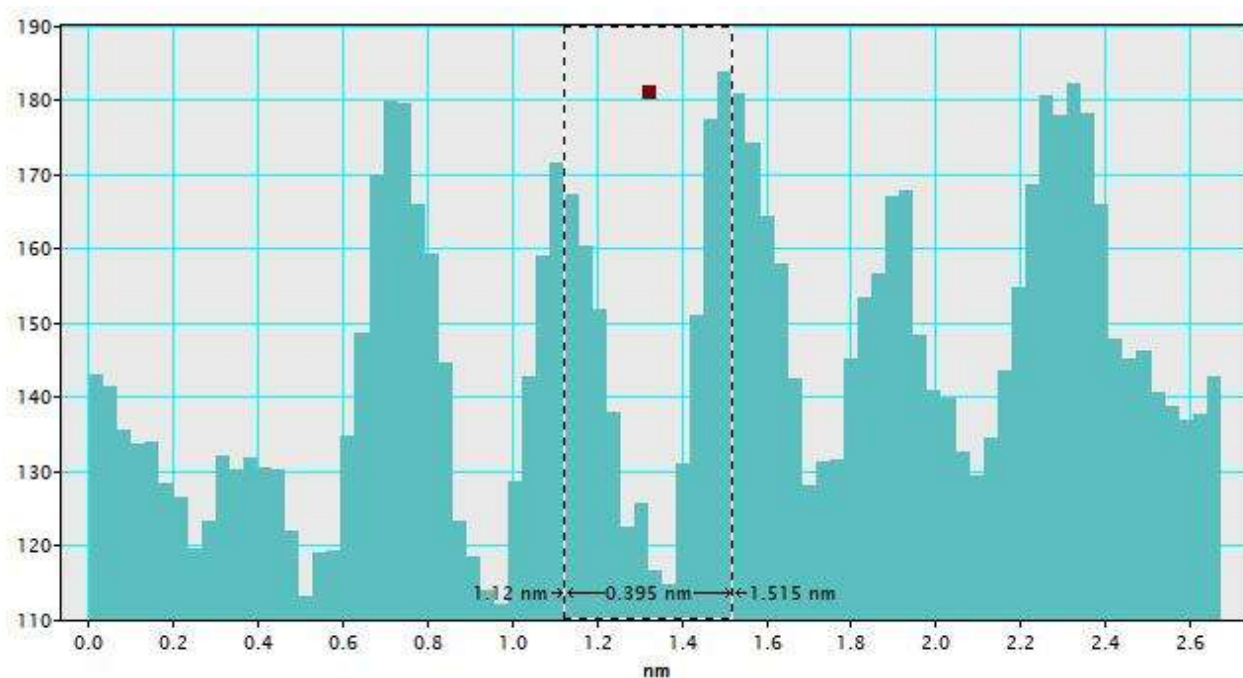


Рисунок 3.18 – Анализ распределения интенсивности на ПЭМ-изображении углеродных линейных структур, представленных на Рисунке 3.17б.

Таким образом, можно утверждать, что в нашем случае в процессе воздействия лазерного излучения в коллоидной системе действительно образуются карбиновые структуры. Учитывая, что данный материал является структурным прозрачным полупроводником, используя его в качестве матрицы можно ожидать усиления эффекта ГКР с применением наночастиц благородных металлов.

Заключение по главе

В рамках данной главы изучены процессы взаимодействия лазерного излучения с длительностью импульсов 100нс с коллоидной системой, состоящей из наноразмерных частиц. Показано, что в случае воздействия на коллоидные системы состоящие из металлических частиц реализуется механизм формирования коллоидных кластеров вследствие потери устойчивости заряженных частиц в области лазерного воздействия. Такой способ формирования метакластеров представляется перспективным для дальнейшего использования, так как позволяет получать принципиально новое состояние вещества, когда наночастицы связаны между собой наподобие атомарных кластеров за счет слабого Ван дер Ваальсового притяжения. Так, например, в работе [147] показана возможность формирования кластерных частиц кремний-золото, демонстрирующих локальное усиление оптического поля.

Для стабилизации получаемых структур и усиления их оптических свойств в данной главе проведены эксперименты по лазерному синтезу металлоуглеродных кластеров. Показано, что использование лазера с наносекундной длительностью импульсов позволяет перестраивать структуру углеродных связей и обеспечивает условия для образования линейных углеродных структур. При интенсивном лазерном воздействии на шунгитный углерод в воде возможно формирование линейных цепочек углерода с полииниовыми связями. При осаждении таких коллоидных систем наблюдается сворачивание цепочек углерода в глобулы. Добавление в коллоидную систему наночастиц благородных металлов позволяет существенно ускорить процесс образования линейных углеродных цепочек за счет закрепления их концов на поверхности металлических частиц. Варьирование концентрацией металлических частиц позволяет формировать цепи различной длины, что приводит к формированию протяженных кластеров из прозрачного полупроводника (карбиновые нити) и плазмонных частиц (золотые и серебряные наночастицы).

Глава 4 Формирование наноструктурированных кластерных покрытий при лазерно-индуцированном осаждении наночастиц/кластеров из коллоидных систем

Введение

В настоящее время в связи с развитием наноэлектроники и фотоники возникла необходимость разработки технологий нанесения прозрачных проводящих контактов на диэлектрические подложки без применения масок, шаблонов и т.д. Поэтому создание новых способов, в частности, лазерного синтеза на поверхности подложки металлических нано-микроструктур с заданными морфологическими свойствами являются актуальными. Один из таких способов – метод лазерного осаждения металлов из растворов (ЛОМР), основанный на химических реакциях восстановления или разложения солей металлов. Главной его особенностью является то что, процесс восстановления или разложения происходит только в области непосредственного воздействия лазерного излучения, что позволяет локализовать химические реакции и синтезировать пространственно протяженные массивы металлических наноструктур.

При восстановлении металлов из солей за счет лазерно-индуцированных фотохимических или термохимических реакций, одновременно с ростом металлического слоя происходит активация диэлектрика лазерным излучением, что позволяет унифицировать процесс осаждения. Однако в процессе осаждения частиц из соляных растворов помимо собственно металлических частиц осаждаются и металлические соли, что негативно влияет на структуру и свойства формируемых пленок. В то же время использование термического действия лазерного излучения на коллоидные системы способно приводить к локальной (в области нагрева) потере устойчивости, что позволит инициировать осаждение частиц в заданной области. В этом случае удастся избежать химических

преобразований, однако существенными становятся гидродинамические процессы в объеме коллоидной системы.

В данной главе рассмотрены методы получения биметаллических покрытий на основе наночастиц золота и серебра путем термодиффузионного осаждения металлических наночастиц на поверхность стеклянной подложки. Показаны возможности управления рельефом осаждаемого слоя за счет условий лазерного воздействия.

§ 4.1. Лазерно-индуцированное осаждение частиц из коллоидной системы

Для осаждения получаемых коллоидных систем использоваться метод локального лазерного нагрева [148]. Процесс лазерного воздействия реализовывался с применением Yb-волоконного лазера ($\lambda=1.06\text{мкм}$) с модуляцией добротности. Длительность лазерного импульса составляла 100нс, средняя мощность излучения – до 20Вт, частота следования импульсов – 20кГц; диаметр лазерного пучка на поверхности подложки, на которой происходило формирование наноструктур, составлял 5-100мкм. Лазерный пучок сканировал поверхность подложки, со скоростью от 0.4мм/с до 5мм/с. (Рисунок 4.1)



Рисунок 4.1 – Принципиальная схема эксперимента по лазерному осаждению металлических наночастиц из коллоидной системы: 1 – лазерное излучение, 2 – кювета с коллоидным раствором, 3 – подложка, 4 – трек осаждения наноструктурированной поверхности.

§ 4.1.1 Формирование тонкой пленки при однократном сканировании подложки

При взаимодействии лазерного излучения с коллоидной системой возможны различные сценарии движения дисперсной фазы. Развитие того или иного сценария связано с условиями лазерного эксперимента. Во всех случаях энергия лазерного излучения рассеивается на металлических наночастицах, что приводит к опосредованному нагреву жидкости. Можно выделить четыре основных сценария [148]:

1. Образование воздушного пузыря, распространение частиц в воздухе (характерная скорость $\sim 1-10\text{м/с}$)
2. Термогравитационное движение коллоида, движение частиц в конвекционных потоках жидкой фазы (характерная скорость $\sim 10^{-1}-10^{-2}\text{м/с}$) (Рисунок 4.2)
3. Реактивное движение частиц в локальном воздушном пузыре, окружающем частицу (характерная скорость $\sim 10^{-2}-10^{-3}\text{м/с}$) (Рисунок 4.3)
4. Термодиффузионные процессы движения частиц (характерная скорость $\sim 10^{-6}\text{м/с}$). (Рисунок 4.4)

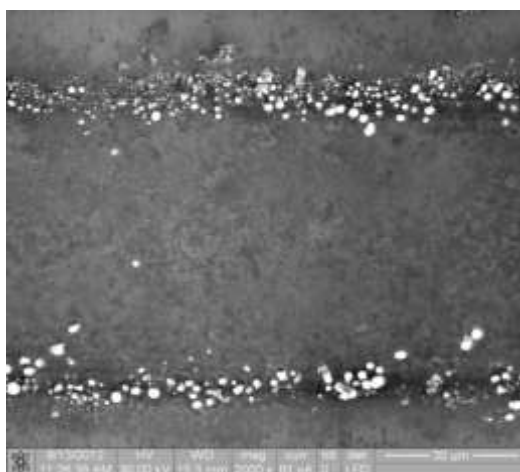


Рисунок 4.2 – РЭМ-изображение трека осаждения никеля импульсно-периодическим лазерным излучением $\lambda=1.0\text{мкм}$, частота повторения импульсов 20кГц , мощность воздействия, составляла 3.5В , скорость движения луча 0.8мм/с .

Осаждение наночастиц в первых двух случаях носит неупорядоченный характер и происходит в основном за границей области лазерного воздействия.

После лазерного воздействия и образования на поверхности подложек протяженных массивов наноструктур они исследовались с использованием растрового электронного микроскопа Quanta 200 3D и зондовой нанолаборатории Интегра-Аура.

В двух других случаях в результате локального лазерного воздействия на коллоидный раствор на поверхности подложки, помещенной в этот раствор, происходило осаждение спекшихся наночастиц по траектории движения пучка.

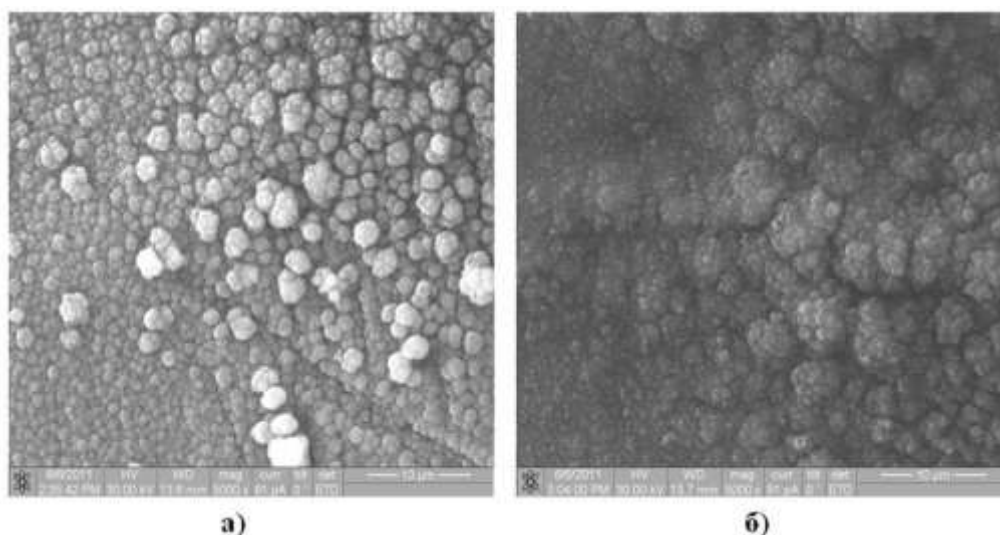


Рисунок 4.3 – РЭМ-изображения трека осаждения никеля импульсно-периодическим лазерным излучением $\lambda=1.06\mu\text{м}$, частота повторения импульсов 20кГц, мощность воздействия – 2.8Вт, скорость движения луча: 0.6 мм/с (а); 0.8мм/с (б).

Наблюдаемые структуры типа «цветная капуста» типичны для осаждения кристаллических материалов при сравнительно больших скоростях осаждения. При дальнейшем уменьшении интенсивности лазерного воздействия удастся добиться термодиффузионного осаждения наночастиц. В этом случае шероховатость исходной поверхности значительно влияет на процесс осаждения.

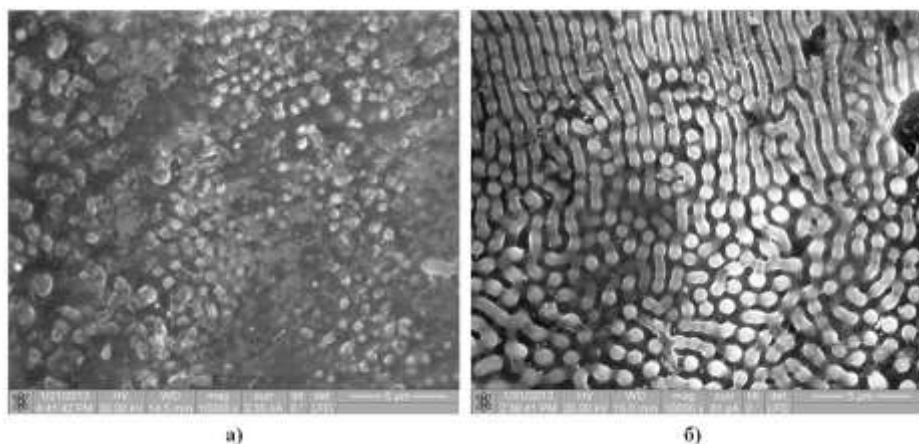


Рисунок 4.4 – РЭМ-изображения треков осаждения наночастиц никеля диаметром 10нм на подложку с шероховатостью 1мкм (а) и 0.5мкм (б) с помощью импульсно-периодического лазерного излучения $\lambda=1.06$ мкм, частота повторения импульсов – 20кГц, средняя мощность воздействия, составила 2.5Вт, скорость движения луча – 0.8мм/с.

Рассмотренные случаи соответствуют однократному сканированию поверхности подложки лазерным излучением.

Структура осажденного наноструктурированного слоя столь же существенно изменяется при использовании подложек из различных материалов (Рисунок 4.5).

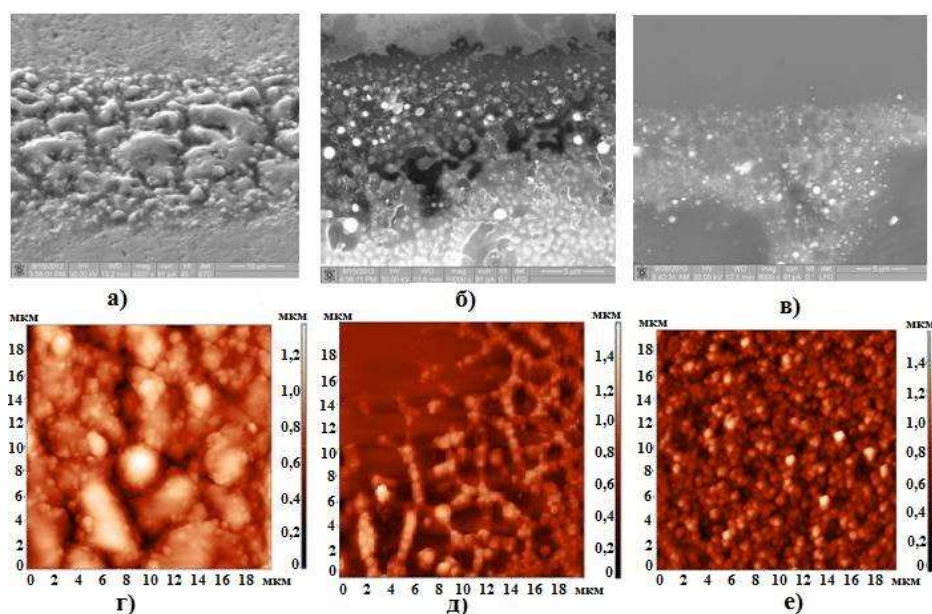


Рисунок 4.5 – Лазерное осаждение наночастиц никеля на поверхность твердой подложки, помещенной в коллоидный раствор: РЭМ (а, б, в) и АСМ (г, д, е) изображения области осаждения на поверхность медной подложки (соответственно, изображения а, б, г, д); на поверхность кремневой подложки (соответственно, изображения в, е).

При осаждении наночастиц на медную подложку (Рисунок 4.5а, в) формируется компактный слой, плотно сгруппированный вдоль траектории движения лазерного пучка. При наблюдении в растровый электронный микроскоп (РЭМ): осажденный слой обладает структурой из отдельных агломератов со средним размером 5мкм. При более тщательном исследовании структуры агломератов с применением атомно-силового микроскопа (АСМ) можно обнаружить, что они состоят из отдельных спекшихся частиц. Средний размер характерного зерна возникающей неоднородности при образовании наноструктур составляет 500нм.

§ 4.1.2 Формирование тонкой пленки при многократном сканировании подложки

Исследование морфологических свойств осажденного слоя на поверхность подложки показало, что при локальном лазерном воздействии на коллоидные системы процесс осаждения происходит в две стадии.

На первой стадии происходит локальный лазерный нагрев коллоидного раствора, вследствие чего изменяются его термодинамические параметры – вязкость и коэффициент поверхностного натяжения в области лазерного воздействия. Это приводит к конкуренции двух процессов: во-первых, диффузии наночастиц из области нагрева наружу, во-вторых, гидродинамического течения в область нагрева, где понижен коэффициент вязкости.

На второй стадии при достижении некоторого критического веса скопившихся в области наночастиц (и образовавшихся нанокластеров), происходит преодоление действия сил поверхностного натяжения – частицы осаждаются на поверхность подложки. В дальнейшем локальный лазерный нагрев приводит к частичному спеканию наночастиц. Вид осажденного слоя в общем случае отвечает

структурам, формирующимся при высокотемпературном отжиге в результате коагуляции частиц (ср. с [24, 84]). Однако в общем массиве наноструктурированного слоя можно обнаружить кластеры, структура которых близка к кластерным структурам, образующимся при непосредственном взаимодействии отдельных атомов (ср. с [24]).

Для формирования гранулированных пленок в дальнейшем будем использовать метод термоиндуцированного диффузного осаждения частиц, так как он должен обеспечивать лучшие возможности для формирования протяженных массивов наночастиц с управляемой морфологией.

В зависимости от условий лазерного воздействия при взаимодействии лазерного излучения с коллоидной системой возможны различные сценарии движения металлических наночастиц [52, 148].

Приведем последовательные этапы формирования биметаллических островковых пленок в зависимости от числа проходов в области осаждения.

После 5 сканирований со скоростью 1мм/с образуется островковая пленка (Рисунок 4.6а), имеющая среднюю высоту рельефа 14нм. Через 10 сканирований (Рисунок 4.6б) островки существенно увеличивают свою площадь и средняя высота рельефа становится равной 18нм.

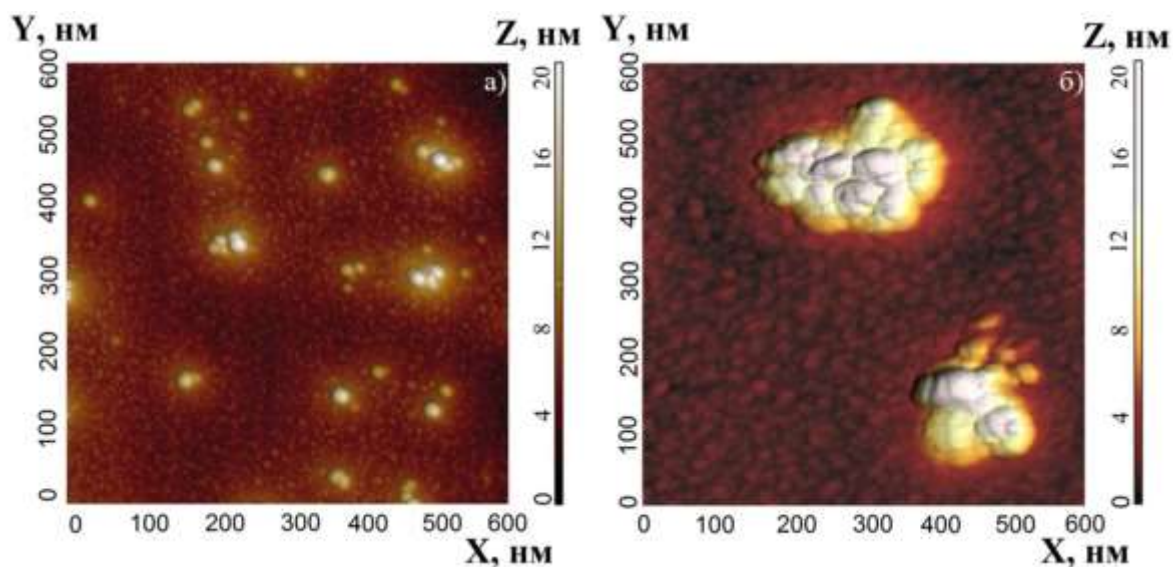


Рисунок 4.6 – АСМ-изображения биметаллических наноструктур осаждаемых на стеклянную подложку. Мощность лазерного излучения 2.5Вт, скорость сканирования 1.2мм/с. Изображение а) – 5 проходов, б) – 10 проходов.

При дальнейшем сканировании поверхности подложки островки полностью срастаются, и образуется структура квазипериодически расположенных наночастиц (Рисунок 4.7), общая высота осаждаемого рельефа монотонно растет по мере увеличения количества проходов лазерного луча по одной и той же области.

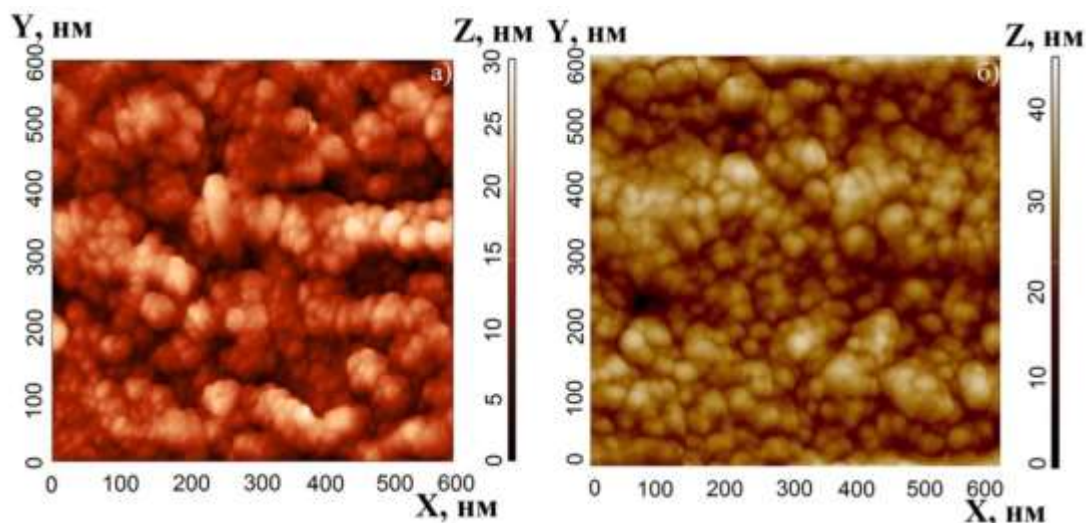


Рисунок 4.7 – АСМ-изображения осаждаемых биметаллических наноструктур. Мощность лазерного излучения 2.5Вт, скорость сканирования 1.2мм/с. Изображение а) – 15 проходов, б) – 20 проходов.

В итоге через 25 сканирований образуется гранулированная пленка со средней высотой рельефа 52нм (Рисунок 4.8а). Изменение скорости сканирования и количества проходов позволяет варьировать структурой осаждаемого слоя. На Рисунке 4.8б представлена осажденная структура для скорости сканирования 0.6мм/с после 18 проходов.

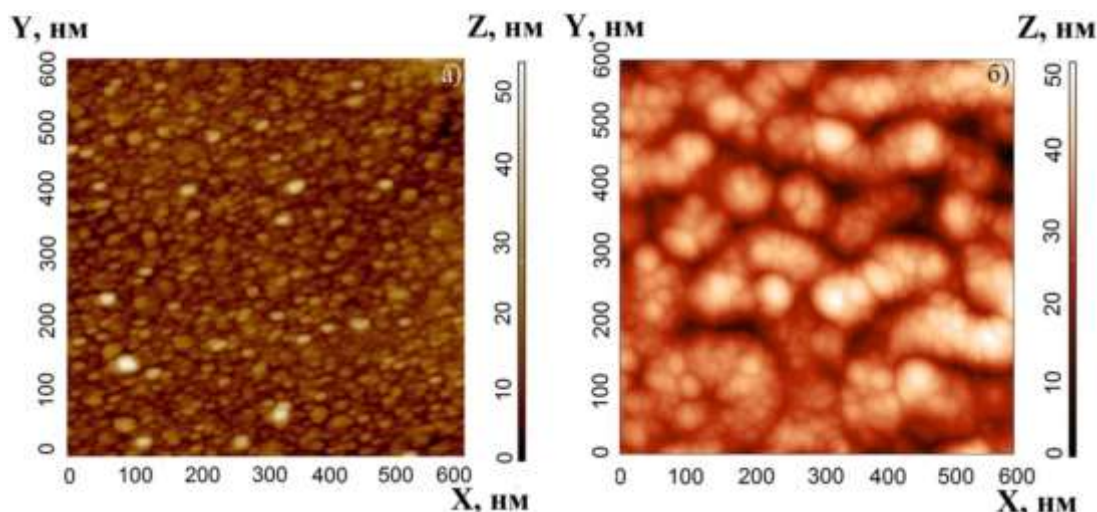


Рисунок 4.8 – АСМ-изображения осаждаемых биметаллических наноструктур. Мощность лазерного излучения 2.5Вт. Скорость сканирования – 1.2мм/с, количество проходов – 25 (а); скорость сканирования – 0.6мм/с, количество проходов – 18 (б).

Реализация различных режимов осаждения за счет изменения параметров лазерного воздействия (средняя мощность, скорость сканирования) также позволяют контролировать процесс осаждения, изменяя морфологию и компонентный состав осаждаемого слоя (Рисунок 4.9).

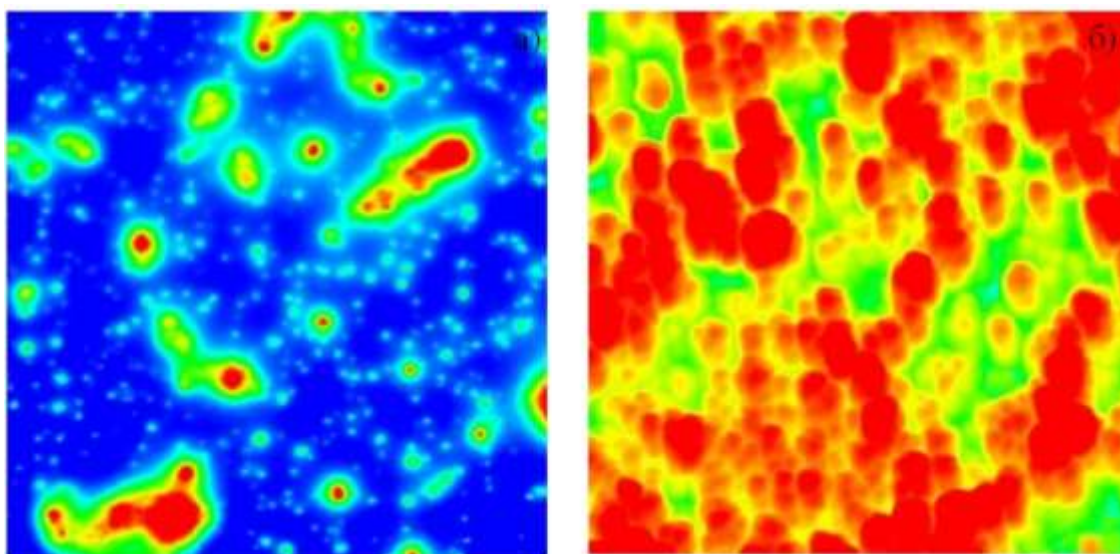


Рисунок 4.9 – Элементный анализ осажденного слоя, проведенный с использованием приставки EDAX сканирующего электронного микроскопа Quanta 200 3D. Осаждение отдельных биметаллических островков (а), гранулированной пленки (б).

Более подробный анализ морфологии пленки раскрывает множество совокупных форм, образующихся в процессе осаждения. Некоторые из них демонстрируют типичные фрактальные формы, представленные на Рисунке 4.10. Эти структуры известны как «фрактальные» агрегаты, оптические свойства которых сильно зависят от конфигураций и обсуждаются в Главе 5. Формирование таких структур наблюдается при стационарном воздействии лазерного пучка, сфокусированного вблизи стеклянной подложки.

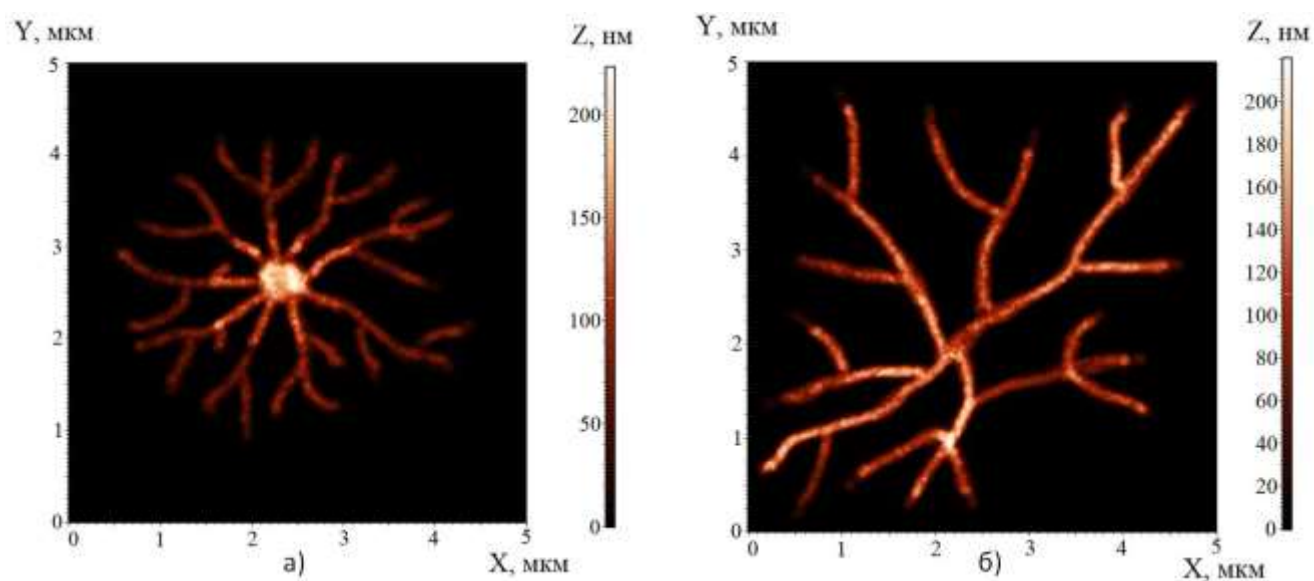


Рисунок 4.10 – Возможные виды фрактальных агрегатов: (а) – звезда; (б) – ветви.

Таким образом, данный метод позволяет реализовать основную цель исследования – сравнение оптических и электрических свойств тонких биметаллических пленок в зависимости от их морфологии (количество слоев в системе, расстояние между частицами и т.д.).

§ 4.2. Анализ и классификация структуры осажденных металлических наночастиц на поверхности подложки на основе подходов фрактальной геометрии

Ранее выполненные исследования наноструктур, получаемых при селективном по пространству лазерном спекании порошков металлов в жидкостях, демонстрируют их фрактальную природу (ср. с [12, 149]). Поэтому мы проведем анализ изображений поверхности методами фрактальной геометрии. При этом агрегацию частиц в объеме коллоидного раствора и вблизи поверхности подложки можно описывать в терминах двух процессов – фрактальной перколяции и обобщенного броуновского движения (ср. с [150, 151]). Принципиальное значение имеет диффузия частиц вблизи поверхности подложки, которая определяет образование фрактальных структур в зависимости от исходной концентрации частиц (ср. с [152, 153]).

§ 4.2.1. Диффузионные процессы в коллоидных системах

Главной характеристикой диффузии служит плотность диффузионного потока J , которая определяет количество вещества, переносимого в единицу времени через единицу площади поверхности перпендикулярной направлению переноса. Если в среде, где отсутствуют градиенты температуры, давления, электрического потенциала и др., имеется градиент концентрации $c(x,t)$, характеризующий ее изменение на единицу длины (в одномерном случае, например, в направлении x) в момент времени t , то в изотропной покоящейся среде

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (4.1)$$

где D – коэффициент диффузии ($\text{м}^2/\text{с}$); знак «минус» указывает на направление потока – от больших концентраций к меньшим.

Изменение коэффициента диффузии с ростом температуры можно описать в виде:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (4.2)$$

где E_a – энергия активации, k – постоянная Больцмана; T – температура, D_0 – коэффициент диффузии при $T \gg \frac{E_a}{k}$.

В результате неравномерного нагревания среды лазерным пучком происходит перенос компонент жидких смесей под влиянием возмущающего градиента температуры – эффект термодиффузии, его часто называют эффектом Соре.

Коэффициент диффузии металлических наночастиц в объеме коллоида можно определить по классической формуле Эйнштейна в модели сферических частиц, движущихся в жидкости:

$$D = ukT, \quad (4.3)$$

где u – коэффициент подвижности диффундирующих частиц, k – постоянная Больцмана, T – температура жидкости. Для сферических частиц коэффициент подвижности u определяется законом Стокса

$$u = \frac{1}{6\pi\nu r}, \quad (4.4)$$

где ν – коэффициент кинематической вязкости жидкости, r – радиус частицы.

Выписанные соотношения приводят к следующей оценке: при нагреве до 600°C коэффициент диффузии для частиц с радиусом $r=10\text{нм}$ в объеме коллоида составляет величину $D \approx 10^{-15}\text{см}^2/\text{с}$. Это среднее значение коэффициента диффузии для объема коллоидного раствора может значительно уменьшаться при приближении к поверхности подложки с учетом её шероховатости. Тем более, данный эффект изменения коэффициента диффузии должен проявляться вблизи фрактальных структур; это приводит к так называемой аномальной диффузии частиц с коэффициентом D_f (ср. с [52, 152, 153]).

В общем случае соотношение между фрактальным коэффициентом диффузии D_f и стандартным – объемным – коэффициентом диффузии D можно описать следующим выражением [24]:

$$D_f = D \left(\frac{a}{L} \right)^\theta, \quad (4.5)$$

где параметр a – характерный пространственный период шероховатой поверхности подложки (до осаждения нанослоя), L – некий характерный масштаб осажденной фрактальной структуры, θ – фактор аномальной диффузии, связанный с фрактальной размерностью d осажденной структуры соотношением [153]:

$$\theta = 2d - 2. \quad (4.6)$$

Таким образом, вычислив объемный коэффициент диффузии D наночастиц в объеме глицерина и определив фрактальную размерность d осажденного слоя, можно рассчитать D_f и тем самым проанализировать, каким образом изменяется диффузия в процессе осаждения и как она влияет на структуру осажденного слоя (измерения параметра a исходной поверхности и среднего значения L не представляют труда).

Учитывая продемонстрированный факт влияния начальной шероховатости подложки на структуру осажденного слоя (Рисунок 4.4), можно считать, что в процессе осаждения принципиальное значение имеет такое свойство фрактальных структур как самоподобие [151, 154]. Таким образом, начальная «затравочная» структура поверхности подложки будет определять морфологию получаемого осажденного слоя. Необходимо также учитывать конкурирующий процесс термического распада фрактальных структур при лазерном нагреве и, возможно, процессы выпаривания жидкой фазы.

Для расчета фрактальной размерности мы использовали метод, основанный на измерении характерного профиля образовавшихся наноструктур [155, 156] (Рисунок 4.11.).

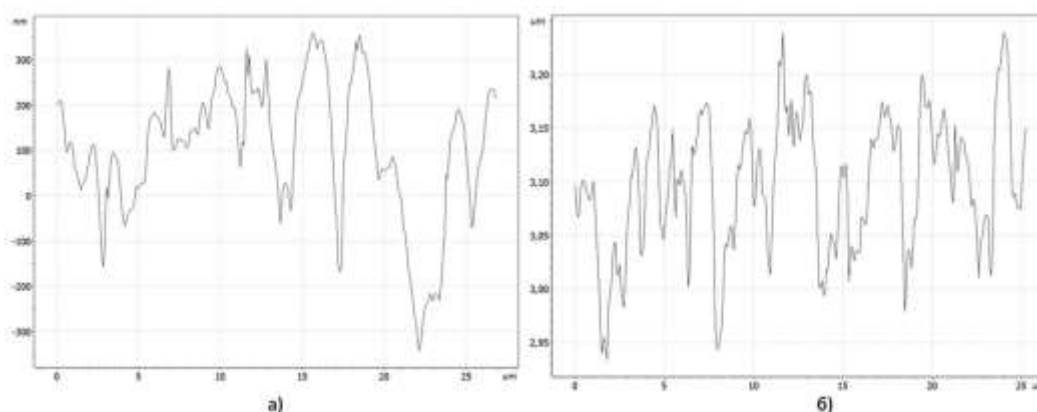


Рисунок 4.11 – Измеренный профиль осажденного слоя наночастиц никеля соответствующий изображениям, представленным на Рисунке 4.4.

Поскольку фракталы определяют множество, отдельная часть которого несет в себе (в соответствии со свойством самоподобия) информацию обо всем множестве [151, 155], то можно воспользоваться методом, основанном на скейлинг-эффекте [151, 154, 157, 158], для непосредственного расчета длины характерного профиля получившихся наноструктур в виде соответствующего аппроксимирующего ряда.

Действительно, для самоподобных множеств верно соотношение [158]:

$$L(\delta) = L_0 \delta^{1-d}, \quad (4.7)$$

где L_0 – средняя наблюдаемая по профилю полученной наноструктуры длина ряда, $L(\delta)$ – длина ряда при аппроксимации профиля наноструктуры с шагом (интервалом) δ , d – фрактальная размерность. Поэтому, измерив полученный при осаждении усредненный профиль наноструктур и проведя процедуру аппроксимации, можно определить значение d .

Использовался следующий алгоритм расчета. Из всего массива данных по профилю осажденного слоя (Рисунок 4.11) выбирались 10% отсчетов, включающих в себя начальную, конечную и промежуточные точки (по длине профиля), которые в свою очередь содержали максимальное и минимальное значения (по высоте профиля), расположенные по возможности на равном удалении друг от друга. Для полученных фрагментов кривой рельефа

рассчитывалась характерная длина. На следующем этапе в данную выборку добавлялись еще 10% от общего количества подобных измерений. Для полученной таким образом уточненной кривой рельефа снова рассчитывалась характерная длина. Обсуждаемая последовательность вычислений продолжалась до тех пор, пока получаемые значения длин ряда по профилю осажденной наноструктуры при использовании данной процедуры заметно не изменялись. Таким образом, с каждым расчетным шагом происходила поэтапная аппроксимация искомой кривой рельефа аналогично методу расчета принятого в задачах определения длины береговой линии [151, 154].

Предлагаемый метод был протестирован на известных фрактальных множествах: кривой Коха, пыли Кантора и др. [151, 154]. Полученные значения фрактальной размерности по обозначенной процедуре расчета отличались от аналитически рассчитанных значений для данных тестовых структур не более чем на абсолютную величину 0.05, что и определяет точность используемого подхода.

Результаты такого расчета фрактальной размерности для наших экспериментов по осаждению наноструктур на подложку показали, что при осаждении на поверхность со средней шероховатостью 1 мкм для разных поверхностных зон d лежит в интервале 2.60-2.75; а при осаждении на поверхность с шероховатостью 0.5 мкм – 2.35-2.47. Тогда, воспользовавшись выражением (4.5), можно определить средний коэффициент аномальной фрактальной диффузии D_f .

Рассчитанная фрактальная диффузия D_f уменьшалась на четыре порядка вблизи менее шероховатой подложки и на восемь порядков вблизи сильно развитого рельефа. Это означает, что на процесс лазерного осаждения наноструктур на разные подложки, действительно, существенное влияние оказывают зародыши фрактальных структур на их поверхности. Эти зародыши принимают все более правильные геометрические формы с увеличением коэффициента диффузии в объеме коллоидного раствора.

Такое формирование поверхностных наноструктур для осажденного слоя в процессе лазерного воздействия существенно зависит от материала подложки и его начальной шероховатости. Это позволяет заданным образом управлять топологией

формирования поверхностных наноструктур при лазерном осаждении вещества из коллоидного раствора.

§ 4.2.2. Моделирование процесса лазерного осаждения металлических наночастиц из коллоидной системы при ограниченной диффузионной агрегации. Описание модели

Для исследования процесса диффузионно-контролируемой агрегации металлических наночастиц проводилось моделирование на двумерной прямоугольной решетке размером 200x1000 ячеек. В нижнее поле решетки вводились модельные «поверхности». Верхняя граница «поверхности» проходила на высоте 10 ячеек от дна решетки. Рассматривались различные виды поверхностей: гладкая (Рисунок 4.12а), регулярная, представляющая собой периодический набор выступов треугольной формы (Рисунок 4.12б), и две фрактальные модификации – типа «вязкие пальцы» (Рисунок 4.12в) и перколяционная (Рисунок 4.12г).

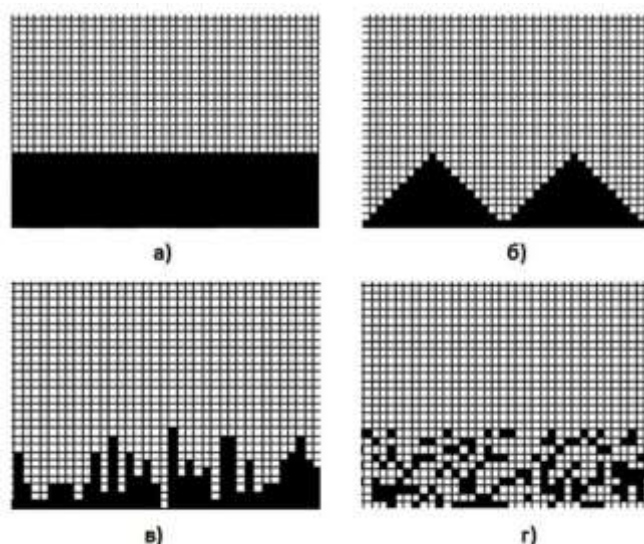


Рисунок 4.12 – Виды моделируемых поверхностей: (а) – гладкая, (б) – регулярная; фрактальные поверхности типа: (в)– «вязкие пальцы» и (г) – перколяционная.

После формирования «поверхности» на свободные ячейки, расположенные на некоторой «высоте» от нее, случайным образом вбрасывались металлические наночастицы. Вбрасывание частиц осуществлялось в окружность радиусом в пять ячеек. Данное пространство моделировало область лазерного нагрева. Таким образом, темп лазерного нагрева в рамках данного подхода регулировался изменением радиуса этой области, скоростью ее границ и изменением коэффициента подвижности частиц. Последний параметр, который изменялся от 0 до 1, показывал во сколько раз коэффициент диффузии в области лазерного воздействия выше (из-за нагрева) коэффициента диффузии вне области лазерного пучка.

В рассматриваемое модельное пространство первоначально вводилось 10 частиц, которые совершали хаотическое движение по узлам решетки в виде фрактального броуновского движения. При встрече любых двух частиц предполагалось, что они образуют стабильные дублеты, которые, ассоциируясь в группы с числом частиц в 10, теряли подвижность и становились зародышами агрегатов. При попадании блуждающих частиц в соседние к агрегатам ячейки они захватывались им и становились его элементами. При связывании каждой отдельной частицы в агрегат одновременно вводилась новая «свободная» частица, так что во время численного эксперимента в системе всегда присутствовало 10 свободных частиц. После закрепления 400 частиц в виде тех или иных агрегатов по указанному выше механизму область вбрасывания частиц смещалась в соседние ячейки для соответствующей модели поверхности (Рисунок 4.12).

§ 4.2.3. Результаты моделирования и их обсуждение

Проведенное численное моделирование по описанному алгоритму показало, что агрегация наночастиц вблизи поверхности подложки во многом зависит, во-первых, от вида последней и, во-вторых, от темпа нагрева коллоидной системы, т.е.

от интенсивности лазерного излучения и его длительности. Результаты такого моделирования показаны на Рисунке 4.13.

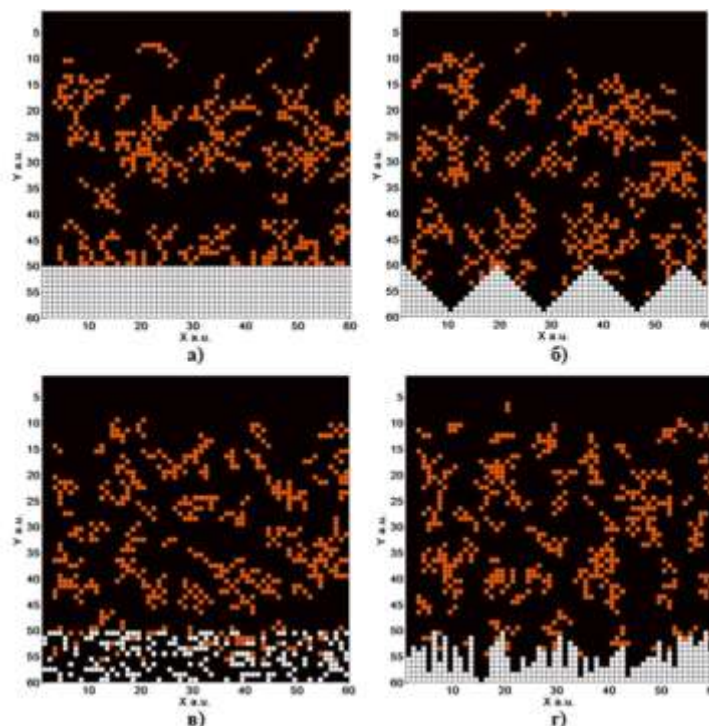


Рисунок 4.13 – Результаты моделирования процесса осаждения частиц на различные поверхности подложки (представлены фрагменты моделируемой поверхности размером 60x60 ячеек): (а) – на гладкую, (б) – на регулярную; (в) – на фрактальные поверхности типа «вязкие пальцы» и (г) – на перколяционную (в соответствии с рисунком 4.7).

Во всех случаях центр области вбрасывания частиц располагался на высоте 20 ячеек от границы «поверхности», которая соответствовала поверхности реальной подложки. При увеличении расстояния между областью вбрасывания и границей поверхности вбрасываемые частицы переставали достигать поверхности подложки. Как видно из Рисунка 4.13 разброс количества частиц вне области лазерного нагрева, т.е. вне области с повышенной температурой (относительно окружающей среды), минимален и составляет менее 1% от общего количества частиц в системе.

При осаждении частиц на гладкую (Рисунок 4.13а) и регулярную (Рисунок 4.13б) поверхности образовавшаяся структура напоминает «вязкие пальцы» – наблюдается рост кластеров от поверхности подложки в объем коллоидной

системы. Искажение структуры связано с тем, что на высоте, отвечающей области вбрасывания частиц (± 5 ячеек от уровня 170), образуются «лакуны».

Действительно, в области лазерного пучка температура максимальна, следовательно, частицы в ней двигаются быстрее. Поэтому они уходят из этой области в соседние области с более низкой температурой и там соединяются с менее подвижными частицами. При этом на регулярной поверхности (Рисунок 4.13б) осаждение частиц и образование кластеров происходит преимущественным образом на «вершинах» поверхности.

Фрактальные поверхности (Рисунок 4.13в, 4.13г) влияют на осажденный слой наиболее значительно: во-первых, вблизи поверхности подложки есть зона почти полностью свободная от кластеров или отдельных частиц; во-вторых, происходит активное проникновение частиц в «поры»; в-третьих, средний размер кластера на поверхности подложки значительно уменьшается, а сам рост кластеров в свободном пространстве существенно увеличивается. Данный эффект подобен «отталкиванию» частиц от поверхности подложки и, по всей видимости, есть проявление «аномальной» диффузии вблизи фрактальной поверхности.

Проведенное моделирование качественно демонстрирует процесс формирования кластеров частиц при лазерном воздействии, но не учитывает выпадение кластеров из коллоидной системы за счет действия силы тяжести и частичного испарения жидкой фазы – глицерина. Однако принципиально, что в нашем случае даже без достижения резонансных условий возможно развитие аномально быстрого разогрева материала, требуемые для этого условия выполняются, по сути за счет прямого поглощения лазерного излучения на мелкомасштабных металлических неоднородностях.

Предложенная модель была расширена на трехмерный случай, когда моделируемый прямоугольный объем 10мкм разбивался на 200х200х200 кубических ячеек. Случайно движущиеся наночастицы вводятся в 50 ячеек, расположенных внизу в цилиндре с радиусом 10 клеток, где моделируется лазерное нагревание. По достижении нижней границы области модели частица считается осажденной (Рисунок 4.14).

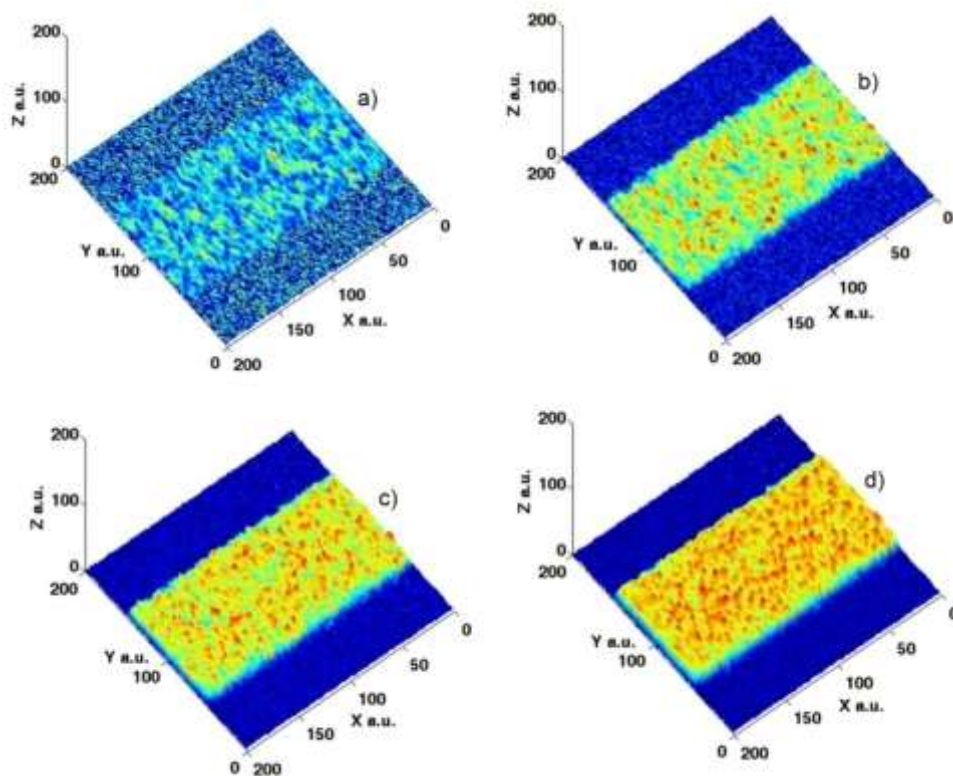


Рисунок 4.14 – Моделирование процесса диффузного осаждения на шероховатую поверхность в процессе сканирования лазерным пучком коллоидной системы. Результаты соответствуют 5 – а), 10 – б), 15 – с) и 20 – д) проходам лазерного пучка.

Полученные результаты, показанные на Рисунке 4.14, довольно хорошо совпадают с экспериментальными данными. Таким образом, можно считать, что действительно в процессе лазерного воздействия доминирующим является механизм диффузионного осаждения.

§ 4.3. Капельное осаждение коллоидных частиц

Альтернативным вариантом, позволяющим обеспечивать осаждение фрактальных структур, является метод формирования кластеров в малой капле коллоида, расположенной на поверхности твердой подложки [91, 160].

На Рисунке 4.15 представлено изображение границы капли (диаметром 1мм) водного коллоидного раствора (концентрация 1мкг/мл) наночастиц золота и

серебра, осажденной на поверхность стекла. Исходный размер наночастиц составляет 10нм. Капля на Рисунке 4.15а испарялась в естественных условиях, при температуре 20⁰С, а на Рисунке 4.16б при дополнительном воздействии непрерывного лазерного излучения мощностью 1.5Вт и диаметром пятна 50мкм, сфокусированном вблизи поверхности подложки в центре капли.

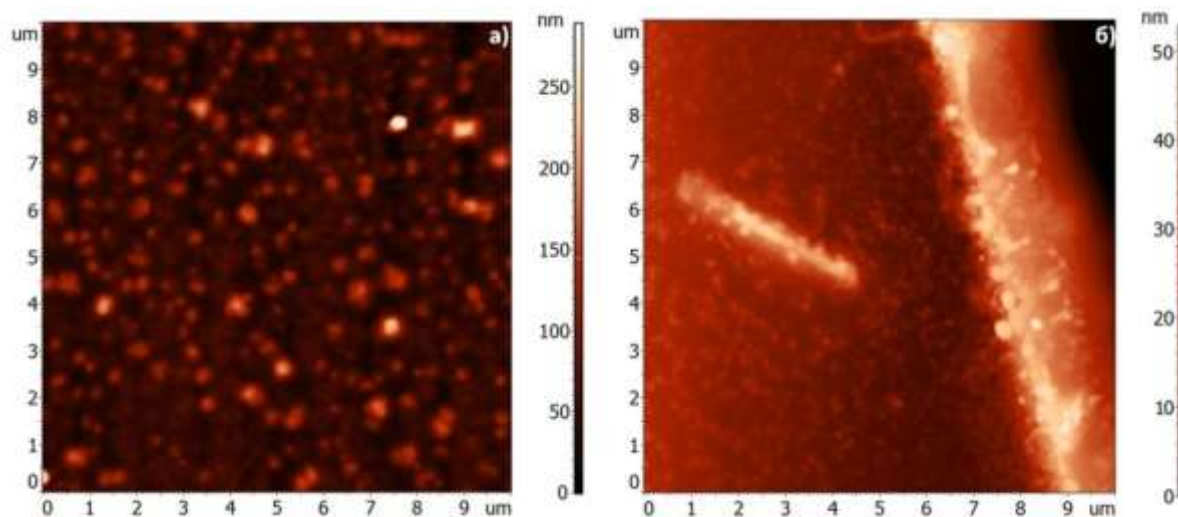


Рисунок 4.15 – АСМ-изображения границ капель, осажденных при нормальных условиях (а) и при дополнительном лазерном воздействии (б).

Как видно из представленных изображений, при естественных условиях осаждения по периметру капли происходит достаточно однородное осаждение частиц, образующих агломераты со средним латеральным размером порядка 500нм и высотой 200нм. При дополнительном лазерном воздействии формируется более выраженная граница капли, однако существенно уменьшаются размеры осаждаемых агломератов. Такое явление может быть вызвано как взаимодействием лазерного излучения с образующимися агломератами, так и возникающими гидродинамическими процессами в капле. Выделим основные факторы, влияющие на процесс растекания и испарения малой капли коллоидного раствора.

Динамику процесса растекания капли определяют следующие факторы: поверхностное натяжение, смачивание, вязкость, теплопроводность, ионные связи [160]. Таким образом, когда концентрация частиц в капле относительно мала, процесс растекания можно представить аналогично случаю изотропной среды.

При нанесении капли с использованием капилляра с внутренним диаметром d , расположенном на высоте h от поверхности подложки, радиус основания капли на поверхности подложки R_k можно определить как [91]:

$$R_k = \sqrt{\frac{dh + R_c^2}{1 + \frac{\Delta Q}{\sigma k \gamma a}}} \quad (4.8)$$

где $R_c = \sqrt[3]{\frac{3m}{4\pi\rho}}$ – радиус сферической капли, m – масса капли, ρ – плотность жидкой фазы коллоида, ΔQ – энергия активации одной связи, k – коэффициент шероховатости поверхности подложки, γ – степень покрытия частицами площади основания капли ($0 < \gamma \leq 1$), a – площадь, приходящаяся на одну связь.

Используя диффузионную модель Максвелла для капель малых размеров, время испарения капли можно определить как [161]:

$$dm/dt = 4\pi R_k D M (p_k - p_n) / RT, \quad (4.9)$$

где R – универсальная газовая постоянная, D – коэффициент диффузии, $p_{жс}$ – парциальное давление над каплей, p_n – парциальное давление над плоской поверхностью.

Воспользовавшись формулой Томсона, определяющей давление насыщенного пара:

$$\ln\left(\frac{p_k}{p_n}\right) = \frac{2\sigma M}{\rho R T R_k} \quad (4.10)$$

где ρ – плотность жидкости, можно рассчитать время испарения капли t_u при помощи выражения [162]:

$$t_u = R_k^2 / \frac{2MDp_n}{RT\rho} \left[\exp\left(\frac{2\sigma M}{\rho R T R_k}\right) - 1 \right] \quad (4.11)$$

Однако при осаждении малой капли коллоидного раствора наблюдается явление пиннинга (прилипания), при котором граница малой капли фиксируется. Для реализации условия пиннинга необходимо, чтобы выполнялся критерий Бонда $Bo \ll 1$, в этом случае силы поверхностного натяжения, стремящиеся придать капле сферическую форму, будут преобладать над гравитационными, стремящихся расплющить каплю [163].

$$Bo = \frac{g(\rho_d - \rho_m)d^2}{\sigma} \quad (4.12)$$

g – ускорение свободного падения, ρ_m – плотность среды, в которой находится капля, ρ_d – плотность жидкой фазы коллоида. В этом случае процесс испарения капли происходит не за счет изменения диаметра капли, а за счет испарения жидкости с верхней границы капли, и как следствие, наблюдается временная эволюция высотного профиля капли с фиксированными границами.

Описать такую эволюцию капли можно, используя закон сохранения массы жидкости, откуда следует, что

$$\rho \frac{\partial h}{\partial t} = -\rho \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (rhv) - J_s(r, t) \sqrt{1 + \left(\frac{\partial h}{\partial r} \right)^2}, \quad (4.13)$$

где v – усредненная по высоте радиальная скорость потока жидкости, h – положение границы жидкость-воздух, J_s – масса воды, испаряющаяся с единицы поверхности капли в единицу времени (Рисунок 4.16). Слагаемое $\partial h / \partial r$ почти всегда пренебрежимо мало.

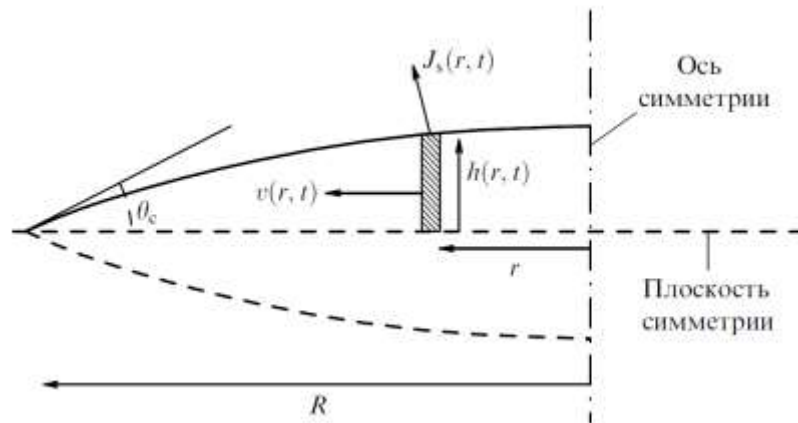


Рисунок 4.16 – Иллюстрация закона сохранения массы жидкости [161].

Скорость потока можно выразить из (4.13), переписав уравнение в интегральной форме:

$$v(r, t) = -\frac{1}{\rho r h} \int_0^r r \left(J_s(r, t) \sqrt{1 + \left(\frac{\partial h}{\partial r} \right)^2} + \rho \frac{\partial h}{\partial t} \right) dr. \quad (4.14)$$

Для вычисления v необходимо определить h и J_s . Профиль капли $h(r, t)$ определяется сферическим приближением, так как для нашего случая, выполняется

условие малых капель. В приближении сравнительно медленного испарения можно перейти к гидростатическому пределу, то есть в уравнении Навье-Стокса сохраняется только слагаемое $\nabla p = 0$, таким образом временная эволюция высотного профиля капли может быть представлена как:

$$h(r, t) = \sqrt{\left(\frac{h(0, t)^2 + R^2}{2h(0, t)}\right)^2 - r^2} - \frac{R^2 - h(0, t)^2}{2h(0, t)}, \quad (4.15)$$

где $h(0, t)$ – высота капли в центре.

Вид функции J_s определяется характером процесса испарения. Различают два режима. В первом случае скорость испарения определяется скоростью переноса через границу раздела жидкость-газ (в этом случае поток J_s постоянен), во втором случае – диффузионной релаксацией слоя насыщенного пара над каплей (в этом случае J_s возрастает к краям капли). Используя локальный лазерный нагрев капли, можно существенно изменять процесс ее испарения. Для примера приведем структуру осажденного слоя на границе капли при изменении интенсивности лазерного воздействия (Рисунок 4.17). В данном случае использовался непрерывный лазер для реализации стационарного испарения капли.

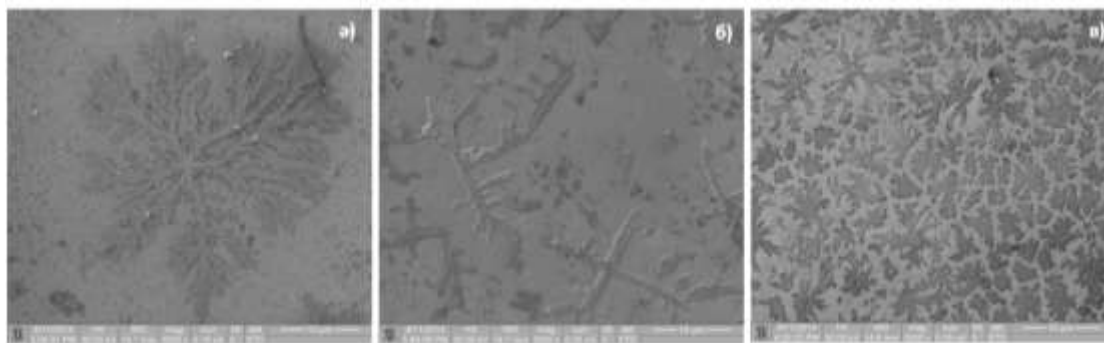


Рисунок 4.17 – РЭМ-изображения границы осажденной капли (диаметр 1мм) водного коллоида наночастиц серебра и золота (концентрация 1мкг/мл) при воздействии непрерывного лазерного излучения (диаметр лазерного пятна 100мкм) с мощностью: а) 2Вт; б) 3Вт; в) 4Вт.

Как видно из представленного Рисунка 4.17, изменение режима испарения приводит к существенной смене процесса осаждения наночастиц из коллоида, что приводит к образованию различных кластерных структур. С увеличением интенсивности лазерного воздействия уменьшаются размеры осаждаемых

структур, однако в целом они стремятся к образованию агломератов сложной формы. В этом случае необходимо дополнительно учитывать влияние возникающих гидродинамических потоков внутри капли при лазерном нагреве и при испарении жидкости с поверхности капли. Внутри капли, как и на ее границе, наблюдается формирование гидродинамических течений вызванных действием эффекта Марангони [164]. Так как при испарении жидкости происходит изменение температуры верхней границы капли, то за счет изменения коэффициента поверхностного натяжения жидкости возможно формирование локальных или глобальных потоков жидкости, характер которых можно определить, используя критерий Марангони:

$$M_a = \frac{-\frac{d\sigma}{dT}c\Delta Th}{\nu k}, \quad (4.16)$$

где ΔT – разность температур между верхней и нижней границей капли, c – теплоемкость, h – высота капли, ν – вязкость, k – теплопроводность.

Так, например, в работе [165] рассчитаны профили течений в капле толуола и показано, что внутри капли могут развиваться достаточно активные гидродинамические явления, связанные с изменением вязкости на нижней и верхней границе капли. Проведенные экспериментальные исследования при нагреве толуола для разницы температур от 1К до 10К демонстрируют возникновение вихревых течений в капле, вплоть до проявления эффекта Бенара-Марангони (то есть формирования устойчивых вертикально ориентированных гексоганальных ячеек).

Учитывая, что в нашем случае испаряется капля коллоидной системы, необходимо принимать во внимание движение наночастиц вызванное как гидродинамическими явлениями [165], так и передвижением наночастиц в жидкости за счет действия поля температуры [166]. При нагреве частицы наблюдается явление термофереза [166], при котором частицы расширяются и за счет усиления действия силы Архимеда, наравне с процессами термодиффузии, дрейфуют в область коллоида с более низкими температурами [167].

Таким образом, при осаждении малых капель коллоидных растворов возможно, изменяя режим испарения капли, формировать покрытия из наночастиц с изменяемой морфологией [168]. Продемонстрируем особенность осаждения монометаллических и биметаллических коллоидов с использованием данной схемы осаждения. Средний диаметр осаждаемых частиц в коллоидах составлял 10нм (Рисунок 4.18).

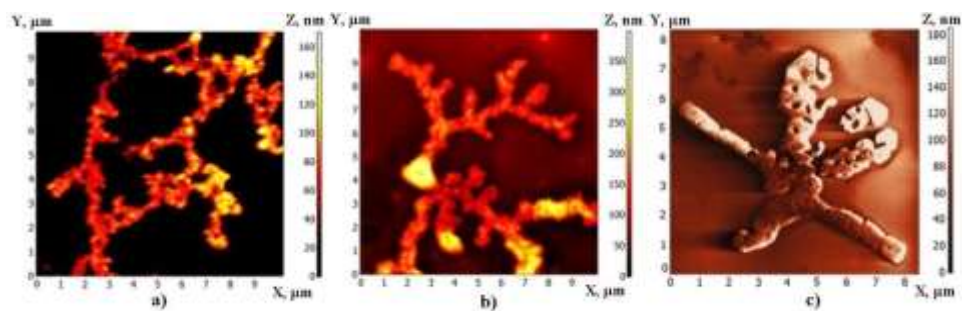


Рисунок 4.18 – АСМ-изображения осажденных кластерных структур Ag (а), Au (б), Ag/Au (в) при испарении капли коллоида на основе этанола, при дополнительном лазерном воздействии взято из [169].

Заключение по главе

В данной главе приведены результаты исследований процессов управляемого лазерного осаждения наночастиц на поверхность твердой подложки, помещенной в коллоидную систему, и образования кластеров из коллоидных систем при локальном импульсно-периодическом лазерном воздействии. Показано, что процесс осаждения определяется физико-механическими и геометрическими свойствами поверхности, на которую происходит осаждение.

Проделанный анализ структур осажденного слоя показывает, что изначальное наличие на поверхности подложки «тонкого» рельефа – шероховатости с множеством наноразмерных пиков приводит к локальному перераспределению частиц для такой поверхности, что влияет на процессы формирования и осаждения получающихся кластеров.

На основе подходов фрактальной геометрии определена фрактальная размерность профиля рельефа осажденного слоя. Проанализированы процессы аномальной диффузии, которые влияют на особенности формирования возникающего рельефа за счет изменения коэффициента диффузии вблизи неоднородностей поверхности. В рамках предложенной модели агрегации частиц, определяемой процессами диффузии, проведено численное моделирование механизма осаждения частиц из коллоидной системы при локальном лазерном воздействии. Оно показало, что осаждение наночастиц на подложку зависит от начальной шероховатости и материала поверхности подложки.

Проведенные исследования позволяют заложить основы новых физических принципов для разработки технологии лазерного осаждения протяженных массивов наноструктур с возможностью управления морфологическими и физико-механическими свойствами получаемого осажденного слоя.

В частности, синтез рассмотренных фрактальных структур имеет перспективы при создании многослойных образцов из кластеров металлических и оксидных частиц и делает возможным получение различных элементов нанофотоники. Кроме того, на основе развитых методов представляется перспективным получение структур с квантовыми точками в объеме и/или на поверхности различных образцов для задач наноплазмоники.

Глава 5. Электрофизические свойства металлических микроконтактов кластерного типа, осажденных на твердую диэлектрическую подложку

Введение

Металлические кластеры получают все большее распространение в различных приложениях нано- и микроэлектроники. Это связано с уникальностью их строения и проявляемыми электрическими свойствами. Так, например, на островковых структурах золота, нанесенного на диэлектрическую подложку, при нормальной температуре вольт-амперные характеристики демонстрируют сглаживание кулоновских и квантовых лестниц [170-173] вне щели тока. Также металлические кластерные структуры демонстрируют уширение энергетических уровней [174]. В кластерных структурах палладия наблюдается подпороговая фотоэлектронная эмиссия [175], при облучении фотонами с энергией ниже работы выхода с поверхности палладия. В [176] показано формирование сверхпроводящих кластеров, обеспечивающих туннелирование между сверхпроводниками разделенными диэлектрическим слоем с толщиной существенно большей длины когерентности.

Физика электропроцессов в таких наноструктурированных системах кластерного типа связана с электронной проводимостью в размерных тонкопленочных элементах (Рисунок 5.1).

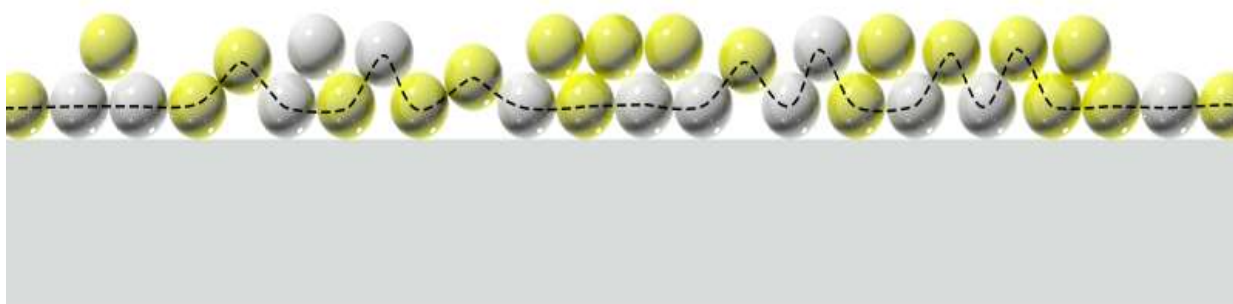


Рисунок 5.1 – Геометрия кластерного микроконтакта, состоящего из наночастиц металлов осажденных на стеклянную подложку. Штриховой линией показан возможный путь распространения электрона.

При этом электроны с энергией выше уровня Ферми имеют, как известно, непрерывный спектр (в зоне проводимости), связанный с движением вдоль контакта. Другая картина (размерные эффекты) наблюдается при движении электронов поперек и в вертикальной плоскости контакта. При поперечных размерах контакта порядка нескольких микрометров возможна конкуренция баллистической и тепловой проводимости [28].

В случае, когда поперечные размеры контакта сравниваются с длиной свободного пробега электрона в материале (порядка 10нм для металла) теоретически может реализоваться баллистическая сверхпроводимость даже при комнатных температурах [43]. Для характерных размеров 10-100нм возможно проявление квантовых эффектов, в частности, в транспорте электронов (также при комнатной температуре).

В последнем случае поперечные размеры контакта становятся настолько малыми, что необходимо учитывать квантование движения электрона (как в задачах с потенциальной ямой/барьером), что приводит к возникновению нескольких дискретных уровней [26, 46].

Каждый дискретный уровень поперечного движения соответствует «одномерному каналу», по которому переносится ток, определяемый квантом проводимости G .

С увеличением поперечных размеров контакта (до 100нм) электронам с энергией меньше энергии Ферми становятся доступны новые уровни. Это означает, что открываются дополнительные квантовые каналы переноса тока. В таких наноструктурированных материалах возникает явление квантования кондактанса (при открытии каждого такого канала кондактанс увеличивается на величину G) [26].

Остаточное сопротивление в таких структурах связано с тем, что через образец конечного сечения может пройти ограниченное количество зарядов при приложении к нему внешнего электрического напряжения.

§ 5.1. Особенности гранулированной электропроводимости

Поскольку электросопротивление R образца зависит от взаимного расположения наночастиц/нанокластеров, то разная морфология наноструктурированной поверхности приводит к различным траекториям распространения зарядовых носителей электрического тока между проводящими внешними электродами (микроконтактами), внутри которых находятся пространственно неоднородные локализованные структуры. Таким образом, можно говорить о самоорганизации системы в электрических параметрах по критерию наименьшей величины сопротивления в зависимости от транспортного пути для носителей заряда в многослойных системах.

Продемонстрируем такую возможность на биметаллических кластерных пленках, полученных методом лазерного осаждения металлических частиц из коллоидов (Рисунок 5.2).

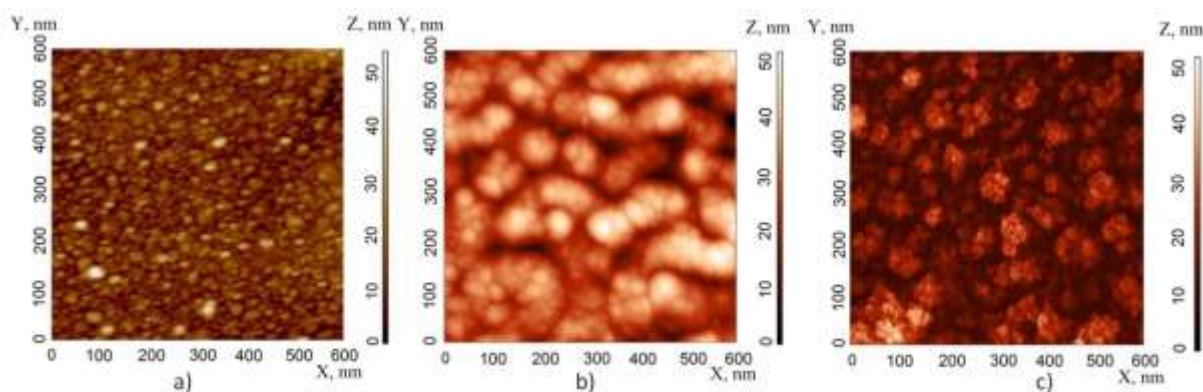


Рисунок 5.2 – АСМ-изображения осаждаемых биметаллических наноструктур. Мощность лазерного излучения – 2.5Вт, скорость сканирования – 1.2мм/с, количество проходов – 25 (а); скорость сканирования – 0.6мм/с, количество проходов – 18 (b); скорость сканирования – 0.3мм/с, количество проходов – 14 (с).

Измерение вольтамперных характеристик (ВАХ) производилось с использованием четырехзондовой схемы (Рисунок 5.3) с линейным расположением контактов [177]: два крайних контакта обеспечивали подвод постоянного тока I с использованием стабилизированного источника питания и располагались на расстоянии $L_1=6\text{мм}$ друг от друга.

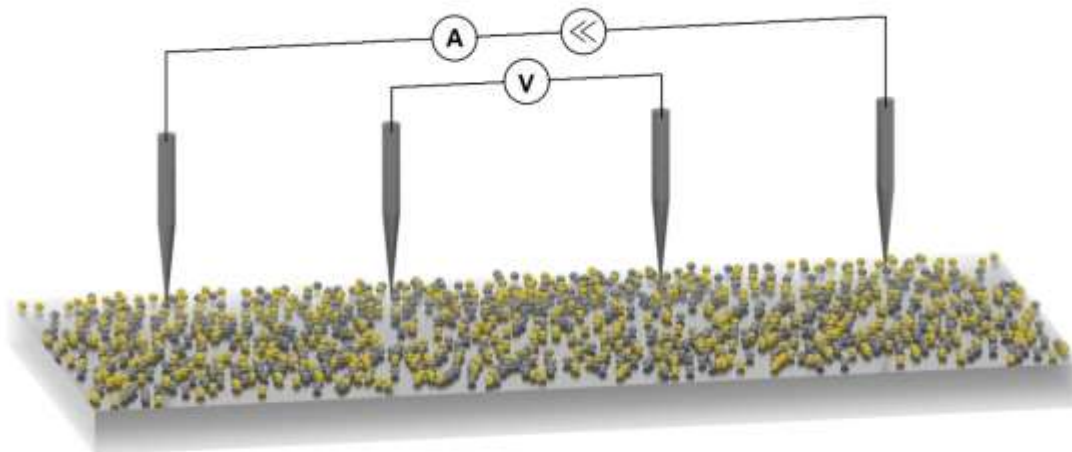


Рисунок 5.3 – Схематичное представление 4-х контактного метода измерений.

Внутренние зонды представляли собой проводящие иглы атомно-силового микроскопа с радиусом закругления 100нм и располагались на расстоянии $L_2=1.5\text{мм}$ друг от друга. К измерительным иглам был подключен электронный

цифровой вольтметр с высоким входным сопротивлением. Для проведения температурных измерений вся схема была собрана в вакуумной термокамере с возможностью достижения давления 10^{-3} Торр и нагревом образца до 100°C .

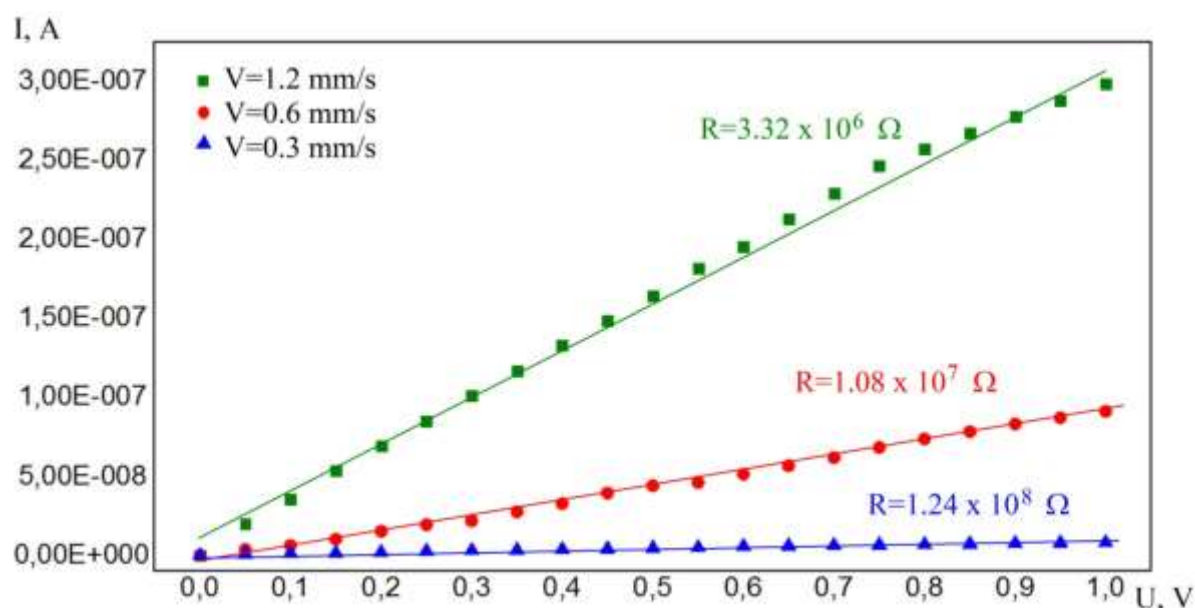


Рисунок 5.4 – Вольт-амперные характеристики кластерных структур, представленных на Рисунке 5.2.

Вольт-амперные характеристики пленок оказались линейными (Рисунок 5.4), однако расчет их удельной проводимости оказался невозможным, так как зависимость проводимости от толщины оказалась нетривиальной (Рисунок 5.5). Поэтому на Рисунке 5.6 построена величина проводимости Σ , рассчитанная по формуле:

$$\Sigma = \frac{I}{V\pi} \ln\left(\frac{L_1 + L_2}{L_1 - L_2}\right), \quad (5.1)$$

аналогичной известной формуле для удельной проводимости [177], но без деления на толщину пленки d .

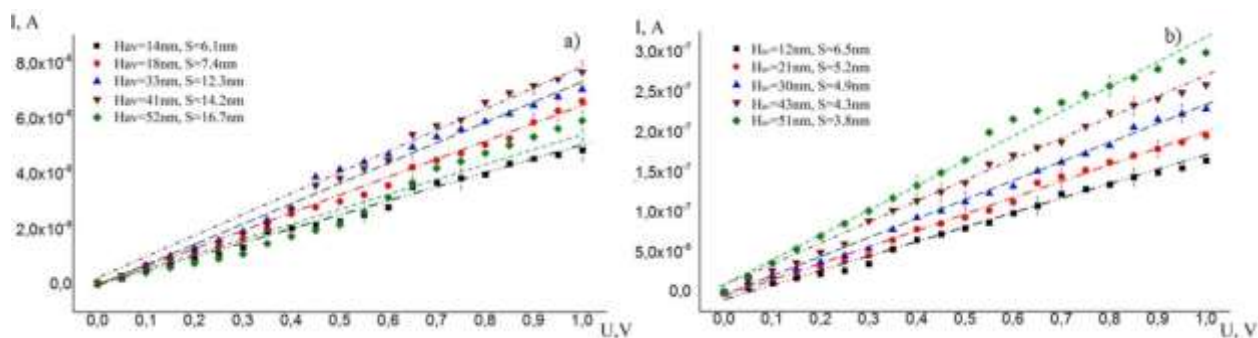


Рисунок 5.5 – Вольт-амперные характеристики осажденных биметаллических пленок со средней высотой от 10 до 50 нм для структур, представленных на Рисунках 5.2а и 5.2б соответственно.

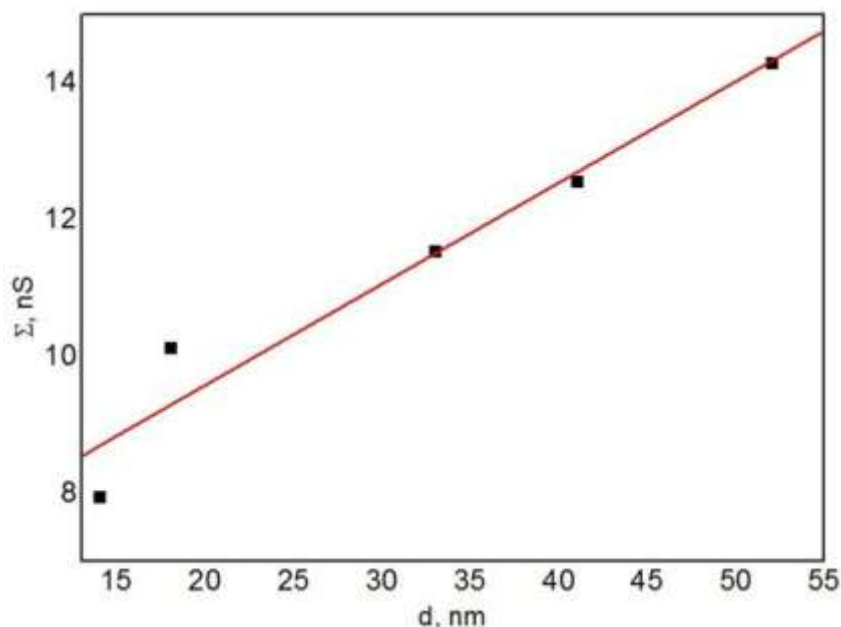


Рисунок 5.6 – Зависимость проводимости от толщины биметаллической пленки, представленной на Рисунке 5.2а.

Представленная на Рисунке 5.6 зависимость проводимости от толщины характерна для гранулированных пленок. При малых толщинах расстояния между гранулами велики, и ток оказывается неизмеримо малым. По мере роста толщины пленки расстояния между гранулами уменьшаются и, начиная с некоторой пороговой толщины пленки, которая в данном случае оказалась равной 14 нм, вероятность туннелирования электрона между островками становится заметной, что приводит к скачкообразному росту проводимости до величин порядка единиц

наносименсов. При дальнейшем увеличении толщины пленки проводимость пленки растет линейно.

В то же время в исследованном диапазоне толщин пленок перколяционного перехода не происходит, и проводимость осуществляется путем перескоков электронов между гранулами. Об этом свидетельствуют также численные значения проводимостей. Для сравнения со сплошными металлическими пленками были рассчитаны эффективные удельные проводимости гранулированных пленок σ путем деления проводимости Σ на толщину соответствующей пленки d . Для золотых и серебряных пленок толщиной 50 нм эффективные удельные проводимости составили $\sigma_{Ag}=0.48$ S/m и $\sigma_{Au}=0.04$ S/m, соответственно, что на много порядков меньше удельных проводимостей сплошных золотых и серебряных пленок, которые составляют 4.55×10^7 S/m в случае золота и 6.25×10^7 S/m в случае серебра. То, что проводимость золотых гранулированных пленок больше, чем серебряных гранулированных пленок, несмотря на то, что в сплошных пленках соотношение обратное, естественно связать с наличием на серебряных наночастицах окисной пленки, которой нет на золотых наночастицах. Эффективная удельная проводимость гранулированной биметаллической пленки равна 0.26 S/m. Это значение лежит между значениями, полученными для гранулированных пленок из чистых металлов.

Изменение в величине сопротивления можно объяснить тем, что распространение электронов в такой кластерной системе происходит с реализацией различных механизмов проводимости: баллистическая, диффузионная, прыжковая, термоактивационная и т.д. Оценить вклад того или иного механизма проводимости в данном случае можно, изменяя морфологию микроконтакта таким образом, чтобы реализовать наиболее оптимальные условия для конкретного вида проводимости.

Вначале приведем соображения об изменении сопротивления кластерного микроконтакта за счет вариации его морфологии.

§ 5.2. Транспорт электронов в кластерной структуре

В наших экспериментах с осаждением структур с различной топологией мы наблюдаем конкуренцию между двумя основными процессами: (1) увеличением электропроводимости из-за открытия новых каналов для транспорта электронов; (2) увеличением электросопротивления из-за расширения зоны (пустот) между гранулами/кластерами.

Для электропроводимости в рассматриваемой кластерной системе полезно использовать модель пространственно-периодической/ кристаллической структуры в рамках описания процессов квантового туннелирования – модель Кронига-Пенни [28]. Речь в ней идет, фактически, об 1D-прямоугольной потенциальной структуре атомных полей для обобществленных электронов.

Увеличение проводимости можно объяснить для подобной структуры с помощью двухэтапного наглядного представления:

(1) для условия, когда характерная длина неупругого рассеяния электронов $\ell_{\text{inelastic}} > d_{\text{cluster}}$, реализуется случай, когда некогерентное e - ph рассеяние не успевает проявиться на размере кластера d_{cluster} ;

(2) для условия, когда длина волны де Бройля $\lambda_{\text{dB}} > a$, мы имеем когерентное туннелирование без потерь между различными кластерами с характерным расстоянием a между ними, и проявляются квантовые интерференционные эффекты из-за отражений от границ в пространственно неоднородной среде, т.е. в системе возникает дальний порядок за счет ее 1D-решетчатой структуры.

Сами подобные квантовые скачки в проводимости могут быть и другой природы: связаны с переходом электронов из связанного состояния в свободное состояние.

Действительно, в рамках оболочечной модели кластера подобные скачки могут определяться соответствующими переходами заряженных частиц и их трансформацией из связанного состояния (валентная зона) в свободное состояние (зону проводимости) как в стандартной модели электропроводимости

полупроводников, но уже для такой кластерной системы в целом (ср. с [28]).

§ 5.3. Перколяционная модель

В тонкой гранулированной металлической пленке, нанесенной на поверхность диэлектрика, состоящей из металлических частиц диаметром d ($1 - 100$ нм), со средним расстоянием между частицами $\langle l \rangle$, величина сопротивления системы контактов металл-диэлектрик, может быть описана следующим выражением [178]:

$$R \propto \exp\left(\frac{\omega_a}{kT} + \frac{2\langle l \rangle}{\lambda}\right), \quad (5.2)$$

где $\omega_a \approx \frac{e^2}{\varepsilon} \left[\frac{1}{d} - \frac{1}{L} \right]$ – зарядовая энергия, e – заряд электрона, ε – диэлектрическая проницаемость среды, L – длина прыжка, k – постоянная Больцмана, T – температура, $\lambda \sim \frac{\hbar}{(mW)^{1/2}}$ – электронная длина волны в диэлектрике, m – масса электрона, W – высота туннельного барьера.

Длину прыжка электрона, можно определить, как:

$$L = \left(\left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/2} - \frac{E}{kT} \right) \lambda, \quad (5.3)$$

где T_0 – параметр, определяющий температурную зависимость проводимости, E – энергия активации.

Однако в осажденных нами структурах прыжок электрона возможен только между соседними частицами, причем величина прыжка должна уменьшаться по мере роста пленки и не зависеть от температуры [179]. В таком приближении модель предполагает одноэлектронную туннельную проводимость для металлической гранулированной структуры пленки, основанную на теории перколяции [48].

Структура пленки моделировалась с использованием метода случайных блужданий на решетке со следующими управляющими параметрами: R – радиус

частиц, S – расстояние между соседними частицами (учитывается в параметре различных последовательных порядков пространственной локализации частиц). Полученные пленки характеризовались средней толщиной поверхностного слоя/пленки (H), среднеквадратичным отклонением толщины пленки (W). После формирования пленки определялась степень соседства точек (Рисунок 5.7).

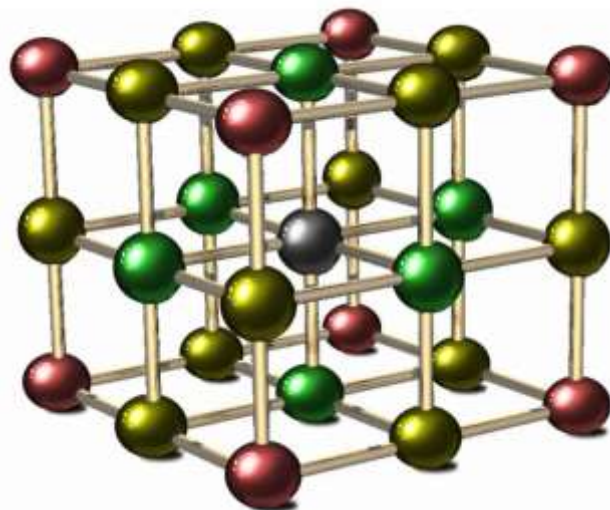


Рисунок 5.7 – Определение соседства. Черная сфера – рассматриваемая частица; зеленые – соседи первого порядка; желтые – соседи второго порядка; красные – соседи третьего порядка.

Второй этап моделирования заключается в определении групп кластеров, вычислении их количества и характеристик: размерности Хаусдорфа. Для этого использовался алгоритм Хошена-Копельмана. [180]:

- 1). Всем элементам ставится значение кластерной метки $k=0$.
- 2). Для каждого элемента просматриваем его ближайшее окружение (потенциальные соседи могут находиться только в пределах окрестности в 4 элемента).
- 3). Если два элемента соединены и не принадлежат ни одному из кластеров, то они образуют новый кластер с меткой k . После чего увеличиваем k на единицу.
- 4.) Если один из элементов уже принадлежит какому-либо кластеру, а другой – нет, то элемент без кластера присоединяется к кластеру другого.
- 5). Если оба элемента принадлежат каким-либо кластерам, то происходит объединение кластеров.

Размерность Хаусдорфа вычислялась методом подсчета ячеек (box-counting) [181].

При таком подходе исследуемое множество покрывается ячейками одинакового размера δ и определяется число элементов покрытия $N(\delta)$. Предполагается, что это число пропорционально размеру ячейки в некоторой степени (D). Рассматривается отношение $D_H = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\ln N(\delta)}{\ln(\frac{1}{\delta})}$ и исследуется его поведение при изменении величины δ [182].

Третий этап моделирования заключается в выделении путей проводимости и расчете их электрофизических свойств: сопротивления и силы тока по закону Ома для участка цепи.

Четвертый этап – расчет интегральной проводимости всей пленки. Для такого расчета применялась модель параллельно-последовательной системы резисторов. В данной модели предполагается, что при подведении напряжения незанятые ячейки (дефекты) в перколяционном пути становятся ориентированными с внешним электрическим полем. Таким образом, все дефекты могут быть смоделированы как резисторы, проводящие ток. При приложении электрического напряжения оно так же применяется и к горизонтально связанным ячейкам, образуя тем самым разветвленное течение. Таким образом, можно моделировать горизонтально связанные пути проводимости, которые представляются как параллельные резисторы. Аналогично моделируются вертикальные пути и представляются как последовательные резисторы. Все пути перколяции в квадратной решетчатой сети могут быть смоделированы в виде рядов параллельных ячеек резисторов, которые расположены последовательно. [183].

По приведенному выше алгоритму были проведены расчеты перколяционной поверхности и электропроводности. Расчетная область выбиралась размером 100×100 отн.ед. Расчетная сетка состояла из 10000 ячеек.

При моделировании основным параметром являлась степень проницаемости p , которая варьировалась от 0.6 до 0.9.

На Рисунке 5.8 изображена структура перколяционной поверхности. Вероятность перколяции рассматривалась как вероятность нахождения непрерывных горизонтальных путей. Расчет показал, что для проницаемости 0.6 горизонтальные пути есть, но они не пересекают расчетную область полностью, что говорит об отсутствии перколяции. Такая картина с достаточной степенью достоверности соотносится с данными эксперимента, для которых явление перколяции для двумерной геометрии наблюдается при значении вероятности проницаемости, начиная с 0.65-0.9.

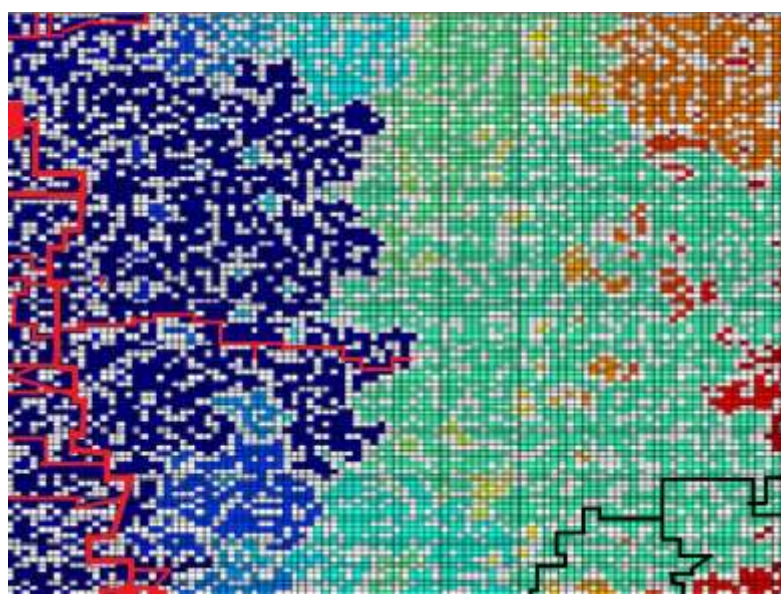


Рисунок 5.8 – Траектории протекания тока двух наиболее обширных кластеров.

Для такого случая более применима модель прыжковой проводимости [182, 184], для которой, проведя кластеризацию становится возможным, выявить кластеры, содержащие максимальное число частиц, которые вносят максимальный вклад в общую проводимость пленки [185]. Например, кластер с числом частиц равным 1877 является максимальным. Его проницаемость 0.571. Так же можно выделить кластер с числом частиц равным 1800, с проницаемостью 0.125. Объединение таких структур возможностью «прыжка» электрона между кластерами существенно повышает общую проницаемость структуры.

С другой стороны расчет показал, что при таком подходе уже для проницаемости 0.65 горизонтальные пути имеются, и они пересекают расчетную область полностью, что говорит о наличии перколяции. На Рисунке 5.9 изображена структура такой перколяционной поверхности. Из всего набора кластеров выделяется единый максимальный кластер, содержащий 5936 частиц, который и обеспечивает проводимость.

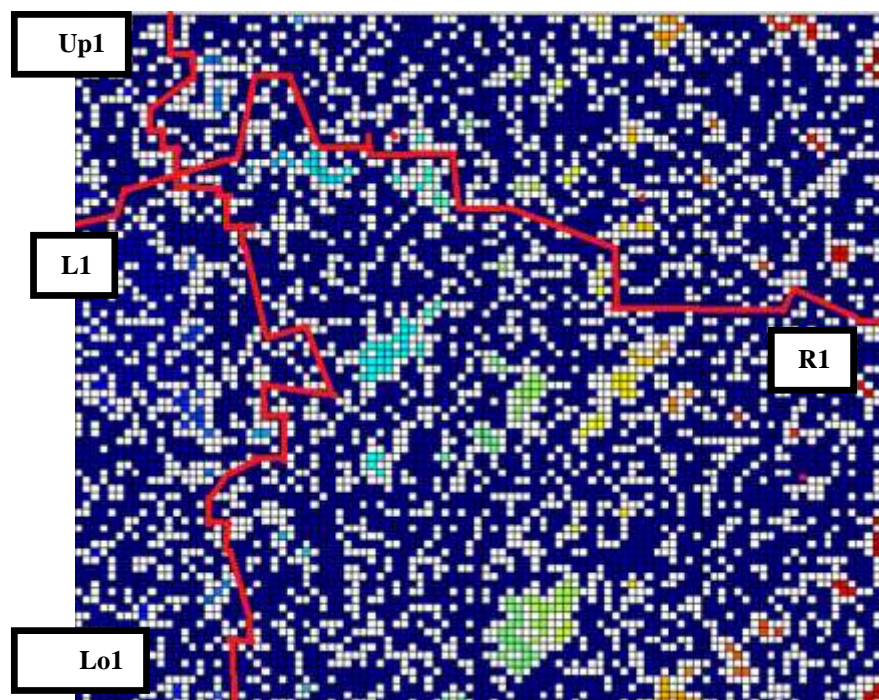


Рисунок 5.9 – Перколяционный кластер и возможные линии тока.

На Рисунке 5.9 показаны возможные траектории протекания тока. Из рисунка очевидно, что имеются вертикальные линии тока, например, $U_{p1}L_{o1}$, а так же горизонтальные, например, L_1R_1 .

Рассчитаем длину дорожки $U_{p1}L_{o1}$: $L_{1-1}=168$ отн.ед., рассчитаем длину дорожки в абсолютных единицах $L_{abs1}=Ind * L_{1-1}$. Ind – интегральная абсолютная величина одной частицы, равная 10нм. Таким образом, абсолютная длина дорожки $L_{abs1}=1,68$ мкм. Ширина дорожки – 1 ед – 10нм.

Зная размеры кластера, расстояние между ними и электрофизические свойства материалов, изменение тока в пленке можно описать с помощью следующего уравнения [50]:

$$j \propto U \sqrt{\frac{E_a}{kT + 2eUd/L}} \exp\left(\frac{eUd/L - E}{kT}\right) \quad (5.4)$$

где U – разность потенциалов между макроконтактами, E_a – энергия ионизации, e – заряд электрона, d – среднее расстояние между соседними кластерами, L – длина проводящего слоя между макроконтактами, k – постоянная Больцмана, T – температура.

Такой подход позволяет получить качественное совпадение данных эксперимента с результатами компьютерной симуляции (Рисунок 5.10).

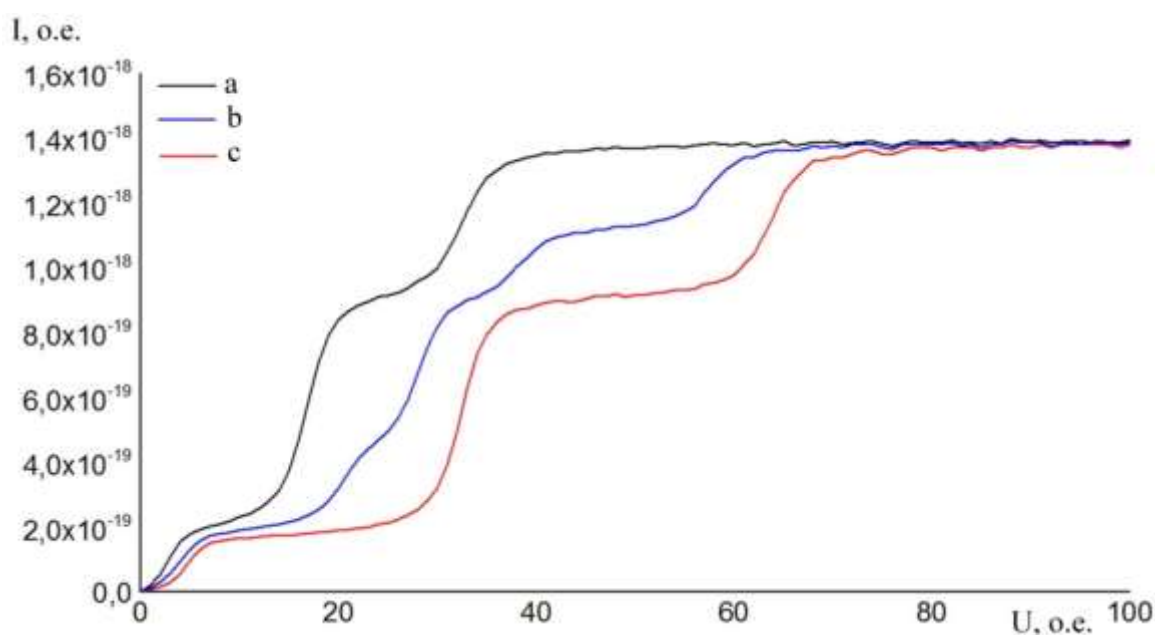


Рисунок 5.10 – Модельная ВАХ для структур, соответствующих представленным на Рисунке 5.2.

Поскольку как при моделировании, так и в эксперименте мы можем контролируемым образом управлять параметрами и топологией синтезируемой гранулированной структуры электропроводящей пленки, то данное качественное совпадение результатов при соответствующих численных значениях параметров не представляется искусственным [186].

Такое поведение электронов в гранулированной пленке может объяснить наблюдаемые зависимости, когда по мере роста более однородной пленки линейно растет ее проводимость. При этом для аналогичной по толщине пленки того же состава, но имеющей в своей структуре большее количество лакун наблюдается более сложное поведение. В этом случае сопротивление пленки с толщиной 51нм

на начальном этапе приближается к значению сопротивления пленки с толщиной 12нм, что может быть вызвано тем, что туннелирование электронов преимущественно происходит не через воздух, а через подложку. Тогда при росте толщины пленки путь электрона увеличивается, что пропорционально увеличению сопротивления. Также необходимо учитывать, что эффективная длина пленки на самом деле может существенно отличаться от фактического расстояния между контактами.

Общую длину канала вдоль которого распространяется ток можно оценить, используя методы фрактальной геометрии:

$$L = l_{\pi} \left(\frac{L_0}{l_{\pi}} \right)^D, \quad (5.5)$$

где L_0 – длина наблюдаемой кривой по прямой от начальной до конечной точки контактов на проводящей поверхности, l_{π} – длина множества покрытия (расстояние между соседними измерениями), D – фрактальная размерность наблюдаемого осредненного рельефа вдоль продольного направления, рассчитанная по методу предложенному нами в работах [156, 187, 188].

Использование атомно-силового микроскопа (АСМ) позволяет провести достаточно точные измерения данных параметров. Расстояние между точками будем определять как l_{π} , общая длина измеряемой области – L_0 . Изменение значений фрактальной размерности, являющейся управляемым параметром задачи, в общем случае должно приводить и к изменению величины электрического сопротивления. Необходимо отметить, что точность определения фрактальной размерности будет существенно влиять на величину рассчитываемого по формуле 5.4. значения сопротивления. Для повышения точности расчета величин D измерения на атомно-силовом микроскопе проводились с разрешением 1000 измеряемых точек на 100мкм, что позволило определять значение фрактальную размерность с точностью до второго знака после запятой.

Таким образом, эффективная длина пути электрона, когда в системе реализуются микроконтакты, и величина шероховатости поверхности осажденного слоя начинает оказывать существенное влияние на сопротивление участка может

существенно изменяться. В нашем случае фрактальные размерности варьировались в диапазон $D = 1.17 - D_1=1.53$, что дает увеличение эффективной длины от 1.1 до 1.6 раз.

Для еще более корректного описания наблюдаемых явлений необходимо принять во внимание, что мы наблюдаем конкуренцию увеличения проводимости при открытии новых каналов и усиление сопротивления за счет роста площади зерен. При этом за счет термоактивации также изменяется сила тока в формируемых островковых пленках.

§ 5.4. Механизм электропроводимости с учетом квантовой активации электронов

Наблюдаемые особенности ВАХ – увеличение наклона зависимости $I(U)$ и появление явно выраженных всплесков на этой зависимости трактуется как результат вклада в поверхностную электропроводимость связанных электронов, находящихся изначально на уровнях размерного квантования в нанокластерах, с учетом усиления локального поля [178, 189]. Такой механизм особенно очевиден в рамках оболочечной модели для нанокластерных структур. При этом электроны в аналоге полупроводниковой валентной зоны – потенциальной яме глубиной U и шириной $2a$ – занимают энергетические уровни размерного квантования.

Рассмотрим самый верхний (N -ый) из заполненных уровней с энергией $\varepsilon_N = N^2\pi^2\hbar^2/8m^*a^2$ в яме шириной $2a$, m^* – эффективная масса электрона, \hbar – постоянная Планка. Он отделен от верха потенциальной ямы энергетическим расстоянием $\Delta_N = U - \varepsilon_N > k_B T$, где T – температура, k_B – постоянная Больцмана. С учетом того, что обычно это значение $\Delta_N \gg k_B T$, самопроизвольный выброс связанных электронов в свободное состояние – аналог зоны проводимости – маловероятен.

Однако наличие внутреннего поля E_i (оно может сильно отличаться от

внешнего приложенного поля E_e [178, 189, 190]) уменьшает эффективную для электрона глубину энергетического барьера – на величину eE_i2a .

Локальное поле внутри выделенного эллипсоида (наноточки) равно [191]:

$$E_i = E_e - \frac{4\pi Ld}{V} + \frac{4\pi\beta d}{V}, \quad (5.6)$$

где второй член в правой части – поле деполяризации (L – фактор деполяризации эллипсоида, d – дипольный момент цилиндра, $V = 4\pi a^2 b/3$ – объем эллипсоида), а третий член – поле, действующее на выделенный цилиндр со стороны окружающих эллипсоидов с такими же дипольными моментами d (β – фактор действующего поля).

Поляризация внутри эллипсоида связана с локальным (внутренним) полем соотношением

$$\frac{d}{V} = \frac{(\varepsilon_S - 1)E_i}{4\pi}. \quad (5.7)$$

Из (5.6) и (5.7) имеем для локального (внутреннего) поля

$$E_i = \frac{E_e}{[1 - (\varepsilon_S - 1)(\beta - L)]} = GE_e \quad (5.8)$$

где $G = 1/[1 - (\varepsilon_S - 1)(\beta - L)]$ – коэффициент усиления поля внутри частицы (при условии $\beta > L$).

Для эллипсоида при условии $a \gg b$ деполяризацию можно представить как:

$$L = \left(\frac{b}{2a}\right) \operatorname{arctg}\left(\frac{a}{b}\right) < \left(\frac{b}{a}\right) \left(\frac{\pi}{4}\right) \quad (5.9)$$

а фактор действующего поля, используя $n = \frac{1}{\pi a^2}$ в виде

$$\beta = \pi n a b = \frac{b}{a} > \left(\frac{b}{a}\right) \left(\frac{\pi}{4}\right). \quad (5.10)$$

Из сравнения (5.9) и (5.10) видно, что в рассматриваемом электростатическом случае возможна ситуация, когда $\beta > L$. При наличии широкого разброса аспектного отношения наноточек в ансамбле возможно наличие подансамбля с $\beta \sim L$. Тогда из (5.8) следует, что в рассматриваемом случае $\varepsilon_S \gg 1$, возможно усиление на порядки ($G \gg 1$) электростатического поля E_i внутри наноточки по сравнению с внешним полем E_e (формула (5.8) при $\beta > L$ имеет физический смысл при условии $(\varepsilon_S - 1)(\beta - L) \leq 1$). Отметим, что для усиления динамического

оптического поля на поверхности металлов (действительная часть диэлектрической проницаемости отрицательна) требуется выполнение обратного условия $\beta_d < L_d$ [189]. Здесь динамические факторы β_d и L_d рассчитываются для дальнедействующих полей дипольного излучения [191, 192], и поэтому их значения отличаются от электростатических факторов β и L , фигурирующих в (5.8).

Поэтому становится возможным тепловой выброс из ямы электрона с верхнего уровня в зону проводимости. Это приводит к появлению дополнительного электрического тока на поверхности наноструктуры. Широкий разброс размеров ямы $2a$ приводит к разбросу величины Δ_N . Относительно слабо связанные электроны (малые U) освобождаются уже при малых полях E_i , что приводит к увеличению электропроводности σ и, соответственно, увеличению наклона зависимости плотности тока $J(E_e) = \sigma E_e$.

Сильно связанные электроны в ямах большей глубины U освобождаются при больших полях. Наличие одного и/или нескольких явно выраженных максимумов на зависимости $J(E_e) = \sigma E_e$ говорит об участии в этом процессе одного и/или нескольких электронов, находящихся на самом верхнем и/или более глубоких уровнях размерного квантования в потенциальной яме.

Для выяснения механизма электропроводности была исследована зависимость проводимости пленок от температуры в диапазоне от 20 до 100°С. На Рисунке 5.11 приведены зависимости натурального логарифма проводимости от обратной температуры. Кривые (a), (b) и (c) соответствуют пленкам одинаковой толщины 50нм, осажденным с разными скоростями сканирования лазерным пучком объема коллоидного раствора 0.3, 0.6. и 1.2мм/с, соответственно.

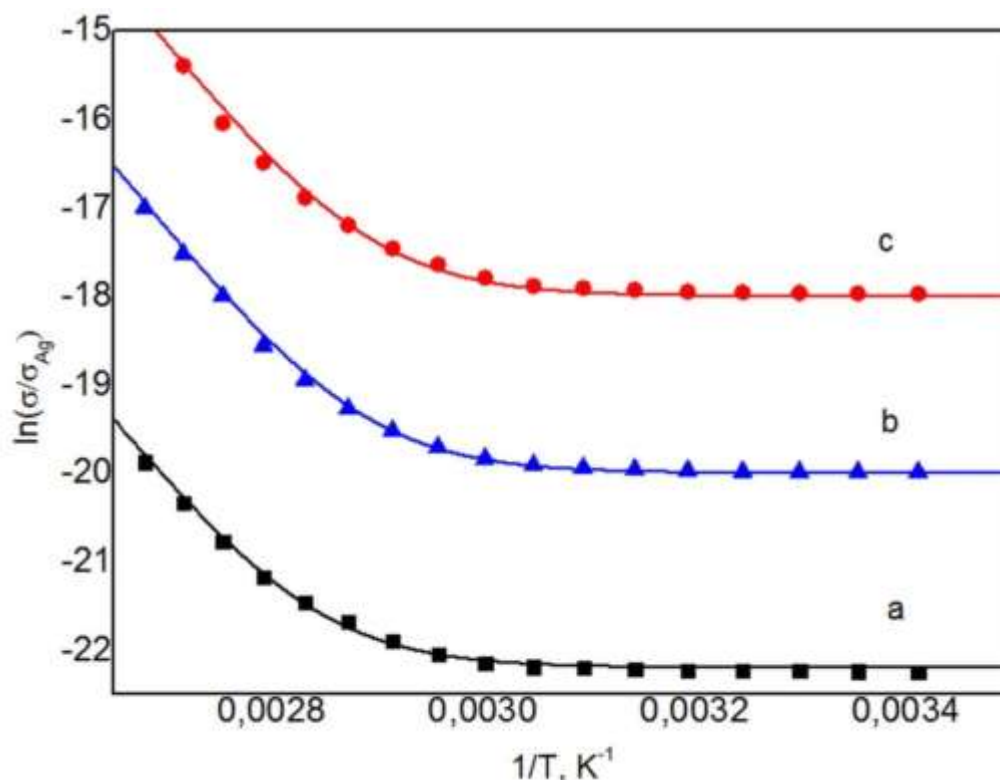


Рисунок 5.11 – Температурная зависимость натурального логарифма проводимости пленок, полученных при различных режимах осаждения. Точками отмечены экспериментальные результаты, сплошной линией описана численная аппроксимация данных по формуле (4.11) с единой для всех трех образцов энергией активации равной 1.3эВ. Полученные данные соответствуют покрытиям с морфологией, представленной на Рисунке 5.2.

Как видно из полученной зависимости при 60°C преимущественный механизм проводимости сменяется [193]. Независимость сопротивления пленки от температуры ниже 60°C свидетельствует о том, что в этом температурном диапазоне основной вклад в проводимость дает туннелирование электронов между металлическими островками. При температурах выше 60°C преимущественный механизм проводимости резко сменяется и основной вклад начинают вносить термоактивированные перескоки.

В связи с этим наблюдавшаяся экспериментально зависимость удельной проводимости пленок σ от температуры T была аппроксимирована следующей формулой

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_1 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (5.11)$$

в которой первый член обусловлен независимым от температуры туннельным эффектом, а второй определяется термоактивированными перескоками электронов. Здесь k – постоянная Больцмана. Энергия активации E , оцененная путем подгонки формулы (5.11) к экспериментальным данным, равна 1.3 ± 0.1 эВ.

Оцененная энергия термоактивации перескоков между островками оказывается существенно меньше, чем работа выхода электрона из золота и серебра (~ 4 эВ). Аналогичные результаты были получены ранее в ряде работ, посвященных проводимости гранулированных пленок на изолирующих подложках [194-197]. Основной причиной понижения барьера для перескока электрона с гранулы на гранулу считается влияние подложки.

Заключение по главе

Разработанный способ получения гранулированных металлических пленок, основанный на лазерном осаждении предварительно подготовленных коллоидных растворов, относительно прост и доступен. В то же время он позволяет создавать системы, обладающие интересными электрическими свойствами. Особый интерес представляет возможность комбинировать различные металлы в составе единого наноструктурированного ансамбля частиц. Полученные вольтамперные характеристики и температурные зависимости сопротивления позволили установить природу проводимости полученных биметаллических пленок и определить энергию активации перескоков электронов в гранулированной биметаллической пленке. Кроме того, они демонстрируют принципиальную возможность использования получаемых гранулированных пленок в качестве электрорезистивных термодатчиков. Дальнейшие исследования представляют особый интерес в связи с лазерным возбуждением в сильно неоднородных наноструктурах квазичастиц и проявлением макроскопических квантовых состояний и эффектов корреляции (как в термодинамике фазовых переходов, так и

в электропроводимости) для этих систем при комнатных температурах, что принципиально для возможных приложений (ср. с [198]).

Обсуждаемое изменение электросопротивления в подобных кластерных наноструктурах (ср. с [199]) делает перспективными направления исследований по получению проводящих контактов со свойствами, демонстрирующими тенденцию к сверхпроводимости (при комнатной температуре). Кластерные наносистемы могут быть представлены по аналогии с устойчивыми состояниями внутренних (d -, f -оболочек) проводящих систем, когда потенциальная энергия носителей меньше их кинетической энергии, что приводит к увеличению электропроводимости. Принципиально, что в отличие от атомных систем состояния кластеров с возбужденными оболочками может быть термодинамически устойчивым.

В самой проблеме высокотемпературной сверхпроводимости, которая интенсивно исследовалась для керамических систем в конце прошлого века, решение центрального вопроса об устойчивости таких неоднородных слоистых систем не удалось получить. В этом аспекте кластерные периодические структуры на поверхности твердого тела являются, во-первых, вполне стабильными, и, во-вторых, в них могут реализовываться различные (нефононные) механизмы спаривания электронов.

Все это позволяет надеяться на создание на новых физических принципах элементов и систем фотоники и оптоэлектроники в различных гибридных схемах, в т.ч. для задач квантовой обработки информации.

Глава 6. Оптические свойства кластерных биметаллических пленок с варьируемой морфологией

Введение

Тонкие металлические пленки находят разнообразные техническое и научное применение, такие как создание прозрачных проводящих покрытий, биосенсоров на основе поверхностного плазмонного резонанса и подложек для наблюдения гигантского комбинационного рассеяния. [200-202]. В настоящее время все большее распространение получают островковые структуры, оптические свойства которых могут изменяться в широких пределах в зависимости от их морфологии. Особый интерес представляют тонкие пленки благородных металлов, которые обладают плазмонными резонансами в видимой области спектра и достаточно стабильны. Оптическими свойствами островковых пленок можно управлять, изменяя размеры и форму островков и их концентрацию на поверхности прозрачной диэлектрической подложки [200].

Спектры пропускания и отражения гранулированных пленок определяются размером и формой составляющих их частиц, а также их взаимным расположением. При этом они кардинально отличаются от аналогичных спектров сплошных однородных пленок, изготовленных из того же материала [146, 203]. Особенно большие отличия, которые наблюдаются в пленках благородных металлов, связаны с возбуждением в них поверхностных и локализованных плазмонов. Сильные флуктуации локального поля, сопровождающие плазмонные возбуждения, приводят к усилению нелинейно-оптических эффектов [204, 205]. Проявление этих эффектов зависит также от степени упорядоченности расположения наночастиц в пленке [206]. Интересной дополнительной возможностью влияния на оптические свойства гранулированных пленок является одновременное изменение их морфологии и состава [207]. Однако контроль за

морфологическими свойствами островков и их плотностью требует применения различных методов для металлов разных групп периодической системы.

В данной главе исследовано влияние морфологии на оптические свойства пленок, состоящих из золотых и серебряных гранул, полученных методом абляции непрерывным лазерным излучением в жидкость [66, 169]. Для формирования пленок использовался разработанный ранее метод осаждения частиц из коллоидных систем [168, 169], основанный на лазерно-индуцированном нагреве и аномальной диффузии частиц вблизи поверхности. Полученные экспериментально зависимости оптических свойств биметаллических пленок от числа осажденных слоев интерпретированы с помощью численного моделирования с использованием FDTD-метода.

§ 6.1. Оптические свойства слоистых кластерных пленок

Оптические свойства формируемых многослойных пленок исследовались в спектральном диапазоне от 300нм до 800нм с использованием спектрофотометра СФ-2000 (Рисунок 6.1).

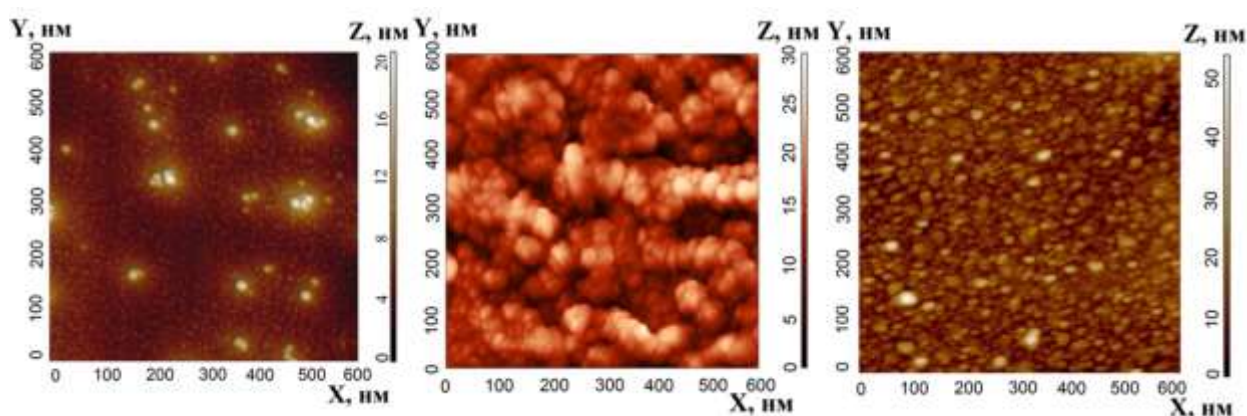


Рисунок 6.1 – АСМ-изображения биметаллических наноструктур, осаждаемых на стеклянную подложку. Мощность лазерного излучения – 2.5Вт, скорость сканирования – 1.2мм/с. Последовательно представлены изображения соответствующие 5, 15 и 25 проходам лазерного пучка диаметром 30мкм, сфокусированного вблизи поверхности подложки.

Как видно из Рисунка 6.2 во всех случаях спектры пропускания пленок существенно зависят от структуры осаждаемого слоя [208]. Для зависимостей представленных на Рисунке 6.2а, соответствующих АСМ-изображениям представленным на Рисунке 6.1а у однослойной пленки полосы плазмонного резонанса серебра и золота не обнаруживаются. Однако по мере увеличения количества слоев наблюдаются значительные изменения в спектре. В области плазмонного резонанса золота (550нм) наблюдается минимум пропускания для всех исследованных пленок. В области плазмонного резонанса серебра (400нм) поведение спектров пропускания биметаллических пленок оказывается более сложным. Дополнительные минимумы пропускания возникают как в длинноволновой по отношению основному резонансу области, так и в коротковолновой области. Для всех пленок в области длин волн, больших 600нм, наблюдается резкое падение пропускания при увеличении длины волны, характерное для сплошных металлических пленок. Эта тенденция усиливается по мере утолщения пленки. Обращает на себя внимание тот факт, что для двухслойной пленки пропускание в красной части спектра превышает значение для однослойной. Аналогичная зависимость отмечена и при сравнении четырех- и пятислойных пленок. Во всех многослойных пленках наблюдается периодическое изменение коэффициента пропускания в области 400-500нм, что можно объяснить как формированием коллоидных сплавов из наночастиц серебра и золота [2, 208], так и интерференционным просветлением тонкой пленки.

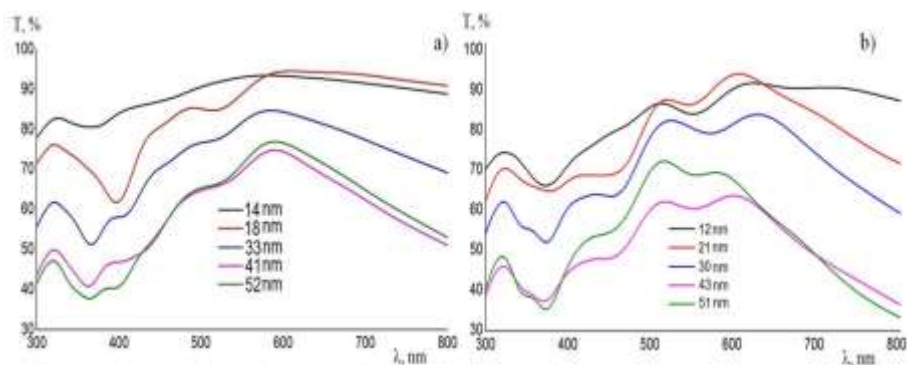


Рисунок 6.2 – Спектры пропускания осажденных биметаллических пленок с эквивалентной толщиной от 10 до 50нм при различной морфологии поверхности: а) плотно упакованные частицы, б) осаждение с лакунами.

Для зависимостей соответствующих морфологии поверхности с более разреженной кластерной структурой (Рисунок 6.3) наблюдается существенное изменение спектров пропускания. Для однослойной пленки прослеживаются полосы плазмонного резонанса серебра и золота, отвечающие усилению поглощения в диапазоне 380-420нм и 500-540нм. По мере увеличения количества слоев в области плазмонного резонанса золота (550нм) наблюдается формирование локальных экстремумов.

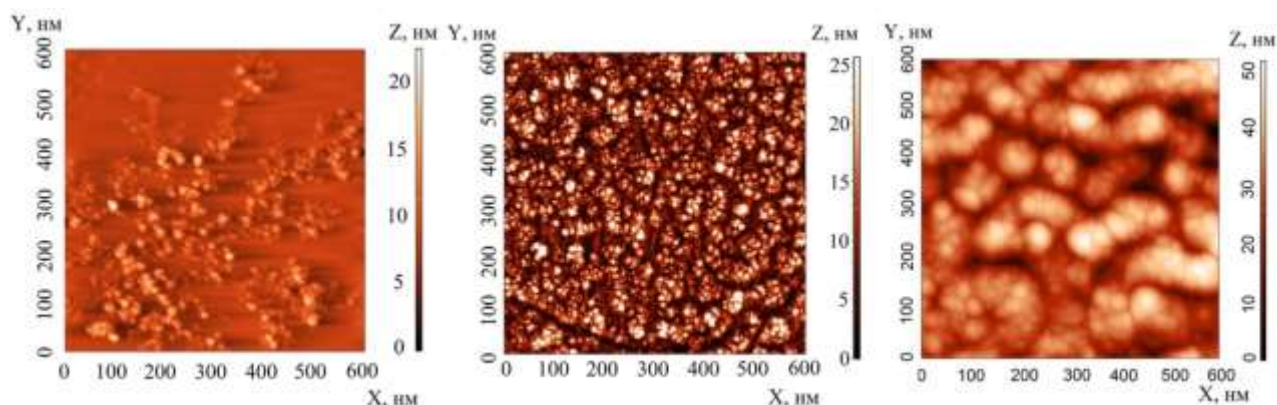


Рисунок 6.3 – АСМ-изображения биметаллических наноструктур осаждаемых на стеклянную подложку. Мощность лазерного излучения 2.5Вт, скорость сканирования 0.6мм/с. Последовательно представлены изображения соответствующие 6, 12 и 18 проходам.

В области плазмонного резонанса серебра (380-420нм) фиксируются локальные минимумы пропускания, при этом в диапазоне 400-500нм формируются дополнительные экстремумы, положение которых относительно центральной длины волны плазмонного резонанса сдвигается в «синюю» или «красную» область в зависимости от толщины пленки. Также как и в прошлом случае, для всех пленок в области длин волн больше 600нм наблюдается резкое падение пропускания.

Таким образом, экспериментальные исследования демонстрируют возможность управлением оптическими свойствами биметаллических пленок в зависимости от их морфологии. Для определения степени влияния морфологии на вид спектра пропускания проведем моделирование процесса прохождения света через интерфейс стекло – металлическая пленка – воздух.

§ 6.2. Моделирование оптических свойств биметаллических кластерных пленок

Для расчёта спектров пропускания гранулированных металлических пленок был использован метод конечных разностей во временной области (англ. Finite Difference Time Domain, FDTD) [209]. Оптические свойства металлов описывались в рамках модели Друде-Лоренца для свободных электронов [210, 211]. Программа реализована с помощью Microsoft Visual Studio на языке C++ с использованием библиотеки EMTL (библиотека для программирования стандартных численных экспериментов FDTD), расчеты проводились с использованием многопроцессорной системы с аппаратной реализацией параллельных вычислений.

Метод конечных разностей во временной области (англ. Finite Difference Time Domain, FDTD) – это метод численного решения задач электродинамики, основанный на нестандартной дискретизации уравнений Максвелла во времени и пространстве. Метод работает во временной области, поэтому он годится для решения задач в широком диапазоне частот.

Данный метод относится к общему классу сеточных методов решения дифференциальных уравнений. Уравнения Максвелла подвергаются дискретизации с применением центрально-разностной аппроксимации по времени и пространственным координатам [209]. Полученные конечно-разностные уравнения решаются программными методами в каждый момент временной сетки, причем рассчитанные поля разделены во времени половиной шага дискретизации. Расчёт полей в ячейках сетки повторяется до тех пор, пока не будет достигнуто решение поставленной задачи в интересующем временном интервале.

Запишем уравнения Максвелла в дифференциальной форме в отсутствие токов и свободных зарядов [212]:

$$\operatorname{rot}(H) = \varepsilon \frac{\partial E}{\partial t}, \quad (6.1)$$

$$\operatorname{rot}(E) = -\mu \frac{\partial H}{\partial t} \quad (6.2)$$

или разностной форме:

$$\frac{\partial E_x}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} \right), \quad \frac{\partial H_x}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z} \right), \quad (6.3)$$

$$\frac{\partial E_y}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial z} \right), \quad \frac{\partial H_y}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\partial E_x}{\partial x} - \frac{\partial E_z}{\partial z} \right), \quad (6.4)$$

$$\frac{\partial E_z}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\partial H_y}{\partial y} - \frac{\partial H_x}{\partial x} \right), \quad \frac{\partial H_z}{\partial t} = \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{\partial E_y}{\partial y} - \frac{\partial E_x}{\partial x} \right). \quad (6.5)$$

Рассмотрим произвольную трёхмерную область V :

$$V = \{(x, y, z): 0 \leq x \leq a, 0 \leq y \leq b, 0 \leq z \leq c\} \quad (6.6)$$

Которая в пространственной и временной области разбивается на прямоугольную сетку ω_h^s :

$$\omega_h^s = \{x_i = ih_x, y_j = jh_y, z_k = kh_z, t_s = s\tau; i = 0, 1, \dots, N_x, j = 0, 1, \dots, N_y, k = 0, 1, \dots, N_z, s = 0, 1, \dots\}. \quad (6.7)$$

Значение сеточной функции F в узле (x_i, y_j, z_k) в момент времени t_s обозначим как $F_{i,j,k}^s$. То есть $F_{i,j,k}^s = F(ih_x, jh_y, kh_z, s\tau)$. Конечную разность $\frac{F_{i,j,k}^s - F_{i,j,k}^{s-1}}{\tau}$ запишем как $\Delta_t F_{i,j,k}^s$. Аналогично будем считать $\Delta_x F_{i,j,k}^s = \frac{F_{i,j,k}^s - F_{i-1,j,k}^s}{h_x}$, $\Delta_y F_{i,j,k}^s = \frac{F_{i,j,k}^s - F_{i,j-1,k}^s}{h_y}$, $\Delta_z F_{i,j,k}^s = \frac{F_{i,j,k}^s - F_{i,j,k-1}^s}{h_z}$.

Суть метода FDTD-метода состоит в использовании решётки Йе (Рисунок 6.4) [2].

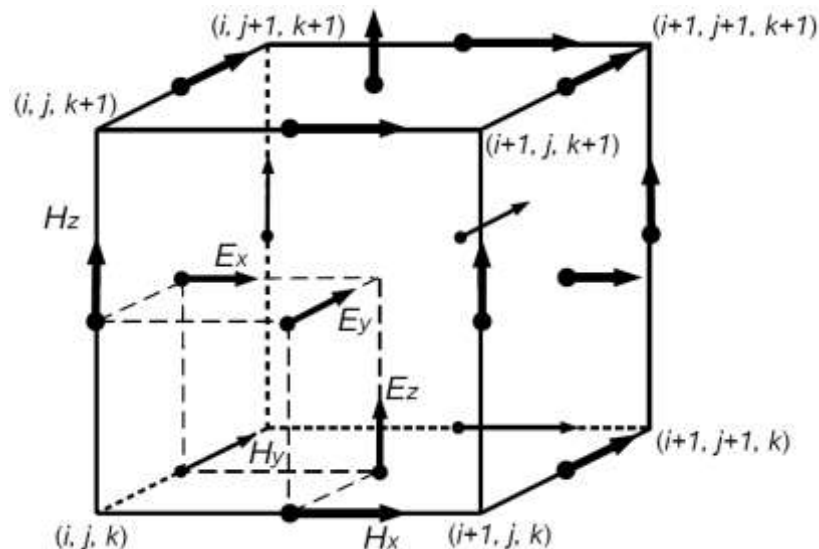


Рисунок 6.4 – Решетка Йе для трёхмерного случая.

Эта решётка представляет собой единичную ячейку сетки, используемой в методе FDTD. Все компоненты электромагнитного поля $E_x, E_y, E_z, H_x, H_y, H_z$ берутся в разных точках. Компоненты электрического поля E находятся в центрах граней, а компоненты магнитного поля H – посередине рёбер. Кроме того, компоненты электрического поля E рассматриваются в моменты времени $s - 0.5$, а магнитного H – в моменты s .

Полученные уравнения позволяют выразить явно значения E и H на следующем временном слое через имеющиеся значения на текущем слое. Сначала вычисляются значения E на слое $s + 0.5$ через имеющиеся значения E на слое $s - 0.5$ и значения H на слое s . Затем вычисляются значения H на слое $s + 1$ через имеющиеся значения H на слое s и уже вычисленные значения E на слое $s + 0.5$. Затем алгоритм повторяется. Таким образом, разностный аналог уравнений Максвелла в явном виде записывается так:

$$(E_x)_{i,j+0.5,k+0.5}^{s+0.5} = (E_x)_{i,j+0.5,k+0.5}^{s-0.5} + \frac{\Delta y (H_z)_{i,j+1,k+0.5}^s}{\varepsilon_{i,j+0.5,k+0.5}} \tau - \frac{\Delta z (H_y)_{i,j+0.5,k+1}^s}{\varepsilon_{i,j+0.5,k+0.5}} \tau, \quad (6.8)$$

$$(E_y)_{i+0.5,j,k+0.5}^{s+0.5} = (E_y)_{i+0.5,j,k+0.5}^{s-0.5} + \frac{\Delta z (H_x)_{i+0.5,j,k+1}^s}{\varepsilon_{i+0.5,j,k+0.5}} \tau - \frac{\Delta x (H_z)_{i+1,j,k+0.5}^s}{\varepsilon_{i+0.5,j,k+0.5}} \tau, \quad (6.9)$$

$$(E_z)_{i+0.5,j+0.5,k}^{s+0.5} = (E_z)_{i+0.5,j+0.5,k}^{s-0.5} + \frac{\Delta x (H_y)_{i+1,j+0.5,k}^s}{\varepsilon_{i+0.5,j+0.5,k}} \tau - \frac{\Delta y (H_x)_{i+0.5,j+1,k}^s}{\varepsilon_{i+0.5,j+0.5,k}} \tau, \quad (6.10)$$

$$(H_x)_{i+0.5,j,k}^{s+1} = (H_x)_{i+0.5,j,k}^s - \frac{\Delta y (E_z)_{i+0.5,j+0.5,k}^{s+0.5}}{\mu_{i+0.5,j,k}} \tau + \frac{\Delta z (E_y)_{i+0.5,j,k+0.5}^{s+0.5}}{\mu_{i+0.5,j,k}} \tau, \quad (6.11)$$

$$(H_y)_{i,j+0.5,k}^{s+1} = (H_y)_{i,j+0.5,k}^s - \frac{\Delta z (E_x)_{i,j+0.5,k+0.5}^{s+0.5}}{\mu_{i,j+0.5,k}} \tau + \frac{\Delta x (E_z)_{i+0.5,j+0.5,k}^{s+0.5}}{\mu_{i,j+0.5,k}} \tau, \quad (6.12)$$

$$(H_z)_{i,j,k+0.5}^{s+1} = (H_z)_{i,j,k+0.5}^s - \frac{\Delta x (E_y)_{i+0.5,j,k+0.5}^{s+0.5}}{\mu_{i,j,k+0.5}} \tau + \frac{\Delta y (E_x)_{i,j+0.5,k+0.5}^{s+0.5}}{\mu_{i,j,k+0.5}} \tau. \quad (6.13)$$

На боковых гранях расчетной области задавались периодические граничные условия.

Сверху и снизу расчетная область была окружена идеально согласованными слоями (Perfectly Matched Layer). Основное достоинство данного граничного условия состоит в том, что PML обладает очень маленьким коэффициентом отражения, который практически не зависит от угла падения. Суть PML-метода состоит в том, что граница расчётной области окружается дополнительно ещё несколькими ячейками, образуя область, называемую PML-слоем. Благодаря специальным свойствам этого слоя, волна, попадая на границу, практически полностью поглощается в нём.

В PML-слое изменяется только амплитуда волны, причём экспоненциально по мере проникновения в слой, что означает, что внутри PML-слоя волна должна достаточно быстро затухать.

Расчетная область на примере однослойной пленки, состоящей из шестнадцати частиц серебра и золота представлена на Рисунке 6.5.

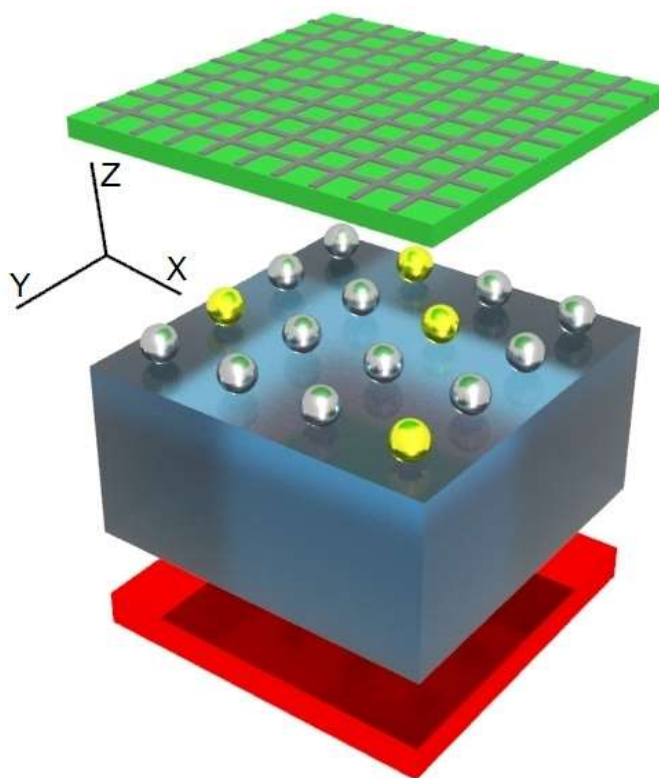


Рисунок 6.5 – Схематичное представление области расчета на примере 16 частиц.

Модельная система состояла из золотых и серебряных шаров радиусом 5нм, расположенных в узлах квадратной сетки 6х6. Металлические шары располагались на стеклянной подложке, показатель преломления которой 1.5 соответствует стеклу КВ8. Расстояние между шарами по координатам x и y варьировалось от 0 до 5нм. В случае многослойной системы шары располагались строго друг над другом, без зазора. Узлы заполнялись серебряными и золотыми шарами случайным образом, причем вероятность заполнения узла серебряным шаром составляла две трети, а золотым – одну треть, что позволяло правильно передать их соотношение в коллоидном растворе. Источник излучения находился снизу от подложки. Вектор поляризации излучения был направлен вдоль оси Ox . Источник создавал плоский волновой фронт, параллельный плоскости XOy . Вычисления проводились в течение 10 периодов световой волны. Пропускание определялось как отношение интенсивности излучения в плоскости, совпадающей с нижней границей PML-слоя над частицами, к интенсивности источника. Во всех случаях расчетные спектры имели схожий вид, вариации спектров пропускания при различных реализациях расположения золотых и серебряных шаров не превышали 4%, поэтому на рисунках приведены результаты расчетов для одной из реализаций.

Приведем вначале результаты моделирования для однокомпонентных пленок с варьируемым расстоянием между частицами (Рисунок 6.6).

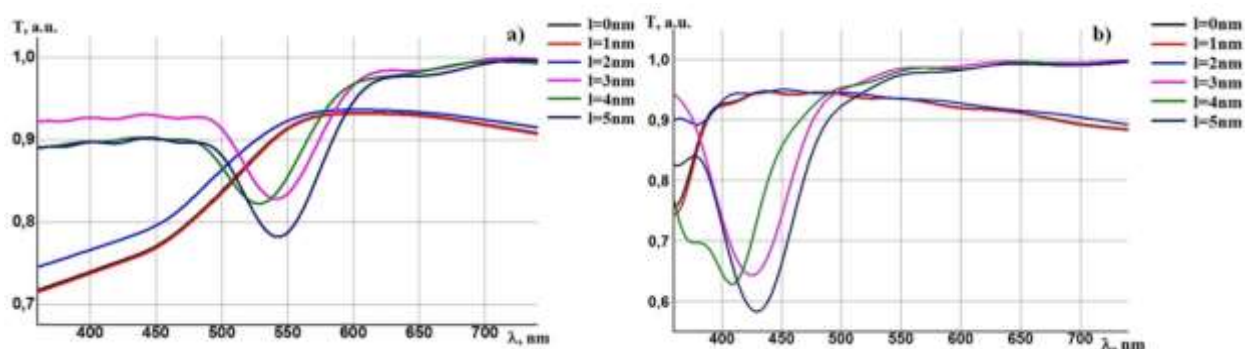


Рисунок 6.6 – Модельные спектры однослойных пленок наночастиц золота (а) и серебра (b) диаметром 10нм расположенных на расстоянии от 0 до 5нм друг от друга на поверхности стекла.

Как видно из расчетов расстояние между частицами существенным образом влияет на спектр пропускания [146, 204, 205], при достижении значения расстояния между частицами 2нм (сравнимо с радиусом частиц) происходит изменение поглощения пленки в области плазмонного резонанса (Рисунок 6.7). Помимо сдвига центральной частоты плазмонного резонанса наблюдается формирование локальных максимумов и минимумов пропускания, причем для серебряных пленок изменение спектра пропускания носит существенно более сложный характер.

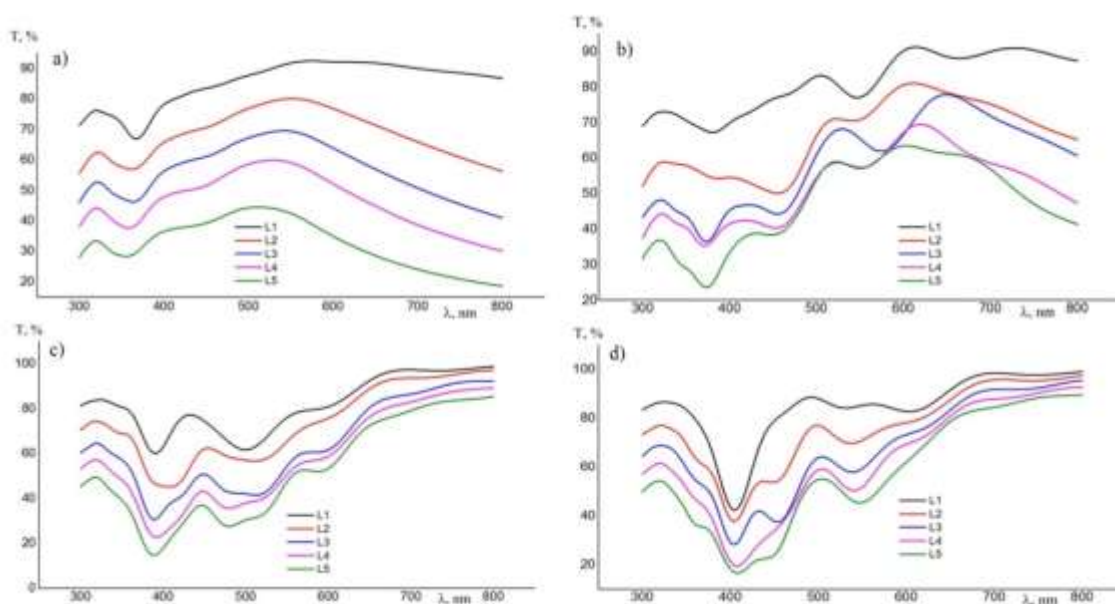


Рисунок 6.7 – Модельные спектры золотосеребряных пленок, состоящих из частиц диаметром 10нм, расположенных на расстоянии 0нм (а), 2нм (b), 4нм (c) и 6нм (d) друг от друга на поверхности стекла. Количество слоев в пленке изменяется для каждого из рисунков от 1 до 5.

Как видно из расчетов (Рисунок 6.7) число слоев и расстояние между частицами существенным образом влияет на спектр пропускания [206, 213]. В то время как у пленки из соприкасающихся частиц полоса плазмонного поглощения золота отсутствует, при достижении значения расстояния между частицами 2нм она становится явно выраженной (Рисунок 6.7b). Одновременно происходит значительное усиление плазмонного поглощения серебра. Увеличение числа слоев приводит к коротковолновому сдвигу плазмонных полос поглощения обоих металлов. При увеличении расстояния до 4нм в области плазмонного резонанса золота наблюдаются минимумы пропускания. По мере увеличения толщины

пленки усиливается поглощение в области 400нм и 530нм, в диапазоне длин волн между этими значениями образуется локальный максимум пропускания. В зависимости от толщины пленки в области длин волн более 600нм можно наблюдать изменение поглощения на пропускание, что типично именно для гранулированных пленок.

Измеренные спектры пропускания имеют сходство с результатами моделирования ансамбля соприкасающихся частиц в длинноволновой области и с результатами моделирования ансамбля частиц, разделенных промежутками, в области плазмонных резонансов наночастиц золота и серебра. По-видимому, в осажденном слое имеются как участки с плотным, так и с разреженным распределением металлических наночастиц. Расхождение результатов моделирования может быть так же связано с тем, что для моделирования было принято строго периодическое расположение наночастиц, в то время как использованная методика осаждения позволяет фиксировать только средние величины расстояний между частицами и отношений между двумя компонентами коллоидного раствора.

§ 6.3. Оптические свойства тонких кластерных пленок

Как видно из приведенных выше зависимостей оптические свойства осаждаемых пленок существенно зависят от толщины пленки и расстояния между частицами. При этом в отдельных случаях системы с большей толщиной демонстрируют усиление пропускания в определенном диапазоне длин волн. Такое поведение может быть связано со специфическим распространением света во фрактальной пленке. В таком случае представляет интерес исследование тонких пленок, состоящих из отдельных кластеров. В Главе 4 была продемонстрирована возможность получения биметаллических кластерных пленок с использованием капельного осаждения.

С применением данного метода были осаждены кластерные структуры с различной морфологией типа: «звезда», «лист» и «ветки» (Рисунок 6.8).

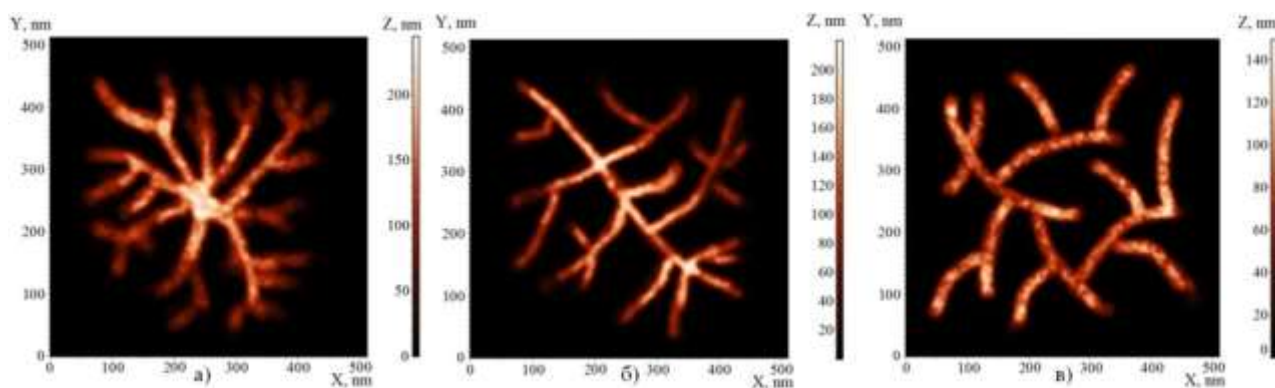


Рисунок 6.8 – АСМ-изображения биметаллических кластеров типа «звезда», «лист» и «ветки».

Для более детального анализа оптических свойств данных структур, спектры пропускания тонких пленок были получены в диапазоне 380-600 нм, то есть вблизи плазмонных резонансов серебра и золота (Рисунок 6.9). В этом случае можно ожидать развитие резонансных процессов типичных для рассеяния Ми [214]. Резонансы могут наблюдаться в том случае, когда частота падающей волны ω совпадает с одной из собственных частот частицы ω_0 . Это должно приводить к излучению частицей электромагнитных волн на той же частоте ω_0 и интерференции между падающей волной и колебаниями, излученными частицей [215].

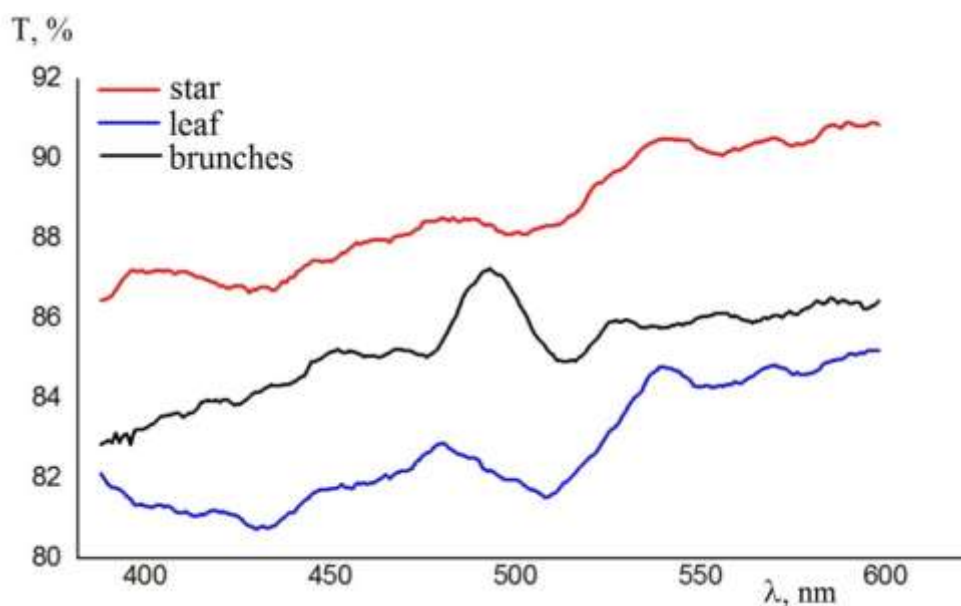


Рисунок 6.9 – Спектры пропускания кластерных структур, представленных на Рисунке 6.8.

Для определения роли совокупной морфологии на спектры пропускания использовались расчеты, основанные на аналитическом решении проблемы рассеяния электромагнитных волн совокупностью сфер [216-218], с применением обобщенной теории Ми [111]. Этот метод известен как обобщенный многочастичный метод Ми (GMM) [110]. Расчеты производились для 24 сферических агрегатов диаметром 10 нм в стекле (стекло натрий-кальций из [85]) для пропорций золотых и серебряных частиц отвечающих эксперименту. Коэффициент пропускания рассчитывался на основе полного коэффициента экстинкции [146].

В общем случае алгоритм решения задачи можно представить в следующем виде [38]:

Первоначально вычисляется параметр дифракции x для каждой длины волны λ и соответствующего диаметра по формуле

$$m = \frac{m_1}{m_2}, \quad (6.14)$$

$$x = \frac{d\pi m_2}{\lambda_{\text{вак}}}. \quad (6.15)$$

m_2 – показатель преломления среды, а m_1 – частицы, d – диаметр частиц, λ – длина волны излучения.

Затем рассчитываются коэффициенты Ми a_ν (6.20) и b_ν (6.21) для заданного числа парциальных волн ν . Коэффициенты экстинкции, рассеяния и поглощения излучения отдельной частицей рассчитываются в соответствии с теорией Ми по формулам:

$$k_{\text{экстинкции}} = \frac{2}{x^2} \sum_{\nu=1}^N [(2\nu + 1) \text{Re}(a_\nu + b_\nu)] \quad (6.16)$$

$$k_{\text{рассеяния}} = \frac{2}{x^2} \sum_{\nu=1}^N [(2\nu + 1)(|a_\nu|^2 + |b_\nu|^2)] \quad (6.17)$$

$$k_{\text{поглощения}} = k_{\text{ослабления}} - k_{\text{рассеяния}} \quad (6.18)$$

Предел суммирования N устанавливается равным

$$N = x + 4 * x^{1/3}. \quad (6.19)$$

А коэффициенты Ми вычисляются по формулам:

$$a_v = \frac{\left[\frac{A_v(y)}{m} + \frac{v}{x}\right] \operatorname{Re} w_v(x) - \operatorname{Re} w_{v-1}(x)}{\left[\frac{A_v(y)}{m} + \frac{v}{x}\right] w_v(x) - w_{v-1}(x)}, \quad (6.20)$$

$$b_v = \frac{\left[mA_v(y) + \frac{v}{x}\right] \operatorname{Re} w_v(x) - \operatorname{Re} w_{v-1}(x)}{\left[mA_v(y) + \frac{v}{x}\right] w_v(x) - w_{v-1}(x)}, \quad (6.21)$$

где $A_v(y)$, $w_v(x)$ - функции, вычисляемые по рекуррентным формулам:

$$A_v(y) = -\frac{v}{y} + \frac{1}{\frac{v}{y} - A_{v-1}(y)}, \quad (6.22)$$

$$w_v(x) = \frac{2v-1}{x} w_{v-1}(x) - w_{v-2}(x). \quad (6.23)$$

Начальные значения этих функций рассчитываются следующим образом:

$$A_0 = \frac{\cos y}{\sin y} = \frac{\cos(p+iq)}{\sin(p+iq)} = \frac{\sin p \cos p - i \sin q \cos q}{\sin^2 p + \cos^2 q}, \quad (6.24)$$

где

$$y = mx = p + iq; \quad p = nx; \quad q = -\chi x; \quad (6.25)$$

$$w_0(x) = \sin x + i \cos x, \quad (6.26)$$

$$w_{-1}(x) = \cos x - i \sin x. \quad (6.27)$$

Таким образом, задав расположение сфер и значения оптических характеристик материалов и среды, можно рассчитать полное пропускание (Рисунок 6.10).

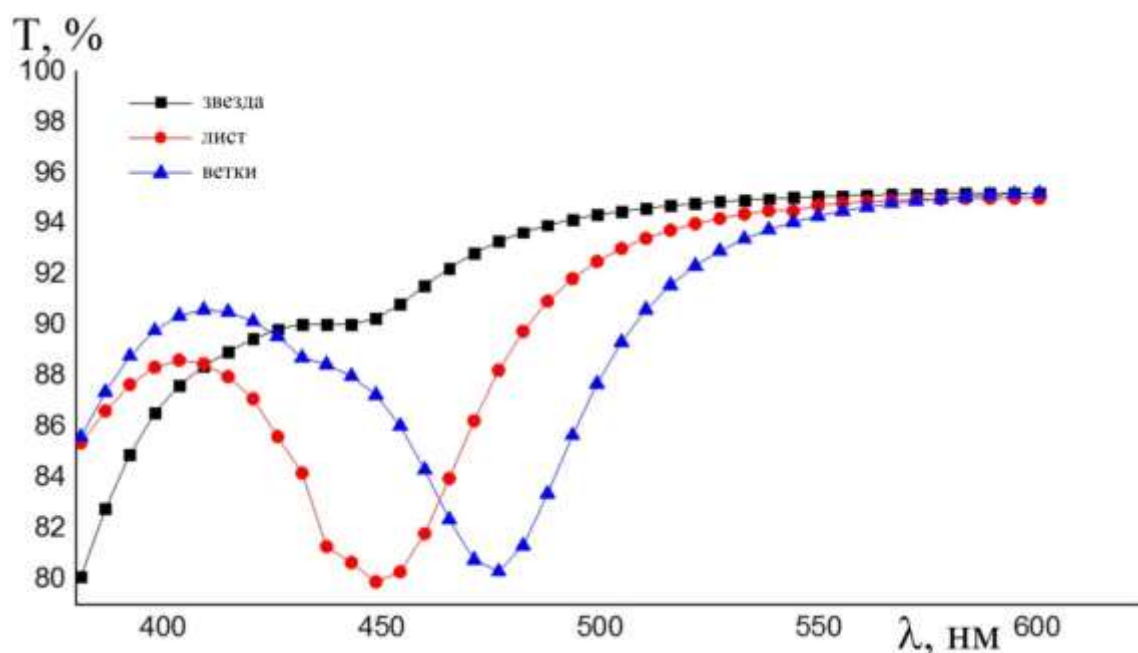


Рисунок 6.10 – Модельные спектры пропускания для конфигураций кластеров, представленных на Рисунке 6.9.

Полученные результаты могут быть сопоставлены с экспериментально измеренными спектрами, показанными на Рисунке 6.10. Различие связано с тем, что в расчетах были использованы только 24 частицы. Также, в рамках сеточной модели невозможно полностью повторить наличие протяженной структуры из соприкасающихся частиц, образующих «оптический волновод» на поверхности стекла. Также развитие процессов подобных резонансу Фано, когда в близко расположенных металлических частицах квадрупольные моменты начинают доминировать над дипольными [219, 220]. Тем не менее, необходимо отметить, что рассчитанные спектры кластерных пленок демонстрируют влияние различных «конфигураций» на оптические характеристики. В этом аспекте необходимо дополнительно исследовать влияние элементного состава пленки на оптические свойства. Данные результаты представлены на Рисунке 6.11.

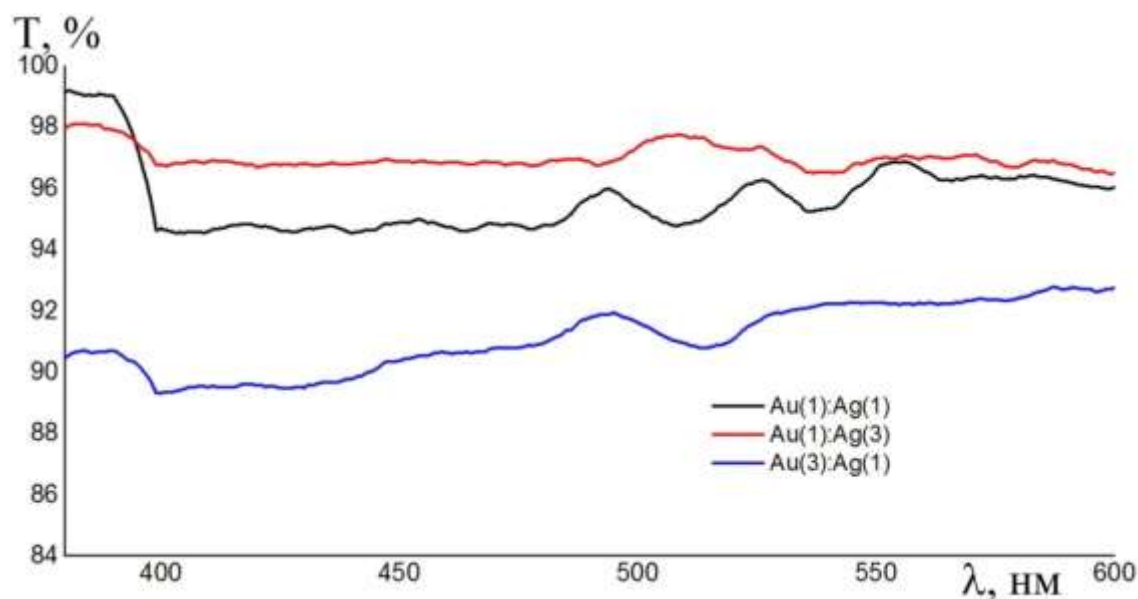


Рисунок 6.11 – Экспериментальные измерения спектра пропускания биметаллических пленок с различными отношениями концентраций металлов в исходной коллоидной системе.

Видно, что изменение массовых отношений во всех случаях приводит к перестроению спектра пропускания, что позволяет говорить о возможности управления оптическими свойствами осаждаемых структур. При этом структура с массовым отношением серебра и золота 1:1 демонстрирует просветление пленки в видимом диапазоне. Увеличение серебряных частиц до пропорции 1:3, увеличивает

поглощение излучения во всем измеряемом диапазоне, демонстрируя однако всплески вблизи плазмонных резонансов серебра и золота. Увеличение пропорции в сторону золотых частиц не приводит к столь существенным изменениям измеряемых спектров, что позволяет говорить о существенном вкладе именно серебряных наночастиц в наблюдаемые особенности.

Интересно отметить периодическое изменение коэффициента пропускания в области 480-560нм. Такое изменение можно объяснить интерференционным просветлением тонкой пленки [221], однако по мере уменьшения концентрации частиц в коллоиде (поскольку имеется массовое отношение частиц), данное поведение сменяется усилением поглощения в области плазмонного резонанса, что, возможно, связано с образованием сильно разреженной структуры, для которой не наблюдается интерференция. Например, в работе [203] в тонких металлических пленках со структурой, являющейся переходной между непрерывными и островковыми пленками, зафиксированы аномальные оптические свойства в ближнем УФ и видимом диапазоне.

Так как структура получаемых кластеров по сути представляет собой массивы наночастиц серебра и золота, то мы имеем изменяемый спектр, в котором присутствуют характерные пики как того, так и другого металла. Этим можно объяснить и сдвиги в спектре относительно плазмонных резонансов исходных металлов.

Уменьшение поглощения в структурах, полученных из более концентрированных коллоидных растворов связано с усиленной в этом случае агрегацией металлических частиц. При слипании частицы образуют пространственные структуры, в которых затеяют друг друга. Для сильно поглощающих частиц это приводит к уменьшению общего поглощения в расчете на единицу площади подложки. При этом поверхностная плотность металла, высаженного на поверхность из концентрированного раствора, может быть даже больше, чем из разбавленного раствора.

Полученные результаты (Рисунок 6.12) ясно показывают минимумы в спектрах пропускания соответствующие плазмонным резонансам золотых и

серебряных частиц. Наблюдаемые минимумы становятся все более выраженными, когда доля соответствующих материалов возрастает. В случае агрегатов с пропорцией 1:1, минимум наблюдается также между соответствующими плазмонными минимумами для наночастиц золота и серебра.

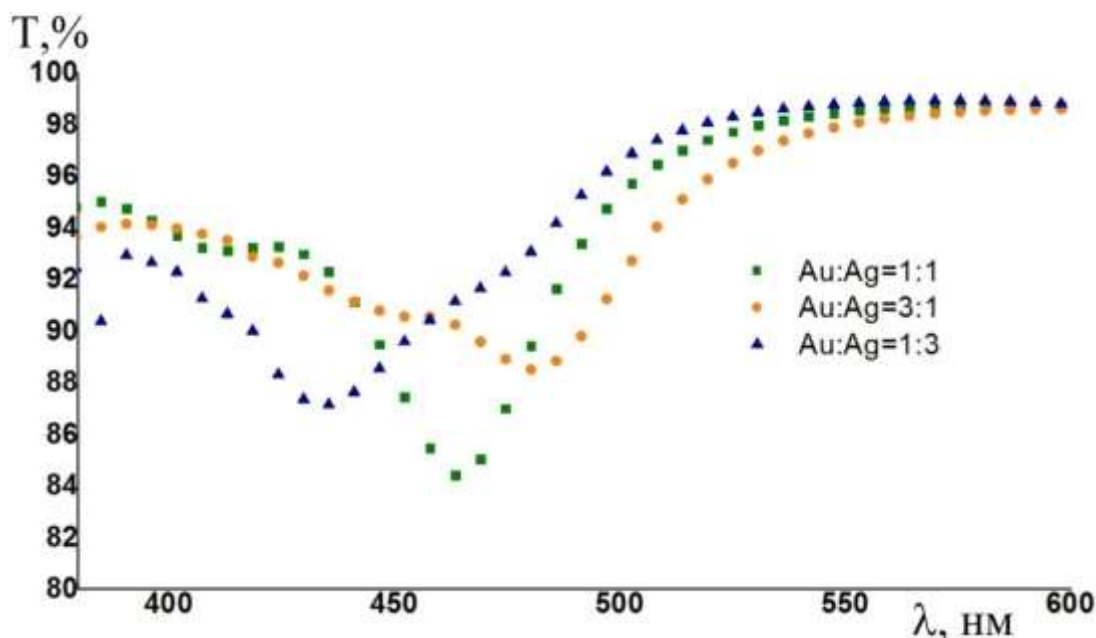


Рисунок 6.12 – Модельный спектр пропускания осажденных биметаллических структур в зависимости от изменения концентрации частиц серебра и золота в коллоиде.

§ 6.4. Исследование эффекта гигантского усиления комбинационного рассеяния на кластерной металлоуглеродной пленке

Металлорганическая пленка формировалась на поверхности стеклянной подложки с использованием метода капельного осаждения [146]. Малые капли наносились на поверхность подложки при комнатной температуре с использованием стеклянного капилляра с внутренним диаметром 50 мкм. Испарение капли происходило при нормальных условиях.

Исследование гигантского усиления комбинационного рассеяния света на полученных металлоуглеродных пленках проводилось при помощи спектрометра Senterra (Bruker) (длина волны лазерной накачки 532 нм, мощность 0.1 мВт, диаметр

фокального пятна 2 мкм). Для тестирования полученных структур на предельную чувствительность использовался краситель DCM.

Как видно из представленных результатов (Рисунок 6.13), осажденные металлоорганические пленки позволяют уверенно детектировать вещества с концентрацией до 1 молекулы на миллион молекул окружающей среды.

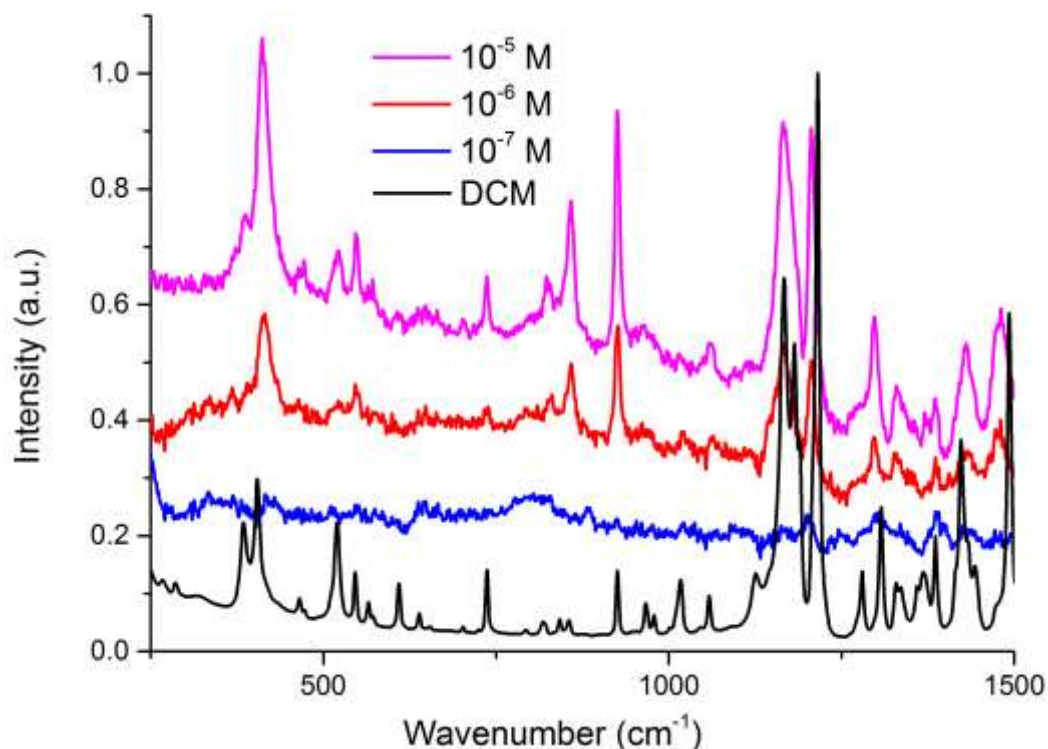


Рисунок 6.13 – Спектр комбинационного рассеяния красителя DCM: исходный (черная линия) и при различных концентрациях.

В следующей серии экспериментов ставилась цель реализации усиления сигнала в различных частях спектра. В качестве тест-молекулы использовался стандартный краситель родамин 6Ж.

Спектры КРС молекул родамина 6Ж на подложках с варьируемым содержанием углерода и наночастиц металлов представлены на Рисунке 6.14.

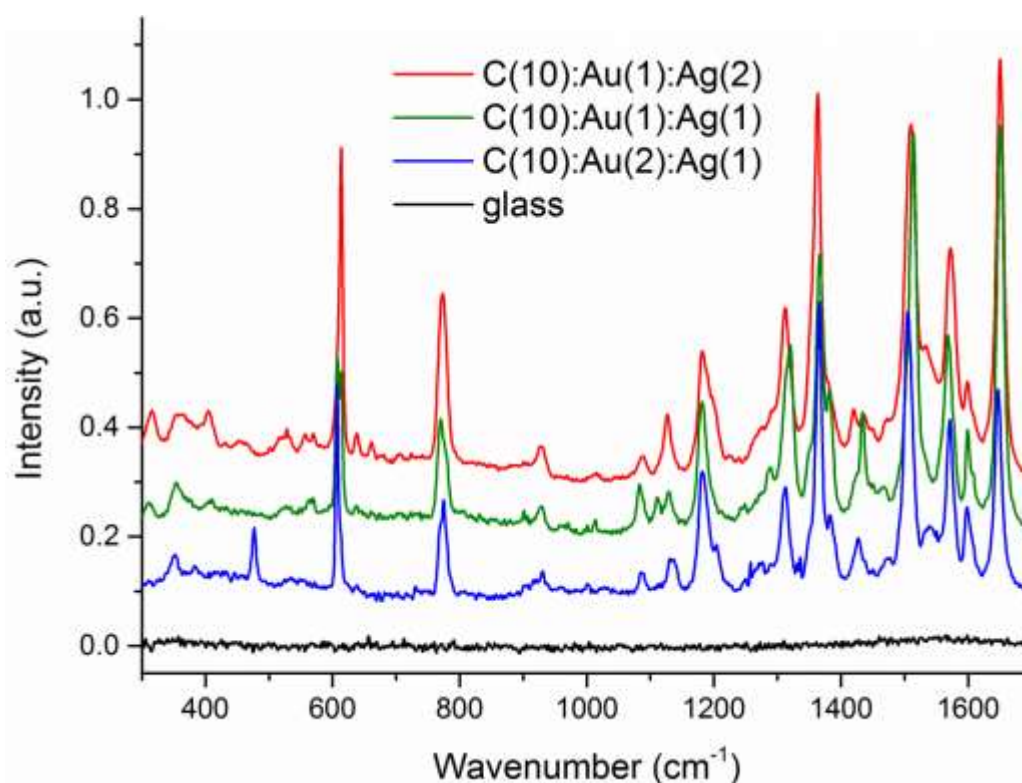


Рисунок 6.14 – Спектры комбинационного рассеяния родамина 6Ж на различных подложках.

Как видно из представленных спектров для красителя родамина 6Ж с концентрацией 10^{-6} М на подложке из оксидного стекла в спектре КРС не наблюдается характерных полос. В то же время, использование в качестве подложки пленок металлоуглеродных наноструктур при тех же условиях измерения позволяют с уверенностью детектировать и идентифицировать краситель по положению полос КРС. Изменение соотношения золотых и серебряных наночастиц приводит к разной степени усиления различных полос в спектре красителя. Это можно объяснить тем, что положения максимумов плазмонного поглощения для серебра и золота находятся в области 410 и 540нм соответственно, а лазер накачки для измерения спектров ГКР выбран с длиной волны 532нм. Таким образом, различные колебательные моды усиливаются на золотых и серебряных частицах с разным коэффициентом усиления.

Заключение по главе

В данной главе представлены результаты по исследованию оптических свойств многослойных кластерных биметаллических пленок. Показано, что тонкие пленки (толщиной до 50 нм) демонстрируют существенную зависимость спектров поглощения/пропускания в зависимости от их морфологии. Обнаружено, что в зависимости от среднего расстояния между частицами, пленки большей толщины могут иметь в области плазмонного резонанса пропускание большее, чем более тонкие покрытия. Во всех многослойных пленках наблюдается периодическое изменение коэффициента пропускания в области 400-500 нм, что можно объяснить формированием коллоидных сплавов из наночастиц серебра и золота и проявлением интерференционного просветления тонкой пленки. Для длин волн более 600 нм для всех пленок наблюдается резкое падение пропускания при увеличении длины волны, характерное для сплошных металлических пленок. Эта тенденция усиливается по мере утолщения пленки. В зависимости от толщины пленки наблюдается образование дополнительных экстремумов в спектре пропускания как в длинноволновой по отношению основным резонансам серебра и золота области, так и в коротковолновой области.

Отдельно проведены исследования по влиянию на оптические свойства получаемых биметаллических структур фрактальных агрегатов различных форм. Для формирования фрактальных агрегатов различной конфигурации предложено использовать метод осаждения малой капли коллоидного раствора с лазерно-индуцированным испарением его верхней границы в условии возникновения пиннинг-эффекта. Продемонстрировано, что изменение плотности расположения частиц агрегата в пространстве может существенным образом изменить его оптический спектр, без изменения компонентного состава. Для моделирования оптических свойств получаемых пленок, использовался широкий спектр расчетных методов. Было проведено моделирование с использованием FDTD-метода для численного решения уравнений Максвелла при условии отсутствия токов и

зарядов. Применение данного метода позволило определить влияние расстояния между частицами и роль толщины пленки в наблюдаемых оптических спектрах. Результаты численного моделирования указывают на одновременное существование в пленке участков с плотным и разреженным распределением частиц на поверхности. Кроме того, расчеты с использованием обобщенной теории Ми подтвердили экспериментально наблюдаемую разницу в спектрах пропускания для нескольких фрактальных агрегатных конфигураций. Предлагаемое исследование открывает пути для синтеза островных пленок, фрактальных агрегатов или поверхностных массивов, состоящих из золотых, серебряных или биметаллических наночастиц, с контролируемыми и варьируемыми оптическими свойствами, что может найти применение в различных задачах фотоники.

Металлоуглеродные пленки, сформированные методом капельного осаждения на поверхности стекол демонстрируют реализацию эффекта гигантского усиления комбинационного рассеяния с возможностью детектирования одной молекулы исследуемого вещества на миллион молекул окружающей среды. Показано, что изменение состава металлических частиц позволяет реализовать усиление частот в различных частях спектра, это в дальнейшем позволит использовать данные структуры в качестве материалов для регистрации эффекта гигантского комбинационного рассеяния, с возможностью изменения чувствительности в различных областях спектра за счет изменения концентрации компонентов и их морфологии.

Заключение

В качестве **итогов**, можно отметить, что полученные в настоящей диссертационной работе экспериментальные результаты в значительной мере дополняют и расширяют знания об оптических и электрических свойствах тонких островковых металлических пленок. В качестве исследуемых объектов в работе выбраны широко используемые в науке и технике пленки на основе серебра и золота. Выбор данных материалов обусловлен уникальностью их оптических и электрических свойств и способностью демонстрации существенной зависимости данных свойств от размера получаемых наночастиц. В работе проведены исследования по лазерному получению наночастиц требуемого размера в коллоидных системах; осаждению получаемых коллоидных частиц и исследованию электрических и оптических свойств формируемых золото-серебряных кластерных наносистем. Полученные результаты имеют важную научную и практическую значимость в лазерной физике, в частности, в моделировании механизмов роста тонких пленок и покрытий, получения наносистем с управляемыми оптическими и электрическими свойствами и т.д.

Основные полученные результаты, могут быть сформулированы следующим образом:

1. Применение экспериментальных схем лазерной абляции при воздействии непрерывного лазерного излучения с интенсивностью до 10^6Вт/см^2 и диагностикой в реальном масштабе времени лазерно-индуцированных гидродинамических процессов в области взаимодействия лазерного излучения с поверхностью мишени позволяет получать частицы с узким распределением размеров в диапазоне 10-100нм.
2. Показана возможность управляемого изменения размеров наночастиц от 10 до 100нм в зависимости от условий лазерного абляции в жидкость и физико-химических параметров растворителя, в который помещается мишень.

3. Экспериментально продемонстрировано развитие процессов аномальной диффузии вблизи шероховатой поверхности в процессе лазерно-индуцированного осаждения наночастиц из коллоидных систем. Разработан способ контролируемого формирования рельефа осаждаемого слоя в зависимости от исходного рельефа подложки.

4. Для малых капель коллоидных систем, осаждаемых на поверхность твердой подложки в режиме прилипания границы капли, продемонстрирована возможность формирования за счет Ван-дер-Ваальсового взаимодействия заряженных частиц нанокластеров с изменяемой топологией, зависящей от режима испарения капли и концентрации металлических частиц в системе.

5. Исследованы особенности электропроводимости гранулированных биметаллических пленок в зависимости от их морфологии (количество слоев, и плотность расположения частиц). Полученные вольтамперные характеристики и температурные зависимости сопротивления позволили установить, что при комнатной температуре основной механизм проводимости связан с туннелированием электронов. С повышением температуры выше 60°C наблюдается термоактивация электронов, при этом, вне зависимости от морфологии осажденного слоя, энергия активации электронов во всех случаях составляет 1.3эВ , что существенно ниже энергии активации для атомов серебра и золота в объемных образцах ($\sim 4\text{эВ}$).

6. Разработаны методы управления оптическими свойствами биметаллических гранулированных пленок, сформированных на поверхности оптически прозрачных сред. Показано, что, изменяя концентрацию наночастиц в осаждаемой коллоидной системе и варьируя морфологией осаждаемого слоя (количество слоев и плотность расположения частиц) возможно управляемым образом изменять спектр пропускания биметаллических пленок. Продemonстрирован сдвиг максимума оптического поглощения осаждаемых пленок вблизи области плазмонного резонанса за счет изменения плотности расположения наночастиц. При определенных условиях (соотношение частиц Au:Ag - 1:1) наблюдается эффект

просветления однослойного биметаллического покрытия в спектральном диапазоне от 320 до 400нм и 500-520нм.

7. Предложен способ формирования металлоуглеродных структур при лазерном облучении коллоидных систем, состоящих из наночастиц углерода и благородных металлов. Показано, что под действием лазерного излучения с длительностью импульсов 100нс и энергией до 1мкДж формируется линейно-цепочечный углерод с кумуленовыми и полииновыми связями. Добавление наночастиц благородных металлов позволяет стабилизировать данные структуры за счет удержания протяженной линейной структуры углерода между металлическими наночастицами, что способствует снятию механических напряжений в цепи и их предотвращает скручивание.

8. Дисперсную фазу металлоуглеродных коллоидных систем предложено использовать в качестве активных подложек, реализующих эффект гигантского усиления комбинационного рассеивания. Для формирования металлоорганических пленок использовался метод капельного осаждения. Обнаружено, что осажденные структуры позволяют обеспечить детектирование малого количества вещества, что было продемонстрировано на примере стандартных красителей (Rodamin 6G и DCM). Достигнута предельная чувствительность работы прибора на уровне 1ppm. Показано, что варьирование соотношением наночастиц золота и серебра позволяет изменять усиление в различных спектральных частях за счет реализации плазмонного резонанса на металлических НЧ в осаждаемых комплексных подложках.

Дальнейшие **рекомендации** связаны с тем, что возможные области применения получаемых материалов существенно шире, чем вопросы, рассмотренные в диссертации. Наблюдаемые эффекты в подобных системах частично описаны в литературном обзоре и затрагиваются в соответствующих главах диссертации. Однако возможность возбуждения резонанса Фано в получаемых фрактальных агрегатах требует более детального изучения. Полученные результаты по термоактивации электронов в гранулированных металлических пленках оставляют открытым вопрос о сопротивлении подобных

систем в области низких температур. А применение эффекта гигантского усиления комбинационного рассеяния в металлоуглеродных пленках требует более тщательного исследования в зависимости от стабильности получаемых линейных цепочек углерода.

В качестве **перспективы по дальнейшей разработке темы**, можно отметить, что продолжение работ, связанных с изучением лазерно-индуцированного синтеза гибридных материалов позволит получить еще более значимые данные для возможности их практического применения в различных областях фотоники.

Основным **выводом** по диссертации является создание единой концепции лазерного формирования кластерных систем с изменяемыми оптическими и электрическими свойствами, построенной на обобщении экспериментальных данных, которая не противоречит современным представлениям о взаимодействии оптического излучения с наноструктурированными системами и транспорте электронов в гранулированных пленках. Основная идея проводимых исследований состоит в том, что в случае наноструктурированных сред доминирующим фактором, определяющим свойства синтезируемой системы, становится ее геометрия. При этом задачи лазерного синтеза и осаждения материалов приобретают особую значимость, так как позволяют получать наноструктуры с чистотой исходного материала и контролируемыми геометрическими макро- и микропараметрами осажденного слоя. Данная концепция объединяет в единую научную проблему исследования о влиянии наноструктурных компонентов исследуемых систем на проявляемые ими макроскопические свойства.

Автор выражает глубокую благодарность научному консультанту проф. Аракеляну С.М. за многолетнюю поддержку проводимых исследований и плодотворное обсуждение получаемых результатов. Кроме того, благодарность за неоценимую помощь выражается моим коллегам Кутровской С.В. за помощь в атомно-силовых и электрофизических исследованиях тонких пленок, Осипову А.В. за постоянную помощь в проведении экспериментов, Вартамяну Т.А. и Итиной И.Е. за помощь в разработке математических моделей и теоретическому обоснованию используемых приближений и подходов.

Список литературы

1. Ионин, А.А. Абляция поверхности материалов под действием ультракоротких лазерных импульсов / А.А.Ионин, С.И.Кудряшов, А.А.Самохин // Успехи физических наук. – 2017. – Т.187. – №2. – С.159-172.
2. Макаров, Г.Н. Применение лазеров в нанотехнологии: получение наночастиц и наноструктур методами лазерной абляции и лазерной нанолитографии / Г.Н.Макаров // Успехи физических наук. – 2013. – Т.183. – №7. – С.673–718.
3. Воронов, В.К. Физика на переломе тысячелетий: Физические основы нанотехнологий: учебник / В.К.Воронов, А.В.Подоплелов, Р.З.Сагдеев. – М.: Книжный дом «Либроком», 2011. – 432 с.
4. Semiconductor and metal nanocrystals: synthesis and electronic and optical properties / Ed. V.I.Klimov. – New York: Marcel Dekker, 2004. – 500 p.
5. Мелихов, И.В. Физико-химическая эволюция твердого вещества: монография / И.В.Мелихов. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012. – 309 с.
6. Лифшиц, Е.М. Физическая кинетика (серия «Теоретическая физика», том 10). / Е.М.Лифшиц, Л.П.Питаевский. – М.: Наука, 1979. – 528 с.
7. Байков, Ю.А. Физика конденсированного состояния: учебное пособие / Ю.А.Байков. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. – 296 с.
8. Новотный, Л. Основы нанооптики: пер. с англ. / Л.Новотный, Б.Хехт; под. ред. В.В.Самарцева. – М.: Физмалит, 2009. – 484с.
9. Laser ablation in liquids: principles and applications in the preparation of nanomaterials / Ed. Guowei Yang. – Singapore: Pan Stanford Publishing, 2012. – 1192 p.
10. Krishna, H. Energy driven self-organization in nanoscale metallic liquid films / H.Krishna, N.Shirato, C.Favazza, R.Kalyanaraman // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2009. – V.11. – №37. – P.8136-8143.
11. Головин, Ю.И. Основы нанотехнологий: учебное пособие / Ю.И.Головин. – М.: Машиностроение, 2012. – 656 с.

12. Смирнов, Б.М. Физика фрактальных кластеров / Б.М.Смирнов, М.: Наука, 1991. – 136 с.
13. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И.Гусев, М.: Физматлит, 2005. – 416 с.
14. Link, S. Laser-induced shape changes of colloidal gold nanorods using femtosecond and nanosecond laser pulses / S.Link, C.Burda, B.Nikoobakht, M.A.El-Sayed // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2000. – V.104. – P.6152-6163.
15. Новодворский, О.А. Влияние плотности энергии на мишени на свойства пленок SnO₂:Sb при использовании скоростного сепаратора частиц/ Новодворский, О.А // *Физика и техника полупроводников*. –2017. – Т. 51(3) – С. 407-411.
16. Kuwata, M. Nanoclusters formation within the vapor plume, produced by ns-laser ablation: effects of the initial density and pressure distributions / M.Kuwata, V.Luk'yanchuk, T.Yabe // *Proceedings of SPIE*. – 2001. – V.4065. – P.441-451.
17. Делоне, И.Б. Взаимодействие лазерного излучения с веществом: курс лекций / И.Б.Делоне. – М.: Наука, 1980. – 280 с.
18. Григорьянц, А.Г. Технологические процессы лазерной обработки / А.Г.Григорьянц, И.Н.Шиганов, А.И.Мисюров. – М.: Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2006. – 663 с.
19. Смирнов, Б.М. Кластерная плазма / Б.М.Смирнов // *Успехи физических наук*. – 2000. – Т.170. – №5. – С.495–534.
20. Khan, S.J. Kinetics and morphology of cluster growth in a model of short-range attractive colloids / S.J.Khan, C.M.Sorensen, A.Chakrabarti // *Journal of Chemical Physics*. – 2009. – V.131. – №19. – P.194908.
21. Куни, В.М. Статистическая физика и термодинамика: учебное пособие / В.М.Куни. – М.: Наука, Главная ред. физ.-мат. лит., 1984. – 352 с.
22. Skoge, M. Packing hard spheres in high dimensional Euclidean spaces. / M.Skoge, A.Donev, F.H.Stillinger, S.Torquato // *Physical Review E*. – 2006. – V.74. – P.041127.
23. Russel, W.B. Colloidal dispersions / W.B.Russel, D.A.Saville, W.R.Schowalter. – New York: Cambridge University Press, 1989. – 544 p.

24. Дерягин, Б.В. Молекулярное притяжение конденсированных тел / Б.В.Дерягин, И.И.Абрикосова, Е.МЛифшиц. – Успехи физических наук. – 2015. — Т.185. – С.981-1001.
25. Урьев, Н.Б. Высокосконцентрированные дисперсные системы: монография / Н.Б.Урьев– М.: Химия, 1990. – 320 с.
26. Борн, М. Основы оптики / М.Борн, Э.Вольф.; пер. с англ. под ред. Г.П.Мотулевич. – М.: Гл. ред. физ-мат. литературы, 1970. – 856 с.
27. Wees, B.J. van. Quantized conductance of point contacts in a two-dimensional electron gas / B.J. van Wees, H. van Houten, C.W.J.Beenakker, J.G.Williamson, L.P.Kouwenhoven, D. van der Marel, C.T.Foxon. // Physical Review Letters. – 1988. – V.60. – P.848–850.
28. Волокитин, А.И. Гигантское возрастание бесконтактного трения между близкорасположенными телами за счет диэлектрических пленок и двумерных структур / А.И.Волокитин, Б.Н.Дж.Перссон, Х.Уэба // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. – 2007. – Т.131. – №1. – С.107-122.
29. Драгунов, В.П. Основы наноэлектроники: учебное пособие / В.П.Драгунов, И.Г.Неизвестный, В.А.Гридчин. – М.: Логос, 2006. – 496 с.
30. Смирнов, Б.М. Генерация кластерных пучков / Б.М.Смирнов // Успехи физических наук. – 2003. – Т.173. – №6. – С.609–648.
31. Каск, Н.Е. Эффективность образования фрактальных структур при лазерном испарении / Н.Е.Каск, Е.Г.Лексина, С.В.Мичурин, Г.М.Федоров, Д.Б.Чопорняк // Квантовая электроника. – 2002. – Т.32. – № 5. – С.437-442.
32. Каск, Н.Е. Фрактальные структуры в лазерном факеле / Н.Е.Каск, С.В.Мичурин, Г.М.Федоров // Квантовая электроника. – 2003. – Т.33. – №1. – С.57-68.
33. Кугель, К.И. Эффект Яна-Теллера и магнетизм: соединения переходных металлов / К.И.Кугель, Д.И.Хомский // Успехи физических наук. – 1982. – Т.136. – №4. – С.621-664.
34. Кресин, В.З. "Гигантское" усиление сверхпроводящего спаривания в металлических нанокластерах: сильное увеличение температуры перехода и

- возможность сверхпроводимости при комнатной температуре / В.З.Кресин, Ю.Н.Овчинников // Успехи физических наук. – 2008. – Т.178. – №5. – С.449-458.
35. Астапенко, В.А. Фотоэлектроника. Ч.2. / В.А.Астапенко, С.М.Мовнин, Ю.Ю.Протасов. – М.: Изд-во «Янус – К», 2011. – 664 с.
36. Уваров, Н.Ф. Композиционные твердые электролиты / Н.Ф.Уваров. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. – 258 с.
37. Васютин, Е.В. О кулоновской неустойчивости заряженных кластеров / Е.В. Васютин, В.В. Погосов // Физика твердого тела. – 2004. – Т.46. – №10. – С.1861-1865.
38. Щукин, С.И. Устойчивость заряженной капли, имеющей форму трехосного эллипсоида / С.И.Щукин, А.И.Григорьев // Журнал технической физики. – 1998. – Т.68. – №11. – С.48-51.
39. Борен, К. Поглощение и рассеяние света малыми частицами: монография / К.Борен, Д.Хафмен; пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – 664 с.
40. Laser optics of condensed matter / Ed. by J.L.Birman, H.Z.Cummins, A.A.Kaplyanskii. – New York: Plenum Press, 1988. – 564 p.
41. Климов, В.В. Наноплазмоника / В.В.Климов. – М.: Физмалит, 2009. – 480 с.
42. Izgaliev, A.T. Intermediate phase upon alloying Au–Ag nanoparticles under laser exposure of the mixture of individual colloids / A.T.Izgaliev, A.V.Simakin, G.A.Shafeev, F.Bozon-Verduraz // Chemical Physics Letters. – 2004. – V.390. – №4-6. – P.467-471.
43. Herbani, Y. Synthesis of near-monodispersed Au–Ag nanoalloys by high intensity laser irradiation of metal ions in hexane / Y.Herbani, T.Nakamura // The Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – V.115 – №44. – P. 21592-21598.
44. Глазман, Л.И. Безотражательный квантовый транспорт и фундаментальные ступени баллистического сопротивления в микросужениях / Л.И.Глазман, Г.Б.Лесовик, Д.Е.Хмельницкий, Р.И.Шехтер // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1988. – Т.48. – №4. – С.218-220.

45. Строшио, М. Фононы в наноструктурах: пер. с англ. / М.Строшио, М.Дутта; под ред. Г.Н.Жижина – М.: Физматлит, 2006. – 320 с.
46. Mesoscopic physics and electronics / eds. by T.Ando, Y.Arakawa, K.Furuya, S.Komiyama, H.Nakashima. – Berlin: Springer, 1998 – 282 p.
47. Nikolic, B. Electron transport through a circular constriction / B.Nikolic, P.V.Allen // Physical Review B. – 1999. – V.60. – №6. – P.3693.
48. Антонец, И.В. Особенности наноструктур и проводимости тонких пленок различных металлов / И.В.Антонец, Л.Н.Котов, С.В.Некипелов, Е.А.Голубев // Журнал технической физики. – 2004. –Т.74. – №3. – С.24-27.
49. Шкловский, Б.И. Электронные свойства полупроводников / Б.И.Шкловский, А.Л.Эфрос. – М.: Наука, 1979. – 416 с.
50. Страумал, Б.Б. Фазовые переходы на границах зерен: монография / Б.Б.Страуман. – М.: Наука, 2003. – 327 с.
51. Кожевин, В.М. Влияние окисления на электрические свойства гранулированных наноструктур меди / В.М.Кожевин, Д.А.Явсин, И.П.Смиронова, М.М.Кулагина, С.А.Гуревич // Физика твердого тела. – 2003. – Т.45. – №10. – С.1895-1902.
52. Гантмахер, В.Ф. Электроны в неупорядоченных средах / В.Ф.Гантмахер. – 3-е изд., испр. и доп. /– М.: Физмат, 2013. – 232 с.
53. Аракелян, С.М. Введение в фемтонаноптонику: фундаментальные основы и лазерные методы управляемого получения и диагностики наноструктурированных материалов: учебное пособие / С.М.Аракелян, А.О. Кучерик, В.Г.Прокошев, В.Г.Рау, А.Г.Сергеев; под общ. ред. С.М.Аракеяна. – М.: Логос, 2015. – 744 с.
54. Кириченко, Н.А. Эволюция функции распределения наночастиц Au в жидкости под действием лазерного излучения / Н.А.Кириченко, И.А.Сухов, Г.А.Шафеев, М.Е. Щербина // Квантовая Электроника. – 2012. – Т.42. – № 2. – С.175-180.
55. Mafune, F. Formation of Stable Platinum Nanoparticles by Laser Ablation in Water / F.Mafune, J.Kohno, Y.Takeda, T.Kondow, H.Sawabe // The Journal of Physical Chemistry B. – 2003. – V.107. – №18. – P.4218-4223.

56. Sylvestre, J.P. Stabilization and size control of gold nanoparticles during laser ablation in aqueous cyclodextrins / J.P.Sylvestre, A.V.Kabashin, E.Sacher, M.Meunier, J.H.Luong // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – V.126. – №23. – P.7176-7177.
57. Гусев, А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства / А.И.Гусев; Российская академия наук. Уральское отделение. Институт химии твердого тела. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 199 с.
58. Суздаев, И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П.Суздаев. – Москва: КомКнига, 2006. – 592 с.
59. Simakin, A.V. Nanodisks of Au and Ag produced by laser ablation in liquid environment / A.V.Simakin, V.V.Voronov, G.A.Shafeev, R.Brayner, F.Bozon-Verduraz // *Chemical Physics Letters*. – 2001. – V.348. – №3-4. – P.182-186.
60. Антипов, А.А. Лазерный синтез микро- наночастиц в жидких средах / А.А.Антипов, С.М.Аракелян, Д.Н.Бухаров, С.В.Кутровская, А.О.Кучерик, А.В.Осипов, В.Г.Прокошев, Л.А. Ширкин // *Химическая физика и мезоскопия*. – 2012. – Т.14. – №3. – С.401-406.
61. Бармина, Е.В. Генерация наноструктур при лазерной абляции металлов в жидкостях: новые результаты / Е.В.Бармина, Э.Стратакис, К.Фотакис, Г.А. Шафеев // *Квантовая электроника*. – 2010. – Т.40. – №11. – С.1012-1020.
62. Barcikowski, S. Generation of nanoparticle colloids by picosecond and femtosecond laser ablations in liquid flow / S.Barcikowski, A.Menéndez-Manjón, B.Chichkov, M.Brikas, G. Raiukaitis // *Applied Physics Letters*. – 2007. – V.91. – Article 083113.
63. Riabinina, D. Dependence of gold nanoparticle production on pulse duration by laser ablation in liquid media / D.Riabinina, M.Chaker, J.Margot // *Nanotechnology*. – 2012. – V.23. – №13. – Article 135603.
64. Besner, S. Two-step femtosecond laser ablation-based method for the synthesis of stable and ultra-pure gold nanoparticles in water / S.Besner, A.V.Kabashin, M. Meunier // *Applied Physics A*. – V.88. – №2. – P.269-272.
65. Akman, E. Effect of femtosecond Ti:Sapphire laser wavelengths on plasmonic behaviour and size evolution of silver nanoparticles / E.Akman, B.Genc Oztoprak,

- M.Gunes, E.Kacar, A.Demir // *Photonics and Nanostructures – Fundamentals and Applications*. – 2011. – V.9. – №3. – P.276-286.
66. Антипов, А.А. Исследование процессов получения наночастиц металлов при лазерном воздействии на мишени в жидких средах/ А.А.Антипов, С.М.Аракелян, Д.Н.Бухаров, Т.Е.Итина, С.В.Кутровская, А.О.Кучерик, Д.С.Ногтев // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2016. – Т.80. – №4. – С.392-398.
67. Kucherik A.O. Laser ablative nanostructuring of Au in liquid ambience in continuous wave illumination regime / A.O.Kucherik, S.V.Kutrovskaya, S.M.Arakelyan, Y.V.Ryabchikov, A.Al-Kattan, A.V.Kabashin, T.E. Itina // *Proceedings of SPIE*. – 2016. – V.9737. – Article 973709.
68. Багаев, С.Н. Гидродинамика расплава поверхности металла при лазерном воздействии; наблюдение смены режимов в реальном времени / С.Н.Багаев, В.Г.Прокошев, А.О.Кучерик, Д.В.Абрамов, С.М.Аракелян, И.И. Климовский // *Доклады Академии наук*. – 2004. – Т. 395. – №2. – С.183-186.
69. Ландау, Л.Д., Лифшиц, Е.М. Гидродинамика. Теоретическая физика: т.VI. 3-е изд., перераб.-М.: Наука. Гл. ред. физ-мат. лит., 1986. – 736 с.
70. Weinan, E. Small-scale structures in Boussinesq convection / E.Weinan, C.-W.Shi // *Physics of Fluids*. – 1994. – V.6. – №1. – P.49-58.
71. Гетлинг, А.В. Формирование пространственных структур конвекции Рэлея-Бенара / А.В.Гетлинг // *Успехи физических наук*. – 1991. – Т.161. – №9. – С.1-80.
72. Смородов, Е.А. Физика и химия кавитации / Е.А.Смородов, Р.Н.Галиахметов, М.А.Ильгамов; Российская академия наук, Уфимский научный центр, Институт механики. – Москва: Наука, 2008. – 226 с.
73. Бялко, А.В.Ламинарные цепочки пузырьков: логарифмически точное решение / А.В.Бялко // *Доклады академии наук*. – 2011. – Т. 436. – № 6. – С.747-752.
74. Arakelyan, S.M. Reliable and well-controlled synthesis of noble metal nanoparticles by continuous wave laser ablation in different liquids for deposition of thin films with variable optical properties / S.M.Arakelyan, V.P.Veiko, S.V.Kutrovskaya,

- A.O.Kucherik, A.V.Osipov, T.A.Vartanyan., T.E.Itina // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2016. – V.18. – №6. – Article 155.
75. Ширяева, С.О. О равновесных формах проводящей капли в однородном и неоднородных электростатических полях / С.О.Ширяева, А.И.Григорьев, А.А.Ширяев // *Журнал технической физики*. – 2013. –Т.83. – №11. – С.44-51.
76. Kabashin, A.V. Laser ablation-based synthesis of functionalized colloidal nanomaterials in biocompatible solutions / A.V.Kabashin, M.Meunier // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2006. – V.182. – №3. – P.330-334.
77. Гацкевич, Э.И. Плавление и затвердевание поверхностного слоя монокристаллического кремния, нагреваемой с помощью импульсного лазерного излучения / Э.И.Гацкевич, Г.Д.Ивлев, А.М.Чапланов // *Квантовая электроника*. – 1995. – Т.22. – №8.– С.801-806.
78. Zel'dovich, Y.B. Physics of shock waves and high temperature hydrodynamic phenomena / Y.B.Zel'dovich, Y.P.Raizer, New York: Dover Publications Inc, Mineola, 2002. – 944 p.
79. Delfour, L. Mechanisms of ultra-short laser-induced fragmentation of metallic nanoparticles in liquids: numerical insights / L.Delfour, T.E.Itina // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – V.119. – №24. – P.13893-13900.
80. Voloshko, A. Nanoparticle formation by laser ablation and by spark discharges: properties, mechanisms and control possibilities / A.Voloshko, T.E. Itina, ed. by M. Aliofkhazraei // *Nanoparticles Technology*. – 2015. – London: InTech.
81. Prokhorov, A.M. Laser Heating of Metals (Series in Optics and Optoelectronics) / A.M.Prokhorov, V.I.Konov, I.Ursu, N.Mihailescu / Boca Raton: CRC Press, – 1990. – 240 p.
82. Luther-Davies, B. Picosecond high-repetition-rate pulsed laser ablation of dielectrics: the effect of energy accumulation between pulses / B.Luther-Davies, A.Rode, N.R.Madsen, E.G. Gamaly // *Optical Engineering*. – 2005. – V.44. – №5. – Article 051102.

83. Pyatenko, A. Mechanism of pulse laser interaction with colloidal nanoparticles / A.Pyatenko, H.Wang, N.Yoshizaki, T.Tsuji // *Laser&Photonics Review*. – 2013. – V.7. – №4. – P. 596-604.
84. Pustovalov, V.K. Optical properties of gold nanoparticles at laser radiation wavelengths for laser applications in nanotechnology and medicine / V.K.Pustovalov, V.A. Babenko // *Laser Physics Letters*. – 2004. – V.1. – №10. – P.516-520.
85. Pustovalov, V.K. Modeling of the processes of laser_nanoparticle interaction taking into account temperature dependences of parameters / V.K.Pustovalov // *Laser Physics*. – 2011. – V.21. – №5. – P.906-912.
86. База данных показателя преломления. – Режим доступа: <http://refractiveindex.info>.
87. Рехвиашвили, С.Ш. О температуре плавления наночастиц и наноструктурных веществ / С.Ш.Рехвиашвили, Е.В. Кишტიкова // *Письма в журнал теоретической физики*. – 2006. – Т.32. – №10. – С.50-55.
88. Kucherik, A. Cavitation-free continuous-wave laser ablation from a solid target to synthesize low-size-dispersed gold nanoparticles / A.Kucherik, Y.Ryabchikov, S.Kutrovskaya, A.Al-Kattan, S.Arakelyan, T.Itina, A.V.Kabashin // *European journal of chemical physics and physical chemistry*. – 2017. – V.18. – №9. – P.1185-1191.
89. Герке, М.Н. Формирование углеродных субмикронных и наноструктур на поверхности холодной подложки при воздействии лазерного излучения на поверхность углеродосодержащих материалов в атмосферном воздухе / М.Н.Герке, С.В.Кутровская, А.О.Кучерик, С.М.Аракелян, В.Г.Прокошев // *Квантовая Электроника*. – 2008. – Т.38. – №1. – С.73-76.
90. Абрамов, Д.В. Плавление углерода, нагреваемого сконцентрированным лазерным излучением в воздухе при атмосферном давлении и температуре, не превышающей 4000 К / Д.В.Абрамов, С.М.Аракелян, А.Ф.Галкин, Л.Д.Квачева, И.И.Климовский, М.А.Кононов, Л.А.Михалицын, А.О.Кучерик, В.Г.Прокошев, В.В.Савранский // *Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2006. – Т.84. – №5. – С.315-319.

91. Абрамов, Д.В. Пространственные структуры, образующиеся на поверхности углеродных материалов в процессе затвердевания расплава, созданного под действием лазерного импульсно-периодического излучения / Д.В.Абрамов, С.М.Аракелян, С.В.Кутровская, А.О.Кучерик, В.Г.Прокошев // Квантовая электроника. – 2009. – Т.39. – №4. – С.333-336.
92. Arakelian, S. Laser-induced formation of semiconductor nanoparticles and structures / S.Arakelian, S.Zimin, S.Kutrovskaya, A.Kucherik, A.Makarov, A.Osipov // Laser Physics. – 2014. – V.24. – №7. – Article 074002.
93. Wang, C.X. Thermodynamic and kinetic approaches of diamond and related nanomaterials / C.X.Wang, G.W.Yang // Formed by Laser Ablation in Liquid in “Laser Ablation in Liquids – Principles and Applications in the Preparation of Nanomaterials”, Pan Stanford Publishing, Singapore, 2012. – Chapter 3. – P.157-206.
94. Асиновский, Э.И. Экспериментальное исследование термических свойств углерода при высоких температурах и умеренных давлениях / Э.И.Асиновский, А.В.Кириллин, А.В.Костановский // Успехи физических наук. – 2002. – Т.172. – №8. – С.931-944.
95. Emel'yanov, V.I. Mechanisms of laser-induced self-organization of nano-and microstructures of surface relief in air and in liquid environment / V.I.Emel'yanov // Formed by Laser Ablation in Liquid in “Laser Ablation in Liquids – Principles and Applications in the Preparation of Nanomaterials”, Pan Stanford Publishing, Singapore, 2012. – Chapter 1. – P.1-110.
96. Serkov, A.A. Laser ablation of titanium in liquid in external electric field / A.A.Serkov, E.V.Barmina, G.A.Shafeev, V.V.Voronov // Applied Surface Science. – 2015. – V.348. – P.16-21.
97. Холодкевич, С.В. Особенности структуры и температурная стойкость шунгитового углерода к графитации / С.В.Холодкевич, В.И.Березкин, В.Ю.Давыдов // Физика твердого тела. – 1999. – Т.41. – №8. – С.1412-1415.
98. Байдакова, М.В. Структура наноалмазов, полученных методом лазерного синтеза / М.В.Байдакова, Ю.А.Кукушкина, А.А.Ситникова, М.А.Яговкина,

- Д.А.Кириленко, В.В.Соколов, М.С.Шестаков, А.Я.Вуль, В.Zousman, O.Levinson // Физика твердого тела. – 2013. – Т.55. – №8. – С.1633-1369.
99. Голубев, Е.А. Электрофизические свойства и структурные особенности шунгита (природного наноструктурированного углерода) / Е.А.Голубев // Физика твердого тела. –2013. – Т.55. – №5. – С.995-1002.
100. Rozhkova, N.N. Water mediated modification of structure and physical chemical properties of nanocarbons / N.N.Rozhkova, A.V.Gribanov, M.A. Khodorkovskii // Diamond and related materials. – 2007. – V.16. – №12. – P.2104-2108.
101. Razbirin, B.S. Fractals of graphene quantum dots in photoluminescence of shungite / B.S.Razbirin, N.N.Rozhkova, E.F.Sheka, D.K.Nelson, A.N.Starukhin // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2014. – Т.145. – №5. – С.838-850.
102. Антипов, А.А. Лазерная абляция углеродных мишеней, помещенных в жидкость/ А.А.Антипов, С.М.Аракелян, С.В.Гарнов, С.В.Кутровская, А.О.Кучерик, Д.С.Ногтев, А.В.Осипов // Квантовая Электроника. –2015. – Т.45. – №8. – С.731-735.
103. Cannella, C.V. Carbyne fiber synthesis within evaporating metallic liquid carbon / C.V.Cannella, N.Goldman // Journal of physical chemistry C. – 2015. – V.119. – №37. – P.21605-21611.
104. Link, S. Alloy formation of gold–silver nanoparticles and the dependence of the plasmon absorption on their composition / S.Link, Z.L.Wang, M.A.El-Sayed // Journal of Physical Chemistry B. – 1999. – V.103. – №18. – P.3529-3533.
105. Тверьянович, Ю.С. Получение нанодисперсных материалов и тонких пленок методами лазерной абляции в жидкости и в вакууме / Ю.С.Тверьянович, А.А.Маньшина А.С.Тверьянович // Успехи химии. – 2012. – Т.81. – №12. – С.1091-1116.
106. Морохов, И.Д. Ультрадисперсные металлические среды / И.Д.Морохов, Л.И.Трусов, С.П. Чижик. – М.: Атомиздат. – 1977. – 264с.

107. Palla-Papavlu, A. Laser induced forward transfer for materials patterning /A.Palla-Papavlu, V.Dinca, T.Lippert, M.Dinescu // Romanian Reports in Physics. – 2011. – V.63. – P.1285-1301.
108. Manshina, A. Laser-induced deposition of hetero-metallic structures from liquid phase / A.Manshina, T.Ivanova, A.Povolotskiy // Laser Physics. – 2010. – V.20. – №6. – P.1532-1536.
109. Compagnini, G. Spectroscopic evidence of a core–shell structure in the earlier formation stages of Au–Ag nanoparticles by pulsed laser ablation in water / G.Compagnini, E.Messina, O.Puglisi, R.S.Cataliotti, V.Nicolosi // Chemical Physics Letters. – 2008. – V.457. – №4-6. – P.386-390.
110. Kazakevich, P.V. Laser induced synthesis of nanoparticles in liquids // P.V.Kazakevich, A.V.Simakin, V.V.Voronov, G.A.Shafeev / Applied Surface Science. – 2006. – V.252. – №13. – P.4373-4380.
111. Mie, G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen / G.Mie // Annalen der Physik (Leipzig). – 1908. – V.330. – №3. – P.377-445.
112. Xu, Y.-l. A generalized multiparticle Mie-solution: Further experimental verification / Y.-l.Xu, B.A.S.Gustafson // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. – 2001. – V.70 – №4-6. – P.395-419.
113. Симакин, А.В. Образование наночастиц при лазерной абляции твердых тел в жидкостях / А.В. Симакин, В.В. Воронов, Г.А. Шафеев // Труды института общей физики им. А.М. Прохорова. – 2004. – Т.60. – С.83-107.
114. Maximova, K. Size-controllable synthesis of bare gold nanoparticles by femtosecond laser fragmentation in water / K.Maximova, A.Aristov, M.Sentis, A. Kabashin // Nanotechnology. – 2015. – V.26. – №6. – Article 065601.
115. Bukharov, D.N. Fractal bimetallic plasmonic structures obtained by laser deposition of colloidal nanoparticle / D.N.Bukharov, S.M.Arakelian, S.V Kutrovskaya., A.O.Kucherik, A.V.Osipov, A.V.Istratov, T.A.Vartanyan, T.E.Itina, A.V.Kavokin // AIP Conference Proceedings. – 2017. – V.1874. – №1. – Article 030021.
116. Werner, D. In-Situ spectroscopic measurements of laser ablation-induced splitting and agglomeration of metal nanoparticles in solution / D.Werner, S.Hashimoto,

- T.Tomita, S.Matsuo, Y.Makita // *Journal of physical chemistry C*. – 2008. – V.112. – №43. – P.16801-16808.
117. Porel, S. In situ synthesis of metal nanoparticles in polymer matrix and their optical limiting applications / S.Porel, N.Venkatram, D.N.Rao, T.P.Radhakrishnan // *Journal of nanoscience and nanotechnology* – 2007. – V.7. – №6. – P.1887-1892.
118. Li, J.F. Shelled-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy / J.F.Li, Y.F.Huang, Y.Ding, S.B.Li, Z.L.Yang, X.S.Zhou, F.R.Fan, W.Zhang, Z.Y.Zhou, D.Y.Wu, B.Ren, Z.L.Wang, Z.Q.Tian // *Nature* – 2010. – V.464. – P.392-395.
119. Manshina, A.A. Laser-induced transformation of supramolecular complexes: Approach to controlled formation of hybrid multi-yolk-shell Au-Ag@a-C:H nanostructures / A.A.Manshina, E.V.Grachova, A.V.Povolotskiy, A.V.Povolotckaia, Y.V.Petrov, I.O.Koshevoy, A.A.Makarova, D.V.Vyalikh, S.P.Tunik // *Scientific Reports* – 2015. – V.5. – Article 12027.
120. Zherebtsova, D.A. Composite metal-carbon materials with gold and silver nanoparticles / D.A.Zherebtsova, D.M.Galimova, A.V.Lashkulb, V.V.D'yachuka, E.Lyakhderantab, G.G.Mikhailova, I.Ojalac, R.Laiho // *Inorganic materials: applied research*. – 2011. – V2. – №5. – P.524-527.
121. Bashouti, M.Y. Direct laser writing of μ -chips based on hybrid C-Au-Ag nanoparticles for express analysis of hazardous and biological substances / M.Y.Bashouti, A.Manshina, A.Povolotckaia, A.Povolotskiy, A.Kireev, Y.Petrov, M.Mačković, E.Spiecker, I.Koshevoy, S.Tunik, S.Christiansen // *Lab on a Chip* – 2015. – V.15. – №7. – P.1742-1747.
122. Liu, M. Carbyne from first principles: chain of C atoms, a nanorod or a nanorope / M.Liu, V.I.Artyukhov, H.Lee, F.Xu, B.I.Yakobson // *ACS Nano*. – 2013. – V.7. – №11. – P.10075-10082.
123. Akagi, K. One-dimensional conjugated carbyne – synthesis and properties / K.Akagi, M.Nishiguchi, H.Shirakawa, Y.Furukawa, I.Harada // *Synthetic metals*. – 1987. – V.17. – №1-3. – P.557-562.

124. Коршак, В.В. О синтезе и свойствах полиацетилена / В.В.Коршак, В.И.Касаточкин, А.М.Сладков, Ю.П.Кудрявцев, К.О.Усынбаев // Доклады АН СССР. – 1961. – Т.136. – №6. – С.1342-1344.
125. Сладков, А.М. Полисопряженные полимеры: сборник статей / А.М.Сладков, М.: Наука. – 1989. – 256 с.
126. Babaev, V.G. Ion-assisted condensation of carbon / V.G.Babaev, M.B.Guseva // In: Carbyne and Carbynoid Structures, ed. by R.V.Heimann, S.E.Evsyukov, L.Kavan, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, 1999. – P.159-171.
127. Демишев, С.В. Прыжковая проводимость карбинов, модифицированных в условиях высоких давлений и температур. Гальваномагнитные и термоэлектрические свойства / С.В.Демишев, А.А.Пронин, В.В.Глушков, Н.Е.Случанко, Н.А.Самарин, М.В.Кондрин, А.Г.Ляпин, В.В.Бражкин, Г.Д.Варфоломеева, С.В.Попова // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2002. – Т.122. – №1(7) – С.140-149.
128. Коробова, Ю.Г. Ab initio исследование структуры ориентированных пленок линейно-цепочечного углерода / Ю.Г.Коробова, Д.И.Бажанов // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2012. – Т.95. – №9. – С.524-529.
129. Jagdish, N. Research update: direct conversion of amorphous carbon into diamond at ambient pressures and temperatures in air / N.Jagdish, B.Anagh // APL materials. – 2015. – V.3. – №10. – Article 100702.
130. Симакин, А.В. Образование наночастиц при лазерной абляции твердых тел в жидкостях / А.В.Симакин, В.В.Воронов, Г.А.Шафеев // Труды института общей физики им. А.М. Прохорова. – 2004. – Т.60. – С.83-107.
131. Whittaker, A.G. The controversial carbon solidliquid-vapour triple point / A.G.Whittaker // Nature. – 1978. – V.276. – №5689. – P.695-696.
132. Беленков, Е.А. Классификация структурных разновидностей углерода / Е.А.Беленков, В.А.Грешняков // Физика твердого тела. – 2013. – Т.55. – №8. – С.1640-1650.

133. Рожкова, Н.Н. От устойчивой водной дисперсии наночастиц углерода к кластерам метастабильного углерода шунгитов / Н.Н.Рожкова, Г.И.Емельянова, Л.Е.Горленко, А.В.Грибанов, В.В.Лунин // Физика и химия стекла. – 2011. – Т.37. – №6. – С.853-859.
134. Кириченко, Н.А. Уравнение переноса в задаче о функции распределения наночастиц в жидкости под действием лазерных импульсов / Н.А.Кириченко, М.Е.Щербина, А.А.Серков, И.И.Раков // Квантовая электроника. – 2015. – Т.45. – №12. – С.1161-1165.
135. Ferrari, A.C. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond / A.C.Ferrari, J.Robertson // Philosophical Transactions of the Royal Society A. – 2004. – V.362. – №1824. – P.2477-2512.
136. Холодкевич, С.В. Спектры КРС и природа повышенной стабильности естественного стеклоуглерода и шунгитов / С.В.Холодкевич, В.В.Поборчий // Письма в журнал технической физики. – 1994. – V.20. – №3. – С.22-25.
137. Polyynes: synthesis, properties, and applications / edited by F.Cataldo. – Boca Raton: CRC-Press, 2005. – 528 p.
138. Ravagnan, L. Effect of axial torsion on sp carbon atomic wires / L.Ravagnan, N.Manini, E.Cinquanta, G.Onida, D.Sangalli, C.Motta, M.Devetta, A.Bordoni, P.Piseri, P.Milani // Physical review letters. – 2009. – V.102. – №24. – Article 245502.
139. Zhao, X.L. Carbon nanowire made of a long linear carbon chain inserted inside a multiwalled carbon nanotube / X.L.Zhao, Y.Ando, Y.Liu, Y.Ando, Y.Liu, M.Jinno, T.Suzuki // Physical review letters. – 2003. – V.90. – №18. – Article 187401.
140. Pan, B. Carbyne with finite length: The one-dimensional sp carbon / B.Pan, J.Xiao, J. Li, P.Liu, C.Wang, G.Yang // Science advances. – 2015. – V.1. – №9. – Article e1500857.
141. Agarwal, N.R. Structure and chain polarization of long polyynes investigated with infrared and Raman spectroscopy / N.R.Agarwal, A.Lucotti, D.Fazzi, M.Tommasini, C.Castiglioni, W.A.Chalifoux, R.R.Tykwinski // Journal of Raman Spectroscopy. – 2013. – V.44. – P.1398-1410.

142. Kijima, M. Spectroscopic study of soluble poly (2,5-dialkoxy-1,4-phenylene-alt-oligoethynylene)s / M.Kijima, I.Kinoshita, H.Shirakawa // *Journal of Molecular Structure*. – 2000. – V.521. – №1-3. – P.279-283.
143. Мельник, Н.Н. Коробов Д.Ю., Пляшечник О.С. Спектры комбинационного рассеяния света карбинофуллереновых структур / Н.Н.Мельник, Д.Ю.Коробов, О.С.Пляшечник, В.В.Савранский // *Краткие сообщения по физике*. – 2013. – №7. – С.24-28.
144. Arakelian, S. Laser-induced synthesis of nanostructured metal-carbon clusters and complexes / S.Arakelian, S.Kutrovskaya, A.Kucherik, A.Osipov, A.Povolotckaia, A.Povolotskiy, A.Manshina // *Optical and Quantum Electronics*. – 2016. –V.48. – №11. – Article 505.
145. Arakelian, S. Laser-induced synthesis of a nanostructured polymer-like metal-carbon complexes / S.Arakelian, S.Kutrovskaya, A.Kucherik, A.Osipov, A.Povolotckaia, A.Povolotskiy, A.Manshina // *Proceedings of SPIE*. – 2016. – V.9884. – Article 988425.
146. Ravagnan, L. Cluster-beam deposition and in situ characterization of carbyne-rich carbon films / L.Ravagnan, F.Siviero, C.Lenardi, P.Piseri, E.Barborini, P.Milani, C.S.Casari, A.Li Bassi, C.E.Bottani // *Physical review letters*. – 2002. – V.89. – №28. – Article 285506.
147. Антипов, А.А. Оптические свойства наноструктурированных золотосеребряных пленок, полученных с помощью осаждения малых капель коллоидов / А.А.Антипов, С.М.Аракелян, Т.А.Вартанян, И.Е.Итина, С.В.Кутровская, А.О.Кучерик, И.В.Сапегина // *Оптика и спектроскопия*. – 2015. – Т.119. – №1. – С.124-128.
148. Kucherik A. Nano-Antennas Based on Silicon- Gold Nanostructures / Kucherik A., Kutrovskaya S., Osipov A.,Gerke M., Chestnov I., Arakelian S., Shalin A. S., Evlyukhin A. B., Kavokin A. V. // *Scientific Reports* – 2019. – V. 9, Article number: 338.
149. Антипов, А.А. Импульсное лазерное осаждение кластерных наноструктур из коллоидных однокомпонентных систем / А.А.Антипов, С.М.Аракелян,

- С.В.Кутровская, А.О.Кучерик, А.А.Макаров, Д.С.Ногтев, В.Г.Прокошев // Известия РАН. Серия физическая. – 2012. – Т.76. – № 6. – С.686-693.
150. Высоцкий, В.В. Структура и перколяционные свойства проводящих пленочных композиций / В.В.Высоцкий, В.И. Ролдугин // Коллоидный журнал. – 1998. – Т.60. – №6. – С.729-745.
151. Смирнов, Б.М. Фрактальный клубок – новое состояние вещества / Б.М. Смирнов // Успехи физических наук. – 1991. – Т.161. – №8. – С.141-153.
152. Мандельброт, Б.Б. Фрактальная геометрия природы / Мандельброт Б.Б.: Пер. с англ. А. Логунов – М.: Институт компьютерных исследований, 2002. – 656 с.
153. Затевалов, А.М. Диффузионно-контролируемая агрегация частиц вблизи фрактальных поверхностей / А.М.Затевалов, В.И.Ролдугин, И.А.Туторский // Коллоидный журнал. – 2000. – Т.62. – № 4. – С.483-487.
154. Соколов, И.А. Размерность и другие геометрические показатели в теории протекания / И.А. Соколов // Успехи физических наук. – 1986. – Т.150. – №2. – С.221-255.
155. Федер, Е. Фракталы / Е.Федер: Пер. с англ. – М.: Мир, 1991 – 254 с.
156. Kucherik, A.O. The use of scanning probe microscopy for diagnostics of laser-induced surface instabilities / A.O.Kucherik, M.N.Gerke, E.R.Fatkulin, V.G.Prokoshev, S. M.Arakelian // Laser Physics. – 2005. – V.15. – №7. – P.1071-1074.
157. Аракелян, С.М. Использование методов фрактальной геометрии для анализа морфологических свойств и управления качеством получаемого информационного массива по результатам измерений наноразмерных объектов с использованием атомно-силового микроскопа / Аракелян С.М., Быков В.А., Кутровская С.В., Кучерик А.О., Леесмент С.И., Троицкий Д.П., Прокошев, В.Г. // Нано- и микросистемная техника. – 2011. – Т.129. – №4. – С.8-13.
158. Торохов, Н.А. Определение фрактальной размерности поверхности эпитаксиального n-GaAs в локальном пределе / Н.А.Торохов, В.Г.Божков,

- И.В.Ивонин, В.А.Новиков //Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т.43. – №1. – С.38-46.
159. Потапов, А.А. Фракталы в радиофизике и радиолокации: Топология выборки: монография / А.А.Потапов – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Университетская книга. 2005. – 847 с.
160. Antipov, A.A. Laser formation of semiconductor coatings using droplet technology / A.A.Antipov, S.M.Arakelian, S.P.Zimin, S.V.Kutrovskaya, A.O.Kucherik, A.V.Osipov, V.G. Prokoshev // Physics Procedia. – 2012. – V.39. – P.401-408.
161. Lee, I. Production of Au–Ag alloy nanoparticles by laser ablation of bulk alloys / I.Lee, S.Woo Han, K.Kim // Chemical Communications. – 2001. – №18. – P.1782-1783.
162. Hu, H. Evaporation on a sessile droplet on a substrate / Hu H., Larson R.G. // Journal of Physical Chemistry B. – 2002. – V.106. – P.1334-1344.
163. Резибуа, П. Классическая кинетическая теория жидкостей и газов / П.Резибуа, П. Де Ленер, пер.с англ. – М.: Мир, 1980. – 424 с.
164. Тарасевич, Ю.Ю. Механизмы и модели дегидратационной самоорганизации биологических жидкостей / Ю.Ю.Тарасевич // Успехи физических наук. – 2004. – Т.174. – №7 – С.779-790.
165. Hu, H. Analysis of the effects of Marangoni stresses on the microflow in an evaporating sessile droplet / H.Hu, R.Larson // Langmuir. – 2005. – V.21. – P.3972-3980.
166. Barash, L.Yu. Evaporation and fluid dynamics of a sessile drop of capillary size / L.Yu.Barash, T.P.Bigioni, V.M.Vinokur, L.N.Shchur // Physical Review E. – 2009. – V.79. – Article 046301.
167. Talbot, L. Thermophoresis of particles in a heated boundary layer / L.Talbot, R.K.Cheng, R.W.Schefer, D.R.Willis // Journal of Fluid Mechanics. – 1980. – V.101. – №4. – P.737-758.
168. Молчанов, С.П. Влияние температуры подложки на самосборку частиц в испаряющейся капле коллоидного раствора / С.П.Молчанов, П.В.Лебедев-

- Степанов, М.В.Алфимов // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т.5. – №7-8. – С.21-26.
169. Антипов, А.А. Осаждение биметаллических кластеров Au/Ag с использованием метода лазерного осаждения наночастиц из коллоидных систем / А.А.Антипов, С.М.Аракелян, С.В.Кутровская, А.О.Кучерик, Т.А.Вартанян // Оптика и спектроскопия. – 2014. – Т.116. – №2. – С.166-169.
170. Abramov, D.V. New advantages and challenges for laser-induced nanostructured cluster materials: functional capability for experimental verification of macroscopic quantum phenomena / D.V.Abramov, A.A.Antipov, S.M.Arakelian, K.S.Khorkov, A.O.Kucherik, S.V.Kutrovskay, V.G. Prokoshev // Laser Physics. – 2014. – V.24. – №7. – Article 074010.
171. Wang, B. Single-electron tunneling study of two-dimensional gold clusters / B.Wang, X.Xiao, X.Huang, P.Sheng, J.G.Hou // Applied Physics Letters. – 2000. – V.77. – №8. – Article 1179.
172. Hon, J.G. Nonclassical Behavior in the Capacitance of a Nanojunction / J.G. Hon, B. Wang, J. Yang, X.R. Wang, H.Q. Wang, Q. Zhu, X. Xiao // Physical Review Letters. – 2001. – V.86. – №4. – Article 5321.
173. Ohgi, T. Octanedithiol layer as tunneling barrier / T.Ohgi, D.Fujita // Physica E. – 2003. – V.18. – P.249-250.
174. Ohgi, T. Single electron charging effects in gold nanoclusters on alkanedithiol layers with different molecular lengths / T.Ohgi, D.Fujita // Surface Science. – 2003. – V.532-535. – P.294-299.
175. Бабич, А.В. Эффекты уширения уровней и перегрева электронов в туннельных структурах на металлических кластерах / А.В.Бабич, В.В.Погосов // Физика твердого тела. – 2010. – Т.52. – №1. – С.165-171.
176. Соловьев, С.М. Особенности фотоэлектронной эмиссии из кластеров палладия на графите / С.М.Соловьев, Н.Д.Потехина, С.Pettenkofer, И.И.Пронин // Физика твердого тела. – 2013. – Т.55. – №7. – С.1408-1415.
177. Чабан, И.А. Сверхпроводящие кластеры в псевдощелевой области / И.А.Чабан // Физика твердого тела. – 2008. – Т.50. – №5. – С.769-773.

178. Smits, F.M. Measurement of Sheet Resistivities with the 4-point Probe / F.M.Smits // *Bell system technical journal*. – 1958. – V.37. – №3. – P.711–718.
179. Мейлихов, Е.З. Термоактивированная проводимость и вольт-амперная характеристика диэлектрической фазы гранулированных металлов / Е.З.Мейлихов // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 1999. – Т.115. – №4. – С.1484-1496.
180. Болтаев, А.П. Активационная проводимость в островковых металлических пленках / А.П.Болтаев, Н.А.Пенин, А.О.Погосов, Ф.А.Пудонин // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2004. – Т.126. – №4. – С.954-961.
181. Гулд, Х. Компьютерное моделирование в физике: ч. 2; перевод с англ./ Х.Гулд, Я.Тобочник. – Москва: Мир, 1990. – 400 с.
182. Gonzato, G. A practical implementation of the box counting algorithm / G.Gonzato // *Computers & Geosciences*. – 1998. – V.24. – №1. – P.95-100.
183. Likalter, A.A. On hopping conductivity in granular metals / A.A.Likalter // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1999. – V.250-252. – Part 2. – P.771-775.
184. Suehle, J.S. Field and temperature acceleration model for time-dependent dielectric breakdown / J.S.Suehle, P.Chaparala, C.Messick, W.M.Miller, K.C. Boyko // *IEEE Transactions on Electron Devices*. – 1999. – V.46. – №1. – P.220-229.
185. Abeles, B. Structural and electrical properties of granular metal films / B.Abeles, P.Sheng, M.D.Coutts, Y.Arie // *Advances in Physics*. – 1975. – V.24. – №3. – P.407-461.
186. Lin, C.-H. Percolation calculation with non-nearest neighbor hopping of hopping resistances for granular metals / C.-H.Lin, G.Y.Wu. // *Thin Solid Films*. – 2001. – V.397. – №1-2. – P.280-287.
187. Arakelian, S. Tunnel/jump electroconductivity in the laser-induced nanocluster structures with controlled topology / S.Arakelian, A.Kucherik, S.Kutrovskaya, A.Osipov // *Optical and Quantum Electronics*. – 2017. – V.49. – №3. – Article number 90 (1-8).

188. Антипов, А.А. Электрические свойства металлических кластерных структур на поверхности диэлектриков / А.А.Антипов, С.М.Аракелян, С.В.Кутровская, А.О.Кучерик // Письма в журнал технической физики. – 2014. – Т.40. – №12. – С.73-80.
189. Антипов, А.А. Формирование протяженных массивов наноструктур при осаждении металлических наночастиц из коллоидных растворов импульсно-периодическим лазерным излучением / А.А.Антипов, С.М.Аракелян, С.В.Кутровская, А.О.Кучерик, Д.С.Ногтев, В.Г. Прокошев // Нано- и микросистемная техника. – 2011. – №3. – С.4-8.
190. Емельянов, В.И. Эффект гигантского комбинационного рассеяния света молекулами, адсорбированными на поверхности металла / В.И.Емельянов, Н.И.Коротеев // Успехи физических наук. – 1981. – Т.135. – №2. – С.345-361.
191. Arakelian, S.M. Laser-induced semiconductor nanocluster structures on the solid surface: new physical principles to construct the hybrid elements for photonics / S.Arakelian, V.Emel'yanov, S.Kutrovskaya, A.Kucherik, S.Zimin // Optical and Quantum Electronics. – 2016. – V.48. – №6. – Article 342.
192. Емельянов, В.И. Влияние коллективных эффектов на резонанс локального поля при воздействии излучения с шероховатой поверхностью твердого тела / В.И.Емельянов, Е.М.Земсков, В.Н.Семиногов // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1984. – №2. – С.38-42.
193. Апресян, Л.А. О факторах деполяризации анизотропных эллипсоидов в анизотропной среде / Л.А.Апресян, Д.В.Власов // Журнал технической физики. – 2014. – Т.84. – №12. – С.23-28.
194. Kavokin, A. The crossover between tunnel and hopping conductivity in granulated films of noble metals / A.Kavokin, S.Kutrovskaya, A.Kucherik, A.Osipov, T.Vartanyan, S.Arakelian // Superlattices and Microstructures. – 2017. – V.
195. Fedotov, V.A. Optical properties of closely packed nanoparticle films: spheroids and nanoshells / V.A.Fedotov, V.I.Emel'yanov, K.F.MacDonald, N.I. Zheludev // Journal of Optics A: Pure and Applied Optics. – 2003. – V.6. – №2. – P.155-160.

196. Wagner, S. Conduction mechanisms during the growth of Pd thin films: Experiment and model / S.Wagner, A.Pundt // *Physical Review B*. – 2008. – V.78. – №15. – Article 155131.
197. Vashchenko, E.V. Photoconductivity of silver nanoparticle ensembles on quartz glass (SiO₂) supports assisted by localized surface plasmon excitations / E.V.Vashchenko, T.A.Vartanyan, F.Hubenthal // *Plasmonics*. – 2013. – V.8. – №2. – P.1265-1271.
198. Vashchenko, E.V. Conductivity and photoconductivity of granular silver films on a sapphire substrate / E.V.Vashchenko, I.A.Gladsikh, S.G.Przhibel'skii, V.V.Khromov, T.A.Vartanyan // *Journal of optical technology*. – 2013. – V.80. – №5. – P.263-268.
199. Gregory, P. Wire nanoNet/both optical transparent and electroconductivity / P.Gregory, M.Farrell, D.Liang, L.Stimson // (2016).
200. Тарасов, М.А. Нетепловой оптический отклик туннельных структур сверхпроводник-изолятор-нормальный металл-изолятор-сверхпроводник / М.А.Тарасов, В.С.Эдельман, S.Mahashabde, Л.К.Кузьмин // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2014. – Т.146. – №1. – С.123-132.
201. Axelevitch, A. Investigation of optical transmission in thin metal films / A.Axelevitch, B.Gorenstein, G.Golan // *Physics Procedia*. – 2012. – V.32. – P.1-13.
202. Golan, G. Novel sputtering method for Pd–Al₂O₃ UV transparent conductive coatings / G.Golan, A.Axelevitch // *Microelectronics Journal*. – 2000. – V.31. – №6. – P.469-473.
203. Sarychev, A.K. Field distribution, Anderson localization, and optical phenomena in random metal-dielectric films / A.K.Sarychev, V.M.Shakaev // *Optics of nanostructured materials*, by eds. V.A.Markel, T.George. – Wiley, New York, 2000. – Ch.6. – 227-257.
204. Pereira, R.M.S. Effect of clustering on the surface plasmon band in thin films of metallic nanoparticles / R.M.SPereira, J.Borges, F.C.R.Peres, P.A.S.Pereira,

- G.V.Smirnov, F.Vaz, A.Cavaleiro, M.I.Vasilevskiy // *Journal of Nanophotonics*. – 2015. – V.9. – №1. – Article 093796.
205. Genov, D.A., Resonant field enhancements from metal nanoparticle arrays / D.A.Geno, A.K.Sarychev, V.M.Shalaev, A.Wei // *Nano letters*. – 2004. – V.4. – №1. – P.153-158.
206. Arakelian, S.M. Progress in the design of new photonics and optoelectronics elements using advantages of contemporary femto-nanophotonics / S.M.Arakelian, S.V.Kutrovskaya, A.O.Kucherik, K.S.Khorkov, A.V.Istratov, A.V.Osipov // *Journal of Russian Laser Research*. – 2016. – V.37. – №5. – P.494-506.
207. Destouches, N. Self-organized growth of metallic nanoparticles in a thin film under homogeneous and continuous-wave light excitation / N.Destouches, N.Crespo-Monteiro, G.Vitrant, Y.Lefkir, S.Reynaud, T.Epicier, Y.Liu, F.Vocanson,, F.Pigeon // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2014. – V.2. – №31. – Article 6256.
208. Baba, K. Silver-gold compound metal island films prepared by using a two-step evaporation method / K.Baba, T.Okuno, M.Miyagi // *Applied Physics Letters*. – 1993. – V.62. – №5. – Article 437.
209. Антипов, А. Оптические свойства многослойных биметаллических пленок, полученных методом лазерного осаждения коллоидных частиц / А.Антипов, С.Аракелян, Т.Вартанян, М.Герке, А.Истратов, С.Кутровская, А.Кучерик, А.Осипов // *Оптика и спектроскопия*. – 2016. – Т.121. – №5. – С.817–821.
210. Zivanovic, S.S. A subgridding method for the time domain finite-difference method to solve Maxwell's equations / S.S.Zivanovic, K.S.Yee, K.K.Mei // *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*. – 1991. – V.39. – №3. – P.471-479.
211. Barchiesi, D. Fitting the optical constants of gold, silver, chromium, titanium, and aluminum in the visible bandwidth / D.Barchiesi, T.Grosjes // *Journal of nanophotonics*. – V.8. – №1. – Article 083097.
212. Hao, F. Efficient dielectric function for FDTD simulation of the optical properties of silver and gold nanoparticles / F.Hao, P.Nordlander // *Chemical physics letters*. – 2007. – V.446. – №1-3. – P.115-118.

213. Ландау Л.Д. Теоретическая физика. Теория поля. Т.2. / Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. – 7-е изд., испр. – М.: Наука, 1988. – 512 с.
214. Lü, B. Dynamic competition between island growth and coalescence in metal-on-insulator deposition / B.Lü, V.Elofsson, E.P.Münger, K.Sarakinos // *Applied Physics Letters*. – 2014. – V.105. – №16. – Article 163107.
215. Kucherik, A.O. Structure and morphology effects on the optical properties of bimetallic nanoparticle films laser deposited on a glass substrate / A.O.Kucherik, S.M.Arakelyan, S.V.Kutrovskaya, A.V.Osipov, A.V.Istratov, T.A.Vartanyan, T.E.Itina // *Journal of Nanomaterials*. – 2017. – V.2017. – Article 8068560.
216. Рыбин, М.В. Каскады резонансов Фано в рассеянии Ми / М.В.Рыбин, И.С.Синев, К.Б.Самусев, М.Ф.Лимонов // *Физика твердого тела*. – 2014. – Т.56. – №3. – С.560-566.
217. Xu, Y.-l. Electromagnetic scattering by an aggregate of spheres / Y.-l. Xu // *Applied Optics*. – 1995. – V.34. – №21. – P.4573-4588.
218. Xu, Y.-l. Electromagnetic scattering by an aggregate of spheres: far field / Y.-l.Xu // *Applied Optics*. – 1997. – V.36. – P.9496-9508.
219. Xu, Y.-l. Electromagnetic scattering by an aggregate of spheres: asymmetry parameter / Y.-l. Xu // *Physics Letters A*. – 1997. – V.249. – №1-2. – P.30-36.
220. Tribelsky, M.I. Light scattering by a finite obstacle and Fano resonances / M.I.Tribelsky, S.Flach, A.E.Miroshnichenko, A.V.Gorbach, Yu.S.Kivshar // *Physical Review Letters*. – 2008. – V.100. – №4. – Article 043903.
221. Tribelsky, M.I. Anomalous light scattering by small particles / M.I.Tribelsky, B.S.Luk'yanchuk // *Physical Review Letters*. – 2006. – V.97. – №26. – Article 263902.
222. Брус, В.В. Оптические свойства тонких пленок TiO₂-MnO₂, изготовленных по методу электронно-лучевого испарения / В.В.Брус, З.Д.Ковалюк, П.Д.Марьянчук // *Журнал технической физики*. – 2012. – Т.82. – №8. – С.110-113.