

# Внутренняя сегрегация наночастиц при лазерном облучении

В. В. Воронов, П. В. Казакевич<sup>+</sup>, А. В. Симакин<sup>+</sup>, Г. А. Шафеев<sup>+1)</sup>

Научный центр Лазерных материалов и технологий Института общей физики РАН, 119991 Москва, Россия

<sup>+</sup> Научный центр волновых исследований Института общей физики РАН, 119991, Москва, Россия

Поступила в редакцию 1 ноября 2004 г.

Экспериментально обнаружен эффект удаления цинка из наночастиц латуни при лазерном облучении их суспензии в этаноле. Исследование спектров поглощения наночастиц показывает, что по мере облучения наночастицы латуни трансформируются в наночастицы меди. Полученные результаты интерпретируются с точки зрения модификации фазовой диаграммы наночастиц, обусловленной повышенным давлением. Это давление обусловлено, во-первых, малым радиусом наночастиц, а во-вторых, – давлением паров окружающей жидкости при лазерном нагреве наночастиц.

PACS: 42.62.–b, 61.46.+w; 78.66.–w

Селективность процессов, протекающих при воздействии лазерного излучения на растворы электролитов, обусловлена его поглощением каким-либо одним типом акваионов, представленных в растворе [1]. Исходно пространственное распределение ионов в растворе однородно, а вариация концентрации поглощающих ионов происходит вследствие установления положительной обратной связи между интенсивностью лазерного излучения в среде и концентрацией вследствие термодиффузии. Микрочастицы, размер которых сопоставим с длиной волны электромагнитного излучения, могут эффективно ускоряться лазерным излучением за счет асимметрии парового облака, возникающего при их лазерном нагреве [2]. В отличие от лазерной абляции в вакууме, образовавшиеся наночастицы остаются в жидкости и могут повторно попадать в лазерный пучок, взаимодействуя с ним. Наночастицы являются термически тонкими вплоть до самых коротких длительностей импульсов лазерного излучения, поэтому расширение пара окружающей жидкости вокруг нагреваемой лазерным излучением наночастицы происходит во все стороны от нее. Наночастицы в жидкостях (так называемые коллоидные растворы) представляют собой существенно гетерогенную среду. В типичных условиях среднее расстояние между наночастицами в жидкости ( $\sim 1000$  нм) заметно превышает их собственный размер ( $\sim 10$  нм). В практически интересных случаях сама жидкость прозрачна на лазерной длине волны (то есть входящие в ее состав ионы или молекулы не имеют полос поглощения в этой области). Поглощение лазерного излучения наночастицами обусловлено либо межзонным поглощением – в случае полу-

проводниковых частиц, либо плазмонным резонансом свободных носителей тока – в случае наночастиц металлов. При этом положение пика плазмонного резонанса зависит от рода металла, от показателя преломления окружающей среды, а также (в меньшей степени) от размера наночастиц.

В лазерном пучке умеренной пиковой интенсивности ( $\sim 10^9$  Вт/см<sup>2</sup>) наночастицы могут нагреваться до температуры плавления [3–7]. Поглощенная из лазерного пучка энергия передается окружающей жидкости путем теплопроводности, так что в течение лазерного импульса и некоторое время после него наночастица окружена быстро расширяющейся паровой оболочкой. Давление пара в оболочке на начальной стадии ее расширения близка к давлению насыщенных паров жидкости при температуре плавления материала наночастицы, то есть около  $10^3$  К для таких металлов, как Au, Ag и Cu. Взаимодействие расплавленной наночастицы с парами жидкости высокого давления может приводить к фрагментации наночастиц, например в силу асимметрии парового облака, и, в конечном итоге, к изменению функции распределения наночастиц по размерам [4]. Взаимодействие ансамбля наночастиц с лазерным пучком также характеризуется наличием обратных связей. Например, генерация второй гармоники излучения фемтосекундного титан-сапфирового лазера на наночастицах серебра приводит к катастрофическому уменьшению их среднего размера от 15–20 до 1–2 нм вследствие попадания излучения гармоники в плазмонный резонанс наночастиц [8]. Эффективное сечение поглощения наночастиц на лазерной длине волны зависит от отстройки длины волны последнего от пика плазмонного резонанса. Плавление наночастиц в лазерном пучке позволяет сплавлять их с наночастицами

<sup>1)</sup>e-mail: shafeev@kapella.gpi.ru

других металлов, присутствующих в растворе и имеющих меньшее сечение поглощения, например в случае лазерного облучения смеси наночастиц Au и Ag [9].

В настоящем сообщении приводятся данные о новом эффекте, который проявляется при лазерном облучении наночастиц металлического сплава в жидкости. Он состоит в удалении из наночастицы компонента с меньшей температурой плавления и, следовательно, в очистке наночастиц от примесей при импульсном лазерном нагреве.

Материал, из которого состоит наночастица, подвергается дополнительному давлению, обусловленному ее малым радиусом. Этот фактор, в частности, обуславливает пониженную температуру плавления наночастиц по сравнению с объемным материалом [10, 11]. Для случая наночастицы из жидкой меди лапласовское давление  $p = 2\sigma/r$ , где  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения,  $r$  – радиус частицы, и для  $r = 20$  нм давление составляет около 120 МПа [12]. Кроме этого давления, во время лазерного импульса на наночастицу действует также давление паров окружающей ее жидкости, достигающее максимума одновременно с максимумом температуры частицы и быстро уменьшающееся при расширении паровой оболочки. Оценка, сделанная на основании уравнения состояния реального газа, дает для давления паров этанола, окружающего частицу с температурой 1500 К, значение около 20 МПа. Отметим, что давление пара вещества наночастицы при температуре плавления для большинства металлов пренебрежимо мало по сравнению с указанными величинами. При повышенных давлениях фазовая диаграмма сплава заметно деформируется, смещаясь к большому содержанию в нем компонент с большей температурой плавления при той же температуре сплава, либо даже полностью меняет свой вид [13]. Компонента с меньшей температурой плавления преимущественно покидает наночастицу, и ее состав изменяется. В определенном интервале температур эта компонента может находиться в жидком состоянии, тогда как более тугоплавкая компонента сплава еще остается твердой. Такой эффект рассматривается в настоящем сообщении на примере наночастиц латуни состава 40% Zn и 60% Cu при их импульсном лазерном нагреве.

Наночастицы латуни и меди были получены в виде устойчивых суспензий абляцией в этаноле соответствующих металлических мишеней импульсным излучением либо лазера на парах меди (длина волны 0.51 мкм, длительность импульса 20 нс), либо Nd:YAG-лазера (длина волны 1.06 мкм, длительность

импульса 130 нс). Наночастицы меди сразу после приготовления имеют хорошо выраженный плазмонный резонанс в видимой области спектра, с максимумом лежащим в диапазоне 570–590 нм [14]. Со временем они окисляются кислородом воздуха, растворенным в жидкости, до оксида меди, что приводит к исчезновению пика плазмонного резонанса. Напротив, наночастицы латуни устойчивы к окислению в течение, по крайней мере, нескольких месяцев. Положение плазмонного резонанса наночастиц латуни слабо зависит от типа лазерного источника, использованного для их синтеза, и лежит около 515 нм. Наличие наночастиц латуни в жидкости подтверждается рентгеновской дифрактометрией испаренной суспензии.

При воздействии лазерного излучения на ансамбль наночастиц латуни в жидкости их спектр изменяется (рис.1). Становится заметным появление

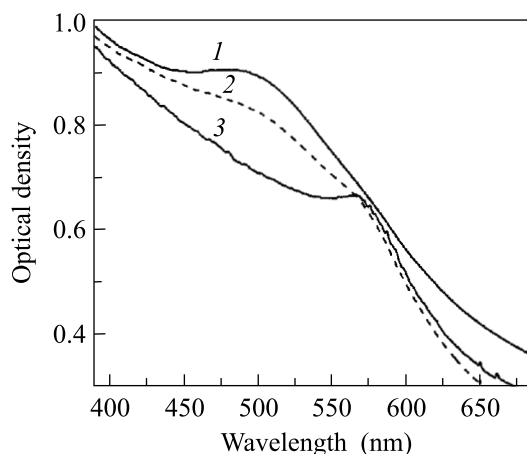


Рис.1. Динамика изменения спектра коллоидного раствора наночастиц латуни при облучении излучением Nd:YAG-лазера: 1 – наночастицы латуни после наработки, 2 – воздействие на раствор в течение 10 мин, 3 – воздействие в течение 90 мин

пика, соответствующего наночастицам меди. При дальнейшем воздействии на коллоидный раствор пик, соответствующий наночастицам латуни, исчезает, и остается только лишь пик плазмонного резонанса наночастиц меди. Качественным подтверждением эффекта является отсутствие малых (радиусом менее 5 нм) наночастиц латуни при лазерной абляции латунной мишени в этаноле. Оценки показывают, что время диффузии атомов цинка на расстояние порядка диаметра наночастицы, находящейся в жидком состоянии, сопоставимо с длительностью импульса излучения используемых в работе лазерных источников [12]. Малые наночастицы быстро теряют цинк при лазерном облучении и трансформируются в мед-

ные наночастицы, окисляющиеся кислородом воздуха. Вообще говоря, пик медных наночастиц различим уже при генерации наночастиц латуни путем абляции мишени в жидкости, что подтверждается разложением спектра поглощения коллоидного раствора на компоненты. Они возникают вследствие повторного попадания наночастиц латуни в лазерный пучок, приводящего к разделению компонент наночастицы и удаления из них цинка в процессе лазерной абляции латунной мишени в жидкости.

Удаляемый из наночастиц латуни цинк реагирует с кислородом воздуха, растворенным в окружающей жидкости, и с самой жидкостью. В результате наночастицы оказываются покрытыми оболочкой, состоящей из продуктов такой реакции. Типичный вид оболочечных наночастиц, образующихся при абляции латуни в этаноле, приведен на рис.2. В ряде случаев оболочечные наночастицы могут повторно попасть в

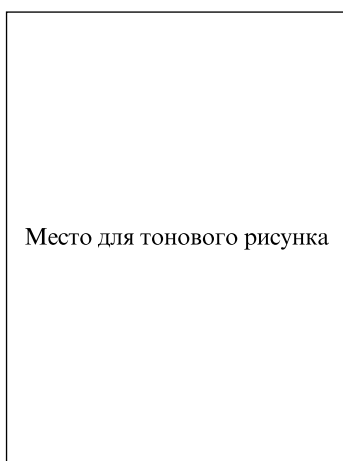


Рис.2. Вид оболочечных наночастиц латуни, полученных абляцией латунной мишени в этаноле излучением лазера на парах меди. Просвечивающий электронный микроскоп, масштабная метка соответствует 10 нм

лазерный пучок, что приводит к их фрагментации и разрушению оболочки. Фрагменты оболочек также видны на рис. 2. Цинк после выхода из наночастицы окисляется до  $ZnO$ , чему соответствует пик поглощения коллоидного раствора вблизи 360 нм. Присутствие  $ZnO$  в жидкости также подтверждается рентгенограммой испаренной суспензии наночастиц.

Очевидно, что эффект сегрегации компонент сплавных наночастиц должен иметь место при наличии небольших примесей, температура плавления которых ниже, чем температура основного вещества

наночастицы. Совместное действие лапласовского давления и давления паров окружающей наночастицу жидкости должно приводить к пространственному перераспределению примесей внутри наночастиц вследствие диффузии и их удалению с поверхности при лазерном облучении. Можно ожидать, что чистота материала наночастиц должна быть всегда больше, чем чистота исходного материала, в силу описанного выше эффекта. Отметим, что сам эффект сегрегации обусловлен в основном малостью размера наночастиц, а лазерный нагрев лишь ускоряет процесс диффузии благодаря их плавлению.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант # 04-02-81021.

1. Ф. В. Бункин, Б. С. Лукьянчук, Г. А. Шафеев, Письма в ЖЭТФ **39**, 464 (1984).
2. С. Д. Захаров, М. А. Казарян, Н. П. Короткое, Письма в ЖЭТФ **60**, 317 (1994).
3. A. V. Simakin, V. V. Voronov, G. A. Shafeev et al., Chem. Phys. Lett. **348**, 182 (2001).
4. Ф. Бозон-Вердюра, Р. Брайнер, В. В. Воронов и др., Квантовая электроника **33**, 714 (2003).
5. K. V. Anikin, N. N. Melnik, A. V. Simakin et al., Chem. Phys. Lett. **366**, 357 (2002).
6. А. В. Симакин, В. В. Воронов, Г. А. Шафеев, *Образование наночастиц при лазерной абляции твердых тел в жидкостях*, Труды ИОФАН им. А. М. Прохорова, **60**, М.: Наука, стр. 83. *Действие лазерного излучения на поглощающие среды*, под ред. С. В. Гарнова и А. А. Самохина, 2004.
7. A. V. Simakin, V. V. Voronov, N. A. Kirichenko et al., Applied Physics **A79**, 1127 (2004).
8. G. A. Shafeev, E. Freysz, and F. Bozon-Verduraz, Appl. Phys. **A78**, 307 (2003).
9. А. Т. Изгалиев, А. В. Симакин, Г. А. Шафеев, Квантовая электроника **34**, 47 (2004).
10. T. Castro, R. Reifenberg, E. Choi et al., Phys. Rev. **B42**, 8548 (1990).
11. M. Wautelet, J. P. Dauchot, and M. Hecq, Nanotechnology **11**, 6 (2000).
12. *Таблицы физических величин*, под ред. И. С. Григорьева и Е. З. Мейлихова, М.: Энергоатомиздат, 1991.
13. С. С. Горелик, М. Я. Дашевский, *Материаловедение полупроводников и металловедение*, М.: Metallurgia, 1973.
14. J. A. Creighton and D. G. Eadon, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **87** (24), 3881 (1991).