

УДК В344.322

*В. С. БУРАКОВ, А. В. БУЦЕНЬ, Н. В. ТАРАСЕНКО***СПЕКТРОСКОПИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА ДВУХИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНО-АБЛЯЦИОННОЙ ПЛАЗМЫ В ЖИДКОСТИ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ***Институт физики им. Б. И. Степанова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: a.butsen@ifanbel.bas-net.by*

Исследуются особенности плазмообразования при двухимпульсной лазерной абляции в жидкости с целью оптимизации процесса синтеза наночастиц. На основе спектроскопической диагностики выяснена пространственная структура и временной диапазон излучения лазерно-индуцированной плазмы, создаваемой под действием сдвоенных лазерных импульсов в жидкости, и определен ее компонентный состав.

Ключевые слова: лазерная абляция в жидкости, эмиссионный спектр, двухимпульсный режим.

*V. S. BURAKOV, A. V. BUTSEN, N. V. TARASENKO***SPECTROSCOPIC DIAGNOSTICS OF DOUBLE-PULSE LASER ABLATION PLASMA IN LIQUID FOR NANOPARTICLE SYNTHESIS OPTIMIZATION***B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: a.butsen@ifanbel.bas-net.by*

The features of plasma formation in double-pulse laser ablation in liquid have been studied to optimize the process of nanoparticles synthesis. On the basis of spectroscopic plasma diagnostics the spatial structure and the time range of laser-induced plasma emission have been revealed and the composition of its component has been determined.

Keywords: laser ablation in liquid, emission spectrum, double-pulse regime.

Введение. В последнее время активно развиваются методы получения наноразмерных частиц заданного химического состава, морфологии и структуры, что очень важно для их практического применения в микроэлектронике, медицине, биофотонике, гетерогенном катализе и т. д. [1, 2]. Одним из прогрессивных методов является лазерная абляция твердотельных мишеней в жидкости, так как она не требует длительной подготовки и позволяет формировать не только наночастицы собственно мишени, но и частицы, имеющие в своем составе атомные компоненты жидкости (например, оксиды и карбиды металлов, формируемые при абляции в различных растворителях) [3]. Проблематичный процесс сбора наночастиц, образующихся в процессе лазерной абляции в вакууме, при абляции в жидкости решается естественным образом: наночастицы остаются в объеме жидкости, образуя так называемый коллоидный раствор. Дополнительная лазерная обработка таких полученных растворов может обеспечить уменьшение размеров наночастиц, изменение их структуры и фазового состава [4, 5].

Одной из вариаций лазерного метода является двухимпульсная абляция, при которой воздействие на мишень осуществляется не одиночными, а близкими по параметрам сдвоенными лазерными импульсами с временным сдвигом от единиц до нескольких сотен микросекунд. Такой выбор режима абляции способствует неаддитивному увеличению количества частиц и позволяет в определенной степени варьировать их размер.

Фазовый и структурно-компонентный состав частиц зависит от параметров воздействующего лазерного излучения, свойств материала испаряющейся мишени, а также параметров внешней среды.

Целью настоящей работы является оптимизация условий синтеза наноразмерных частиц на основе анализа пространственно-временной эволюции лазерной плазмы, формируемой при использовании сдвоенных лазерных импульсов. В двухимпульсном режиме абляции при помощи второго лазерного импульса возможно определенное сокращение размеров частиц в лазерном факеле в результате нагревания и фрагментации продуктов абляции от первого импульса. В режимах абляции в химически активных жидкостях достижимо повышение реакционной способности продуктов абляции. Это может существенно изменить морфологические характеристики образующихся продуктов: например, привести к образованию тонкой оболочки вокруг наночастицы в результате осаждения на нее продуктов абляции другого элемента, к формированию структур типа металл–полупроводник или легированных полупроводниковых наноструктур. В итоге были выполнены эксперименты по получению металлических (Au, Ag, Cu) наночастиц, а также наночастиц соединений на основе цинка и полупроводниковых материалов.

Описание эксперимента. В качестве источника для абляции применялся ИАГ:Nd³⁺-лазер производства фирмы «LOTIS» (модель S-2131D), работающий на частоте основной гармоники (1064 нм) с длительностью импульсов 10 нс и частотой их повторения 10 Гц. Для модификации наноразмерных частиц использовалось излучение лазера LOTIS LS-2134 (вторая и четвертая гармоники).

Для абляции и исследований плазмы с применением спектроскопических методик была изготовлена кювета объемом 200 мл с тремя боковыми гранями, прозрачными для оптического излучения, одна из которых была выполнена из кварцевого стекла для сбора излучения плазмы в УФ-области спектра. Держатель позволял перемещать мишени в двух взаимно ортогональных направлениях в плоскости, перпендикулярной падающему лазерному лучу. Коллимирующая система состояла из положительной линзы, собирающей излучение после прохождения трехкратного телескопа. Плотность мощности лазерного излучения на поверхности мишени можно было варьировать в диапазоне от $1 \cdot 10^8$ до $5 \cdot 10^9$ Вт/см².

Измерителем ИМО-2Н контролировалась средняя мощность энергии лазерного излучения лазера в частотном режиме. Для регистрации временной эволюции спектров излучения факела использовалась ПЗС-матрица (1024×256 пикселей) со стробируемым электронно-оптическим усилителем яркости (минимальный затвор 10 нс). Имелась возможность проводить фотографирование плазменного факела поочередно через интерференционные фильтры в области длин волн спектральных линий компонент плазмы и фонового излучения факела. Полученные снимки дают качественную характеристику структуры факела, особенности пространственного распределения в нем атомов материала мишени.

Анализ пространственно-временной эволюции лазерной плазмы. Взаимодействие импульсного лазерного излучения с твердотельной мишенью в жидкости приводит к формированию над поверхностью мишени плазменного образования с быстро изменяющимися параметрами; продолжительность излучающей стадии лазерно-индуцированной плазмы невелика (несколько сотен наносекунд). После затухания плазмы формируется полусферический кавитационный пузырь, состоящий из газообразных продуктов абляции и паров окружающей жидкости, который достигает своего максимального размера спустя несколько сотен микросекунд и затем коллапсирует [6].

Основная часть продуктов конденсации диспергируется в жидкости, образуя наноразмерные частицы, параметры которых в конечном итоге определяются термодинамическим состоянием распадающейся плазмы (ее температурой, плотностью атомов и ионов).

Поскольку параметры лазерно-индуцированной плазмы обуславливают характер протекания процессов зарождения и роста наночастиц, то один из способов управления размерами формируемых частиц состоит в изменении компонентного состава лазерной плазмы, достигаемого, в частности, путем изменения плотности энергии воздействующего на мишень излучения.

Для получения информации о размерах и форме лазерного факела использовалась методика регистрации изображений с временным разрешением. Типичный вид изображений светящейся области плазменного факела приведен на рис. 1. Как видно, размеры и время жизни плазмы в жидкости как при одно-, так и при двухимпульсной лазерной абляции в несколько раз меньше

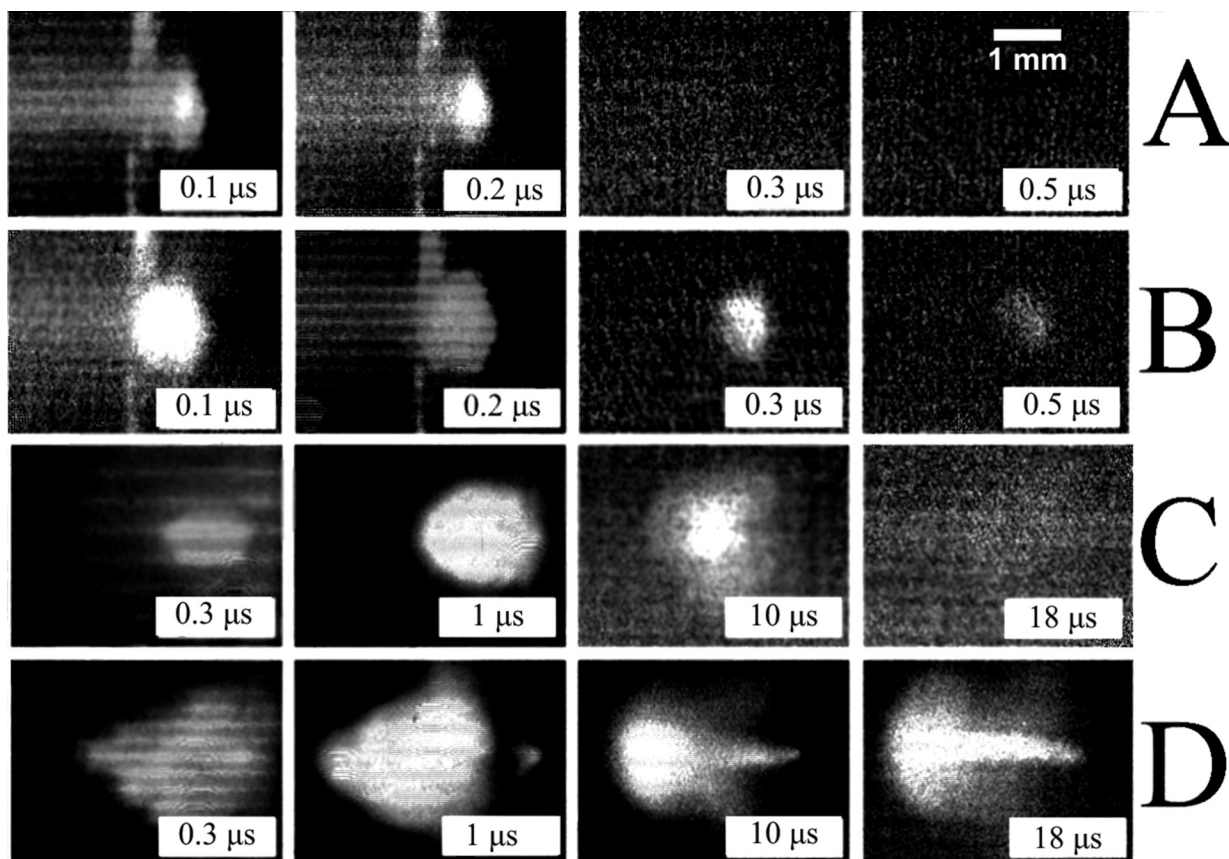


Рис. 1. Изображения плазменного факела, полученные при одно- (А, С) и двухимпульсной (В, D) абляции на воздухе (С, D) и в воде (А, В), при различной временной задержке окна регистрации относительно второго лазерного импульса; для всех изображений время накопления сигнала составляет 100 нс, сдвиг между лазерными импульсами – 10 мкс

по сравнению с аналогичными параметрами плазмы в воздухе. Основные отличия лазерной абляции в жидкости обусловлены ограничением возможности расширения плазменного факела со стороны окружающей жидкости. Это оказывает существенное влияние на термодинамические и кинетические аспекты эволюции факела и на протекание в нем процессов конденсации.

Исходя из полученных изображений факела оценивалась скорость разлета плазмы, формируемой на воздухе и в жидкости. Так, в двухимпульсном режиме при абляции медной мишени на воздухе через 0,5 мкс факел имеет размеры около 4 мм, что соответствует средней скорости разлета плазмы около 8 км/с. В случае абляции этой мишени в воде скорость составляет около 5 км/с.

Спектроскопическая диагностика плазмы при действии сдвоенных лазерных импульсов на мишень в жидкости. В эмиссионных спектрах, получаемых в случае одноимпульсной, а также двухимпульсной абляции, при задержках 0–10 мкс между лазерными импульсами преобладал непрерывный континуум, с увеличением времени задержки в двухимпульсном режиме появлялись отдельные спектральные линии атомов материала мишени. Наблюдение четких эмиссионных линий в спектре излучения плазмы, полученной при использовании двухимпульсного режима абляции по сравнению с одноимпульсным режимом, объясняется тем, что второй лазерный импульс проходит через относительно разреженную среду и поэтому способен эффективнее взаимодействовать с поверхностью и эффективнее нагревать продукты абляции.

Типичный спектр излучения лазерной плазмы мишени из халькопирита (CuFeS_2) в воздухе показан на рис. 2: регистрируются четкие интенсивные линии. В воде линии излучения компонент плазмы уширены, присутствует большой фоновый сигнал (рис. 3).

Увеличение временной задержки между импульсами позволяет по характеру изменения спектра излучения плазмы установить временные рамки эволюции газового пузыря в жидкости. В нашем эксперименте наиболее интенсивный спектр регистрировался при задержках между импуль-

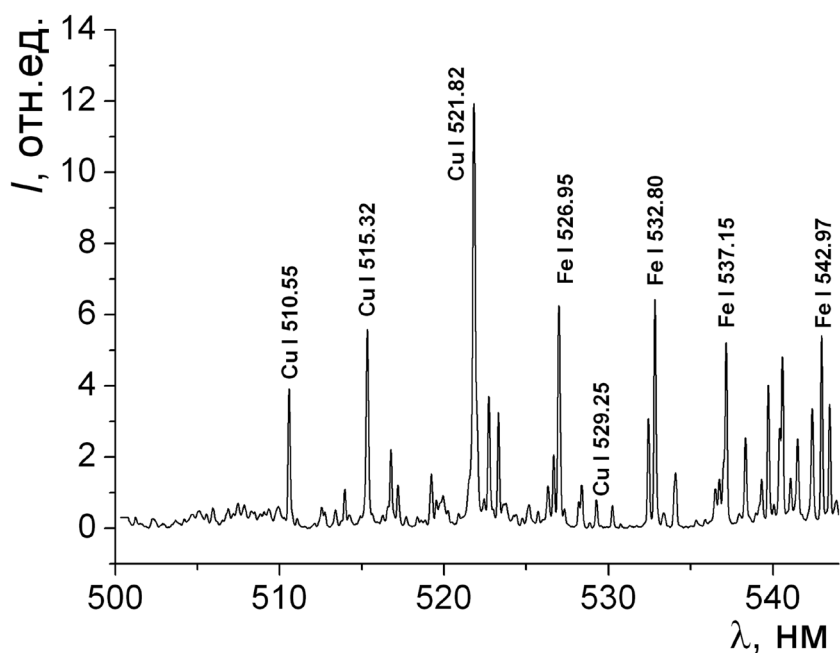


Рис. 2. Фрагмент эмиссионного спектра лазерной плазмы, формируемой при абляции халькопирита в воздухе

сами, превышающих 150 мкс, откуда следует, что время расширения газового пузыря составляет сотни микросекунд. Эти результаты находятся в соответствии с результатами измерений других авторов [7, 8].

По спектрам излучения лазерной плазмы в жидкости в предположении выполнения условий ЛТР из бoльцмановского построения по линиям Cu I 510,5 нм, Cu I 515,3 нм и Cu I 521,8 нм оценена электронная температура плазмы. Полученные значения температуры электронов в плазме при наших экспериментальных условиях в двухимпульсном режиме для различных задержек между импульсами приведены в таблице.

Для определения плотности электронов в плазме адаптирована методика измерений ширины эмиссионных линий в соответствии с теорией штарковского уширения.

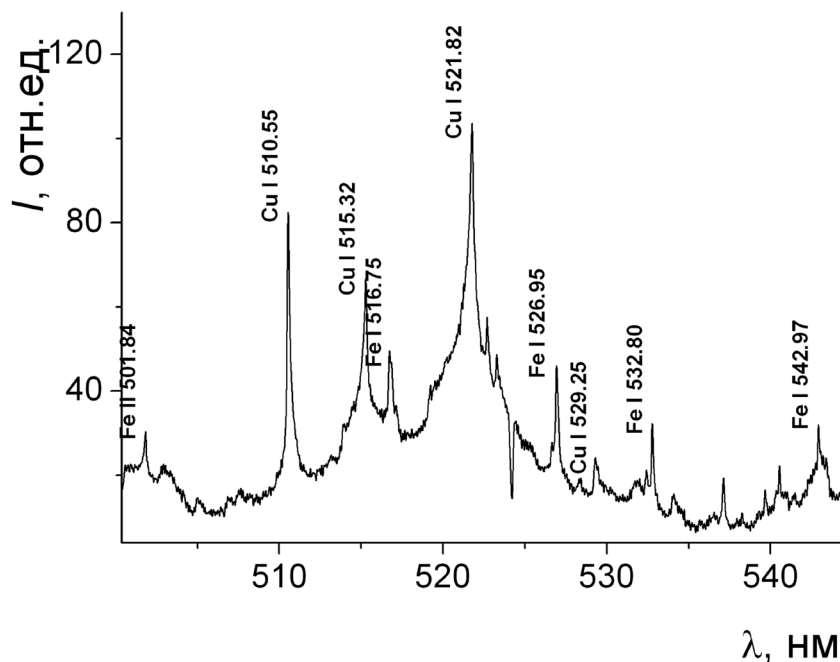


Рис. 3. Фрагмент эмиссионного спектра лазерной плазмы, формируемой при абляции халькопирита в воде

Электронная температура и результаты расчетов электронной плотности лазерной плазмы

Аналитические линии (способ определения N_e)	Задержка между импульсами, мкс					
	40	50	60	75	100	120
$N_e, 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (из $\Delta\lambda$ линии Mg I 517,2 нм)	–	1,0	0,85	0,73	0,77	–
$N_e, 10^{17}, \text{ см}^{-3}$ (из $\Delta\lambda_{H\alpha}$)	6,7	5,8	4,4	3,6	2,6	2,5
$T_e, \text{ эВ}$	0,73	0,73	0,72	0,71	0,7	0,7

Экспериментально измеренные контуры спектральных линий достаточно хорошо описываются дисперсионной функцией. В широком интервале значений электронных плотностей и температур ширина атомных линий ($\Delta\lambda$, нм) может быть оценена из следующего выражения:

$$\Delta\lambda = 0,2 \cdot [1 + 1,75 \cdot 10^{-4} \cdot n_e^{1/4} \cdot \alpha \cdot (1 - 0,068 \cdot n_e^{1/6} \cdot T^{-1/2})] \cdot 10^{-16} \cdot w \cdot n_e,$$

где n_e – концентрация электронов; α – параметр уширения, обусловленный взаимодействием с ионами; w – параметр уширения, обусловленный электронными ударами, слабо зависящий от электронной температуры [9, 10].

Значения электронной плотности лазерной плазмы, которая образуется при воздействии двоянных лазерных импульсов на мишени из цинковых сплавов, находящихся в жидкости, для различных задержек между импульсами приведены в таблице. Отметим, что определенные по ширине линии H_{α} значения плотности электронов завышены вследствие самопоглощения и могут служить в качестве ориентировочных. В целом при изменении задержки в сравнительно широком диапазоне (50–120 мкс) температура плазмы в условиях возбуждения атомных спектральных линий более инертна (стабильна), чем концентрация электронов, имеющая в соответствии с уравнением Саха – Больцмана показательную зависимость от температуры.

Комплексность явлений, имеющих место при абляции мишени, образовании и расширении лазерной плазмы в жидкости, требует совокупного применения различных методов экспериментального исследования многокомпонентной лазерной плазмы. Изучение эмиссионных характеристик такой плазмы интересно для понимания особенностей образования возбужденных и ионизированных частиц при эволюции плазмы. Подобные сведения могут использоваться как при лазерном синтезе наночастиц, так и напылении тонких пленок сложного состава при учете влияния стехиометрии на состав и свойства образующихся продуктов.

Необходимость исследования спектрального состава излучения лазерной плазмы и изменений интенсивности излучения при разлете плазменного факела обусловлена также выявлением возможностей установления обратной связи и автоматизации контроля технологических процессов при лазерном синтезе. Для этого необходимо связать интенсивность определенных характеристических для лазерной плазмы спектральных линий с условиями абляции, которые обуславливают стехиометрию получаемых частиц. В настоящее время такие процессы, как правило, не контролируются непосредственно, а лишь через исследование уже готового продукта.

Заключение. В результате выполнения настоящей работы показано, что использование двухимпульсного режима позволяет повысить скорость формирования наночастиц и усилить эмиссионный сигнал атомов и ионов плазмы за счет более эффективной абляции материала мишени. На основе спектроскопической диагностики плазмы, создаваемой при воздействии лазерных импульсов на поверхность твердотельной мишени в жидкости, выяснена пространственная структура и временной диапазон излучения лазерно-индуцированной плазмы. Установлен компонентный состав плазмы, необходимый для оптимизации процесса синтеза наночастиц, так как параметры лазерно-индуцированной плазмы определяют характер протекания процессов зарождения и роста наночастиц при лазерной абляции в жидкости.

Получены новые данные по эмиссионным характеристикам, параметрам и механизмам протекания основных физических процессов в плазме, образуемой при воздействии интенсивных потоков лазерного излучения на многокомпонентную халькогенидную мишень. Обнаружен ряд особенностей развития пространственно-временной эволюции лазерной плазмы, которая формируется при использовании одиночных и двоянных лазерных импульсов, заключающихся в изменении

как динамики, так и интенсивности испускания плазмы. Как показали результаты экспериментов, спектроскопическая диагностика может быть эффективным средством контроля компонентного состава плазмы и оптимизации условий формирования наночастиц требуемого состава.

Список использованной литературы

1. Current state of laser synthesis of metal and alloy nanoparticles as ligand-free reference materials for nano-toxicological assays / C. Rehbock [et al.] // *Beilstein J. Nanotechnol.* – 2014. – N 5. – P. 1523–1541.
2. *Gao, G. Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications* / G. Gao. – London: Imperial College Press, 2004.
3. *Тарасенко, Н. В. Лазерный синтез и модификация композитных наночастиц в жидкостях* / Н. В. Тарасенко, А. В. Буцень // *Квантовая электроника.* – 2010. – Т. 40, № 11. – С. 986–1003.
4. *Muto, H. Mechanism of laser-induced size reduction of gold nanoparticles as studied by single and double laser pulse excitation* / H. Muto, K. Miyajima, F. Mafuné // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – N 112. – P. 5810–5815.
5. Laser-aided preparation and modification of gadolinium silicide nanoparticles in liquid / N. V. Tarasenko [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – Vol. 116. – P. 3897–3902.
6. Cavitation dynamics of laser ablation of bulk and wire-shaped metals in water during nanoparticles production / A. De Giacomo [et al.] // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – N 15. – P. 3083–3092.
7. Elemental chemical analysis of submerged targets by double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy / A. De Giacomo [et al.] // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2006. – N 385. – P. 303–311.
8. *Lazic, V. Insights in the laser-induced breakdown spectroscopy signal generation underwater using dual pulse excitation* / V. Lazic, J. J. Laserna, S. Jovicevic // *Spectrochim. Acta, Part B: Atomic Spectroscopy.* – 2013. – Vol. 82. – P. 42–49.
9. *Грим, Г. Уширение спектральных линий в плазме: пер. с англ.* / Г. Грим. – М.: Мир, 1978.
10. *Касабов, Г. А. Спектроскопические таблицы для низкотемпературной плазмы* / Г. А. Касабов, В. В. Елисеев. – М.: Атомиздат, 1973.

Поступила в редакцию 15.05.2015