

06

## **Динамика импульсной лазерной абляции золота в вакууме в режимах синтеза наноструктурных пленок**

© С.В. Старинский, Ю.Г. Шухов, А.В. Булгаков

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

E-mail: bulgakov@itp.nsc.ru

Поступило в Редакцию 19 ноября 2015 г.

Методами масс-спектрометрии и численного моделирования исследована динамика нагрева и испарения золота в вакууме под действием лазерных импульсов низкой интенсивности, когда основными продуктами абляции являются нейтральные частицы. Найдено, что в лазерном факеле присутствуют атомы и димеры золота, кинетическая энергия которых значительно превышает их тепловую энергию при испарении. Синтезированы наноструктурные пленки золота путем осаждения продуктов абляции на подложку. Анализируются механизмы формирования наноструктур золота и возможности управления их размерами.

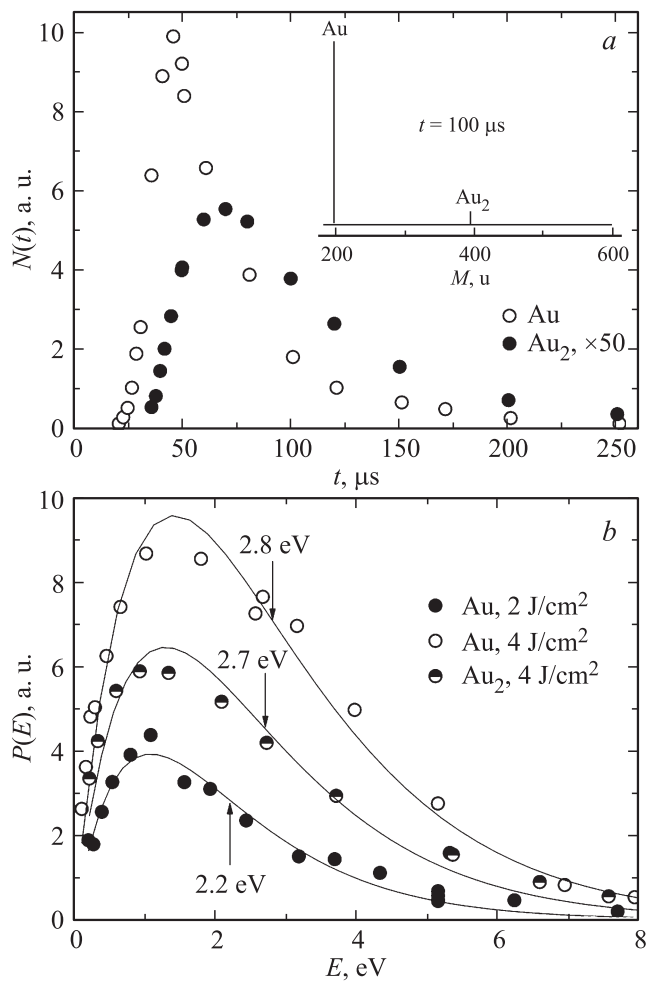
Наноструктуры золота обладают уникальными электронными, оптическими и химическими свойствами [1,2], перспективными для различных областей науки и технологии, таких как оптоэлектроника, катализ, медицина. Свойства золота на наноуровне сильно зависят от размера, морфологии и степени чистоты структур, и для многих приложений требуются монодисперсные наночастицы без включения посторонних примесей. Этим обусловлен все возрастающий интерес к разработке методов синтеза наноструктур золота с контролируемыми свойствами и размером.

Одним из наиболее перспективных методов синтеза нанокластеров и наноструктурных пленок благородных металлов является импульсная лазерная абляция (ИЛА) [3,4]. К достоинствам метода относятся высокая чистота получаемого материала, а также гибкость и возможность контроля над процессом роста кластеров. Однако получаемые этим методом наночастицы имеют, как правило, довольно широкое распределение по размерам. Несмотря на активные исследования последних лет по оптимизации метода, проблема остается пока нерешенной, что связано

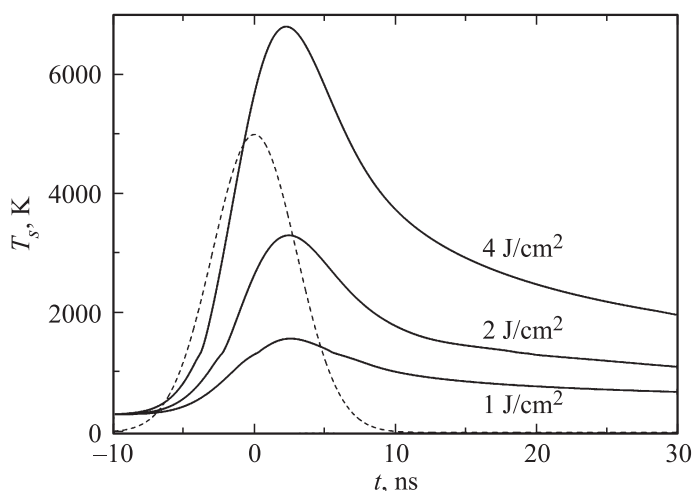
в первую очередь со сложностью самого процесса ИЛА. Формирование наноструктурных металлических пленок при их лазерном синтезе может происходить по различным механизмам, таким как прямая эмиссия кластеров с облучаемой мишени [5], конденсация в лазерном факеле с возможной коалесценцией частиц после осаждения на подложку [6,7], нуклеация и рост частиц на поверхности подложки [8,9], имплантация продуктов абляции в подложку [10]. Условия реализации отдельных механизмов и их вклад в конечное распределение частиц изучены пока недостаточно.

В данной работе рассмотрен относительно простой режим ИЛА золота в вакууме лазерными импульсами низкой интенсивности, вблизи порога абляции, когда, с одной стороны, ионизация лазерного факела пренебрежимо мала, а с другой — можно исключить выброс с мишени паракапельной фазы вследствие взрывного механизма ИЛА (фазового взрыва) [11]. Исследованы состав и динамика разлета продуктов ИЛА, динамика лазерного нагрева мишени и морфология синтезируемых тонких пленок золота с целью выявления механизма и условий формирования наноструктур.

В экспериментах полированная мишень Au (чистота 99,99%) облучалась в вакууме (давление  $10^{-5}$  Па) по нормали к поверхности импульсами Nd:YAG-лазера (длина волны 532 nm, длительность импульса (FWHM) 7 ns). Плотность энергии излучения на мишени  $F_0$  варьировалась в диапазоне  $1-6$  J/cm<sup>2</sup> (пиковое значение для гауссова пучка). Мишень перемещалась после каждого выстрела, чтобы избежать образования кратера на ее поверхности. Измерения коэффициента отражения мишени  $R$  до и после облучения показали, что его уменьшение от исходного значения  $R = 0.67$  происходит при  $F_0 = 0.8$  J/cm<sup>2</sup>, что соответствует порогу плавления золота. Состав и динамика разлета продуктов абляции исследовались методом времяпролетной масс-спектрометрии. Ионизация нейтральных частиц лазерного факела осуществлялась импульсным электронным ударом ( $1 \mu$ s, 90 eV) на расстоянии  $L = 81$  mm от мишени в момент времени  $t$  после лазерного импульса. Образовавшиеся ионы выгалкивались в поле дрейфа времяпролетного масс-спектрометра типа рефлектрон. Варьирование времени задержки  $t$  позволило изучить динамику разлета частиц факела на основе их времяпролетных распределений  $N(t)$ . Каждый масс-спектр усреднялся по 100 выстрелам лазера. Для синтеза пленок использовались подложки из аморфного углерода на металлических сетках (медь



**Рис. 1.** Данные по динамике разлета атомов и димеров золота: *a* — время-пролетные распределения для  $F_0 = 4 \text{ J/cm}^2$  (на вставке показан масс-спектр для  $t = 100 \mu\text{s}$ ), *b* — распределения по энергиям. Точки — эксперимент, линии — аппроксимации распределением Максвелла. Стрелками показаны средние значения кинетических энергий.



**Рис. 2.** Зависимость температуры поверхности золота от времени для различных значений  $F_0$ . Пунктирной линией показан временной профиль лазерного импульса. Момент  $t = 0$  соответствует максимуму интенсивности импульса.

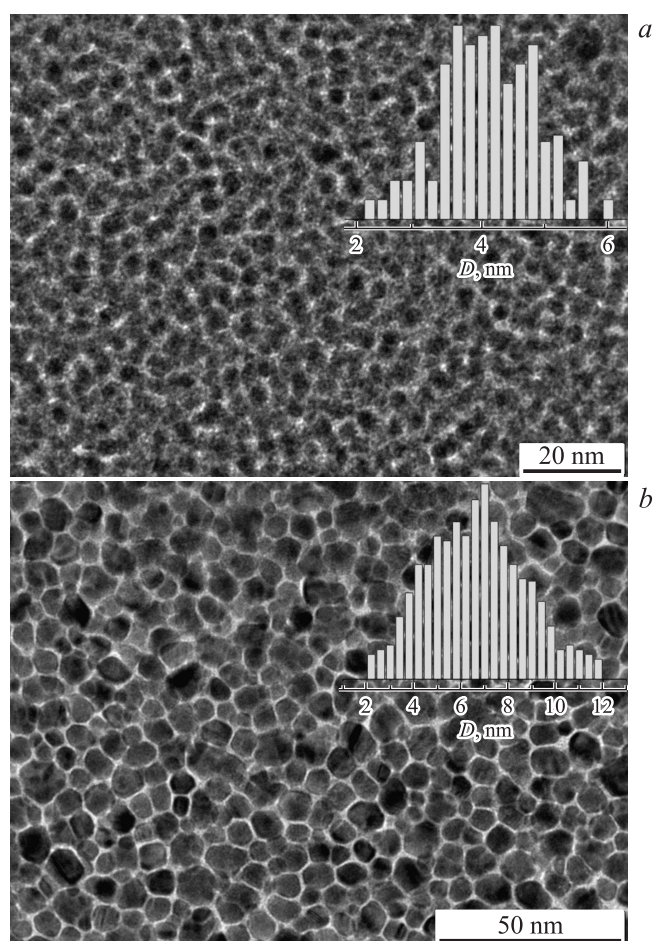
или молибден), которые располагались вблизи оси лазерного факела на расстоянии 25 mm от мишени. Температура подложки варьировалась в диапазоне 300–700 K. Пленки получались при осаждении продуктов ИЛА после 3000–15 000 лазерных выстрелов, а их морфология анализировалась с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEOL-JEM2010. Детали экспериментальной схемы приведены в работах [4,12,13].

Масс-спектрометрический анализ продуктов ИЛА показал, что конечная степень ионизации факела в рассматриваемых условиях не превышает 1%, а основными частицами являются нейтральные атомы Au. Кроме того, в факеле зарегистрированы нейтральные димеры Au<sub>2</sub>, концентрация которых максимальна при  $F_0 \approx 4 \text{ J/cm}^2$  ( $\sim 1\%$  от общего числа частиц) и падает с дальнейшим увеличением  $F_0$ . Кластеры большего размера в продуктах абляции не обнаружены. На рис. 1, а показаны типичный масс-спектр и времяпролетные распределения для Au и Au<sub>2</sub>. Измеренные профили  $N(t)$  были преобразованы в распределения по кинетическим энергиям  $P(E)$  с помощью соот-

ношения  $P(E) \sim t^2 N(t)$  [14], где  $E = m(L/t)^2/2$ ,  $m$  — масса частицы. Полученные зависимости  $P(E)$  хорошо аппроксимируются распределением Максвелла со средними значениями кинетической энергии  $\bar{E}$  в диапазоне 2–3 eV для  $F_0 = 2\text{--}4\text{ J/cm}^2$  (рис. 1, *b*). Атомы и димеры золота имеют одинаковую кинетическую энергию, что свидетельствует о том, что димеры эмитируются с поверхности мишени, а не формируются при конденсации в факеле, поскольку в последнем случае следует ожидать равных скоростей частиц [12]. Измеренные значения  $\bar{E}$  значительно меньше энергий частиц, реализуемых при синтезе наноструктурных пленок золота с помощью более мощных лазерных импульсов ( $\sim 100\text{ eV}$  [9,10]), и соответственно в нашем случае при осаждении продуктов абляции можно исключить такие эффекты, как распыление подложки и имплантация.

Чтобы оценить режим разлета факела и возможность формирования в нем кластеров, важно сопоставить измеренные кинетические энергии с температурой поверхности мишени. Динамика нагрева и испарения золота была исследована теоретически с помощью модели [11,15], основанной на решении нестационарного уравнения теплопроводности с объемным источником энергии. Полагалось, что испарение происходит тепловым образом в виде атомов, а поглощением излучения в факеле ввиду слабой ионизации пренебрегалось. В расчетах использовались имеющиеся температурные зависимости для теплоемкости и коэффициента теплопроводности [16]. Модель тестировалась по измерениям испаренной массы золота для  $F_0 > 4\text{ J/cm}^2$ , когда учитывалось поглощение в плазме по модели [15] (результаты будут опубликованы отдельно).

На рис. 2 показаны расчетные зависимости температуры поверхности от времени  $T_s(t)$  для разных значений  $F_0$ . За время действия импульса  $T_s$  резко возрастает, достигает максимума с задержкой  $\sim 3\text{ ns}$  относительно пика импульса, а затем снижается вследствие отвода тепла в мишень. Температура достигает  $\sim 3300\text{ K}$  для  $2\text{ J/cm}^2$  и  $\sim 6800\text{ K}$  для  $4\text{ J/cm}^2$ . Соответствующие кинетические энергии атомов  $2kT_s$  [14] равны  $\sim 0.57$  и  $1.2\text{ eV}$ , что существенно меньше измеренных средних энергий (рис. 1). Сверхтепловые кинетические энергии нейтральных частиц наблюдаются во многих экспериментах по ИЛА и обусловлены, как правило, эффектом газодинамического ускорения при условии достаточного числа столкновений в факеле (число испаренных за импульс монослоев  $N_{\text{ML}}$  более  $\sim 1$ ) [17]. Наши расчеты для золота дают  $N_{\text{ML}} = 4$  и  $40$  для  $F_0 = 2$  и  $4\text{ J/cm}^2$  соответственно, что свидетельствует в



**Рис. 3.** ПЭМ-фотографии пленок золота, полученных методом ИЛА ( $F_0 = 6 \text{ J/cm}^2$ , 10 000 импульсов) при температуре 295 (a) и 700 К (b). На вставках приведены гистограммы распределений наночастиц по размерам.

пользу газодинамического механизма ускорения, по крайней мере для  $4 \text{ J/cm}^2$ . При этом среднего числа столкновений на частицу, равного  $\sim 7N_{\text{ML}}$  [18], явно недостаточно для начала процесса конденсации

в факеле. Так, согласно [19], конденсация паров серебра в стационарной сверхзвуковой струе при диаметре сопла 1 mm начинается при параметрах торможения  $T_0 = 2400$  К и  $p_0 = 84$  kPa, что соответствует среднему числу столкновений атома  $N_c \sim 350$ . В нашем случае, когда начальный перегрев относительно точки плавления выше (рис. 2), минимальное значение  $N_c$ , необходимое для начала конденсации, по-видимому, еще больше. Это подтверждает вывод о том, что наблюдаемые димеры эмитируются непосредственно с поверхности мишени.

При осаждении продуктов абляции на поверхность были получены наноструктурные пленки золота. При комнатной температуре синтеза наноструктуры имеют круглую форму с размытыми границами (рис. 3, *a*). Агломерация частиц не наблюдается. Средний диаметр наночастиц равен  $\sim 4$  nm и практически не зависит от  $F_0$ , а следовательно, от энергии частиц (при одинаковом количестве осажденного материала, что контролировалось числом лазерных импульсов). При этом для  $F_0 < 4$  J/cm<sup>2</sup> на поверхности пленки наблюдается заметное количество микрочастиц (размером 1–5  $\mu$ m), являющихся, очевидно, результатом выброса с мишени микрокапель из-за гидродинамической неустойчивости расплава [3]. С ростом  $F_0$  число микрокапель уменьшается, и при  $F_0 > 6$  J/cm<sup>2</sup> они практически не наблюдаются. Так как факел состоит из атомов сверхтепловых энергий, имеющих при осаждении высокую подвижность [8], мы полагаем, что формирование наноструктур происходит в результате диффузии атомов по поверхности и последующей нуклеации [8,9]. В нашем случае центрами нуклеации могут служить не только дефекты и флуктуации, но и поставляемые с продуктами абляции димеры Au<sub>2</sub>, поскольку при комнатной температуре димер золота является критическим зародышем [20].

При увеличении температуры подложки до 700 К подвижность атомов возрастает, число центров нуклеации уменьшается, димер больше не является критическим зародышем [20], и атомы перераспределяются по меньшему числу островков. Как результат, наноструктуры теперь имеют четкие границы, а их средний размер при тех же параметрах и количестве осаждаемых частиц возрастает до  $\sim 7$  nm (рис. 3, *b*). Таким образом, температура является важным параметром синтеза, позволяющим эффективно управлять размерами наноструктур на поверхности при их синтезе методом ИЛА.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках проектов 15-08-06591 (экспериментальная часть) и 14-08-00604 (моделирование).

**Список литературы**

- [1] *Schmid G., Corain B.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2003. Iss. 17. V. 2003. P. 3081.
- [2] *Haruta M.* // Chem. Record. 2003. V. 3. P. 75.
- [3] *Bäuerle D.* Laser Processing and Chemistry. Berlin, Heidelberg: Springer, 2011. 852 p.
- [4] *Булгаков А.В., Евтушенко А.Б., Шухов Ю.Г.* и др. // Квантовая электроника. 2010. Т. 40. С. 1021.
- [5] *Vitiello M., Amoroso S., Altucci C.* et al. // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 248. P. 163.
- [6] *Fazio E., Neri F., Ossi P.M.* et al. // Appl. Surf. Sci. 2009. V. 255. P. 9676.
- [7] *Kabashin A.V., Delaporta P., Pereira A.* et al. // Nanoscale Res. Lett. 2010. V. 5. P. 454.
- [8] *Dolbec R., Irissou E., Chaker M.* et al. // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. P. 201 406(R).
- [9] *Борман В.Д., Зенкевич А.В., Неволин В.Н.* и др. // ЖЭТФ. 2006. Т. 130. С. 984.
- [10] *Gonzalo J., Perea A., Babonneau D.* et al. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. P. 125 420.
- [11] *Bulgakova N.M., Evtushenko A.B., Shukhov Y.G.* et al. // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. P. 10 876.
- [12] *Bulgakov A.V., Bobrenok O.F., Kosyakov V.I.* et al. // ФТТ. 2002. Т. 44. С. 594.
- [13] *Jadraque M., Evtushenko A.B., Avila-Brandt D.* et al. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 5416.
- [14] *Krajnovich D.J.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. P. 726.
- [15] *Булгаков А.В., Булгакова Н.М.* // Квантовая электроника. 1999. Т. 27. С. 154. (*Bulgakov A.V., Bulgakova N.M.* // Quantum Electronics. 1999. V. 29. P. 433.)
- [16] *Зиновьев В.Е.* // Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
- [17] *Morozov A.A., Evtushenko A.B., Bulgakov A.V.* // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 106. P. 054 107.
- [18] *Morozov A.A.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 2015. V. 48. P. 195 501.
- [19] *Hagena O.F.* // Z. Phys. D. 1991. V. 20. P. 425.
- [20] *Tringides M.C.* // Surface diffusion: Atomistic and collective processes. N.Y.: Plenum Press, 1997. 724 p.