На правах рукописи

Хабаров Кирилл Михайлович

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОНОХРОМАТИЧЕСКОГО ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С МАССИВАМИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ РАЗНОЙ СТЕПЕНИ УПОРЯДОЧЕННОСТИ

Специальность 01.04.07 — Физика конденсированного состояния

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Долгопрудный — 2021

Работа прошла апробацию на кафедре нанометрологии и наноматериалов федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель: Иванов Виктор Владимирович, доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН, директор Физтех-школы электроники, фотоники и молекулярной физики МФТИ

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Московского физико-технического института (национального исследовательского университета) https://mipt.ru/education/post-graduate/soiskateli-fiziko-matematicheskie-nauki.php

Защита состоится 21.12.2021 в 15:00 на заседании диссертационного совета ФЭФМ 01.04.07.009 по адресу 141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, д. 9.

Работа представлена 5 октября 2021 г. в Аттестационную комиссию федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)» для рассмотрения советом по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, доктора наук в соответствии с п. 3.1 ст. 4 Федерального закона «О науке и государственной научно-технической политике».

Общая характеристика работы

Актуальность исследований

В настоящее время исследования с применением наноразмерных объектов (частиц, нитей и пленок) обладают высокой актуальностью. Интерес поддерживается благодаря возникающим эффектам сильной локализации света и резонансного усиления (ослабления) свойств содержащей такие объекты среды [1]. Эти эффекты, наблюдаемые как на одиночных нанообъектах, так и на их комбинациях и объединениях, находят применение в широком диапазоне научных и прикладных отраслей: наноэлектронике, фотонике, энергетике, спектроскопии, медицине, биологии, металлургии, коллоидной химии, 3D-печати и других.

Создаваемые на основе металлических нанообъектов плазмонные структуры можно использовать, например, в гибридных схемах передачи информации, совмещающих электронные и плазмонные компоненты [2]. Также на их основе активно ведутся разработки сенсоров химических и биологических веществ в малых концентрациях [3,4]. Это оказывается возможным благодаря высокой чувствительности резонансных особенностей оптических спектров структур к малейшим изменениям окружающего вещества, что может быть использовано, например, в задачах регистрации утечек опасных газов и примесных загрязнений источников питьевой воды.

Постоянно растущий интерес к наночастицам также связан с развитием аддитивных технологий печати микроструктур, позволяющим наносить и спекать массивы наночастиц на различных поверхностях. Печать микроструктур обладает большим прикладным потенциалом для изготовления структур широкого диапазона использования: устройств наноэлектроники, нелинейной оптики, детектирования веществ и других [5–7]. Отличительной чертой данных технологий является простота реализации и дешевизна производства, в сравнении с литографическими методами изготовления аналогичных структур. В настоящее

время аддитивные технологии печати представлены аэрозольной печатью микрокаплями дисперсий наночастиц [8] и аэрозольной печатью наночастицами, синтезированными в потоке газа [9]. Одним из перспективных методов синтеза наночастиц в потоке газа для задач аэрозольной печати выступает импульсно-периодический газовый разряд [10]. В представленном методе формируемые потоки наночастиц характеризуются средним размером около 10 нм и низким значением его среднеквадратичного отклонения.

Тема диссертации является актуальной для развития новой аддитивной технологии формирования и локального лазерного спекания микроразмерных массивов аэрозольных наночастиц. Для создания научных основ такой технологии необходимы исследования процессов взаимодействия оптического излучения с массивами металлических наночастиц разной степени упорядоченности, а именно с отдельными наночастицами и их агломератами в потоке газа, а также с массивами неупорядоченных наночастиц на поверхности подложек. Именно благодаря присутствию наномасштабов в исследуемых объектах, в них возможно появление нетипичных для кристаллических сплошных материалов эффектов, связанных с локализацией и усилением электромагнитных полей. Существование таких эффектов формирует интересную и сложную область исследований, ведущую к формированию множества приложений.

До настоящего времени ряд актуальных задач оставался незатронутым и требовал решений. Во-первых, было важно изучить процесс синтеза наночастиц в импульсном газовом разряде, а также его чувствительность к внешним факторам для увеличения стабильности режима генерации и воспроизводимости результата. Во-вторых, еще не проводилось исследований оптических свойств и динамики модификации формы и размера аэрозольных наночастиц в потоке газа. В-третьих, требовалось более тщательно изучить процесс взаимодействия монохроматического оптического излучения с массивами неупорядоченных аэрозольных наночастиц на

поверхности подложек. Наконец, требовалось разработать научные принципы лазерного спекания массивов аэрозольных наночастиц, синтезированных в импульсном газовом разряде. Именно в контексте разработки аэрозольной печати наночастицами с лазерным ассистированием в настоящей работе формировались массивы наночастиц разной степени упорядоченности - модельные объекты для исследований взаимодействия с лазерным излучением.

Целью диссертационного исследования является выявление взаимодействие закономерностей, определяющих монохроматического оптического излучения с массивами металлических наночастиц разной степени упорядоченности, в том числе с отдельными наночастицами и их агломератами в потоке газа и с массивами неупорядоченных наночастиц на поверхности подложек. В частности, это необходимо при создании научных основ метода локального лазерного спекания массивов аэрозольных металлических наночастиц для получения микроразмерных структур с высокой удельной проводимостью при эффективном использовании энергии лазерного излучения.

Цель диссертационного исследования достигается решением следующих задач: 1. Изучение особенностей синтеза аэрозольных серебряных наночастиц методом импульсного газового разряда при аксиальной асимметрии электродов в геометрии «rod-to-rod» для двух типов разрядных импульсов: колебательно-затухающего, в котором электроды меняют полярности в процессе одного разряда, и униполярного, в котором в процессе разряда электроды имеют заданную полярность;

Определение спектров экстинкции оптического излучения в диапазоне длин волн
 350 - 1000 нм для исходных и полностью термически спеченных агломератов
 золотых наночастиц в потоке аэрозоля;

3. Исследование процессов взаимодействия наносекундного импульсного лазерного излучения с длинами волн 527 и 1053 нм с агломератами золотых наночастиц, движущихся в потоке инертного газа;

4. Исследование коэффициентов ослабления непрерывного лазерного излучения с длинами волн 527 и 1053 нм микроразмерными неупорядоченными массивами серебряных наночастиц на подложках, в том числе изучение влияния возбуждения плазмонных колебаний при взаимодействии излучения с наночастицами в составе массивов;

5. Определение условий эффективного поглощения лазерного излучения массивами неупорядоченных серебряных наночастиц на кремниевых подложках в процессах их спекания непрерывным и наносекундным импульсным лазерным излучением с длинами волн 527, 980 и 1053 нм;

6. Изучение процессов лазерного спекания массивов серебряных наночастиц на поверхности кремниевых подложек при воздействии непрерывным и наносекундным импульсным излучениями с длинами волн 527, 980 и 1053 нм, с определением их размерных параметров, проводимости и микроструктуры;

7. Исследование процессов лазерного спекания массивов неупорядоченных серебряных наночастиц на термочувствительных подложках полиимида наносекундным импульсным излучением с длинами волн 527 и 1053 нм.

Научная новизна работы заключается в получении новых научных результатов: 1. Обнаружено, что уменьшение степени аксиальной асимметрии электродов, выражаемой в уменьшении угла между их торцевыми поверхностями в межэлектродном промежутке, приводит к снижению энергетической эффективности и массовой производительности синтеза аэрозольных серебряных наночастиц в процессах импульсного газового разряда при одновременном улучшении качественного состава наночастиц за счет уменьшения доли наночастиц крупнее 40 нм.

2. Впервые получены спектры экстинкции при воздействии монохроматического оптического излучения в диапазоне длин волн 350 - 1000 нм на исходные и полностью термически спеченные агломераты золотых наночастиц в составе аэрозоля. Установлено, что экстинкция аэрозольных агломератов с размерами в

диапазоне 150 — 280 нм, состоящих из первичных наночастиц со средним диаметром 10 нм, характеризуются почти постоянными значениями в зависимости от длины волны со слабо выраженным минимумом около 520 нм и незначительной зависимостью от размера агломератов. В результате спекания агломератов с превращением в сферические наночастицы, в спектрах экстинкции наблюдался пик с максимумом на длине волны 528 нм, соответствующий плазмонным колебаниям на уединенных наночастицах.

3. При спекании импульсным наносекундным лазерным излучением аэрозольных агломератов с размерами в диапазоне 150 — 280 нм, состоящих из первичных золотых наночастиц со средним диаметром 10 нм, впервые наблюдалась усадка с S-образной зависимостью размера от плотности энергии импульса. Полное спекание агломератов с превращением в сферические наночастицы реализовывалось по дискретно-ступенчатому механизму при воздействии определенным количеством лазерных импульсов, зависимым от плотности их энергии.

4. Впервые установлено, что ослабление излучения массивами наночастиц с неупорядоченной укладкой на подложках зависит от возбуждения плазмонных колебаний на уединенных сферических наночастицах и на их агломератах с добротностью, зависящей как от ширины распределения наночастиц по размерам в составе массива, так и от степени их пространственной неупорядоченности.

5. Обнаружено, что в процессах локального лазерного спекания массивов неупорядоченных серебряных наночастиц со средним диаметром 10 нм с использованием наносекундных импульсных и непрерывных источников полное спекание излучением с длиной волны 527 нм реализуется под воздействием на порядок меньшей энергии по сравнению с использованием длинноволновых излучений 980 и 1053 нм.

6. В структуре спеченных лазерным излучением массивов серебряных наночастиц впервые обнаружено формирование приповерхностного слоя с существенно меньшей пористостью относительно оставшейся части образца и толщиной 0,5 и 1,0 мкм при использовании импульсного наносекундного и непрерывного лазерных

источников, соответственно. Наибольшие значения средней удельной проводимости, составляющие 0,14 и 0,5 от проводимости кристаллического серебра, достигаются при спекании непрерывным лазерным излучением с длинами волн 527 и 980 нм, соответственно.

7. Впервые реализовано лазерное спекание массивов неупорядоченных серебряных наночастиц на термочувствительных подложках при использовании наносекундных импульсных источников с длинами волн 527 и 1053 нм, приводящее к втрое большей средней удельной проводимости в сравнении с проводимостью аналогичных массивов на кремниевых подложках.

Научная и практическая значимость работы состоит в возможности применения аддитивных технологий, использующих проводящие наночастицы в качестве формирующего материала, для создания ряда изделий электроники и фотоники в микронном диапазоне размеров. Такие методы являются более производительными и экономически выгодными в диапазоне проектных масштабов 5 – 500 мкм по сравнению с традиционными технологиями изготовления микроструктур: литографией, молекулярно-пучковой эпитаксией, МОС-гидридной эпитаксией и других. Качество изготавливаемых данной технологией структур напрямую зависит от состава наночастиц. Результаты исследований влияния аксиальной асимметрии электродов в геометрии «rod-to-rod» на качество импульсном синтезируемых наночастиц В газовом разряде позволяют прогнозировать получение наночастиц с заданной производительностью при узком распределении по размерам с высокой степенью воспроизводимости. Это важно для применений в аэрозольной печати наночастицами, при изготовлении чернил для струйной печати, при формировании плазмонных наноструктур, нанодисперсий для тонкой полировки при планаризации и других задач.

Метод аэрозольной печати, основанный на селективном осаждении на подложку аэродинамически сфокусированных потоков наночастиц, уникален для

формирования массивов наночастиц. Важным преимуществом такой печати является возможность последующего спекания массивов при пониженных температурах из-за малых размеров частиц посредством воздействия адресного локального нагрева. В результате подобного воздействия возможна печать проводящих микроструктур на термочувствительных подложках, например, на пластике. Последующее спекание целесообразно осуществлять адресной доставкой энергии с помощью лазерного излучения. Именно этот метод удобен благодаря возможности точной подстройки параметров: длины волны, диаметра лазерного пятна, мощности, типа используемого излучения и других. Результаты исследований взаимодействия монохроматического оптического излучения, в том числе лазерного излучения, с наночастицами в потоке аэрозоля и с наночастицами в составе массивов на подложках будут востребованы для создания технологий получения плазмонных наночастиц заданных размеров, технологий прямого лазерного спекания микроструктур и создания 3D-принтеров на этой основе, технологий формирования массивов плазмонных и каталитических наночастиц и других актуальных технологий с применением наночастиц заданных размеров.

Таким образом, результаты работы могут быть полезны другим научным и техническим группам для решения задач по формированию массивов наночастиц и исследований, связанных с их использованием, например, при создании химических и биологических сенсоров.

Положения, выносимые на защиту

1. Уменьшение степени аксиальной асимметрии электродов, выражаемой в уменьшении угла между их торцевыми поверхностями в межэлектродном промежутке, приводит к снижению энергетической эффективности и массовой производительности синтеза аэрозольных серебряных наночастиц в процессах импульсного газового разряда при одновременном улучшении качественного

состава за счет уменьшения доли наночастиц крупнее 40 нм до полного их исключения при симметрии электродов.

2. Спектры сечения экстинкции аэрозольных агломератов с размерами в диапазоне 150 — 280 нм, состоящих из первичных золотых наночастиц со средним размером 10 нм, характеризуются почти постоянными значениями сечения в диапазоне длин волн 350-1000 нм со слабо выраженным минимумом при 520 нм и незначительной зависимостью от размера агломератов. В результате спекания агломератов с превращением в сферические наночастицы, в спектрах экстинкции возникает пик с максимумом на длине волны 528 нм, соответствующий плазмонным колебаниям на уединенных наночастицах.

3. Спекание импульсным наносекундным лазерным излучением аэрозольных агломератов с размерами в диапазоне 150 — 280 нм, состоящих из первичных золотых наночастиц со средним диаметром 10 нм, характеризуется усадкой с S-образной зависимостью размера от плотности энергии импульса. Полное спекание агломератов с превращением в сферические наночастицы реализуется по дискретно-ступенчатому механизму при воздействии определенным количеством лазерных импульсов, зависимым от плотности их энергии.

4. Ослабление излучения массивами наночастиц с неупорядоченной укладкой на подложках зависит от возбуждения плазмонных колебаний на уединенных сферических наночастицах и на их агломератах с добротностью, зависящей как от ширины распределения наночастиц по размерам в составе массива, так и от степени их пространственной неупорядоченности.

5. В процессах локального лазерного спекания массивов неупорядоченных серебряных наночастиц со средним размером 10 нм с использованием наносекундных импульсных и непрерывных источников полное спекание излучением с длиной волны 527 нм реализуется под воздействием на порядок меньшей энергии по сравнению с использованием длинноволновых излучений 980 и 1053 нм.

6. При лазерном спекании массивов неупорядоченных серебряных наночастиц на кремниевых подложках формируется приповерхностный слой с существенно меньшей пористостью относительно оставшейся части образца и толщиной 0,5 и 1,0 мкм при использовании импульсного наносекундного и непрерывного лазерных источников, соответственно. Наибольшие значения средней удельной проводимости, составляющие 0,14 и 0,5 от проводимости кристаллического серебра, достигаются при спекании непрерывным лазерным излучением с длинами волн 527 и 980 нм, соответственно.

7. Лазерное спекание массивов неупорядоченных серебряных наночастиц на термочувствительных подложках из полиамида при использовании наносекундных импульсных источников с длинами волн 527 и 1053 нм приводит к втрое большей средней удельной проводимости в сравнении с проводимостью аналогичных массивов на кремниевых подложках.

Обоснованность и достоверность результатов и выводов

Выводы диссертации обоснованы подтверждением с помощью сопоставления результатов исследования с опубликованными статьями и патентами научных и технологических групп, обсуждения результатов и их сверке с исследованиями на научных конференциях, проведения подробных расчетов и сопоставления результатов расчетов с экспериментальными результатами, экспертных оценок специалистов в ходе рецензирования публикуемых статей, а также публикацией результатов исследования в рецензируемых научных изданиях и цитированием опубликованных статей.

Высокая степень точности измерений и объективности оценок результатов исследования обеспечена использованием современных методик сбора данных и оборудования, воспроизодимостью результатов измерений и строгостью построения рассуждений.

Апробация работы

Результаты, представленные в диссертационной работе, докладывались на международных и всероссийских конференциях:

- 6^я, 7^я и 8^я Международная школа-конференция Saint Petersburg OPEN по оптоэлектронике, фотонике, нано- и нанобиотехнологиям (Санкт-Петербург, 2019, 2020 и 2021);
- Школа молодых ученых, проходящая в рамках Международного форума «Микроэлектроника – 2019» (Гурзуф, Крым, 2019);
- V всероссийский молодежный научный форум «Наука будущего наука молодых» (Москва, 2020);
- 13^е Петряновские и 4^е Фуксовские чтения (Нижний Новгород, 2021).

Публикации

Основное содержание работы изложено в 3 статьях в рецензируемых журналах и в 2 расширенных тезисах докладов на конференциях, индексируемых в базах данных WoS и Scopus, в 6 тезисах докладов на конференциях и представлено в 5 патентах.

Личный вклад автора

Формулировка задач научно-исследовательской работы, анализ литературы, экспериментальная работа, а также анализ полученных результатов, выполнены автором лично или при его непосредственном участии в центре испытаний функциональных материалов Московского физико-технического института (научно-исследовательского университета), г. Долгопрудный.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы. Объем работы составляет 156 страниц, включая 67 рисунков, 11 таблиц, 39 формул и список литературы из 191 наименований.

Содержание работы

Во введении дана общая характеристика работы: обоснована актуальность, поставлены цели исследований, научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены положения, выносимые на защиту, приведены сведения о достоверности и апробации результатов, основных публикациях, объеме и структуре работы.

В первой главе приведен краткий обзор существующих исследований по теме диссертации: описаны основные методы синтеза наночастиц, исследований наночастиц, формирования массивов наночастиц на подложках, обсуждаются процессы взаимодействия лазерного излучения с отдельными металлическими наночастицами и с дисперсными материалами, состоящими из металлических наночастиц. Описаны основные эффекты, возникающие при взаимодействии монохроматического оптического излучения с длинами волн в видимом и ближних УФ и ИК диапазонах с уединенными наночастицами, их агломератами и массивами неупорядоченных наночастиц. Рассмотрены процессы и результаты воздействия лазерного излучения различной мощности на наночастицы и их объединения: обсуждаются процессы поглощения и рассеяния излучения агломератами наночастиц, в том числе приводящие к их модификации вследствие спекания материала. В главе представлены преимущества использования лазерного излучения для процессов спекания по сравнению с альтернативными методами: в термической конвекционной печи, микроволновым излучением, и другими. Выявлены основные проблемы получения высокой удельной проводимости спекаемых массивов, связанные с плотностью укладки наночастиц в их составе и подбором оптимизирующих параметров для их спекания.

Вторая глава содержит описание методов, используемых в настоящей работе. Синтез первичных наночастиц, осуществляемый методом импульсного газового разряда (Рисунок 1 (a)), характеризуется высокой производительностью и узким

распределением наночастиц по размерам с максимумом около 10 нм. В процессе движения потока аэрозоля наночастицы испытывают множество столкновений и объединяются в дендритоподобные агломераты произвольной формы со средними размерами порядка 100 нм.



Рисунок 1 – Схема установки для синтеза наночастиц в импульсном газовом разряде (а) и осциллограмма разрядного импульса с RC-делителя напряжения (б).

На разнообразие наночастиц и стабильность режимов их синтеза влияет множество параметров, например, энергия импульсного разряда конденсатора, частота повторения разрядов и параметры несущего газа такие, как состав, расход, давление и температура. Однако, при установке электродов в камере синтеза наночастиц трудно выдержать аксиальную симметрию устанавливаемых электродов и симметрию их взаимного расположения. Появление случайного угла между плоскостями эрозируемых торцов электродов влечет за собой изменение в составе синтезируемых наночастиц и невоспроизводимость результатов. Влияние этого важного параметра на процессы синтеза в импульсном газовом разряде, а именно на энергетическую эффективность и дисперсный состав получаемых наночастиц, приведено в параграфе 2.3. Исследование выполнено для двух типов разрядных импульсов тока: колебательно-затухающего (Рисунок 1 (б)), в котором электроды меняли полярности в процессе одного разрядного импульса, и

униполярного, в котором электроды имели неизменную полярность в процессе одного разряда. Степень аксиальной асимметрии электродов в конфигурации «rod-to-rod» искусственно задавали с помощью установки угла между торцевыми поверхностями электродов, обращенных друг к другу (Рисунок 2).



Рисунок 2 – Фотографии промежутка между электродами, торцевые поверхности которых формируют угол 15°: до начала разрядного процесса (а), во время разрядного процесса (б) и после искровой обработки в течение 6 часов (в) колебательно-затухающим импульсом тока.

В процессе работы установки выступающие части скошенных под углом электродов снашиваются электрической эрозией, формируя увеличивающиеся по площади параллельные поверхности и приближая аксиальную симметрию электродов. Кинетика увеличения рабочей площади скошенных электродов отображается наблюдаемыми закономерностями снижения с течением времени среднего размера наночастиц, измеряемых в потоке по электрической подвижности (Рисунок 3 (r - e)). Данный результат говорит о возможности управления размерами синтезируемых наночастиц путем изменения степени аксиальной асимметрии электродов, например, посредством установки их торцевых поверхностей под определенным углом.



Рисунок 3 – ПЭМ изображения наночастиц (а - в) и временные зависимости модального размера агломератов наночастиц в процессе износа электродов эрозией искрового разряда (г - е) с колебательно-затухающим импульсом тока для электродов

с торцами, расположенными параллельно (а, г), под углами 7° (б, д) и 15° (в, е).

Уменьшение угла между торцевыми поверхностями электродов В межэлектродном промежутке, приводит К снижению энергетической эффективности m_e и массовой производительности μ синтеза аэрозольных серебряных наночастиц в процессах импульсного газового разряда, которые могут быть рассчитаны из экспериментальных данных по формулам:

$$m_e(t) = \frac{R_e}{R_s} \frac{2\mu(t)}{CU_0^2(t)\nu(t)'}$$
(1)

$$\mu(t) = \Delta M \frac{n(t)D^{3}(t)}{\int_{0}^{T} n(t)D^{3}(t)dt},$$
(2)

где C – емкость конденсатора, R_e - полное эквивалентное электросопротивление разрядного контура, R_s – эквивалентное сопротивление межэлектродного промежутка, U – напряжение на конденсаторе, ν – частота следования разрядных импульсов, n – концентрация агломератов, D – средний размер агломератов, ΔM – суммарная убыль массы электродов. Одновременно с уменьшением степени аксиальной асимметрии происходит улучшение качественного состава наночастиц (Рисунок 3 (а - в)) за счет уменьшения доли частиц крупнее 40 нм.

В третьей главе приведены исследования процессов взаимодействия белого света галогеновой лампы и наносекундного импульсно-периодического лазерного излучения с длинами волн 527 и 1053 нм с потоком аэрозольных агломератов золотых наночастиц, синтезированных в импульсном газовом разряде. Для этого использовалась разработанная нами ячейка лазерной модификации, в которой исследуемый аэрозольный поток совмещается с оптической осью воздействующего излучения (Рисунок 4).



Рисунок 4 – Схема экспериментальной установки: на вставке приведено схематическое изображение ячейки лазерной модификации.

При такой организации эксперимента наночастицы оказываются пространственно-разделенными, а их взаимодействия друг с другом и со стенками ячейки минимизированы. В отдельных экспериментах агломераты первичных наночастиц подвергались термическому воздействию в газовом тракте трубчатой печи, поддерживающей температуру 750°С. В таких процессах агломераты, прошедшие через высокотемпературную зону, превращались в уединенные наночастицы сферической формы в результате термического спекания. При четырех значениях расхода газа, влияющего на размер агломератов в потоке, были получены спектры сечения экстинкции изучаемых наночастиц (Рисунок 5) по формуле:

$$\sigma_{ext} = \frac{1}{nl} \ln\left(\frac{I_0}{I_0 - I}\right),\tag{3}$$

где I и I_0 – значения интенсивностей лампы спектрофотометра на заданной длине волны на выходе из ячейки лазерной оптимизации, заполненной аэрозолем и только газом соответственно, l – рабочая длина ячейки, n – концентрация наночастиц в потоке газа при заданном значении расхода, определенная с помощью счетчика частиц.



Рисунок 5 - Спектры сечения экстинкции наночастицы, усредненной по потоку, для исходных агломератов золотых наночастиц (а) и термически модифицированных сферических наночастиц (б), полученных при разных расходах газа.

При воздействии наносекундного импульсного лазерного излучения в потоке аэрозоля реализовывалось спекание наночастиц. Динамика изменения размеров наночастиц описывалась S-образной зависимостью от плотности энергии импульса, типичной для спекания порошковых тел, с участком быстрого уменьшения размера в области определенного порогового значения плотности энергии. Пример такой зависимости для спекания агломератов излучением с длиной волны 1053 нм на фиксированных частотах 50 и 500 Гц при потоке 50 мл/мин с их превращением в сферические наночастицы представлен на рисунке 6.



Рисунок 6 - Зависимость размера наночастиц на выходе из ячейки лазерной модификации от плотности энергии импульса лазерного излучения с длиной волны 1053 нм при частотах следования импульса 50 и 500 Гц и расходе аэрозоля 50 мл/мин.

Модификация наночастиц лазерными импульсами характеризуется импульснопериодическим тепловым режимом с коротким наносекундным временем разогретого состояния после воздействия очередного импульса и длинным миллисекундным отрезком времени при температуре окружающего газа до прихода следующего импульса. Полное спекание агломератов лазерным излучением до их превращения в сферические наночастицы (Рисунок 7) реализуется по дискретноступенчатому механизму при воздействии определенным количеством лазерных импульсов, зависимым от плотности их энергии. При этом энергия импульса и эффективность поглощения излучения наночастицами являются ключевыми параметрами для лазерной модификации наночастиц, в сравнении с частотой следования импульсов и средней мощностью излучения.



Рисунок 7 – ПЭМ изображения наночастиц, спеченных лазерным излучением с длиной волны 1053 нм при плотности энергии импульса 12,7 мДж/см², частоте следования 500 Гц и расходах газа 50 (а), 100 (б), 200 (в) и 400 мл/мин (г).

В четвертой главе представлены исследования оптических свойств массивов неупорядоченных серебряных наночастиц, сформированных сухой аэрозольной печатью на поверхности стеклянных подложек. В экспериментах использовалось непрерывное лазерное излучение с длинами волн 527 и 980 нм. По зависимостям коэффициента пропускания этого излучения от толщины исследуемого массива в предположении применимости закона Бугера-Ламберта-Бера для дисперсных систем с разными толщинами были определены размерные коэффициенты ослабления излучения k_{λ} (Рисунок 8). Для массивов исходных и термически модифицированных агломератов наночастиц, размерные коэффициенты ослабления излучения составили порядка 10⁻² и 10⁻³ нм⁻¹ соответственно. При этом коэффициенты ослабления на длине волны близкой к возбуждению плазмонного резонанса оказываются выше. Измеренные оптические спектры пропускания массивов в диапазоне длин волн от 320 до 800 нм (Рисунок 9) дополнительно подтверждают этот эффект.



Рисунок 8 - Зависимости безразмерного коэффициента ослабления излучения массивами исходных (а) и термически модифицированных (б) аэрозольных агломератов наночастиц от толщины слоя наночастиц.



Рисунок 9 - Оптические спектры пропускания микроструктур, состоящих из агломератов наночастиц (черная линия) и из термически модифицированных сферических наночастиц (красная линия).

Представленные в данной главе результаты характеризуют процесс ослабления излучения массивами с неупорядоченной укладкой наночастиц зависимым от эффектов как на уединенных сферических наночастицах, так и на их агломератах. В первую очередь эти эффекты определяются возбуждением плазмонных колебаний с добротностью, зависящей как от ширины распределения наночастиц в составе структуры по размерам, так и от их степени неупорядоченности.

В пятой главе проведен сравнительный анализ использования наносекундных импульсных и непрерывных источников лазерного излучения с длинами волн 527, 980 и 1053 нм при спекании массивов неупорядоченных серебряных наночастиц. В исследовании осуществлялось варьирование доставляемой к поверхности образца плотности энергии, управляемой мощностью излучения и скоростью перемещения лазерного пучка.

Для спеченных образцов на поверхности кремниевых подложек исследовалась средняя удельная проводимость, профиль сечения и особенности микроструктуры. Наибольшая средняя удельная проводимость, равная 0,5 от удельной проводимости кристаллического серебра, достигнута при использовании непрерывного излучения с длиной волны 980 нм при плотности энергии 10⁵ Дж/см² (Рисунок 10).



Рисунок 10 - Зависимости удельной электрической проводимости спеченных массивов наночастиц от подводимой к образцу удельной энергии для импульсных лазерных источников с длинами волн (а) 527 нм, (б) 1053 нм и непрерывных лазерных источников с длинами волн (в) 527 нм, (г) 980 нм при различных значениях их средней мощности.

Поскольку поглощение наночастиц посредством затухания плазмонных колебаний носит резонансный характер, процессы спекания массивов наночастиц должны существенно зависеть OT длины волны лазерного излучения. Действительно, в процессах спекания массивов наночастиц серебра импульсным и непрерывным излучением на длинах волн 527, 980 и 1053 нм установлено, что энергия, затрачиваемая при спекании лазерным излучением с длиной волны 527 нм, оказывается на порядок меньше, чем при спекании длинноволновым излучением. В процессе спекания происходит укрупнение наночастиц в составе образцов, при этом резонансная длина волны поглощаемого излучения сдвигается в сторону красного света. В частности, при диаметре частиц около 200 нм поглощение для излучения с длиной волны 527 нм достигает максимума, однако для длины волны 980 нм все также мало. Именно этим эффектом объясняется необходимость затрачивать значительно больше энергии для лазерного спекания при увеличении длины волны используемого излучения, чтобы получить близкие результаты по средней удельной проводимости микроструктур.

Показано, что в процессах спекания возле поверхности образцов формируется слой с существенно меньшей пористостью относительно оставшейся части образца, толщина которого коррелирует с типом и параметрами используемого излучения. Так, непрерывные источники формируют более глубокий слой с толщиной порядка 1,0 мкм, используя механизм теплопередачи в дополнение к прямому поглощению излучения наночастицами. При этом наносекундные импульсные источники не обеспечивают спекание образца теплопроводностью, поскольку образец рассеивает энергию за время повторения импульсов, формируя проводящий слой меньшей пористости с толщиной около 0,5 мкм и размерами кристаллитов 70-80 нм (Рисунок 11). В предположении, что в плотном приповерхностном слое и в пористой зоне образца проводимости значительно отличаются и однородны в соответствующих

зонах, среднюю удельную электропроводность всего образца можно представить уравнением:

$$\sigma = \frac{(S_{np}\sigma_{np} + S_p\sigma_p)}{S_0},\tag{4}$$

где S_{np} , S_p , S_0 – площади сечений плотной и пористой зон и сечения массива в целом соответственно, σ_{np} , σ_p – неизвестные удельные электропроводности плотной и пористой зон соответственно.



Рисунок 11 - РЭМ изображения изломов спеченных массивов серебряных наночастиц: общий вид характерного излома спеченной линии на подложке (а), участок излома, включающий границу внешней поверхности (б), внутренний участок излома (в). Изображения представлены для структуры, спеченной импульсным лазерным источником с длиной волны 527 нм.

Максимальные достигнутые значения средней удельной проводимости при спекании импульсными лазерами с длинами волн 527 и 1053 нм оказались меньше

удельной проводимости кристаллического серебра в 66 и 30 раз соответственно. При площади сечения плотного слоя в этих экспериментах около 10% от площади сечения всей линии локальные проводимости в плотных слоях согласно формуле (4) могут приближаться к значениям примерно в 6,6 и в 3 раза меньшим удельной проводимости кристаллического серебра. В аналогичных экспериментах с непрерывными лазерами с длинами волн 527 и 980 нм было установлено отличие значений средней удельной проводимости образцов от удельной проводимости кристаллического серебра в 7 и 2 раза соответственно. В этих образцах площадь сечения плотных слоев составила около 16% от площади сечения всей линии. Исходя из высоких значений средней проводимости и уравнения (4) можно заключить, что в обоих случаях проводимость этих слоев может приближаться к удельной проводимости кристаллического серебра, а при спекании излучением с длиной волны 980 нм значительная проводимость дополнительно формируется по пористой микроструктуре вдали от поверхности образца.

В пятой главе также продемонстрирована применимость лазерного спекания массивов серебряных наночастиц на термочувствительных подложках полиимида. Значения средней удельной проводимости массивов, спеченных наносекундным импульсным лазерным излучением с длинами волн 527 и 1053 нм, оказались равными 0,05 и 0,1 от удельной проводимости кристаллического серебра. Данный результат также оказался в 3 раза лучше по сравнению со спеченными в тех же условиях массивами, расположенными на поверхности кремниевых подложек. Поскольку доля передаваемой массиву наночастиц энергии излучения на заданной длине волны была одинаковой при использовании подложек двух типов, то поступающая энергия эффективнее затрачивается на спекание наночастиц на поверхности полиимида. Более высокая эффективность лазерного спекания объясняется влиянием более низкой теплопроводности кремния (149 Вт/(м·К)).

В заключительной части диссертационной работы обсуждается потенциальное развитие исследований, а также сформулированы основные выводы по результатам работы и приведен список цитируемой литературы.

Основные результаты и выводы

1. Показано, что уменьшение степени аксиальной асимметрии устанавливаемых электродов, выражаемой в уменьшении угла между их торцевыми поверхностями в межэлектродном промежутке, приводит к снижению энергетической эффективности и массовой производительности синтеза аэрозольных серебряных наночастиц в процессах импульсного газового разряда при одновременном улучшении качественного состава наночастиц за счет уменьшения доли частиц крупной фракции с размерами более 40 нм до полного их исключения при симметрии электродов.

2. Разработана ячейка лазерной модификации, совмещающая аэрозольный поток с оптической осью излучения, для задач исследования оптических спектров аэрозольных наночастиц и изучения динамики модификации их формы и размеров. 3. Установлено, что спектры сечения экстинкции аэрозольных агломератов с размерами в диапазоне 150 — 280 нм, состоящих из первичных золотых наночастиц со средним размером 10 нм, характеризуются почти постоянными значениями в диапазоне длин волн 350-1000 нм со слабо выраженным минимумом при 520 нм и незначительной зависимостью от размера агломератов. В результате спекания аэрозольных агломератов до их превращения в сферические наночастицы, в спектрах сечения экстинкции возникает пик с максимумом на длине волны 528 нм, колебаний соответствующий возбуждению плазмонных на уединенных наночастицах.

4. При исследовании процессов воздействия импульсного лазерного излучения с длинами волн 527 и 1053 нм на агломераты наночастиц золота установлено, что спекание импульсным наносекундным лазерным излучением аэрозольных

агломератов с размерами в диапазоне 150 — 280 нм, состоящих из первичных наночастиц со средним диаметром 10 нм, характеризуется усадкой с S-образной зависимостью размера от плотности энергии импульса. Полное спекание агломератов до их превращения в сферические наночастицы реализуется по дискретно-ступенчатому механизму при воздействии определенным количеством лазерных импульсов, зависимым от плотности их энергии.

5. Ослабление излучения массивами наночастиц с неупорядоченной укладкой на подложках зависит от возбуждения плазмонных колебаний на уединенных сферических наночастицах и на их агломератах с добротностью, зависящей как от ширины распределения наночастиц по размерам в составе массива, так и от степени их пространственной неупорядоченности.

6. Установлено, что в процессах локального лазерного спекания массивов неупорядоченных серебряных наночастиц со средним размером 10 нм с использованием наносекундных импульсных и непрерывных источников полное спекание излучением с длиной волны 527 нм реализуется под воздействием на порядок меньшей энергии по сравнению с использованием длинноволновых излучений (980 и 1053 нм), благодаря выполнению условий для резонансного плазмонного поглощения излучения на длине волны 527 нм.

7. Показано, что при лазерном спекании массивов неупорядоченных серебряных наночастиц на кремниевых подложках формируется приповерхностный слой с существенно меньшей пористостью относительно оставшейся части образца и толщиной 0,5 и 1,0 мкм при использовании импульсного наносекундного и непрерывного лазерных источников, соответственно. Наибольшие значения средней удельной проводимости, составляющие 0,14 и 0,5 от проводимости кристаллического серебра, достигаются при спекании непрерывным лазерным излучением с плотностью энергии в диапазоне $10^3 - 10^5 \, \text{Дж/см}^2$ для длин волн 527 и 980 нм, соответственно.

8. Установлено, что лазерное спекание массивов неупорядоченных серебряных наночастиц на термочувствительных подложках из полиамида при использовании наносекундных импульсных источников с длинами волн 527 и 1053 нм с плотностью энергии в диапазоне $10^3 - 10^5$ Дж/см² приводит к втрое большей средней удельной проводимости массивов в сравнении с проводимостью аналогичных массивов на кремниевых подложках.

Список основных публикаций по теме диссертации

- Khabarov, K. M. et al. Laser sintering of silver nanoparticles deposited by dry aerosol printing// Journal of Physics: Conference Series, 2019, Vol. 1410, No. 1, p. 012217. DOI: 10.1088/1742-6596/1410/1/012217
- Khabarov, K. et al. The influence of laser sintering modes on the conductivity and microstructure of silver nanoparticle arrays formed by dry aerosol printing// Applied Sciences, 2020, 10(1), 246.

DOI: 10.3390/app10010246

 Khabarov, K. M. et al. The study of radiation attenuation in disordered silver nanoparticles arrays formed by dry aerosol printing// Journal of Physics: Conference Series, 2020, Vol. 1695, No. 1, p. 012104.

DOI: 10.1088/1742-6596/1695/1/012104

 Khabarov, K. et al. Influence of Ag Electrodes Asymmetry Arrangement on Their Erosion Wear and Nanoparticle Synthesis in Spark Discharge// Applied Sciences, 2021, 11(9), 4147.

DOI: 10.3390/app11094147

 Khabarov, K. et al. Modification of Aerosol Gold Nanoparticles by Nanosecond Pulsed-Periodic Laser Radiation// Nanomaterials, 2021, 11(10), 2701. DOI: 10.3390/nano11102701

Список основных патентов по теме диссертации

- Иванов В.В., Мыльников Д.А., Ефимов А.А., Борисов В.И., Хабаров К.М. RU 2693734 C1.
- Иванов В.В., Ефимов А.А., Хабаров К.М., Тужилин Д.Н., Сапрыкин Д.Л. RU 2723341 C1.
- Иванов В.В., Ефимов А.А., Хабаров К.М., Тужилин Д.Н., Сапрыкин Д.Л. RU 2730008 C1.
- 4. Иванов В.В., Ефимов А.А., Хабаров К.М., Тужилин Д.Н., Сапрыкин Д.Л. RU 2729254 C1.
- Иванов В.В., Ефимов А.А., Хабаров К.М., Тужилин Д.Н., Сапрыкин Д.Л. RU 2722961 C1.

Список цитируемой литературы

- Maier S.A. Plasmonics: Fundamentals and Applications. Springer Science & Business Media, 2007. 234 p.
- Bozhevolnyi S. Plasmonic Nanoguides and Circuits. Pan Stanford Publishing, 2009. 450 p.
- Moirangthem R.S. et al. Enhanced localized plasmonic detections using partiallyembedded gold nanoparticles and ellipsometric measurements // Biomed. Opt. Express, BOE. Optical Society of America, 2012. Vol. 3, № 5. P. 899–910.
- 4. Mohammed A.M. Fabrication and characterization of gold nano particles for DNA biosensor applications // Chinese Chemical Letters. 2016. Vol. 27, № 5. P. 801–806.
- 5. Kulkarni P., Baron P.A., Willeke K. Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications. John Wiley & Sons, 2011. 904 p.
- 6. Edelstein A.S., Cammaratra R.C. Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications, Second Edition. CRC Press, 1998. 619 p.

- Kruis F.E., Fissan H., Peled A. Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications—a review // Journal of Aerosol Science. 1998. Vol. 29, № 5. P. 511–535.
- Jones C.S. et al. Aerosol-jet-printed, high-speed, flexible thin-film transistor made using single-walled carbon nanotube solution // Microelectronic Engineering. 2010. Vol. 87, № 3. P. 434–437.
- 9. Efimov A.A. et al. Study of aerosol jet printing with dry nanoparticles synthesized by spark discharge // J. Phys.: Conf. Ser. IOP Publishing, 2017. Vol. 917. P. 092020.
- 10. Schmidt-Ott A. Spark Ablation: Building Blocks for Nanotechnology. CRC Press, 2019. 474 p.