

## ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ИХ РАСПЛАВЛЕНИИ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

В. К. Пустовалов<sup>1</sup>, А. Н. Чумаков<sup>2\*</sup>

УДК 535.621.373.8;620.3

<sup>1</sup>Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси,

220072, Минск, просп. Независимости, 68, Беларусь; e-mail: a.chumakov@dragon.bas-net.by

(Поступила 27 июня 2016)

*Теоретически рассчитаны и исследованы зависимости поперечных сечений и факторов эффективности поглощения, рассеяния и ослабления лазерного излучения с  $\lambda = 532$  нм и в диапазоне 475—625 нм для двухслойных сферических наночастиц золота радиусами  $r_{00} = 10, 25, 50, 75$  и 100 нм при изменении радиуса твердого и жидкого ядра в интервале  $0-r_{00}$ . Установлено, что изменение оптических параметров наночастицы при изменении агрегатного состояния материала (плавлении) оказывает определяющее влияние на динамику нагрева наночастицы выше температуры плавления и последующие тепловые процессы.*

**Ключевые слова:** наночастица, лазерное излучение, расплавление, оптические характеристики.

*Cross-sections and efficiency factors of absorption, scattering, and attenuation of the laser radiation with a wavelength  $\lambda = 532$  nm and in the wavelength range 475—625 nm for the two-layer spherical gold nanoparticles, which were partially melted, were calculated and studied theoretically for the particles with the radii  $r_{00} = 10, 25, 50, 75$  and 100 nm assuming different ratios between shell and core in the range  $0-r_{00}$ . It was found that the changes in the optical parameters of nanoparticles with the changing of the aggregate state (melting) influences greatly on the heating dynamics of nanoparticles above the melting point and subsequent thermal processes.*

**Keywords:** nanoparticle, laser radiation, melting, optical characteristics.

**Введение.** Процессы взаимодействия интенсивного лазерного излучения с наночастицами (НЧ) представляют значительный интерес для различных применений в нанотехнологиях. В первую очередь воздействие лазерного излучения на НЧ используется для изменения формы, размеров, структуры, оптических характеристик и других параметров НЧ. В технологическом смысле особенно важный процесс взаимодействия излучения с НЧ — ее частичное или полное расплавление при нагреве за счет поглощенной энергии излучения. В работах [1—13] проведено исследование оптических и тепловых характеристик неравновесных процессов взаимодействия лазерного излучения с одиночной НЧ в различных средах с учетом ее нагрева, плавления и т. д. В некоторых случаях выявлено расплавление поверхности НЧ при сохранении ее твердого ядра. В случае образования фактически двухслойной НЧ ядро—твердый металл и поверхностная оболочка—расплав необходимо учитывать существенные изменения оптических свойств такой НЧ и их влияние на процессы нагрева НЧ и в целом на процессы взаимодействия лазерного излучения с расплавляемой НЧ.

В настоящей работе исследовано влияние частичного или полного расплавления НЧ под действием излучения на ее оптические характеристики, что представляет значительный научный и практический интерес.

## OPTICAL CHARACTERISTICS OF METALLIC NANOPARTICLES TAKING INTO ACCOUNT THEIR MELTING UNDER LASER RADIATION

V. K. Pustovalov<sup>1</sup>, A. N. Chumakov<sup>2\*</sup> (<sup>1</sup>Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus;

<sup>2</sup>B. I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, 68 Nezavisimosti Prosp., Minsk, 220072, Belarus; e-mail: chumakov@imaph.bas-net.by)

В работах [6—13] изучены процессы изменения формы различных НЧ под действием лазерного излучения. В [6] рассмотрены процессы лазерного воздействия на НЧ золота (Au-НЧ), размещенные в жидкости, связанные с изменением формы и структуры НЧ. Процессы нагрева и плавления НЧ под действием лазерного излучения изучены в [7, 8]. Температурная зависимость параметров НЧ серебра в диапазоне 8—30 нм в кварцевой матрице исследована с помощью спектроскопии диффузного отражения [8]. Полученные зависимости показывают немонотонное поведение параметров данной частицы в процессе нагрева, сопровождающегося расплавлением НЧ серебра. Следует отметить, что температура расплавления снижается с уменьшением размера НЧ.

Фазовые переходы [9] в Au-НЧ в жидкости наблюдались в ходе спектроскопических исследований для различных временных интервалов. Au-НЧ подвергались воздействию пикосекундного лазерного импульса ( $\lambda = 355$  нм, длительность 30 пс) и затем исследовались с помощью двух непрерывных лазеров с  $\lambda = 488$  и 635 нм. При воздействии лазерного импульса с плотностью энергии 6.3—17 мДж/см<sup>2</sup> наблюдалось плавление Au-НЧ. Воздействие лазерной плотности энергии >17 мДж/см<sup>2</sup> приводило к испарению Au-НЧ. Следует отметить работу [10], в которой лазерно-индуцированная трансформация формы Au-НЧ наблюдается ниже температуры плавления. Возможное объяснение данного эффекта — не полное расплавление НЧ под действием излучения, а образование поверхностного расплава на твердом ядре НЧ. За счет сил поверхностного натяжения происходит трансформация формы НЧ (сфероидизация).

Рассмотрим оптические характеристики одиночной НЧ при лазерном облучении, инициирующем неравновесные процессы нагрева и расплавления НЧ. Фактор эффективности поглощения излучения НЧ  $K_{\text{abs}}$  [14] определяет влияние расплавления материала НЧ на процесс ее нагрева импульсом излучения и его значения существенно изменяются при изменении структуры НЧ при плавлении. Величина  $K_{\text{abs}}$  определяется показателями оптического преломления (рефракции)  $n$  и поглощения  $k$  материала НЧ, которые существенно изменяются при фазовом переходе из твердого состояния материала (металла) в расплавленное. Значения показателей преломления и поглощения ряда металлов в обычном твердом состоянии приведены в [15, 16], для некоторых длин волн и металлов в расплавленном состоянии — в [17—19]. В настоящей работе выбран спектральный диапазон 475—625 нм зависимостей показателей преломления и поглощения расплавленного золота [17—19]. Выбор этой области жестко обусловлен единственными экспериментальными данными по оптическим параметрам расплава, поскольку данных для других спектральных интервалов найти не удалось.

**Расчеты оптических параметров.** Оптические параметры двухслойных Au-НЧ рассчитывались в соответствии с работами [14—20]. Рассмотрим оптические параметры двухслойной Au-НЧ системы твердое ядро—расплавленная оболочка, образующейся при воздействии лазерного излучения на твердую НЧ. При плавлении изменяются оптические индексы рефракции и поглощения расплавленного золота по сравнению с твердым золотом [17—19].

На рис. 1 представлены фазы образования и роста расплавленной оболочки на твердом ядре при уменьшении радиуса твердого ядра и образования полностью расплавленной Au-НЧ, а также фазы образования твердой оболочки на расплавленном ядре при уменьшении радиуса ядра и образования твердой Au-НЧ. Образование расплавленной оболочки НЧ при воздействии лазерного излучения происходит при сильном поглощении энергии излучения в поверхностном слое НЧ, его нагревании и фазовом переходе твердого металла в расплавленное состояние (рис. 1, а). Сильное поглощение энергии излучения в поверхностном слое НЧ подтверждается также расчетами максимальной интенсивности лазерного излучения в поверхностном слое НЧ различных размеров и длин волн излучения [20]. При дальнейшем воздействии и поглощении излучения толщина расплавленной оболочки растет внутрь НЧ и в итоге вся НЧ становится расплавленной. При прекращении действия лазерного излучения происходит остывание расплавленной НЧ посредством теплообмена с окружением. Это приводит к образованию твердой оболочки на поверхности остывающей НЧ за счет фазового перехода расплав—твердый металл. В последующем толщина твердой оболочки растет и НЧ превращается в твердую (рис. 1, б). Данные на рис. 1 можно также трактовать как стадии образования сферической области твердого металла и расплава в центре НЧ при специальных условиях образования зародыша твердой фазы или воздействия излучения на нее. При этом видны стадии роста твердого или расплавленного ядра вплоть до момента образования полностью твердой или расплавленной частицы.

Поперечные сечения поглощения  $\sigma_{\text{abs}} = \pi r_{00}^2 K_{\text{abs}}$ , рассеяния  $\sigma_{\text{sca}} = \pi r_{00}^2 K_{\text{sca}}$  и ослабления  $\sigma_{\text{ext}} = \pi r_{00}^2 K_{\text{ext}}$  лазерного излучения НЧ описывают оптические процессы взаимодействия, где  $r_{00}$  — начальный радиус НЧ. Численные расчеты проведены на основе обобщенной теории Ми [14], позволя-

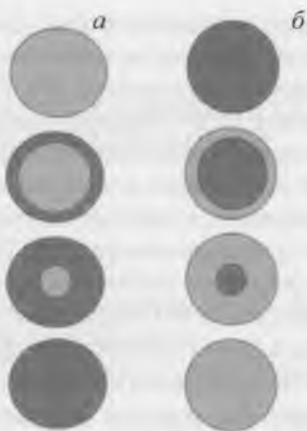


Рис. 1. Фазы образования расплавленной наночастицы золота: *a* — сопровождающиеся образованием и ростом толщины расплавленной оболочки на твердом ядре с уменьшающимся радиусом и следующие по времени сверху вниз, *б* — сопровождающиеся ростом твердой оболочки на расплавленном ядре с уменьшающимся радиусом; светло-серый — твердая фаза, темно-серый — расплав

ющей точно рассчитывать факторы эффективности поглощения  $K_{\text{abs}}$ , рассеяния  $K_{\text{sca}}$  и ослабления  $K_{\text{ext}}$ , а также поперечные сечения поглощения  $\sigma_{\text{abs}}$ , рассеяния  $\sigma_{\text{sca}}$  и ослабления  $\sigma_{\text{ext}}$  различных НЧ при облучении в широком спектральном диапазоне и при разных средах, окружающих двухслойную НЧ с различным порядком расположения границ раздела фаз внутри частицы. На рис. 2 представлены рассчитанные зависимости поперечных сечений поглощения  $\sigma_{\text{abs}}$ , рассеяния  $\sigma_{\text{sca}}$  и ослабления  $\sigma_{\text{ext}}$  лазерного излучения с  $\lambda = 532$  нм образующимися двухслойными сферическими Au-НЧ ядро—оболочка с радиусами  $r_{00} = 10, 25, 50, 75, 100$  нм при изменении радиуса ядра  $r_0$  в интервале  $0-r_{00}$ . При этом радиус НЧ  $r_{00}$  остается неизменным, а радиус ядра  $r_0$  уменьшается от  $r_{00}$  до 0 (рис. 1, *a*) или возрастает от 0 до  $r_{00}$  (рис. 1, *б*).

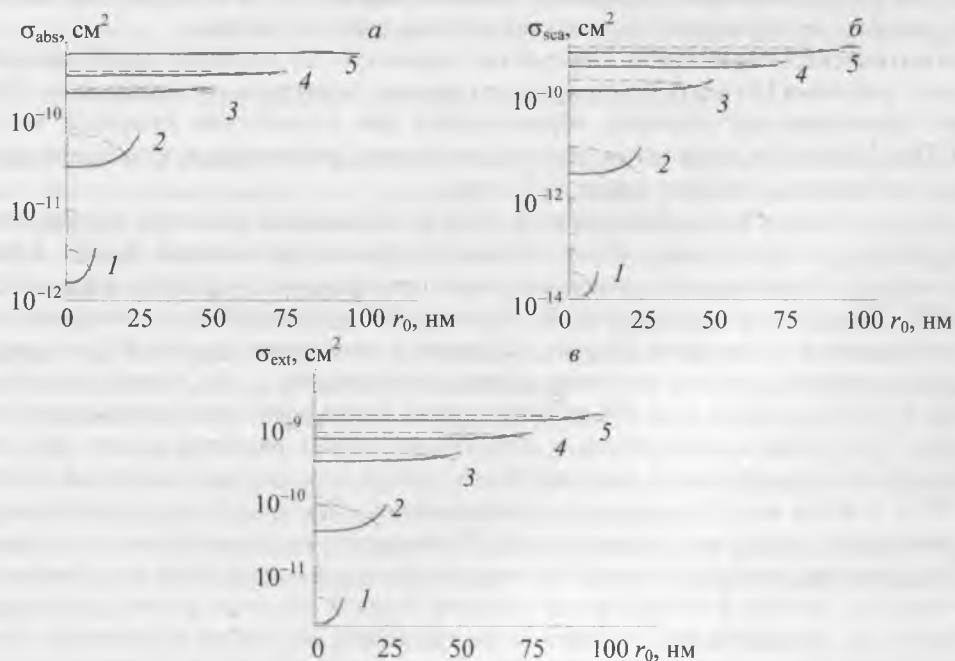


Рис. 2. Зависимости поперечных сечений поглощения  $\sigma_{\text{abs}}$  (*a*), рассеяния  $\sigma_{\text{sca}}$  (*б*) и ослабления  $\sigma_{\text{ext}}$  (*в*) лазерного излучения с длиной волны  $\lambda = 532$  нм двухслойной сферической наночастицей золота, состоящей из твердого ядра с расплавленной оболочкой (сплошные линии) либо твердой оболочки с расплавленным ядром (штриховые линии), радиус НЧ  $r_{00} = 10$  (1), 25 (2), 50 (3), 75 (4), 100 нм (5)

Уменьшение  $r_0$  от  $r_{00}$  до нуля соответствует системе расплавленная оболочка—твердое ядро при росте оболочки до превращения в полностью расплавленную НЧ (рис. 1, *а*; рис. 2, сплошные линии) или системе твердая оболочка—расплавленное ядро при росте оболочки до превращения в полностью твердую НЧ (рис. 1, *б*; рис. 2, штриховые линии).

Рассмотрим зависимости сечений  $\sigma$  от  $r_0$  при уменьшении радиуса ядра. При уменьшении радиуса твердого ядра от  $r_{00}$  до нуля и росте толщины расплавленной оболочки первоначально твердой НЧ значения  $\sigma_{\text{abs}}$ ,  $\sigma_{\text{sca}}$  и  $\sigma_{\text{ext}}$  уменьшаются (рис. 2, сплошные линии). Это связано с изменением индексов рефракции и поглощения для расплавленного металла по сравнению с твердым металлом [17—19], а также с уменьшением объема твердого ядра и возрастанием объема расплавленной оболочки НЧ. При уменьшении радиуса расплавленного ядра от  $r_{00}$  до нуля внутри первоначально расплавленной НЧ значения  $\sigma_{\text{abs}}$ ,  $\sigma_{\text{sca}}$  и  $\sigma_{\text{ext}}$  возрастают (рис. 2, штриховые линии), что связано с обратным изменением индексов рефракции и поглощения, а также возрастанием объема твердой оболочки и уменьшением объема расплавленного ядра. При этом каждое из сечений  $\sigma$  совпадает при  $r_0 = 0$  с аналогичным значением при  $r_0 = r_{00}$ , соответствующем состоянию полностью твердой или расплавленной НЧ.

Приблизительно оценим радиус ядра НЧ, при котором объем ядра  $V_{0^*}$  равен объему оболочки  $V_{1^*}$  ( $V_{0^*} = 4/3\pi r_{0^*}^3 = V_{1^*} = 4/3\pi(r_{00}^3 - r_{0^*}^3)$ ):  $r_{0^*} \approx 0.794r_{00}$ . Точки пересечения сплошной и штриховой линий на рис. 2 практически равны значениям  $r_{0^*} \approx 8, 20, 40, 60, 80$  нм для  $r_{00} = 10, 25, 50, 75, 100$  нм. Это означает, что при  $V_{0^*} = V_{1^*}$  и  $r_{0^*} \approx 0.8r_{00}$  влияние ядра и оболочки на оптические свойства двухслойных НЧ примерно одинаковое. При уменьшении или увеличении радиуса ядра  $r_0$  происходит изменение определяющего влияния объема (материала) оболочки на объем ядра или, наоборот, на оптические характеристики двухслойной НЧ.

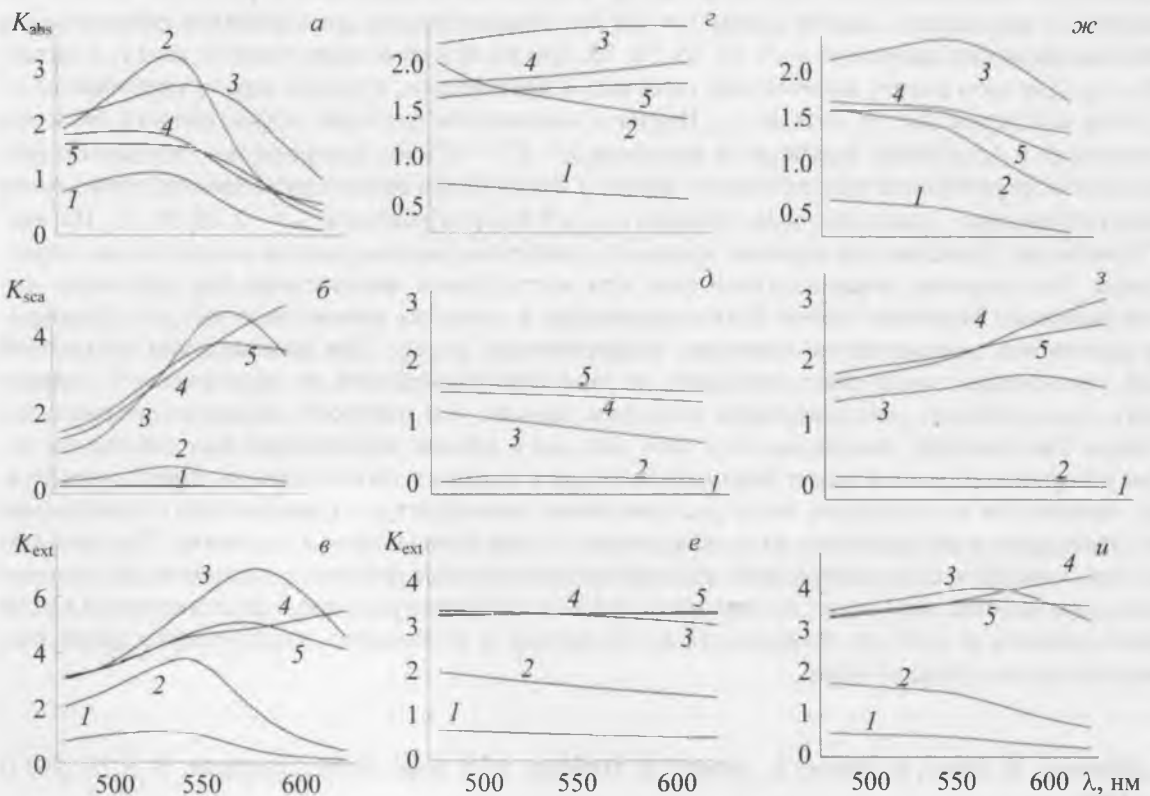


Рис. 3. Зависимости факторов эффективности поглощения  $K_{\text{abs}}$  (*а, з, ж*), рассеяния  $K_{\text{sca}}$  (*б, д, з*) и ослабления  $K_{\text{ext}}$  (*в, е, и*) излучения в диапазоне 475—625 нм однородными твердыми (*а—в*) и расплавленными (*ж—и*) сферическими наночастицами золота и двухслойной сферической наночастицей золота, состоящей из твердого ядра с расплавленной оболочкой (*з—е*) при  $r_{0^*} \approx 0.8r_{00}$ ,  $r_{00} = 10$  (1), 25 (2), 50 (3), 75 (4), 100 нм (5)

Радиус  $r_{0^*} \approx 0.8r_{00}$  ядра двухслойной НЧ систем ядро—оболочка, расплав—твердое и твердое—расплав использован для расчетов оптических факторов двухслойной НЧ и сравнения последних с оптическими факторами однородных НЧ из расплава и твердой НЧ. На рис. 3 представлены зависимости факторов эффективности поглощения  $K_{\text{abs}}$ , рассеяния  $K_{\text{sca}}$  и ослабления  $K_{\text{ext}}$  излучения в диапазоне длин волн 475—625 нм однородными твердыми и расплавленными сферическими Au-НЧ и двухслойной сферической Au-НЧ системы твердое ядро—расплавленная оболочка с  $r_{0^*} \approx 0.8r_{00}$  для радиусов НЧ  $r_{00} = 10, 25, 50, 75, 100$  нм. На рис. 3, а—в для однородной твердой НЧ видны ярко выраженные максимумы для факторов эффективности  $K_{\text{abs}}$ ,  $K_{\text{sca}}$  и  $K_{\text{ext}}$ , обусловленные поверхностным плазмонным резонансом. Следует отметить, что  $K_{\text{abs}}^{\text{max}}$  для  $r_0 = 25$  и 50 нм больше, чем для  $r_0 = 75$  и 100 нм, а  $K_{\text{sca}}^{\text{max}}$ ,  $K_{\text{ext}}^{\text{max}}$  для  $r_0 = 50$  нм больше, чем для  $r_0 = 75$  и 100 нм.

Для расплавленного состояния однородной Au-НЧ выраженный резонанс существует только для  $r_0 = 50$  нм. Для других факторов эффективности  $K_{\text{sca}}$  и  $K_{\text{ext}}$  их максимумы для  $r_0 = 50$  нм слабо выражены. Максимумы факторов эффективности  $K_{\text{abs}}^{\text{max}}$ ,  $K_{\text{sca}}^{\text{max}}$ ,  $K_{\text{ext}}^{\text{max}}$  для других  $r_0$  лежат за пределами интервала 475—625 нм.

**Заключение.** Выполнены расчеты и проведено исследование оптических характеристик одиночных наночастиц в процессе взаимодействия с лазерным излучением с целью изменения их формы и структуры. Определяющим процессом изменения формы и структуры наночастицы при воздействии интенсивного лазерного излучения является расплавление поверхностного слоя наночастицы и в итоге при росте толщины оболочки — расплавление всей наночастицы. Это приводит к возможности изменения формы наночастицы (сфероидизации) и ее структуры.

Проведено исследование зависимостей поперечных сечений поглощения, рассеяния и ослабления лазерного излучения с длиной волны  $\lambda = 532$  нм образующимися двухслойными сферическими наночастицами золота радиусами  $r_{00} = 10, 25, 50, 75, 100$  нм при изменении радиуса ядра  $r_0$  в интервале  $0—r_{00}$ . При этом радиус наночастицы  $r_{00}$  остается неизменным, а радиус ядра  $r_0$  уменьшается от  $r_{00}$  до нуля или возрастает от нуля до  $r_{00}$ . Изучены зависимости факторов эффективности поглощения, рассеяния и ослабления излучения в диапазоне  $\lambda = 475—625$  нм однородными твердыми и расплавленными сферическими наночастицами золота и двухслойной сферической наночастицей золота системы твердое ядро—расплавленная оболочка с  $r_{0^*} \approx 0.8r_{00}$  для радиусов  $r_{00} = 10, 25, 50, 75, 100$  нм.

Установлено существенное влияние процессов плавления наночастицы на ее оптические характеристики. Расплавление поверхностного слоя или всего объема наночастицы под действием импульсов лазерного излучения может быть использовано в лазерных нанотехнологиях для сфероидизации наночастиц, первоначально имеющих несферическую форму. При расплавлении внутренней области наночастицы необходимо принимать во внимание возможность ее механического разрыва (взрыва), если плотность расплавленного материала меньше, чем плотность твердого материала наночастицы. Расплавление поверхностного слоя или всего объема наночастицы под действием импульсов лазерного излучения может быть использовано в лазерных технологиях наплавки наноструктурных материалов на подложки, когда расплавленные наноструктуры (наночастицы) существенно лучше закрепляются на подложках из-за образования сплава наночастицы и подложки. При расплавлении поверхностного слоя наночастицы под действием импульсов лазерного излучения при наличии твердого ядра наночастицы может происходить процесс собирания расплава в расплавленную каплю меньшего размера за счет сил поверхностного натяжения и возможного последующего срыва расплавленной капли с твердого ядра.

[1] A. Schrand, B. Stacy, S. Payne, L. Dosser, S. Hussain. ACS Appl. Mater. Interfaces, 3, N 10 (2011) 3971—3980

[2] V. Pustovalov. Laser Phys., 21 (2011) 906—912

[3] X. Tang, S. Xu, X. Wang. PLoS One, 8(3) (2013) e58030

[4] M. Honda, Y. Saito, N. I. Smith, K. Fujita, S. Kawata. Opt. Express, 19 (2011) 12375—12381

[5] A. Stalmashonak, G. Seifert, A. Abdolvand. Ultra-Short Pulsed Laser Engineered Metal-Glass Nanocomposites, Springer, Cham. Heidelberg, New York, Dordrecht, London (2013) 27

[6] S. Hashimoto, D. Werner, T. Uwada. J. Photochem. Photobiol. C, 13 (2012) 28—54

[7] A. Plech, V. Kotaidis. Phys. Rev., 70 (2004) 295423

- [8] **O. A. Yeshchenko, I. M. Dmitruk, A. A. Alexeenko, A. V. Kotko.** *Nanotechnology*, **21** (2010) 045203—045209
- [9] **S. Inasawa, M. Sugiyama, S. Noda, Y. Yamaguchi.** *J. Phys. Chem. B*, **110**, N 7 (2006) 3114—3119
- [10] **S. Inasawa, M. Sugiyama, Y. Yamaguchi.** *J. Phys. Chem.*, **109** (2005) 3104—3111
- [11] **X. Li, Y. Shimizu, A. Pyatenko, H. Wang, N. Koshizaki.** *Nanotechnol.*, **23** (2012) 115602
- [12] **C. Fan, B. Poumellec, H. Zeng, R. Desmarchelier, B. Bourguignon, G. Chen, M. Lancry.** *J. Phys. Chem.*, **116** (2012) 2647—2655
- [13] **J. Wang, Y. Chen, X. Chen, J. Hao, M. Yan, M. Qiu.** *Opt. Express*, **19** (2011) 14726—14730
- [14] **C. Bohren, D. Huffman.** *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, John Wiley, New York (1983)
- [15] Свойства элементов. Справочник, под ред. М. Е. Дрица, Металлургия, Москва (1985) 81
- [16] **P. B. Johnson, R. W. Christy.** *Phys. Rev. B*, **6** (1972) 4370—4379
- [17] **M. Otter.** *Z. Phys.*, **161** (1961) 163—178
- [18] **M. Schmid, S. Zehnder, P. Schwaller, B. Neuenschwander, M. Held, U. Hunziker, J. Zürcher.** *ALT 12 Advanced Laser Technologies*, Thun, Switzerland (2012) 45—53
- [19] **M. Schmid, S. Zehnder, P. Schwaller, B. Neuenschwander, J. Zürcher, U. Hunziker.** *Proc. SPIE*, **8607** (2013) 860711
- [20] **L. Astafyeva, V. Pustovalov.** *Plasmonics*, **10** (2015) 1439—1445