

А. С. Уницын^{1,2}, М. С. Вагин^{1,2}, А. К. Петров¹, А. С. Козлов¹,
С. Б. Малышкин¹, В. М. Попик³, С. Е. Пельтек⁴

¹ Институт химической кинетики и горения СО РАН
ул. Институтская, 3, Новосибирск, 630090, Россия

² Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия

³ Институт ядерной физики СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 11, Новосибирск, 630090, Россия

⁴ Институт цитологии и генетики СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 10, Новосибирск, 630090, Россия
E-mail: gbl-gbl@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА ПРОДУКТОВ ЛАЗЕРНОЙ СУБМИЛЛИМЕТРОВОЙ АБЛЯЦИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОСИСТЕМ

В работе представлены методика и результаты исследований дисперсного состава продуктов лазерной субмиллиметровой абляции кластеров алюминия Al_{30} , ультрадисперсного алмазоуглеродного порошка и ультрадисперсного SiO_2 порошка. Исследования проводились с помощью диффузионного спектрометра аэрозолей. В качестве источника терагерцового излучения использовался лазер на свободных электронах Сибирского центра фотохимических исследований. Полученные результаты сопоставлены с данными измерений этих же образцов другими известными методами.

Ключевые слова: абляция, терагерцовое излучение, наносистемы.

Введение

Всевозрастающий интерес ученых к нанобъектам требует сегодня создания новых методов анализа наносистем, позволяющих работать с широким классом объектов, проводить измерения быстрее, внося пробоподготовкой минимальные искажения.

После обнаружения явления мягкой неразрушающей абляции биологических макромолекул [1] появилась возможность разработки принципиального нового метода измерения размеров наночастиц и наносистем различной природы.

Явление мягкой неразрушающей абляции состоит в переносе макромолекул с твердой подложки или из раствора в аэрозольную фазу под действием лазерного излучения терагерцового диапазона с сохранением их строения и исходных свойств. Особенностью данного излучения является малая энергия кванта, $\sim 0,01$ эВ, что срав-

нимо с энергией водородных и Ван-дер-Ваальсовых связей, однако много меньше энергии ковалентных связей. Таким образом, терагерцовое излучение не способно одним квантом разрушить сильные внутримолекулярные взаимодействия и диссоциировать молекулы, что позволяет переносить их в аэрозольную фазу без нарушения первичной структуры.

Цель данной работы – проверка применимости мягкой абляции для исследования дисперсного состава неорганических наносистем с помощью диффузионного спектрометра аэрозолей (ДСА) [2]. Результаты исследования образцов, полученные методом мягкой абляции, были сопоставлены с результатами исследования этих же систем альтернативными существующими методами – методом динамического светорассеяния (фотонно-корреляционная спектроскопия), методом сканирующей электронной, а также атомно-силовой микроскопии.

Экспериментальная часть

В качестве образцов использовались кластеры Al_{30} , ультрадисперсные алмазоуглеродные, а также SiO_2 порошки. Кластеры Al_{30} были синтезированы в растворе непосредственно перед исследованием их методом динамического светорассеяния. В методе мягкой абляции использовался сухой порошок. Ультрадисперсный алмазоуглеродный порошок был произведен в НПО «Алтай» методом детонации твердых взрывчатых веществ. Согласно данным производителя, данный порошок содержит 40–60 массовых процентов ультрадисперсного алмаза. Размер частиц составляет 5–20 нм. Ультрадисперсный SiO_2 порошок «Таркосил» был произведен в ИЯФ СО РАН методом электронного удара [3].

При проведении абляции в качестве источника излучения использовался лазер на свободных электронах Сибирского центра фотохимических исследований [4]. Получаемое излучение является импульсным, с длительностью импульса в 50 пс, частотой следования импульсов 5,6 МГц и переestraиваемой длиной волны излучения в диапазоне от 120 до 240 мк. В данной работе использовалась длина волны 130 мк.

В ходе работ по абляции неорганических поглощающих образцов был обнаружен эмпирический факт предотвращения спекания образца при добавлении к нему воды.

На данный момент физические механизмы мягкой абляции до конца не ясны. Один из предполагаемых физических механизмов мягкой абляции – поглощение терагерцового излучения водой. Вода, присутствующая между частицами образца, поглощает ЛСЭ излучение во вращательной части спектра. Поглощенная энергия переходит из вращательной в поступательную энергию движения молекул, что ведет к увеличению температуры. В конечном счете повышение температуры ведет к ее импульсному испарению, что выводит в газовую фазу часть макромолекул образца вместе с водяными парами. Рассмотрим некоторый элементарный объем в образце. Исходя из сделанных оценок, достаточно 0,05 объемных процентов воды в нем, чтобы образующийся пар заполнил весь объем. Так же можно оценить тепловую энергию одной молекулы воды, нагретой до 373 К. Она составит $7 \cdot 10^{-21}$ Дж

(в пересчете на 1 моль вещества $4 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$).

Если учесть, что энергия ВДВ связи составляет $4-8 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, а водородной связи варьирует

от 8 до $30 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, можно заключить что

молекулы воды обладают энергией, по порядку близкой к энергиям слабых межмолекулярных связей в образце.

С этой позиции установленный эмпирический факт влияния воды на процесс абляции становится более понятным.

Эксперимент осуществлялся следующим образом. Образец помещался в горизонтальной кювете (рис. 1), куда с избытком, необходимым для исключения попадания аэрозоля снаружи, подавался фильтрованный газообразный азот. Необходимая для начала абляции плотность мощности излучения на поверхности образца устанавливалась посредством перемещения образца по фокальной оси секторного зеркала с фокусным расстоянием $f = 10$ см. Перед проведением абляции пробоподготовка практически отсутствовала, образцы размещались на подложке с добавлением воды (~ 50 весовых процентов). Время экспозиции при этом составляло секунды. Полученный в результате аэрозоль уносился потоком азота в буферную емкость объемом 25 л, откуда затем подавался на диффузионный спектрометр аэрозолей.

При использовании альтернативных методов измерения проводилась более интенсивная пробоподготовка. Для расчленения агрегатов частиц использовалась ультразвуковая баня. Перед исследованием методами атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии эти образцы также были обработаны СДС (sodium dodecyl sulfate – додецилсульфат натрия) для выделения отдельных частиц, удобных для измерения.

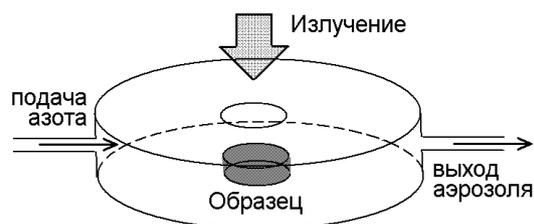


Рис. 1. Экспериментальная кювета

Результаты и обсуждение

В ходе выполнения работы для всех исследуемых веществ (кластеры Al_3O , ультрадисперсные алмазоуглеродные, а также SiO_2 порошки) были получены распределения по размерам, измеренные методом мягкой абляции и другими методами (динамическое светорассеяние, сканирующая электронная и атомно-силовая микроскопия).

Полученные данные для каждого образца представлены на рис. 2–4.

На рис. 2, 3 представлены распределения по размерам для ультрадисперсного алмазоуглеродного порошка и ультрадисперсного

SiO_2 порошка, полученные различными методами измерения. Указаны средние размеры основной фракции частиц и ширина их распределения. В основной фракции мы видим хорошее совпадение результатов, полученных методами мягкой абляции, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии. В правой части графиков видны комплексы крупных агрегатов частиц, зарегистрированные методами мягкой абляции и динамического светорассеяния. На рис. 3, в левой части графика, также видна низкомолекулярная фракция, которую удалось зарегистрировать лишь методом мягкой абляции.

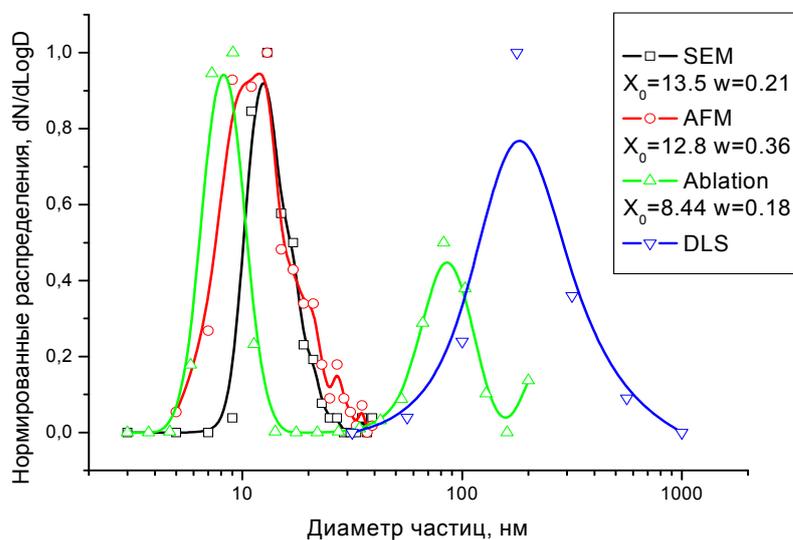


Рис. 2. Ультрадисперсный алмазоуглеродный порошок

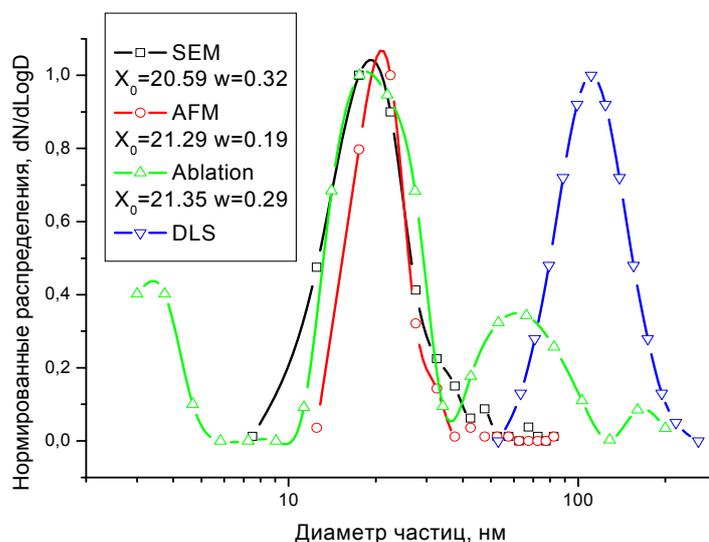
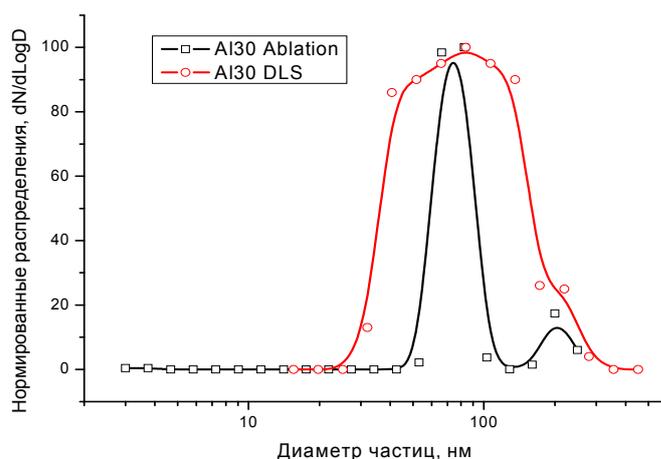


Рис. 3. Ультрадисперсный SiO_2 порошок

Рис. 4. Кластеры Al_{30}

В обоих случаях метод динамического светорассеяния смог обнаружить лишь комплексы из агрегированных частиц, несмотря на попытки их дисагрегации ультразвуком. Это стоит отнести к особенностям данного метода, так как уровень сигнала в нем пропорционален массе. Таким образом, низкомолекулярные фракции могли остаться невидимыми в присутствии массивных агрегатов частиц. В связи с этим был проведен эксперимент, результаты которого представлены на рис. 4. Кластеры Al_{30} были синтезированы в растворе непосредственно перед исследованием их методом динамического светорассеяния, что позволило избежать формирования агрегатов частиц. Оставшиеся после измерения кластеры были осаждены и исследованы методом мягкой абляции из порошка по описанной выше методике. Метод мягкой абляции не только продемонстрировал хорошее совпадение средних размеров частиц, но и оказался более информативным, позволив обнаружить наличие других фракций частиц.

Заключение

Исследование образцов методом мягкой абляции дало сопоставимые результаты с методами динамического светорассеяния, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии.

Метод мягкой абляции, в сравнении с вышеуказанными подходами, показал себя как более оперативный и информативный

способ анализа наносистем, вследствие чего представляется перспективным его дальнейшее развитие.

Предложена рабочая гипотеза физического механизма мягкой абляции, сделаны соответствующие оценки. В дальнейшем планируется еще расширить круг исследуемых образцов, добавить новые методы, используемые для контроля (например, малоугловое рентгеновское рассеяние), более подробно рассмотреть гипотезы физических механизмов абляции, поставить модельные эксперименты с целью выяснения их применимости.

Список литературы

1. Petrov A. K., Kozlov A. S., Malyshkin S. B., Taraban M. B. et al. Nondestructive Transfer of Complex Molecular Systems of Various Origin into Aerosol Phase by Means of Submillimeter Irradiation of Free Electron Laser (FEL) of Siberian Center for Photochemical Research // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 2007. Vol. A575. P. 68–71.
2. Ankilov A. N. et al. Particle Size Dependent Response of Aerosol Counters // Atmospheric Research. 2002. Vol. 62. No. 3–4. P. 209–237.
3. Бардаханов С. П., Корчагин А. И., Кукусанов Н. К., Лаврухин А. В. и др. Применение мощных ускорителей электронов типа ЭЛВ для получения нанопорошков // Problems of Atomic Science and Technology. Se-

ries: Nuclear Physics Investigations (50). 2008. No. 5. P. 165–168.

4. *Gavrilov N. G. et al.* Status of the Novosibirsk High-Power Terahertz FEL // Nuclear

Instruments and Methods in Physics Research. 2007. Vol. A575. P. 54–57.

Материал поступил в редколлегию 10.03.2009

A. S. Unitsyn, M. S. Vagin, A. K. Petrov, A. S. Kozlov, S. B. Malyshkin, V. M. Popik, S. E. Peltek

**INVESTIGATION OF FRACTIONAL COMPOSITION OF AEROSOL PRODUCTS
OF SUBMILLIMETER LASER ABLATION
OF INORGANIC NANOSYSTEMS**

Results of investigation of size distribution of aerosol products of submillimeter laser ablation of nanosized aluminium clusters, carbon-diamond and SiO₂ nanopowders are discussed. Diffusion spectrometer of aerosols was used for detection of the particle formed. Free electron laser of Siberian center of photochemical research was used as the source of terahertz radiation. Intercomparison with the results, obtained with other popular methods (dynamic light scattering, atomic-force and scanning-electron microscopy) is presented.

Keywords: ablation, terahertz irradiation, nanosystems.