

На правах рукописи

Нуралдин Мессан

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИКАЦИИ АЭРОЗОЛЬНЫХ
НАНОЧАСТИЦ ПОД ДЕЙСТВИЕМ
ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Долгопрудный – 2025

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

Научный руководитель: Иванов Виктор Владимирович,
доктор физико-математических наук,
член-корреспондент РАН,
директор Института квантовых технологий

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

Защита состоится 23 декабря 2025 года в 12:00 на заседании диссертационного совета ФЭФМ.1.3.8.013, созданного на базе федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)» (МФТИ, Физтех)

по адресу: 141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, д. 9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МФТИ, Физтех и на сайте организации <https://mipt.ru>

Автореферат разослан «_____» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Токунов Юрий Матвеевич

Общая характеристика работы

Актуальность исследований

Наночастицы широкого спектра материалов, благодаря накопленным знаниям, представляют собой фундаментальные составляющие для перспективных технологий будущего. Их уникальные физико-химические свойства позволяют решать глобальные проблемы в медицине [1], энергетике [2] и других отраслях. Исследования взаимодействия оптического излучения с наночастицами, ориентированные на изучение фундаментальных аспектов и практическую реализацию эффектов резонансной локализации излучения, а также на управление оптическими свойствами материалов, представляют собой активно развивающееся направление современной физики и материаловедения. Металлические наночастицы являются основным объектом плазмоники — области, изучающей взаимодействие электромагнитного излучения со свободными электронами в металлах [3]. Их способность концентрировать излучение на наномасштабе посредством возбуждения локального поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) открывает широкие возможности для управления светом, преодоления дифракционного предела и создания нового поколения устройств. Приложения плазмоники проникают во многие сферы науки и технологий — от сверхчувствительных сенсоров и биомедицинских тераностических платформ до нелинейных оптических переключателей [4], метаматериалов и высокоэффективных солнечных элементов [5]. В частности, плазмонные наноструктуры используются для создания сверхчувствительных сенсоров и биохимических детектирующих устройств [6], где изменение локальной диэлектрической среды (например, путем присоединения целевых молекул к поверхности частицы) вызывает сдвиг резонансной длины волны ЛППР или изменение интенсивности сигнала [7].

Одним из наиболее перспективных физических методов для получения наночастиц является синтез аэрозольных наночастиц в импульсно-периодическом газовом разряде [8]. Этот метод оказывается наиболее простым

среди ряда газофазных методов и имеет преимущество в получении наночастиц с размерами менее 20 нанометров, не достижимое другими газофазными методами, например, электрическим взрывом проволок и плазменным синтезом. Основные технологические проблемы при газофазном синтезе связаны с агломерацией наночастиц в потоке транспортного газа и сложностью регулирования их размерного распределения. В том числе для метода импульсного газового разряда проблема управления размером и агломерацией наночастиц в аэрозольных потоках, остается недостаточно экспериментально изученной [9]. В этой связи актуальными являются экспериментальные исследования закономерностей формирования первичных наночастиц непосредственно в импульсном газовом разряде, кинетики формирования их агломератов и методов управления формой и размерами наночастиц в транспортном аэрозольном потоке.

В данной работе экспериментально исследуется лазерная модификация аэрозольных агломератов наночастиц, направленная на управление их формой и размером для формирования функциональных наноструктур на подложках, в частности, плазмонных наноструктур платины, золота, серебра и алюминия, и изучается влияние такой модификации на усиление спектров комбинационного рассеяния излучения формируемыми наноструктурами.

Цель и задачи исследований

Целью диссертационного исследования является определение закономерностей превращения агломератов наночастиц ряда металлов (алюминия, платины, серебра, золота), синтезированных в импульсном газовом разряде, в наночастицы квазисферической формы, необходимые для получения наноструктур с плазмонным резонансом в ультрафиолетовом и видимом спектральных диапазонах для применений в оптоэлектронике.

Цель диссертационной работы достигается решением следующих задач:

1. Исследование спектральных свойств и спектров сечения экстинкции наночастиц ряда металлов (платины, золота и серебра), в аэрозолях в форме агломератов из наночастиц и квазисферических наночастиц.

2. Исследование превращений агломератов наночастиц серебра и платины, синтезированных в импульсно-периодическом газовом разряде, под воздействием наносекундного импульсно-периодического лазерного излучения с длиной волны 1053 нм при частотах следования импульсов 50 и 500 Гц.

3. Исследование влияния морфологии плазмонных наноструктур, созданных методом аэрозольной печати, на усиление рамановского рассеяния (SERS) метиленового синего. Сравнивались три типа наноструктур: агломераты первичных наночастиц, термически модифицированные агломераты и агломераты, обработанные импульсным лазерным излучением (1053 нм), с учетом различной степени их агломерации.

4. Исследование превращений агломератов наночастиц алюминия в аэрозольной фазе, синтезированных в импульсном газовом разряде, под воздействием импульсного лазерного излучения ультрафиолетового диапазона (355 нм, импульсно-периодический режим).

5. Исследование спектральных и структурных свойств получаемых наночастиц алюминия для их применений в ультрафиолетовой плазмонике.

Научная новизна работы

1. Впервые в широком спектральном диапазоне в потоке несущего инертного газа исследована экстинкция агломератов из первичных наночастиц трех металлов (Pt, Au и Ag) с характерным размером 5 – 10 нм, синтезированных в импульсно-периодическом газовом разряде. Показано, что экстинкция агломератов Pt примерно в 20 раз превосходит экстинкцию агломератов Ag, и на длине волны оптимизирующего лазерного излучения 1053 нм сечения экстинкции составляют 0.105, 0.072 и 0.005 мкм² для Pt, Au и Ag, соответственно.

2. Обнаружена обратная монотонная зависимость величины критической плотности энергии импульса лазерного излучения, минимально необходимой для

полного превращения агломератов наночастиц в газовой атмосфере в отдельные квазисферические наночастицы, от их сечения экстинкции на длине волны излучения 1053 нм. Так величина критической плотности энергии импульса лазерного излучения для Pt составляет 3,5 мДж/см² и для Au – 7,0 мДж/см², а для Ag полное превращение агломератов в квазисферические наночастицы не происходит даже при 12,7 мДж/см².

3. Впервые показано, что наибольшее усиление рамановского сигнала массивами наночастиц Au на подложках достигается при использовании плазмонных наночастиц, полученных лазерной модификацией агломератов при плотности энергии лазерного импульса (более 7 мДж/см²), обеспечивающей полное превращение агломератов в наночастицы квазисферической формы, в сравнении с термической модификацией агломератов наночастиц и использованием исходных агломератов наночастиц.

4. Обнаружена монотонная зависимость величины концентрации агломератов наночастиц и массовой доли крупной фракции первичных наночастиц (> 35 нм) от плотности тока на рабочей поверхности электродов в процессах получения наночастиц алюминия в импульсно-периодическом газовом разряде при одинаковых характеристиках разрядного импульса тока. Данная закономерность демонстрируется при использовании электродов с разной площадью рабочей поверхности 9,4; 25,1; 47,1 мм², для которых массовая доля крупной фракции синтезированных наночастиц составляет 8,8; 4,5; 3,1 %, соответственно, при скорости потока несущего газа 50 мл/мин.

5. Впервые реализовано полное превращение агломератов из первичных наночастиц Al в атмосфере аргона в отдельные квазисферические наночастицы при воздействии импульсно-периодического наносекундного лазерного излучения с длиной волны 355 нм при плотности энергии лазерного импульса более 5,5 мДж/см². Показано, что массовая доля наночастиц крупной фракции (> 35 нм), характеризующихся высоким плазмонным усилением в диапазоне длин волн 200 – 300 нм, в таких процессах может достигать 75%.

Научная и практическая значимость

Исследование существенно расширяет знания о синтезе наночастиц в импульсном газовом разряде и лазерной модификации их аэрозольных агломератов, актуальные для создания уникальных наноматериалов с контролируемыми параметрами (форма, размер, состав). Результаты исследования применимы в следующих областях:

- Разработка основ прецизионной инженерии наноматериалов в аэрозольной фазе для применений в энергетике, катализе и экологии.
- Разработка новых методов лазерной модификации наночастиц в потоке газа, позволяющих синтезировать сферические наночастицы серебра, золота и других металлов, за один шаг, с заданным размером и формой, для использования в оптоэлектронике и сенсорике (например, для обнаружения специфических частиц).
- Разработка технологий производства высокоэффективных SERS-подложек, сочетающих низкую стоимость с превосходными аналитическими свойствами, являющихся альтернативой сложной литографии и химическому осаждению. Важнейшим преимуществом таких технологий является возможность нанесения наночастиц на любые поверхности.
- Создание основ новых высокоэффективных оптоэлектронных устройств, таких как солнечные батареи и источники света УФ-диапазона с улучшенными функциональными характеристиками.

Положения, выносимые на защиту

1. При сопоставимых размерах агломератов из первичных наночастиц для трех металлов (Pt, Au и Ag) наибольшее сечение экстинкции имеют агломераты Pt, а наименьшее Ag, причем на длине волны оптимизирующего лазерного излучения 1053 нм сечения экстинкции составили 0,105; 0,072 и 0,005 мкм² для Pt, Au и Ag соответственно.

2. Эффективность модификации агломератов из первичных наночастиц импульсно-периодическим наносекундным лазерным излучением с длиной волны 1053 нм монотонно связана с их сечением экстинкции. В частности, полное превращение агломератов в отдельные квазисферические наночастицы для Pt наблюдается при плотности энергии лазерных импульсов $> 3,5$ мДж/см² и для Au при $> 7,0$ мДж/см², а для Ag полное превращение агломератов в квазисферические наночастицы не происходило даже при 12,7 мДж/см². При этом отношение размера агломератов к размеру результирующих квазисферических наночастиц составляет 2,9 раза для Pt и 2,3 для Au.

3. Максимальное усиление Рамановского сигнала установлено для массивов плазмонных наночастиц Au, полученных лазерной модификацией агломератов при плотности энергии лазерного импульса (12 мДж/см²), обеспечивающей полное превращение агломератов в наночастицы квазисферической формы, а минимальное усиление наблюдается для массивов, сформированных из агломератов первичных наночастиц. При этом массивы из наночастиц на основе термически модифицированных агломератов и обработанных лазерным излучением при плотности энергии 4 мДж/см² агломератов, демонстрируют сопоставимые промежуточные показатели плазмонного усиления. В целом, модификация агломератов наночастиц импульсным лазерным излучением превосходит термическую модификацию по эффективности генерации одиночных квазисферических наночастиц, что обусловлено отсутствием процессов вторичной агломерации в газовом потоке при лазерном методе обработки агломератов.

4. В процессах получения наночастиц алюминия в импульсно-периодическом газовом разряде при одинаковых характеристиках разрядного импульса тока большая концентрация агломератов наночастиц и большая массовая доля крупной фракции первичных наночастиц (> 35 нм) соответствует меньшим значениям площади изнашиваемой рабочей поверхности электродов. В частности, для скорости потока несущего газа 50 мл/мин при площади рабочей поверхности

электродов 9,4; 25,1; 47,1 мм² массовая доля крупной фракции первичных наночастиц составляет 8,8; 4,5; 3,1 %, соответственно. Данная закономерность соответствует повышению средней плотности тока на рабочей поверхности электрода при уменьшении площади ее поверхности и, следовательно, повышению интенсивности его электроэрозионного износа.

5. Полное превращение агломератов из первичных наночастиц Al в атмосфере аргона в отдельные квазисферические наночастицы при воздействии импульсно-периодического наносекундного лазерного излучения с длиной волны 355 нм происходит при плотности энергии лазерного импульса более 5,5 мДж/см² и не зависит от частоты следования импульсов. При этом средний размер получаемых наночастиц становится в 1,4 – 1,7 раза меньше по отношению к размеру исходных агломератов, а массовая доля наночастиц крупной фракции (> 35 нм), характеризующихся высоким плазмонным усилением, возрастает максимально до 75% для площади рабочей поверхности электродов 9,4 мм² при скорости потока несущего газа 50 мл/мин с линейным снижением в 1,5 раза при увеличении скорости потока до 400 мл/мин.

Апробация работы и публикации

Научные положения диссертации докладывались на конференциях международного и всероссийского уровня:

- 8^я Международная школа-конференция Saint Petersburg OPEN по оптоэлектронике, фотонике, нано- и нанобиотехнологиям (Санкт-Петербург, 2021);
- 9^я Международная школа-конференция Saint Petersburg OPEN по оптоэлектронике, фотонике, нано- и нанобиотехнологиям (Санкт-Петербург, 2022);
- 11^я Международная школа-конференция Saint Petersburg OPEN по оптоэлектронике, фотонике, нано- и нанобиотехнологиям (Санкт-Петербург, 2024).

Основное содержание настоящего исследования изложено в следующих публикациях: две статьи в рецензируемых научных журналах, относящихся к квартилям Q1 или Q2, и два расширенных тезиса докладов, представленных на международных конференциях и включенных в базы данных Web of Science (WoS) и Scopus.

Личный вклад автора

Автор принял непосредственное участие на всех этапах научного исследования: от формулировки целей и задач до анализа литературных источников, проведения экспериментальной части и обработки полученных данных. Все выносимые на защиту результаты получены автором лично.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы. Объем работы составляет 137 страницы, включая 29 рисунков, 4 таблицы и список литературы из 199 наименований.

Содержание работы

Во введении дана общая характеристика работы: обоснована актуальность, поставлены цели исследований, сформулирована 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 представлен литературный обзор по теме диссертационного исследования, включающий анализ методов газофазного синтеза наночастиц, методов исследования оптических свойств и структурных характеристик наночастиц и агломератов наночастиц, методов спекания агломератов наночастиц в потоке аэрозоля. Обоснованы преимущества использования лазерного излучения для процессов спекания агломератов по сравнению с альтернативными способами: термическим, микроволновым и другими. Также рассмотрены методы формирования плазмонных наноструктур на подложках. Выявлены основные

проблемы процессов синтеза наночастиц и выбора оптимальных параметров их последующей модификации.

Во второй главе содержится описание методов, использованных в настоящей работе. Описана конструкция используемого генератора синтеза наночастиц в импульсно-периодическом газовом разряде и параметры реализуемых процессов получения наночастиц с использованием расходуемых электродов из четырех металлов (Au, Ag, Pt, Al) (Рисунок 1). Первичные синтезируемые наночастицы характеризуются узким распределением по размерам с максимумом в диапазоне 7 - 20 нм. Метод обеспечивает регулируемую производительность синтеза наночастиц, высокую чистоту и регулируемый размер агломератов наночастиц за счет управления параметрами генератора (напряжение на разрядном конденсаторе U , емкость конденсатора C , частота разрядных импульсов, поток транспортного газа и длина транспортного тракта).

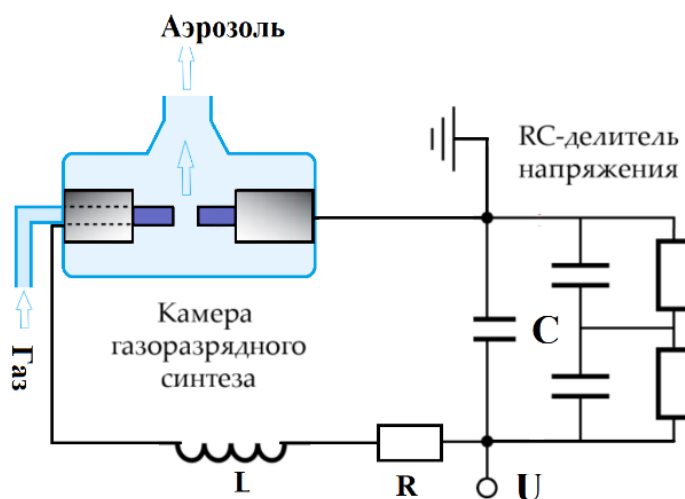


Рисунок 1 – Принципиальная схема генератора синтеза наночастиц в импульсно-периодическом газовом разряде.

Взаимодействие лазерного излучения с агломератами наночастиц в газовом потоке исследовали в специально разработанной U-образной ячейке лазерной модификации (Рисунок 2). В ячейке модификации лазерный луч соосно направляется вдоль протяженного цилиндрического канала, в который вводится через боковой патрубок и пересекает лазерный луч в рабочей зоне аэрозольный

поток агломератов наночастиц, обеспечивая необходимое воздействие лазерного излучения на наночастицы, и далее через второй боковой патрубок поток аэрозоля выводится из канала. Для энергетически эффективного спекания агломератов наночастиц необходимо использовать лазерное излучение с длиной волны, характеризующейся максимальным поглощением, в частности, соответствующем резонансной длине волны плазмонов для металлических наночастиц.

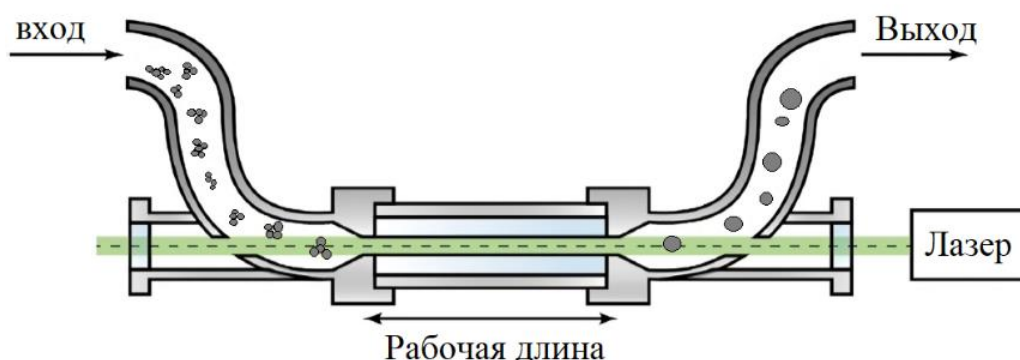


Рисунок 2 – Схематическое изображение ячейки лазерной модификации.

В третьей главе исследовано взаимодействие импульсно-периодического лазерного излучения с длиной волны 1053 нм и длительностью импульсов около 40 нс с агломерированными наночастицами платины и серебра, полученными в импульсном газовом разряде. Эксперименты проводились на установке при частоте следования лазерных импульсов 50 и 500 Гц с варьированием энергии импульсов до 900 мкДж (Рисунок 3). Плотность энергии одного лазерного импульса рассчитывалась по данным об измеренных: средней мощности излучения, частоты повторения импульсов и площади сечения лазерного пучка по процедуре, описанной в [10]. Статистические распределения аэрозольных наночастиц (NPs) по размерам и их концентрации в газовом потоке контролировались в режиме онлайн после выхода аэрозоля из ячейки оптимизации через коаксиальное сопло по прямым измерениям с использованием

анализатора аэрозольных NPs на основе их дифференциальной электрической подвижности SMPS 3936 (TSI).

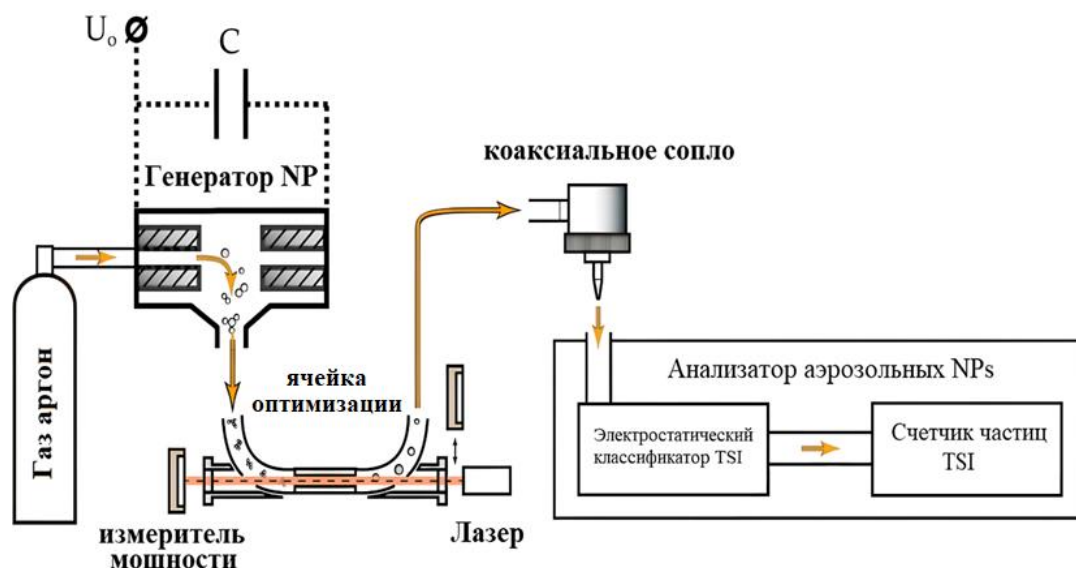


Рисунок 3 – Принципиальная схема экспериментальной установки для исследований взаимодействия импульсно-периодического лазерного излучения с аэрозольными агломератами наночастиц.

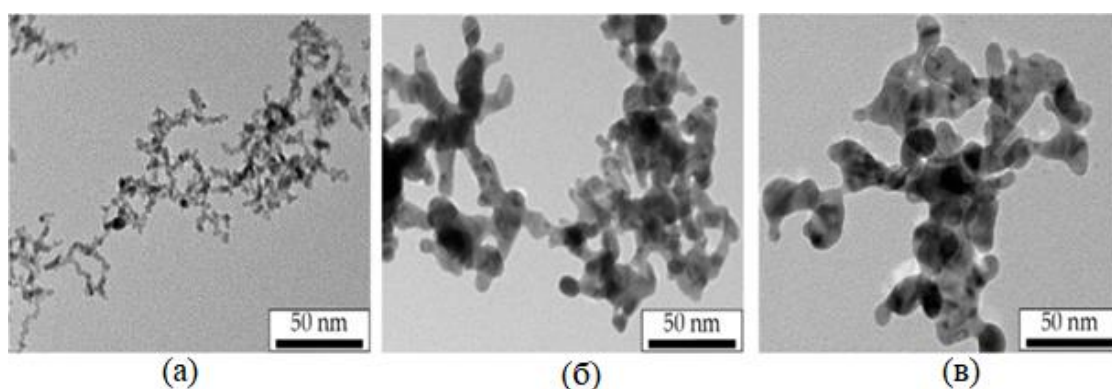


Рисунок 4 – ПЭМ изображения агломератов наночастиц Pt (а), Au (б) и Ag (в).

Дополнительные исследования формы и размеров НЧ были проведены на основе изображений, полученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ). По набору полученных ПЭМ-изображений строили распределения размеров и измеряли модальные размеры для первично синтезированных агломерированных НЧ и сферических НЧ, спеченных лазерным излучением. Модальные размеры агломератов Pt, Au и Ag, измеренные

аэрозольным спектрометром, составили 300, 280 и 167 нм соответственно, тогда как модальные размеры первичных НЧ, определенные по ПЭМ-изображениям, составили 3,5; 7,5 и 17,5 нм для Pt, Au и Ag соответственно. В структуре агломератов наночастицы Au и Ag имели крупные шейки, соединяющие первичные наночастицы (Рисунок 4).

С помощью спектрометра HR4000CG-UV-NIR были выполнены измерения спектров пропускания аэрозольных агломератов наночастиц трех металлов внутри канала ячейки оптимизатора, по которым определены спектры сечения экстинкции одного усредненного агломерата (Рисунок 5). Оказалось, что сечения экстинкции для агломератов из исследуемых металлов различаются существенно, причем на длине волны 1053 нм лазера оптимизации они составили 0,105; 0,072 и 0,005 мкм² для Pt, Au и Ag, соответственно. При сопоставимых размерах агломератов наибольшее сечение экстинкции имеют агломераты Pt, а наименьшим оказалось сечение экстинкции агломератов Ag, которое в 21 и 14 раз меньше, чем для Pt и Au, соответственно.

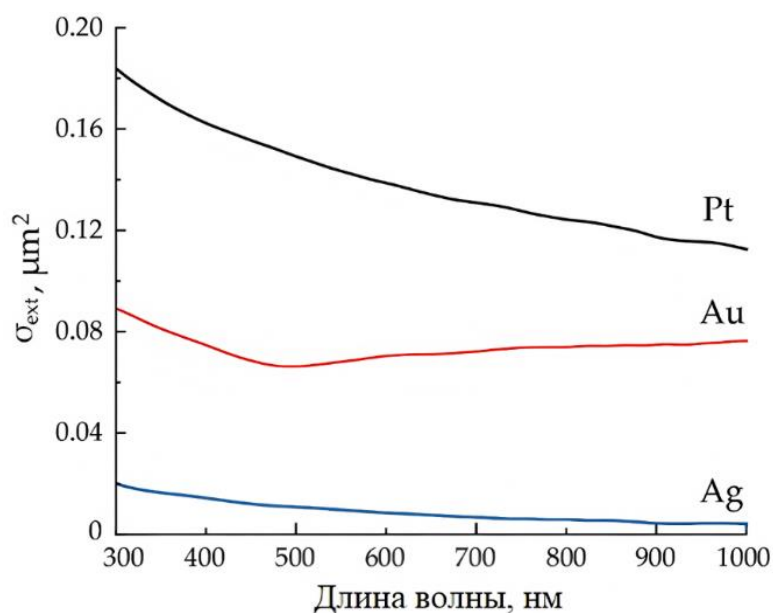


Рисунок 5 – Спектры сечения экстинкции одиночного агломерата, усредненные по сечению аэрозольного потока для Pt, Au и Ag.

ПЭМ-изображения наночастиц, полученных в результате воздействия на исходные аэрозольные агломераты наночастиц лазерным излучением при

максимальной плотности энергии импульса и частоте повторения импульсов 500 Гц, представлены на рисунке 6. При близких условиях лазерного спекания агломераты Pt и Au полностью трансформировались в квазисферические наночастицы (Рисунки 6а и 6б). Однако для Ag на ПЭМ-изображениях наблюдаются остаточные дендритные структуры (Рисунок 6в), свидетельствующие о неполном спекании агломератов.

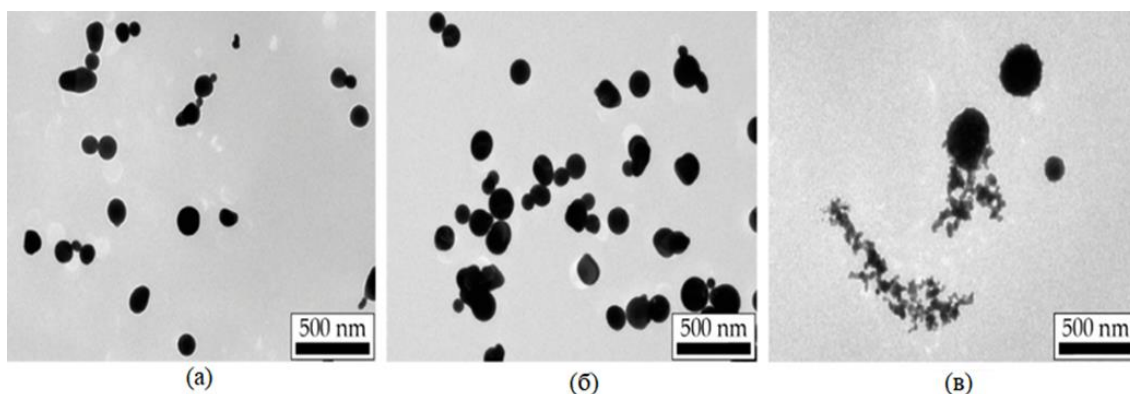


Рисунок 6 – ПЭМ-изображения агломератов наночастиц Pt (а), Au (б) и Ag (в), модифицированных лазерным излучением с длиной волны 1053 нм.

На рисунках 7а–в представлены зависимости размеров спеченных агломератов в зависимости от плотности энергии импульса падающего лазерного излучения, измеренных по их электрической подвижности. Здесь черная пунктирная линия соответствует модальному размеру исходных агломератов, определяемому их электрической подвижностью, а красная пунктирная линия – модальному размеру спеченных агломератов, определяемому путем статистической обработки размеров спеченных квазисферических наночастиц по серии ПЭМ-изображений для каждого из трех материалов. Экспериментальные зависимости размера агломератов для трех металлов на выходе из ячейки (Рисунок 7а–в) демонстрируют уменьшение размера по мере увеличения плотности энергии лазерных импульсов. На представленных кривых, соответствующих Pt и Au, можно наблюдать S-образное поведение с первоначально медленным уменьшением размера до некоторого порогового

значения плотности энергии лазерного импульса, затем с быстрым уменьшением размера в узком диапазоне плотности энергии, и, наконец, с медленным уменьшением с выходом на постоянное значение. Однако на аналогичных зависимостях для агломератов Ag быстрого уменьшения размера в узком диапазоне плотности энергии добиться не удалось, и спекание оказалось неполным.

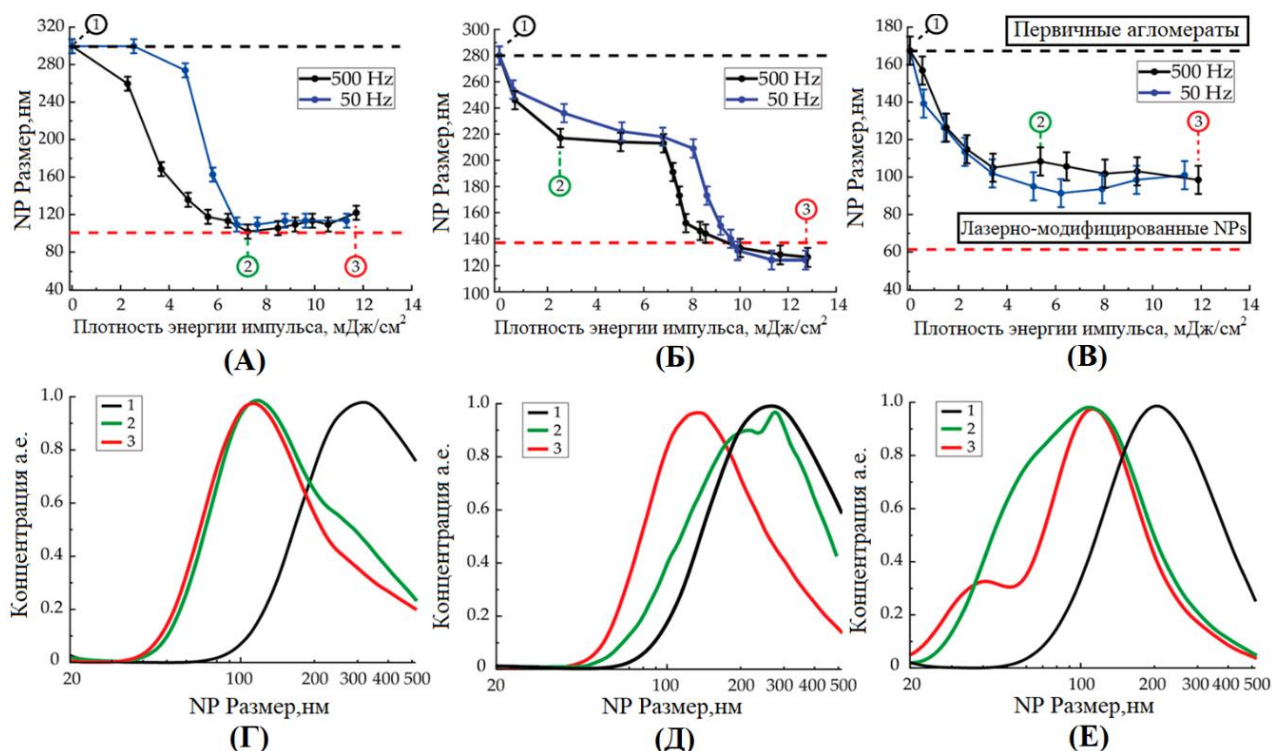


Рисунок 7 – Зависимости размера агломератов наночастиц Pt (а), Au (б) и Ag (в) от плотности энергии импульса лазерного излучения с длиной волны 1053 нм. Распределения размеров исходных и модифицированных лазером агломератов наночастиц Pt (г), Au (д) и Ag (е), взятые при плотностях энергий импульсов с номерами 1, 2 и 3, указанными на (а–в).

Сравнение распределений агломератов наночастиц Pt по размерам с ростом плотности энергии оптимизирующего лазерного импульса показало сдвиг унимодального пика на 200 нм в область малых размеров (рисунок 7г). В ходе аналогичного анализа эволюции распределений агломератов Au и Ag по размерам было обнаружено, что изначально унимодальное распределение агломератов в конце первого этапа лазерного спекания становится бимодальным (рисунок 7 д, е). Этот эффект связан с образованием двух фракций агломератов разного

среднего размера. Причем значения коэффициента экстинкции для агломератов наночастиц Pt, Au и Ag хорошо коррелируют с эффективностью их полного спекания лазерным излучением, так на длине волны лазера 1053 нм коэффициент экстинкции агломератов Au в 1,5 раза меньше по сравнению с Pt, а коэффициент экстинкции агломератов Ag в 14 раз меньше по сравнению с Au.

В четвертой главе на примере анализатора метиленового синего (МВ) исследовалась эффективность усиления рамановских спектров плазмонными структурами, сформированными методом аэрозольной печати наночастицами Au с разной степенью агломерирования на подложках оксида алюминия (Al_2O_3). Образцы формировались аэрозольным принтером в форме квадратных массивов со стороной 3 мм в один слой тремя типами наночастиц: агломератами первичных наночастиц со средним размером порядка 10 нм (Тип 1), сферическими наночастицами, полученными пропусканием исходных агломератов через разогретый до 750°C участок газового тракта (Тип 2), а также наночастицами, полученными в результате воздействия наносекундного импульсного лазерного излучения с длиной волны 1053 нм на исходные агломераты (Тип 3). Модификация лазерным излучением проводилась при двух значениях плотности энергии импульса: 12 мДж/см² (максимальная) и 4 мДж/см².

Осаждение аэрозольных наночастиц осуществлялось через коаксиальное сопло с выходным отверстием 300 мкм, определяющим ширину печатной линии $W \approx 300$ мкм и расположенным на расстоянии 2 мм от поверхности подложки. Схематичное изображение используемого аэрозольного принтера представлено на рисунке 8а. Печать производилась на управляемом координатном столе по шаблону, представленному на рисунке 8б. Морфология полученных плазмонных наноструктур характеризовалась при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ).

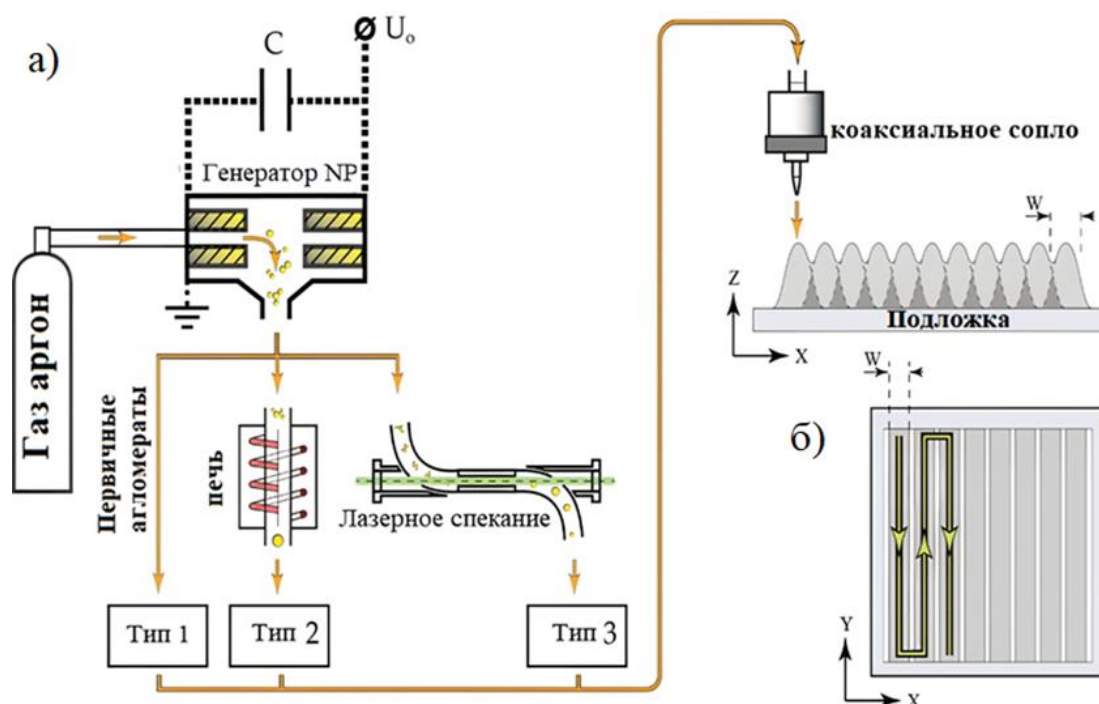


Рисунок 8 – Принципиальная схема экспериментальной установки (а) и шаблон печати плазмонных структур (б).

Была исследована способность полученных плазмонных структур усиливать спектры рамановского рассеяния. В качестве аналита использовались растворы

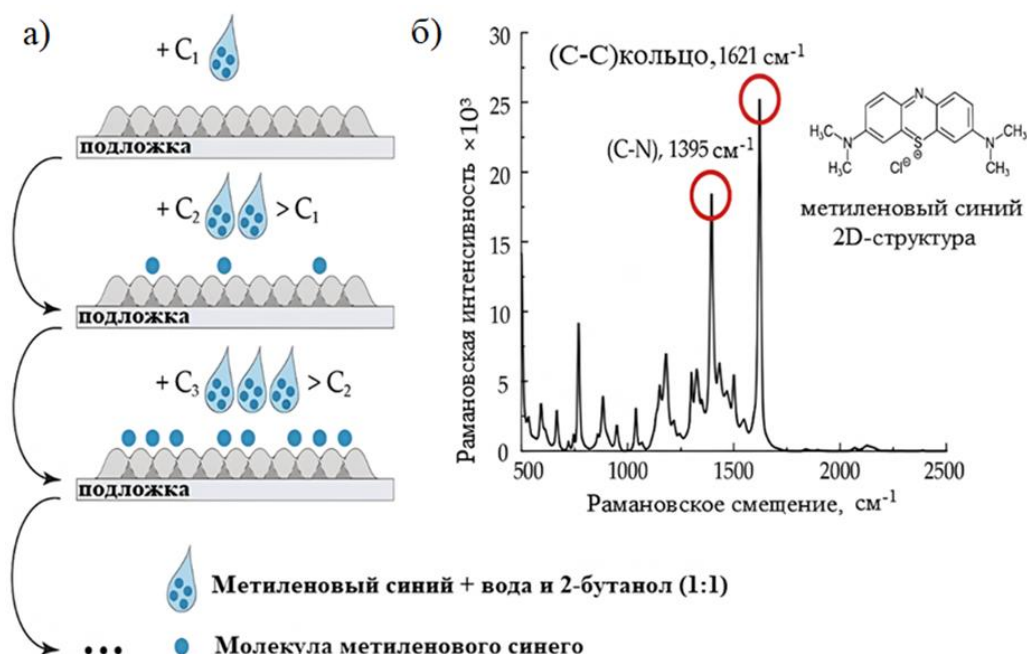


Рисунок 9 – Метод нанесения аналита на SERS структуры (а), и характерный SERS спектр MB (б).

кристаллов метиленового синего (МВ) в смеси дистиллированной воды и 2-бутанола (1:1) с разными концентрациями. Спектры SERS МВ при различных концентрациях регистрировали после нанесения на исследуемые массивы наночастиц по 1 мкл соответствующего раствора с помощью пипеточного дозатора (Рисунок 9а). На рисунке 9б показан пример спектра SERS МВ. Для определения базового рамановского сигнала и изучения эффективности усиления изготовленными подложками 1 мкл раствора анализируемого вещества с концентрацией 10^{-3} моль/л наносили поверх подложки из оксида алюминия. Эффективность усиления рамановского спектра определялась по двум наиболее интенсивным характерным для МВ пикам – 1395 и 1621 см^{-1} (Рисунок 9б).

Массивы, сформированные из наночастиц трех типов принципиально отличаются степенью их агломерации. Так, в структурах первого типа все наночастицы агломерированы. В массивах 2-го и 3-го типа агломерация наночастиц уменьшается в ряду: наночастицы, модифицированные лазерным излучением с плотностью энергии 4 мДж/см², термически-модифицированные наночастицы и наночастицы, модифицированные лазерным излучением с плотностью энергии 12 мДж/см². Прямым подсчетом количества отдельных наночастиц на РЭМ изображениях было выяснено, что доля отдельных наночастиц в сравнении с долей агломератов при увеличении расхода транспортного газа не уменьшается, и разница в их количестве между массивами третьего и второго типов падает (Таблица 1).

Таблица 1. Отдельные фракции НЧ для массивов SERS типов 2 и 3.

Расход аэрозоля, мл/мин	Индивидуальная фракция НЧ, %		Разница, % (Тип 3 - Тип 2)
	Тип 3	Тип 2	
50	51±3	22±1	29
200	76±4	65±3	11
400	76±4	68±3	8

Данные по соотношению числа одиночных наночастиц и агломератов на поверхности сформированных массивов подтверждаются спектрами поглощения аналогичных структур, изготовленных на поверхности кварцевого стекла (Рисунок 10).

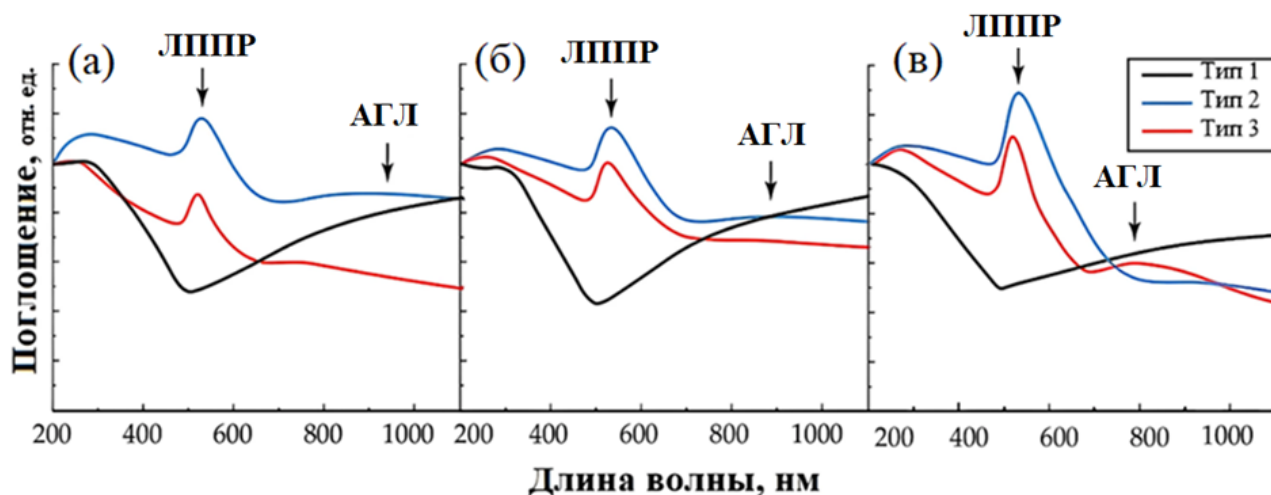


Рисунок 10 – Спектры поглощения для структур SERS типов 1-3, сформированных при потоках аэрозоля 50 (а), 200 (б) и 400 мл/мин (в) соответственно.

Усиление рамановского сигнала, получаемого после нанесения МВ поверх исследуемых плазмонных структур, строго коррелирует с соотношением числа одиночных наночастиц и агломератов в составе массива. На рисунке 11 представлены графики зависимости относительной интенсивности SERS спектра МВ I_{SERS} , измеренного на поверхности структуры, приведенной к интенсивности спектра МВ I_{Raman} , измеренного на поверхности оксида алюминия. Данная зависимость демонстрирует эффективность обнаружения нанесенного аналита. Эффективность обнаружения МВ при изучении структуры первого типа оказывается наихудшей и уже при концентрации 10^{-6} М не превосходит эффективность обычного комбинационного рассеяния. Однако, если массив такого типа разбавить одиночными наночастицами, как это реализуется при воздействии на первичные агломераты лазерным излучением с плотностью энергии 4 мДж/см², эффективность обнаружения МВ оказывается значительно выше - на уровне использования массивов термически-модифицированных

наночастиц (Рисунок 12). Наилучшую эффективность обнаружения аналита демонстрируют плазмонные наноструктуры, нанесенные наночастицами, модифицированными лазерным излучением с плотностью энергии 12 мДж/см².

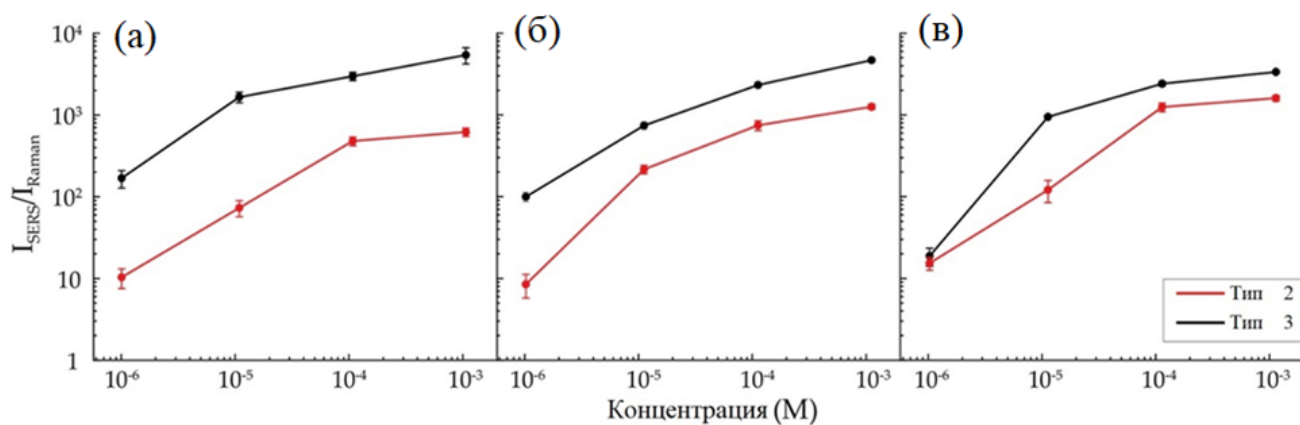


Рисунок 11 – Эффективность обнаружения МВ для SERS-массивов типов 2 и 3, сформированных при потоках аэрозоля 50 (а), 200 (б) и 400 мл/мин (в).

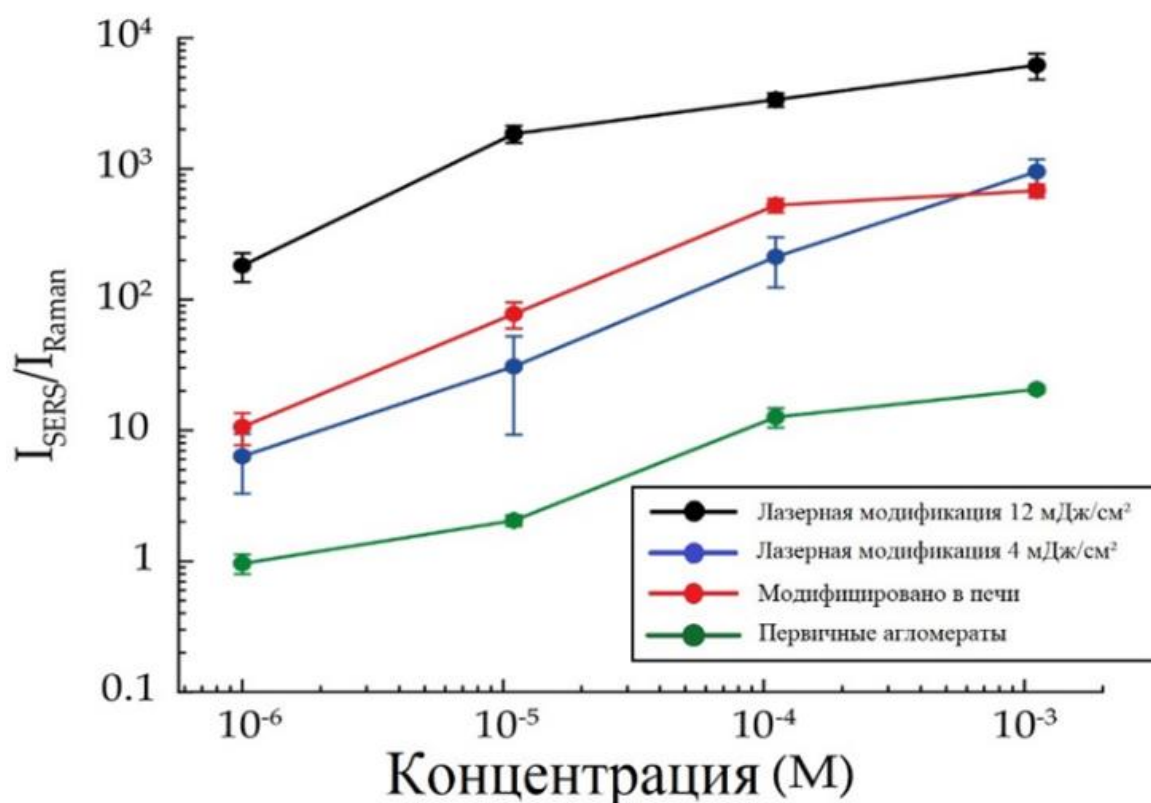


Рисунок 12 – Эффективность обнаружения МВ для структур SERS разного типа.

В пятой главе излагаются результаты исследований взаимодействия наносекундного импульсно-периодического лазерного излучения с наночастицами алюминия, полученными в импульсном газовом разряде. В качестве расходимых электродов в эксперименте использовались три пары полых алюминиевых цилиндров с внешними диаметрами 8, 6 и 4 мм и внутренним диаметром 2 мм. В предварительных экспериментах по получению наночастиц алюминия в импульсно-периодическом газовом разряде было установлено, что при одинаковых характеристиках разрядного импульса тока большая концентрация агломератов наночастиц и большая массовая доля крупной фракции первичных наночастиц (> 35 нм) соответствует меньшим значениям площади изнашиваемой рабочей поверхности электродов. В частности, для скорости потока несущего газа 50 мл/мин при площади рабочей поверхности электродов 9,4; 25,1; 47,1 мм² массовая доля крупной фракции первичных наночастиц составляет 8,8; 4,5; 3,1 %, соответственно. Данная закономерность соответствует повышению средней плотности тока на рабочей поверхности электрода при уменьшении площади ее поверхности и, следовательно, повышению интенсивности его электроэрозионного износа.

Исследовали влияние воздействия импульсно-периодического наносекундного лазерного излучения на длине волны 355 нм на спекание аэрозольных агломератов наночастиц алюминия с поточным контролем их средних размеров. Экспериментальные кривые демонстрируют уменьшение размера агломератов с ростом плотности энергии лазерного импульса в результате процесса их усадки при лазерном спекании (Рисунки 13 и 14). В частности, при скорости аэрозольного потока 50 мл/мин размеры агломератов наночастиц алюминия от первоначальных размеров 420 нм, 390 нм и 380 нм в результате лазерной модификации уменьшаются до 270, 280 и 290 нм при использовании для синтеза наночастиц цилиндрических электродов внешним диаметром 4, 6 и 8 мм, соответственно (Рисунок 13).

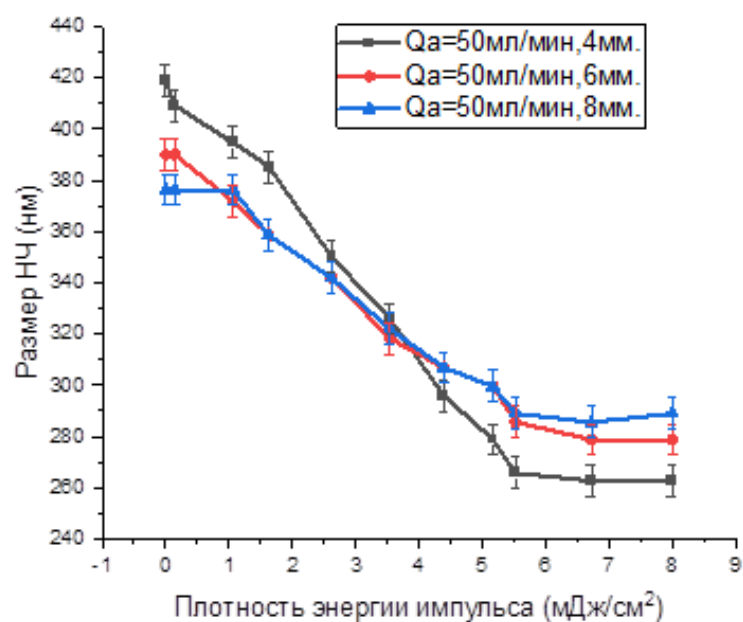


Рисунок 13 – Зависимости размера агломератов наночастиц алюминия при скорости аэрозольного потока 50 мл/мин на выходе из ячейки оптимизации от плотности энергии лазерного импульса (длина волны 355 нм, частота следования импульсов 200 Гц) для трех диаметров электродов.

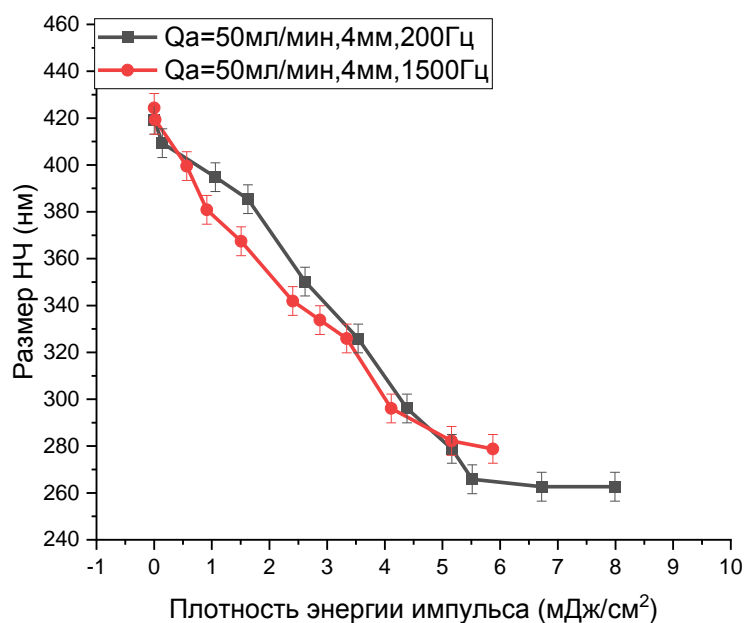


Рисунок 14 – Зависимости размера агломератов наночастиц алюминия при скорости аэрозольного потока 50 мл/мин на выходе из ячейки оптимизации от плотности энергии лазерного импульса с длиной волны 355 нм при частоте следования импульсов 200 и 1500 Гц для диаметра электродов 4 мм.

Дополнительно исследовали влияние частоты следования лазерных импульсов, сравнивая 200 и 1500 Гц, на усадку размера агломератов наночастиц для электродов диаметром 4 мм. Было показано, что при плотности энергии лазерного импульса выше критического значения 5,3 мДж/см² усадка размера агломератов достигает минимума, соответствующего уменьшению размера в 1,5 раза при слабой зависимости от частоты следования импульсов (Рисунок 14).

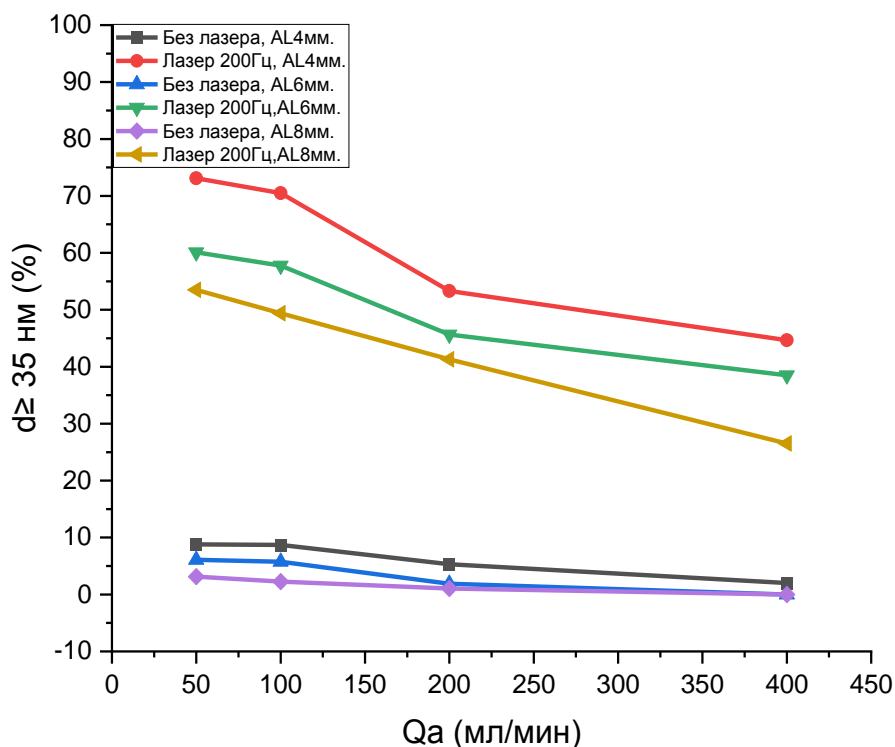


Рисунок 15 – Массовые доли аэрозольных наночастиц алюминия с диаметрами больше или равными 35 нм до лазерной оптимизации и после лазерной оптимизации с разными потоками транспортного газа 50, 100, 200 и 400 мл/мин для трех диаметров используемых электродов.

В результате воздействия импульсно-периодического лазерного излучения с частотой следования импульсов 200 Гц при плотности энергии лазерного импульса выше критического значения происходит значительная оптимизация агломератов наночастиц алюминия, степень которой зависит от скорости потока транспортного газа и диаметра используемых алюминиевых электродов. В частности, уменьшение площади рабочей поверхности электрода и уменьшение

скорости потока аэрозоля приводит к возрастанию массовой доли наночастиц алюминия с диаметром больше или равным 35 нанометрам (Рисунок 15). Доля таких наночастиц алюминия, перспективных для плазмонных применений, достигает наибольшего значения 75% при использовании цилиндрических электродов с минимальным диаметром и при минимальной используемой скорости аэрозольного потока 50 мл/мин.

Важно отметить, что получаемые плазмонные наночастицы алюминия оказываются покрыты оболочкой из собственного оксида толщиной в диапазоне от 2 до 5 нм, которая предохраняет их от окисления в атмосфере воздуха и позволяет использовать такие наноструктуры без специального капсулирования. На основании данных спектрофотометрии также установлено, что получаемые лазерной оптимизацией агломератов наночастицы характеризуются интенсивной плазмонной полосой поглощения в ультрафиолетовой области спектра с максимумом при 218 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключении сформулированы основные результаты работы:

- 1.** Проведен обзор литературы по теме диссертационного исследования, включающего анализ методов газофазного синтеза наночастиц, методов исследования оптических свойств и структурных характеристик наночастиц, агломератов и массивов наночастиц, методов спекания агломератов наночастиц в потоке аэрозоля.
- 2.** При сопоставимых размерах агломератов из первичных наночастиц для трех металлов (Pt, Au и Ag) наибольшее сечение экстинкции имеют агломераты Pt, а наименьшее - Ag, причем на длине волны оптимизирующего лазерного излучения 1053 нм сечения экстинкции составили 0.105, 0.072 и 0.005 мкм² для Pt, Au и Ag, соответственно.
- 3.** Эффективность модификации агломератов из первичных наночастиц импульсно-периодическим наносекундным лазерным излучением с длиной волны

1053 нм монотонно связана с их сечением экстинкции. В частности, полное превращение агломератов в отдельные квазисферические наночастицы для Pt наблюдалось при плотности энергии лазерных импульсов > 3.5 мДж/см² и для Au при > 7.0 мДж/см²), а для Ag полное превращение агломератов в квазисферические наночастицы не происходило даже при 12.7 мДж/см². При этом отношение размера агломератов к размеру результирующих квазисферических наночастиц составило 2.9 раза для Pt и 2.3 для Au.

4. Максимальное усиление Рамановского сигнала установлено для массивов плазмонных наночастиц Au, полученных лазерной модификацией агломератов при плотности энергии лазерного импульса (12 мДж/см²), обеспечивающей полное превращение агломератов в наночастицы квазисферической формы, а минимальное усиление наблюдались для массивов, сформированных из агломератов первичных наночастиц. При этом массивы из наночастиц на основе термически модифицированных агломератов и обработанных лазерным излучением при плотности энергии 4 мДж/см² агломератов, демонстрировали сопоставимые промежуточные показатели плазмонного усиления. В целом, модификация агломератов наночастиц импульсным лазерным излучением превосходит термическую модификацию по эффективности генерации одиночных квазисферических наночастиц, что обусловлено отсутствием процессов вторичной агломерации в газовом потоке при лазерном методе обработки агломератов.

5. Обнаружена монотонная зависимость величины концентрации агломератов наночастиц и массовой доли крупной фракции первичных наночастиц (> 35 нм) от плотности тока на рабочей поверхности электродов в процессах получения наночастиц алюминия в импульсно-периодическом газовом разряде при одинаковых характеристиках разрядного импульса тока. Данная закономерность демонстрируется при использовании электродов с разной площадью рабочей поверхности 9,4; 25,1; 47,1 мм², для которых массовая доля крупной фракции

синтезированных наночастиц составляет 8,8; 4,5; 3,1 %, соответственно, при скорости потока несущего газа 50 мл/мин.

6. Полное превращение агломератов из первичных наночастиц Al в атмосфере аргона в отдельные квазисферические наночастицы при воздействии импульсно-периодического наносекундного лазерного излучения с длиной волны 355 нм происходит при плотности энергии лазерного импульса более 5,5 мДж/см² и не зависит от частоты следования импульсов. При этом средний размер получаемых наночастиц становится в 1,4 – 1,7 раза меньше по отношению к размеру исходных агломератов, а массовая доля наночастиц крупной фракции (> 35 нм), характеризующихся высоким плазмонным усилением, возрастает максимально до 75% для площади рабочей поверхности электродов 9,4 мм² при скорости потока несущего газа 50 мл/мин с линейным снижением в 1,5 раза при увеличении скорости потока до 400 мл/мин.

Список публикаций по теме диссертации

- 1) М. Нуралдин, Н.С. Шестаков, О.В. Вершинина, В.В. Иванов. Синтез наночастиц алюминия с использованием искрового разряда для применения в ультрафиолетовой плазмонике. Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 17 (3.2) 2024. doi: 10.18721/JPM.173.211.
- 2) K. Khabarov et al., Effect of Au Nanoparticle Agglomeration on SERS Signal Amplification, *Nanomaterials*, vol. 13, no. 5, p. 812, Feb. 2023, doi: 10.3390/nano13050812.
- 3) K. Khabarov et al., Comparison of Aerosol Pt, Au and Ag Nanoparticles Agglomerates Laser Sintering, *Materials*, vol. 15, no. 1, p. 227, Dec. 2021, doi: 10.3390/ma15010227.
- 4) K. M. Khabarov, M. Nouraldeem, A. A. Lizunova, M. N. Urazov, and V. V. Ivanov, Formation of planar plasmon microstructures by dry aerosol printing, *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 2086, no. 1, p. 012147, Dec. 2021, doi: 10.1088/1742-6596/2086/1/012147.

Список процитированной литературы

- [1] T. Lammers, S. Aime, W. E. Hennink, G. Storm, and F. Kiessling, ‘Theranostic Nanomedicine’, *Acc. Chem. Res.*, vol. 44, no. 10, pp. 1029–1038, Oct. 2011, doi: 10.1021/ar200019c.
- [2] S. C. Tjong, ‘Recent progress in the development and properties of novel metal matrix nanocomposites reinforced with carbon nanotubes and graphene nanosheets’, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 74, no. 10, pp. 281–350, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.mser.2013.08.001.
- [3] U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, vol. 25. in Springer Series in Materials Science, vol. 25. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1995. doi: 10.1007/978-3-662-09109-8.
- [4] M. Kauranen and A. V. Zayats, ‘Nonlinear plasmonics’, *Nature Photon*, vol. 6, no. 11, pp. 737–748, Nov. 2012, doi: 10.1038/nphoton.2012.244.
- [5] H. A. Atwater and A. Polman, ‘Plasmonics for improved photovoltaic devices’, *Nature Mater*, vol. 9, no. 3, pp. 205–213, Mar. 2010, doi: 10.1038/nmat2629.
- [6] K. A. Willets and R. P. Van Duyne, ‘Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing’, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 58, no. 1, pp. 267–297, May 2007, doi: 10.1146/annurev.physchem.58.032806.104607.
- [7] K. Kneipp *et al.*, ‘Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)’, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, no. 9, pp. 1667–1670, Mar. 1997, doi: 10.1103/PhysRevLett.78.1667.
- [8] S. Schwyn, E. Garwin, and A. Schmidt-Ott, ‘Aerosol generation by spark discharge’, *Journal of Aerosol Science*, vol. 19, no. 5, pp. 639–642, Oct. 1988, doi: 10.1016/0021-8502(88)90215-7.
- [9] A. Efimov, V. Sukharev, V. Ivanov, and A. Lizunova, ‘The influence of parameters of spark discharge generator on dimensional characteristics of synthesized TiO₂ nanoparticles’, *Orient. J. Chem*, vol. 31, no. 4, pp. 2285–2290, Dec. 2015, doi: 10.13005/ojc/310456.
- [10] K. Khabarov, M. Nouraldeem, S. Tikhonov, A. Lizunova, A. Efimov, and V. Ivanov, ‘Modification of Aerosol Gold Nanoparticles by Nanosecond Pulsed-Periodic Laser Radiation’, *Nanomaterials*, vol. 11, no. 10, p. 2701, Oct. 2021, doi: 10.3390/nano11102701.