

Казанский Федеральный Университет

Kazan Federal University

Кафедра технологии нефти, газа и углеродных материалов

Department of oil & gas technology and carbon materials

Применение лазеров в нанотехнологиях

Application of lasers in nanotechnology

Фазлыева Элина Маратовна, Fazlyeva Elina Maratovna ¹

Кемалов Руслан Алимович, Kemalov Ruslan Alimovich ²

магистрант кафедры технологии нефти, газа и углеродных материалов¹

кандидат технических наук, доцент кафедры технологии нефти, газа и углеродных материалов, Член Экспертного совета Российского газового общества (РГО),

и.о. руководителя группы «Водородная и альтернативная РГО, профессор РАЕ²

E-mail: elina_fazlyeva@mail.ru, kemalov@mail.ru

Аннотация: Значительный прогресс в науке о наночастицах и нанотехнологии достигнут благодаря применению лазеров. В данной работе представлен обзор направлений и результатов исследований в области лазерной нанотехнологии. Подробно рассмотрены получение наночастиц и наноструктур методами лазерной абляции и лазерной нанолитографии. Показано, что с помощью лазерного излучения можно получать, плавить и испарять наночастицы, изменять их форму, структуру, размер и распределение по размерам, изучать их динамику, создавать периодические массивы, а также различные структуры и ансамбли из наночастиц.

Abstract: Significant progress in the science of nanoparticles and nanotechnology has been achieved through the use of lasers. This paper presents an overview of the directions and results of research in the field of laser nanotechnology. The production of nanoparticles and nanostructures by laser ablation and laser nanolithography is considered in detail. It is shown that with the help of laser radiation it is possible to obtain, melt and vaporize nanoparticles, change their shape, structure, size and size distribution, study their dynamics, create periodic arrays, as well as various structures and ensembles of nanoparticles.

Ключевые слова: лазер; лазерные технологии; нанотехнологии; наноматериалы; лазерная абляция; лазерная нанолитография; нанопроизводство.

Keywords: laser; laser technologies; nanotechnologies; nanomaterials; laser ablation; laser nanolithography; nano-manufacturing.

1 Введение (Introduction)

Исследования объектов малого размера, наночастиц (NPS) и наноматериалов, в настоящее время являются очень быстро развивающейся областью естественных наук. Коллоидная химия и наука о коллоидах в целом, ранее принадлежавшие нескольким избранным исследователям, за последние 20 лет превратились в обширную междисциплинарную область исследований, включающую нанофизику и нанотехнологии. В нем рассматриваются концептуальные проблемы изготовления и исследования наночастиц, а также создания сборок на основе наночастиц (функциональных материалов). Разработано большое разнообразие физических, химических, физико-химических и биологических методов изготовления и исследования наночастиц, а также широко доступны нанотехнологии, в том числе с использованием лазера. Огромный научный и практический интерес к наночастицам и наноматериалам обусловлен тем фактом, что многие из их физических, химических и термодинамических свойств принципиально отличаются от свойств составляющих их атомов и молекул или макроскопической материи. Это открывает огромные возможности для производства принципиально новых материалов и разработки новых технологий на их основе. Можно ожидать, что наночастицы и наноматериалы будут играть важную роль в экономике, технологиях и всех других сферах человеческой жизни. Уникальные свойства наноматериалов обусловлены прежде всего их структурой на атомном уровне, особенно структурными свойствами их интерфейсов и поверхностей. Размер и структура наночастиц часто так же важны, как и их химический состав, что добавляет еще один универсальный и настраиваемый параметр для разработки новых материалов (наноматериалов) и управления их поведением. Многие из

этих уникальных свойств очень важны и перспективны для таких будущих технологических применений, как наноэлектроника, нанофотоника, биомедицина, хранение информации, связь, оборона, экологические исследования и освоение космоса. Быстрый прогресс в исследованиях наночастиц и наноматериалов обусловлен несколькими причинами. Во-первых, доступные нанотехнологии позволяют синтезировать наночастицы любой формы и состава. Во-вторых, современные методы диагностики обеспечивают более глубокое понимание свойств наночастиц и наноструктур. В-третьих, достижения в области компьютеров и вычислительных методов обеспечивают основу для прогнозирования и оптимизации свойств наночастиц и устройств на основе наночастиц. Сегодня существуют различные методы изготовления и изучения наночастиц и наноструктур, начиная с металлов, полупроводников и других материалов. Быстрое развитие экспериментальных и теоретических методов способствовало пониманию многих свойств наночастиц и наноматериалов. Значительный прогресс в науке о наночастицах и нанотехнологиях был достигнут благодаря использованию лазеров. В некоторых случаях используются уникальные свойства лазерного излучения, такие как пространственная и временная когерентность; нередко лазеры служат удобными и легко управляемыми источниками электромагнитного излучения [1].

Introduction

Investigations into small-sized objects, nanoparticles (NPs) and nanomaterials, are currently a very rapidly developing field of the natural sciences. Colloidal chemistry and the science of colloids at large, formerly the realm of a few select researchers, have evolved for the past 20 years into an extensive interdisciplinary research area including nanoscience and nanotechnology. It deals with conceptual problems of nanoparticle fabrication and research, as well as the creation of nanoparticle-based assemblies (functional materials). A great variety of physical, chemical, physicochemical, and biological methods for nanoparticle fabrication and research have been developed, and nanotechnologies, including laser-assisted ones, are also widely available. The enormous scientific and practical interest in nanoparticles

and nanomaterials arises from the fact that many of their physical, chemical, and thermodynamic properties are fundamentally different from those of their constituent atoms and molecules or macroscopic matter. This opens up huge possibilities for the production of essentially new materials and the development of new technologies on their basis. It can be expected that nanoparticles and nanomaterials will play an important role in the economy, technology, and all other spheres of human life. The unique properties of nanomaterials are due first and foremost to their structure at the atomic level, especially the structural properties of their interfaces and surfaces. The size and structure of nanoparticles is often as important as their chemical composition, which adds one more versatile and adjustable parameter for designing new materials (nanomaterials) and controlling their behavior. Many of these unique properties are very important and promising for such future technological applications as nanoelectronics, nanophotonics, biomedicine, the storage of information, communication, defense, environmental surveys, and space exploration. Rapid progress in nanoparticle and nanomaterial research is due to several reasons. First, the available nanotechnologies make it possible to synthesize nanoparticles of any shape and composition. Second, modern diagnostic techniques provide a deeper insight into the properties of NPs and nanostructures. Third, advances in computers and computational methods provide a basis for predicting and optimizing the properties of NPs and NP-based devices. Today, there are various methods for fabricating and studying NPs and nanostructures starting from metals, semiconductors, and other materials. The rapid development of experimental and theoretical methods has promoted the understanding of many properties of nanoparticles and nanomaterials. Considerable progress in the science of nanoparticles and nanotechnologies has been achieved by using lasers. In certain cases, the unique properties of laser radiation are exploited, such as spatial and temporal coherence; not infrequently, lasers serve as convenient and easily operable sources of electromagnetic radiation [1].

2 Лазерная абляция (Laser ablation)

Одним из наиболее популярных лазерных методов получения наночастиц и наноструктур является импульсная лазерная абляция твердых мишеней,

помещенных в вакуум, газ или жидкость. С этой целью наночастицы собираются в виде либо нанопорошка, либо тонкой пленки, либо коллоидного раствора. Лазерная абляция обеспечивает относительно простой, прямой и быстрый средства синтеза наночастиц, позволяющие получать различные типы наночастиц, такие как металлические, полупроводниковые и полимерные наноструктуры, а также наночастицы из сложных многоэлементных металлических и полупроводниковых сплавов. В этом случае время химической реакции короткое, не требуется ни высокая температура, ни высокое давление, и отсутствуют многоступенчатые процессы, характерные для химического синтеза; также нет необходимости использовать токсичные или взрывоопасные химические прекурсоры. Образование наночастицы в воде приводит к получению сверхчистых коллоидных растворов, не содержащих побочных продуктов реакции. Эти особенности способствуют биологическому и биохимическому применению наночастиц в естественных условиях. Технология импульсной лазерной абляции применима к практически неограниченной комбинации материалов, мишеней и жидкостей, что позволяет синтезировать наночастицы в желаемой среде. Свойства генерируемых наночастиц, а именно форма, размер, распределение по размерам, состав и структура для каждого материала мишени, зависят от характеристик лазера, скорректированных для абляции (длина волны излучения, длительность импульса и частота повторения, а также энергия импульса) и окружающих условий (вакуум, фиксированное давление газа или жидкости).. Более того, генерация наночастиц в жидкостях позволяет реализовать еще одно преимущество, т.е. возможность управления распределением наночастиц по размерам путем изменения продолжительности абляции или дополнительного облучения синтезированных наночастиц в коллоидном растворе. Наконец, импульсная лазерная абляция позволяет формировать так называемые коллоидные сплавы, т.е. коллоидные растворы, состоящие из идентичных наночастиц или смеси различных наночастиц. Основным недостатком импульсной лазерной абляции мишеней для получения наночастиц и наноструктур является в его относительно низкой эффективности по сравнению с традиционными химическими методами. Другим недостатком

является высокая дисперсность синтезированных частиц по форме и размеру (примерно от 1 ± 5 нм до 100 ± 150 нм) [1].

3 Нанотехнологические применения импульсной лазерной абляции (Nanotechnological applications of pulsed laser ablation)

Импульсная лазерная абляция твердых мишеней широко используется при обработке материалов после того, как эта технология была разработана в начале 1960-х годов для рубиновых лазеров. Существует два хорошо известных способа изготовления и обработки материалов с помощью импульсной лазерной абляции. Один из них касается импульсного лазерного осаждения (PLD) для получения тонких твердых пленок. Другой подразумевает импульсную лазерную абляцию твердых мишеней в окружающих газах для синтеза наночастиц. Кроме того, импульсная лазерная абляция используется при формировании новых микро- и наноструктур на полимерных поверхностях, производство полупроводников с широкой запрещенной зоной и очистка поверхностей различных материалов. Импульсная лазерная абляция твердых мишеней в жидкостях в основном используется для получения наночастиц и нанокристаллов или для распыления пленок и покрытий на различные подложки. Многие исследования посвящены синтезу трех типов наночастиц (алмазные нанокристаллы и углеродсодержащие материалы, металлические наночастицы и наноструктуры на основе металлических сплавов, оксидов и нитридов) и нанесению алмазоподобных углеродных покрытий на оксидные и нитридные поверхностные слои. Более того, импульсная лазерная абляция твердых поверхностей мишеней в жидкостях является основой метода паровой лазерной очистки, предназначенного для удаления частиц микрометрового и субмикрометрового размера с металлических и полупроводниковых поверхностей. Этот метод имеет хорошие перспективы для микроэлектроники и микропроцессорной обработки (создание узоров на поверхности твердого тела, погруженного в жидкость, с использованием новой кинетики травления при лазерном облучении границы раздела твердое тело-жидкость). Этот метод

существенно отличается от создания наноразмерного рисунка на твердой поверхности при лазерном облучении в газовой среде [1].

4 Лазерная нанолитография (Laser nanolithography)

В работе [2] описывается способ изготовления узлов с наностержнями в тонких (100 нм) пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) с помощью импульсного лазера и прозрачных монодисперсных наносфер. Такие пленки характеризуются относительно низкой температурой плавления (616°C) по сравнению с другими материалами. Метод заключается в следующем. На поверхность пленки наносится маска площадью $2 \times 2 \text{ мм}^2$, сформированная из прозрачных монодисперсных наносфер SiO_2 или полистирола (диаметром $140 \pm 1000 \text{ нм}$). Сначала наночастицы маски растворяются в жидкости, и полученная суспензия наносится на поверхность пленки. Когда частицы высыхают, они самоорганизуются в упорядоченную плотно упакованную однослойную гексагональную структуру. Затем поверхность пленки, покрытой наносферой, облучают дискретными импульсами KrF-лазера ($\lambda \approx 248 \text{ нм}$, $\tau \approx 23 \text{ нс}$) с контролируемой плотностью энергии в диапазоне от 5 до 11 МДж/см². Размер лазерного пятна, имеющего равномерное поперечное сечение ($25,5 \text{ мм}^2$), превышает размер маски. Экспериментально было показано, что диаметр полученных таким образом нанодоверстий и профиль окружающей поверхности сильно зависят от плотности энергии лазерного излучения. Таким образом, массивы нанодоверстий имеют одинаковые диаметры 120 нм при лазерном потоке $5,8 \text{ МДж/см}^2$ (рис. 1 а). Кроме того, их форма остается идентичной до $7,2 \text{ МДж/см}^2$. Однако при $8,5 \text{ МДж/см}^2$ на поверхности пленки появляются выпуклости сомбрерообразной формы, а при $10,5 \text{ МДж/см}^2$ образуются вмятины в форме ореола. Наноструктуры различной формы возникают в результате сильного нагрева и поверхностного плавления пленки непосредственно под наносферами, что приводит к возникновению конвективных потоков внутри слоя жидкости [3]. Термокапиллярные и химикапиллярные силы при этом изменяют поверхностное натяжение [4]. Поскольку поперечное распределение

лазерного излучения, усиленного наносферой, принимает гауссову форму, температура снижается от центра зоны расплава к ее краю. Следовательно, для равномерно распределенной концентрации пленочного материала градиент температуры вызывает поток расплавленного материала наружу от центра к краю, что приводит к образованию отверстий, чашеобразных ободков вокруг них.

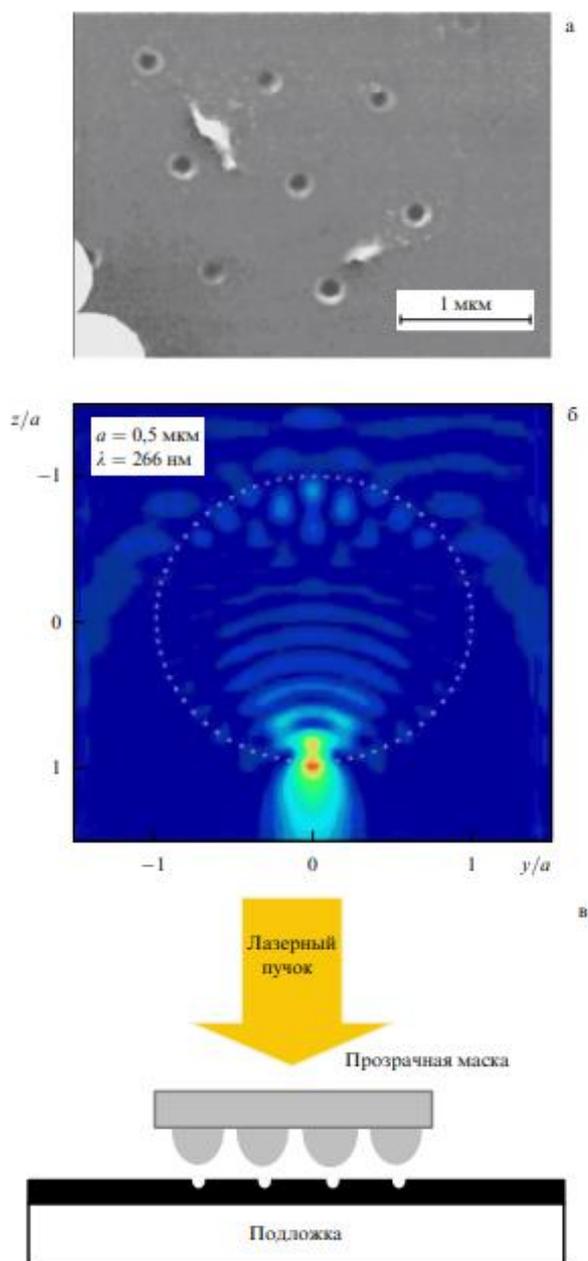


Рисунок 1. (а) СЭМ-изображение массивов наноотверстий, сформированных на поверхности тонкой пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ после одного импульса облучения KrF-лазером ($\lambda \approx 248 \text{ нм}$) при мощности лазера $5,8 \text{ МДж/см}^2$ и угле падения 0° . (б) Распределение интенсивности излучения внутри и снаружи частицы полистирола диаметром 1 мм, освещенной лазерным импульсом при $\lambda=266 \text{ нм}$. (в) Схема лазерного нанопечатания [2]

Расчеты, сделанные в работе [2] показали, что лазерное излучение, проходящее через частицы полистирола толщиной 1 мм, локально усиливается до 60 раз по сравнению с интенсивностью падающего излучения. Лазерный луч концентрируется за один раз в пятне размером менее 100 нм в нижней части

наносферы (рис. 1 б). Расстояние между частицами маски и поверхностью подложки является еще одним важным параметром, помимо флюенса, позволяющим контролировать диаметр наноотверстия. Его рост приводит к увеличению лазерного пятна и, следовательно, к размеру образующихся наноструктур (рис. 1 б). Как положение, так и характеристики наноотверстий можно регулировать путем наклона луча к поверхности [2, 5]. Таким образом, этот метод позволяет довольно легко получать периодические массивы наноотверстий в тонких пленках и контролировать их параметры. Ограничением лазерной наноимпринтной литографии является то, что многие материалы, из которых изготавливаются наносферы, оказываются непрозрачными для лазерного излучения с малой длиной волны. Например, излучение эксимерного лазера F₂ ($\lambda=157$ нм) легко поглощается многими материалами. Следовательно, при формировании малогабаритных структур необходимо использовать наносферы меньшего размера. Однако, чем меньше монодисперсные наносферы, тем сложнее их изготовить. Меньшие по размеру наноструктуры могут быть сформированы с использованием 2-й, 3-й или 4-й гармоник фемтосекундного лазера ($\lambda=800$ нм). В этом случае комбинация света, усиленного наносферой, и эффекта многофотонного поглощения позволяет получать наноотверстия и другие наноструктуры малого размера. К другим недостаткам метода лазерного NIL относятся: (1) трудности в получении больших масок (до нескольких сантиметров) путем самосборки наночастиц; (2) необходимость удаления наносфер с поверхности образца после каждого импульса, поскольку они имеют тенденцию повторно осаждаться в близлежащих местах в качестве загрязняющих веществ; (3) невозможность повторного использования наносфер и (4) трудности в приготовлении полной маски из наночастиц для создания полномасштабной структуры бетона наноустройство. Взятые вместе, эти недостатки ограничивают сферу применения метода в нанотехнологии. Прозрачная маска, нанесенная на кварцевую подложку, как показано на рис. 1 в, могла бы быть возможным способом решения вышеуказанных проблем. Нижняя сторона поверхности подложки имеет форму полусферы с помощью фотолитографии и химического травления. Когда лазерный луч

распространяется через маску, прозрачные структуры в форме полусферы усиливают свет и повторяют рисунок маски на поверхности подложки. Одним из ключевых преимуществ этого метода является наличие фиксированной прозрачной маски, которую можно использовать повторно, включая облучение образца множеством лазерных импульсов для изготовления более глубоких nanoотверстий или других наноструктур.

5 Процесс лазерной наплавки (Laser cladding process)

Лазерная нанотехнология, то есть прецизионные наночастицы / структура / текстура могут быть получены в легких сплавах под действием лазерного луча, что может эффективно улучшить свойства легких сплавов, в основном включая лазерную наплавку, селективное лазерное плавление и лазерный удар нанотехнологии упрочнения. Для формирования покрытия методом лазерной наплавки были применены два метода: один - формирование предварительно нанесенного слоя порошка толщиной 1 мм, который будет обработан лазерным лучом с высокой плотностью энергии, другой - синхронная подача порошков на подложку, нанесенную лазерным источником тепла во время процесса лазерной наплавки, в результате чего получается ЖК-покрытие [6]. Перемещение направления ЖК-дисплея может контролироваться операционной системой, защитный газ используется для защиты поверхности покрытий от окислений. Принципиальная схема типичного ЖК-дисплея с коаксиальной лазерной головкой показана на рис. 2 [7].

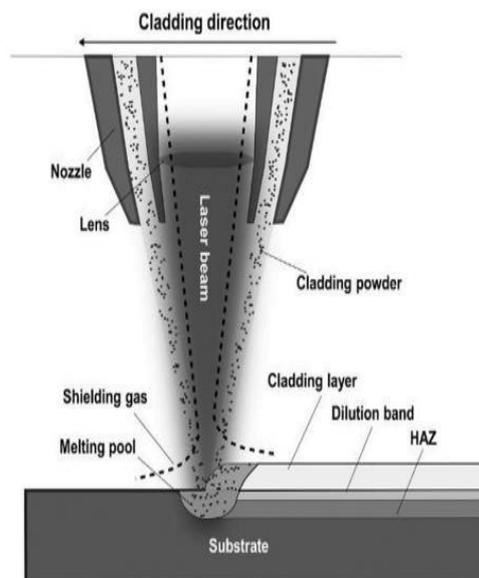


Рисунок 2 - Схема типичного ЖК-блока с коаксиальной лазерной головкой [7]

Нанопокрyтия предпочтительнее изготавливать методом ЖК-печати из-за быстрого охлаждения и характеристик затвердевания [8]. Однако не все поверхности, обработанные ЖК, содержат наноматериалы, поскольку на нанокристаллизацию покрытий влияет ряд факторов, например, мощность лазера, скорость сканирования и размер диаметра лазерного луча [9]. Наиболее важным фактором является то, как контролировать теплоту ввода E для получения ЖК-нанопокрyтия. Отмечается, что высокий E приведет к тому, что расплавленная ванна будет существовать в течение длительного времени, в течение которого зерна имеют достаточную энергию и время для роста, в результате чего образуются крупные зерна [10]; подложка не может быть расплавлена или металлургическая связь между покрытием и подложкой плохая, когда E является низким [11]. Таким образом, была проведена серия исследований с целью изготовления нанопокрyтия путем регулировки подводимого тепла. Масанта и др. [12] изготовили твердое наноструктурированное многокомпонентное керамическое покрытие (Al_2O_3 - TiB_2 - TiC) на легких сплавах методом лазерной наплавки. Результаты показали, что размеры зерен были значительно эффективны при изменении параметров лазерной обработки, также размер кристаллитов покрытия находился в нанодиапазоне, который уменьшался с увеличением скорости сканирования.

Когда скорость составляла 10 мм/с, основным составляющим компонентом покрытия были нановолокна Al_2O_3 , и было получено множество наночастиц с диапазоном 50-200 нм. В эксперименте Li и соавт. [13] композиты из наноразмерных квазикристаллов и ультрадисперсных нанокристаллов были получены на титановом сплаве TA1 методом лазерной наплавки. Результаты показали, что в покрытии образовывались неокрашенные и неполные кристаллические/аморфные кольца, когда скорость составляла 5,0 мм/с. Однако, когда скорость увеличилась до 7,5 мм/с, было произведено больше наноразмерных квазикристаллов и ультрадисперсных нанокристаллов из-за короткого времени существования лазерного пучка. Действительно, атомная кинетическая энергия значительно уменьшилась из-за столкновений между фотоном и атомом, что привело к уменьшению интенсивности движения атомов, также атомная энергия в лазерном пучке уменьшилась под действием “оптической вязкости”, эффективно препятствуя нерегулярным интенсивным движениям атомов, благоприятствуя наноразмерным кристаллам подлежащий изготовлению [14].

6 ЗАКЛЮЧЕНИЕ (CONCLUSIONS)

Результаты исследований, рассмотренных в этой работе, указывают на то, что значительный прогресс в науке о наночастицах и наноматериалах, а также в нанотехнологиях был достигнут благодаря применению лазеров, которые позволяют изготавливать наночастицы; изменять их размер и распределение по размерам, форму и структуру; очищать поверхности; создавать ядро-оболочку и смешанные наноструктуры, а также регулярные сборки наночастиц и наноструктур; изучать их динамику и электронные, магнитные и оптические свойства, а также производить микро- и наноструктурированные вещества и комбинировать наночастицы. Получение кластеров и наночастиц с помощью лазера в молекулярных пучках позволяет получать свободные кластеры и наночастицы металлов, жидкостей и газообразных веществ, а также исследовать механизмы их образования и их свойства. Генерируемые лазером пучки кластеров и частиц используются для распыления тонких пленок, синтеза новых

материалов и создания микро- и наноструктур на различных поверхностях. Характеристики поверхности легких сплавов могут быть значительно улучшены под действием наноразмерных частиц в виде обработанной лазером массы, такие как износостойкость и высокотемпературное окисление и т.д.

Список литературы (References):

- [1] Макаров Г. Н. Применение лазеров в нанотехнологии: получение наночастиц и наноструктур методами лазерной абляции и лазерной нанолитографии //Успехи физических наук. – 2013. – Т. 183. – №. 7. – С. 673-718.
- [2] Hong M H et al. J. Laser Micro/Nanoengin. 1 65 (2006)
- [3] Lu Y., Chen S. C. Nanopatterning of a silicon surface by near-field enhanced laser irradiation //Nanotechnology. – 2003. – Т. 14. – №. 5. – С. 505.
- [4] Lu Y., Theppakuttai S., Chen S. C. Marangoni effect in nanosphere-enhanced laser nanopatterning of silicon //Applied Physics Letters. – 2003. – Т. 82. – №. 23. – С. 4143-4145.
- [5] Wang Z. B. et al. Angle effect in laser nanopatterning with particle-mask //Journal of Applied Physics. – 2004. – Т. 96. – №. 11. – С. 6845-6850.
- [6] X.H. Zhan, Q.Y. Peng, Y.H. Wei, W.M. Ou, Experimental and simulation study on the microstructure of TA₁₅ titanium alloy laser beam welded joints, Opt. Laser Technol. 94 (2017) 279–289.
- [7] J.M. Yellup, Laser cladding using the powder blowing technique, Surf. Coat. Technol. 71 (1994) 121–128.
- [8] Q. Lai, R. Abrahams, W.Y. Yan, C. Qiu, P. Mutton, A. Paradowska, M. Soodi, Investigation of a novel functionally graded material for the repair of premium hypereutectoid rails using laser cladding technology, Compos. Part B: Eng. 130 (2017) 174–191.
- [9] S.H. Zhang, M.X. Li, T.Y. Cho, J.H. Yoon, C.G. Lee, Y.Z. He, Laser clad Ni-base alloy added nano- and micron-size CeO₂ composites, Opt. Laser Technol. 40 (2008) 716–722.
- [10] C.M. Lin, Parameter optimization of laser cladding process and resulting microstructure for the repair of tenon on steam turbine blade, Vacuum. 115 (2015)

117–123.

[11] U.D. Oliveira, V. Ocelik, J.T.H.M.D. Hosson, Analysis of coaxial laser cladding processing conditions, *Surf. Coat. Technol.* 197 (2005) 127–136.

[12] M. Masanta, P. Ganesh, R. Kaul, A.K. Nath, A.R. Choudhury, Development of a hard nano-structured multi-component ceramic coating by laser cladding, *Mater. Sci. Eng: A.* 508 (2009) 134–140.

[13] J.N. Li, K.G. Liu, X.D. Yuan, F.H. Shan, B.L. Zhang, Z. Wang, W.Z. Xu, Z. Zhang, X. C. An, Microstructures evolution and physical properties of laser induced NbC modified nanocrystalline composites, *Physica E.* 94 (2017) 1–6.

[14] Ye Z. et al. Laser nano-technology of light materials: Precision and opportunity // *Optics & Laser Technology.* – 2021. – T. 139. – C. 106988.