

УДК 535.21

СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЕВЫХ НАНОЧАСТИЦ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В ЖИДКИХ СРЕДАХ

© 2012 г. О. И. Ерошова¹, П. А. Перминов², С. В. Заботнов¹, М. Б. Гонгальский¹,
А. А. Ежов¹, Л. А. Головань¹, П. К. Кашкаров^{1, 2}

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
E-mail: eroshovaolesya@yandex.ru

²НИЦ “Курчатовский институт”, Москва

Поступила в редакцию 30.11.2011 г.

В результате облучения монокристаллических кремниевых мишеней пикосекундными лазерными импульсами в дистиллированной воде и фемтосекундными в жидком азоте сформированы наночастицы кремния. Их основные структурные свойства исследованы методами атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии, электронной дифракции, комбинационного рассеяния света и фотолюминесцентной спектроскопии. Установлено, что данные частицы обладают преимущественно сферической формой. Экспериментально установлено наличие кристаллической и аморфной фаз кремния в случае пикосекундной абляции в воде. Облучение фемтосекундными импульсами в жидком азоте позволило получить наночастицы размером менее 5 нм, являющиеся квантовыми точками и имеющими характерный пик фотолюминесценции в районе 750 нм.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие особое внимание исследователи уделяют полупроводниковым наночастицам. Один из современных способов получения таких наноструктур — импульсная лазерная абляция поверхности твердого тела. Метод заключается в облучении поверхности мишени короткими лазерными импульсами, приводящими к ее разрушению и выбросу материала с последующим формированием нанокластеров. Данный способ значительно расширил рамки получения наночастиц. Он позволяет контролировать их размер путем изменения параметров излучения и состава буферной среды [1–3].

Наиболее интересный материал для исследований — кремний, на основе которого можно получать наночастицы размером от нескольких единиц до нескольких сотен нанометров и применять их в приложениях фотоники и биомедицинской физики. Например, электронные свойства кремниевых наночастиц малого размера (меньше 5 нм) позволяют использовать последние в качестве фотолюминесцентных меток для фотодинамической диагностики и терапии [4]. Длина волны люминесценции зависит от размера частицы. Преимущество кремниевых наночастиц перед другими материалами определяется главным образом нетоксичностью кремния, а также возможностью изменять размер наночастиц в широких пределах.

С помощью лазерной абляции можно формировать коллоидные растворы наночастиц из полупроводников (в том числе кремния) и металлов

в жидкой среде. Преимущества абляции в жидкостях: относительная простота процесса, возможность получения готовых коллоидных растворов, удобных для транспортировки и хранения наночастиц, а также получения наночастиц малого размера (несколько нанометров) с узким распределением. Кроме того, данный метод дает возможность изменять химический состав изготавливаемых наночастиц только путем подбора буферной жидкости [5].

Лазерная абляция металлов в жидкостях исследовалась в [5–9]. Особое внимание было уделено благородным металлам: золоту и серебру. Особенностью этих металлов является их низкая химическая активность, так что при лазерной абляции образующиеся наночастицы слабо взаимодействуют с буферной жидкостью. Исследование структурных свойств наночастиц золота, полученных в результате абляции в воде под действием наносекундных лазерных импульсов, свидетельствует о том, что размер таких наночастиц довольно велик (80–100 нм) из-за их естественного слипания [6].

Существенно иную картину дало использование фемтосекундного излучения. Обнаружено, что в случае фемтосекундной абляции золота в дистиллированной воде при плотности энергии менее 30 Дж/см² можно полностью избежать наличия в коллоидном растворе крупных наночастиц с большой дисперсией по размеру [7]. В этом случае формируются очень маленькие частицы

практически одного размера (3–4 нм) без использования токсичных химических катализаторов.

Не менее интересна лазерная абляция полупроводников в жидких средах [10, 11] и в первую очередь из-за возможности получения полупроводниковых квантовых точек. Получению наночастиц кремния в дистиллированной деионизованной воде посвящена [12]. Полученные коллоидные растворы отличались стабильностью. Средний размер сформированных наночастиц составлял 2.4 нм. Экспериментально обнаружено, что такие наночастицы способны передавать энергию при их облучении (посредством резонансного механизма передачи энергии) близкорасположенным молекулам кислорода и тем самым переводить их из триплетного состояния в синглетное.

Таким образом, в настоящее время метод импульсной лазерной абляции позволяет формировать наночастицы полупроводников и металлов с заданными структурными и оптическими свойствами подбором соответствующих параметров лазерного излучения и буферной среды. Однако остается ряд вопросов, касающихся как описания структурных и оптических свойств сформированных указанным способом наноструктур, так и возможностей дальнейшего использования последних. В частности, неясна роль влияния состава буферной среды на химическую чистоту, спектральные и фотолюминесцентные свойства кремниевых наночастиц, получаемых методом импульсной лазерной абляции в различных жидкостях.

Данная работа состоит из двух частей. Первая посвящена получению кремниевых наночастиц в воде под воздействием пикосекундного лазерного излучения и исследованию их структурных свойств. Пикосекундное лазерное излучение позволяет получать кремниевые наночастицы в больших концентрациях в водном растворе. Вторая посвящена получению кремниевых нанокристаллов малого размера в среде жидкого азота под воздействием фемтосекундных лазерных импульсов и исследованию структурных и электронных свойств изготовленных наночастиц с целью использования последних в качестве биосовместимых фотолюминесцентных меток.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве материала облучаемой мишени использовались стандартные полированные пластины монокристаллического кремния *p*-типа (с умеренным уровнем легирования бором) с кристаллографической ориентацией (100) и удельным сопротивлением 10–20 Ом см. Образец был очищен от естественного окисла в плавиковой кислоте.

Для получения коллоидного раствора наночастиц кремния в воде использовалась установка

для абляции, состоящая из пикосекундного лазера, поворотного зеркала, линзы и наполненной водой кюветы с мишенью. Источником пикосекундных импульсов являлся серийный лазер Nd:YAG EKSPLA PL2143A, генерирующий излучение на длине волны 1064 нм с длительностью импульса 34 пс и частотой их повторения 10 Гц. Энергия в импульсе составляла около 1 мДж, время экспозиции – 120 мин. Излучение фокусировалось линзой с фокусным расстоянием $F = 38$ мм. Диаметр лазерного пучка в точке контакта с образцом – 0.1 мм. Кремниевая мишень была помещена в кювету, изготовленную из химически инертного материала (рабочий объем 15 мл), с дистиллированной деионизованной водой. Для того чтобы продукты абляции не скапливались на мишени и не препятствовали доступу лазерного луча, к образцу применялась система прокачки жидкой среды. Для этого кювета размещалась непосредственно над магнитной мешалкой ММ-01, а в кювету помещался фторопластовый мешальник с магнитным сердечником. Для увеличения эффективности выхода продуктов абляции использовался автоматизированный механический транслятор вдоль одной координаты, перемещающий ячейку с образцом.

Наночастицы кремния в жидком азоте получили на установке, состоящей из фемтосекундной лазерной системы, поворотного зеркала, фокусирующей линзы и кремниевой мишени, расположенной в термосе, наполненном жидким азотом. Источником фемтосекундных лазерных импульсов – лазерная система на основе задающего генератора на кристалле хром-форстерита с регенеративным и многопроходным усилителем (производитель – ООО “Авеста-Проект”). Длина волны лазерного излучения составляла 1250 нм. Импульсы длительностью 120 фс, следующие с частотой 10 Гц, обладали энергией 300 мкДж. Время экспозиции – 120 мин. Лазерный луч фокусировался линзой с фокусным расстоянием $F = 100$ мм. Диаметр лазерного пучка в точке контакта с образцом такой же, как и в случае абляции в воде. Термос был прикреплен к автоматизированному механическому транслятору, обеспечивающему его движение вдоль одной координаты.

Для изучения структурных свойств полученных в результате абляции наночастиц применялись методы просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), атомно-силовой микроскопии (АСМ), локальной электронной дифракции (ЛЭД) и комбинационного рассеяния света (КРС).

Структурные свойства кремниевых наночастиц, полученных в результате пикосекундной лазерной абляции в дистиллированной воде, изучались методом ПЭМ, ЛЭД и КРС. В данной работе использовался просвечивающий электронный микроскоп JEOL JEM-1011. Образец из водной суспензии наносился на специальную

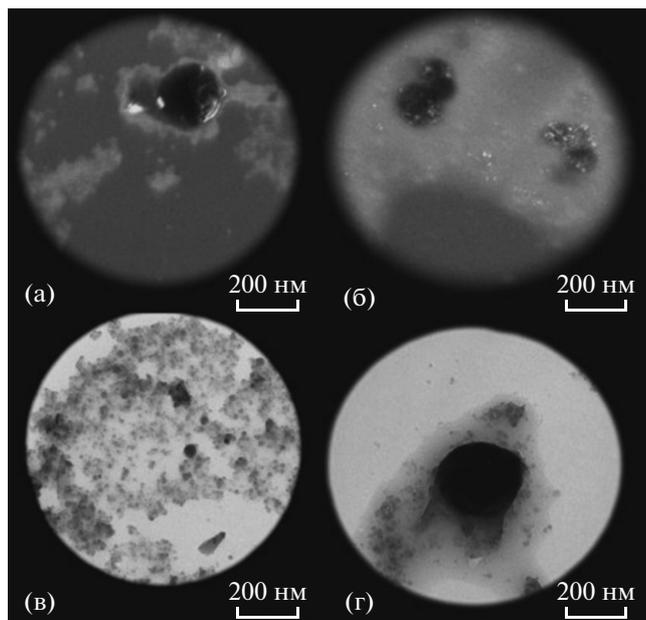


Рис. 1. Данные ПЭМ для различных кремниевых наночастиц, полученных методом пикосекундной лазерной абляции в воде: а и б — изображения кристаллических (яркие светлые области) и аморфных (темные области) частиц, полученные методом темного поля в различных областях; в — изображение ансамбля частиц диаметром порядка 20 нм; г — изображение наночастицы с размером порядка 200 нм.

медную сетку, покрытую пленкой формвара (поливинилформала) толщиной 30–74 нм, с последующим ожиданием высыхания растворителя перед помещением сетки с образцом в ПЭМ. Чтобы получить контрастные изображения и выявить наличие кристаллических частиц был также применен метод темного поля. Методом ЛЭД были получены картины электронной дифракции на образце.

Структурные свойства наночастиц кремния, сформированных в жидком азоте, исследовались методом АСМ на сканирующем зондовом микроскопе NT-MDT Solver PRO.

Информацию об электронных свойствах кремниевых наночастиц, полученных при абляции фемтосекундными лазерными импульсами в азоте, предоставляют их спектры фотолюминесценции (ФЛ). Для возбуждения ФЛ использовался азотный лазер (длина волны 337 нм, длительность импульса 10 нс). В ходе эксперимента измеряли спектр ФЛ поверхности кристаллического кремния с осажденными на ней частицами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ методом ПЭМ коллоидного раствора наноструктур, сформированных методом пикосе-

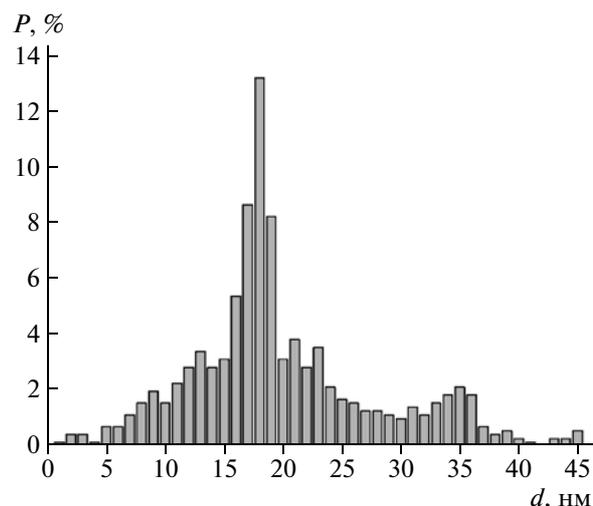


Рис. 2. Гистограмма распределения по размерам кремниевых наночастиц, сформированных в воде: P — доля наночастиц в растворе, d — диаметр наночастиц.

кундной лазерной абляции в дистиллированной воде, выявил наличие нескольких типов наночастиц. С помощью метода темного поля ПЭМ были обнаружены кристаллические наночастицы, концентрация которых на порядок меньше концентрации аморфных частиц (рис. 1а, 1б). На рис. 1а кристаллическим наночастицам соответствуют яркие светлые пятна. Такие частицы обладают небольшими размерами (от нескольких нанометров до нескольких десятков нанометров). На рис. 1в видно присутствие в растворе фракции маленьких наночастиц размером порядка 20 нм. Гистограмма распределения таких частиц, полученная из анализа изображений ПЭМ, приведена на рис. 2. Средний размер наночастиц составляет 23 нм, а максимум приходится на 18 нм. Кроме того, из рис. 1в видно, что эти частицы имеют тенденцию к объединению в небольшие нанокластеры. Помимо рассмотренных маленьких наночастиц в растворе присутствуют большие наночастицы размером около 200 нм (рис. 1а, 1б, 1г). Анализ данных ПЭМ позволяет сделать вывод, что такие структуры являются гигантскими агломератами маленьких аморфных наночастиц (рис. 1). Как большие, так и маленькие наночастицы обладают формой, близкой к сферической. Исходя из таких параметров, как объем кюветы, масса вышедшего в результате абляции материала мишени и средний размер частиц, можно оценить порядок концентрации наночастиц в растворе, составивший 10^{13} см^{-3} .

С целью определения химического и фазового состава исследуемых наночастиц применялся метод ЛЭД. На рис. 3 представлена картина дифракции электронов от кристаллических наночастиц. Измеряя радиусы колец, образованных рефлекса-

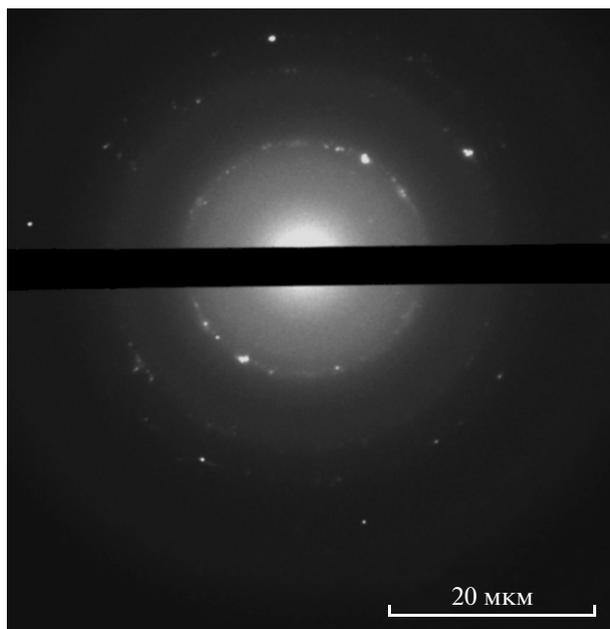


Рис. 3. Электронная дифракция на нанокристаллах кремния.

ми, и решая обратную задачу дифракции, нашли межплоскостные расстояния d , отвечающие трем наибольшим пикам дифракции (коэффициент перехода от рентгеновской дифракции к электронной найден с помощью калибровочного изображения золота в ПЭМ). Расстояния между пиками дифракции и значения межплоскостных расстояний в точности соответствуют кристаллу кремния. Это доказывает, что рассматриваемые частицы представляют собой нанокристаллы кремния. Полученные результаты согласуются с данными [13]. Стоит отметить, что аморфные частицы не дают рефлексов. Возможно, часть аморфных наночастиц представляет собой оксид кремния SiO_x .

В дополнение к полученным методом ПЭМ результатам исследования коллоидных растворов кремниевых наночастиц проведены измерения спектров КРС (рис. 4). Данный метод часто применяется для исследования структурных свойств кремниевых наночастиц и их состава [14–16]. Спектральные измерения в данном случае свидетельствуют о наличии кристаллической и аморфной фазы кремния в коллоидном растворе. Положение пика от кремниевых наночастиц соответствует пику от кристаллического кремния — 520 см^{-1} . Поднятие левого крыла пика (область частот $420\text{--}510 \text{ см}^{-1}$) по сравнению с пиком от кристаллического кремния может быть объяснено наличием его аморфной фазы [17], приводящей к появлению в спектре КРС широкой полосы с максимумом на 480 см^{-1} .

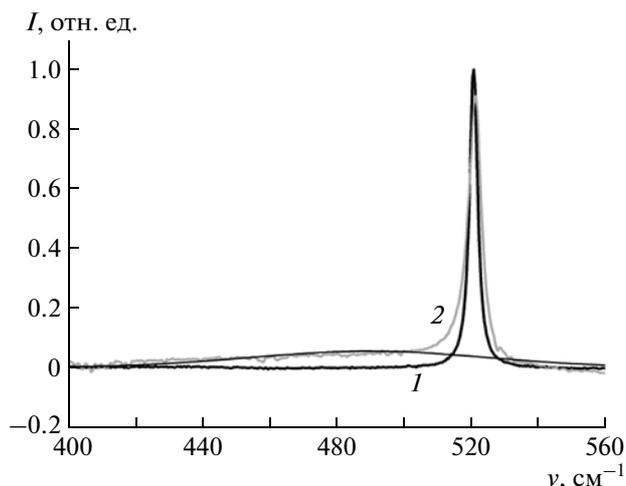


Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния от кристаллического кремния (1) и кремниевых наночастиц, сформированных в результате абляции в воде (2).

С целью исследования влияния состава буферной жидкости и длительности лазерных импульсов на процесс формирования кремниевых наночастиц методом импульсной лазерной абляции проведены эксперименты по абляции пластин кремния в жидком азоте фемтосекундным лазерным излучением. В полученных в результате этого процесса образцах на поверхности кремниевой пластины вблизи кратеров находятся осажденные кремниевые наночастицы, которые исследованы методом АСМ. На профилограмме поверхности модифицированного кремния видно присутствие двух фракций наночастиц размером порядка 30 нм и более мелких диаметром $2\text{--}10 \text{ нм}$ (рис. 5).

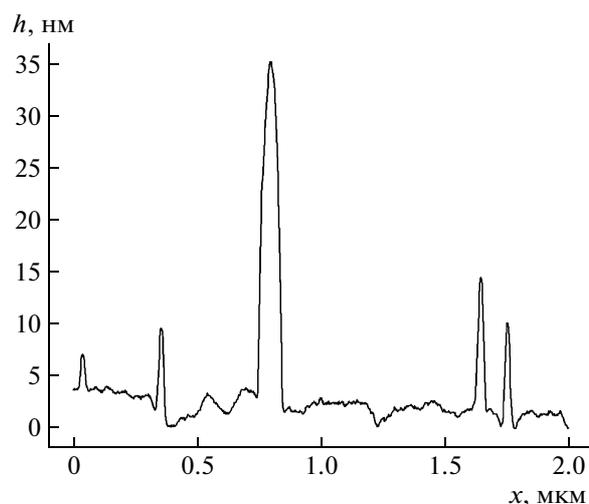


Рис. 5. Профилограмма поверхности кремния с наночастицами, полученная из данных АСМ, где h — высота наночастиц, x — координата.

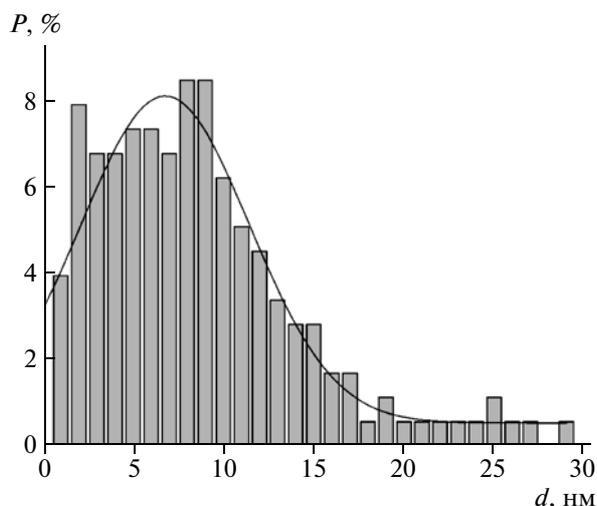


Рис. 6. Гистограмма распределения по высотам кремниевых наночастиц, сформированных в жидком азоте, где P – доля наночастиц в растворе, h – высота наночастиц.

Анализируя данные АСМ для фракции наночастиц меньшего размера, построили гистограмму распределения по высотам кремниевых наночастиц (рис. 6) и рассчитали их среднюю высоту и среднеквадратичное отклонение высот, которые равны соответственно 9 и 7 нм. Обнаружено, что доля частиц размером менее 5 нм довольно велика и составляет около 30% от общего количества во фракции частиц малого размера, что существенно больше, чем в случае наночастиц, приготовленных в воде (рис. 2).

Появление малых наночастиц размером 2–5 нм, вероятно, свидетельствует о снижении эффективности процесса агломерации при абляции в жидком азоте по сравнению с абляцией в воде. Стоит отметить, что абляция происходит при низкой температуре, а это уменьшает энергию вылетевших с поверхности мишени атомов по сравнению с абляцией при комнатной температуре и приводит к снижению эффективности процесса агломерации атомов в наночастицы и уменьшению размеров последних. Сопоставляя оценку латеральных размеров сформированных в жидком азоте частиц и их высоту, можно сделать вывод, что такие частицы имеют форму, близкую к сферической.

Детальное рассмотрение фракции более крупных наночастиц кремния, сформированных в жидком азоте, позволило определить, что их средний размер – 70 нм, а их концентрация значительно меньше, нежели концентрация маленьких наночастиц. Результаты АСМ позволяют утверждать, что такие частицы получаются в ре-

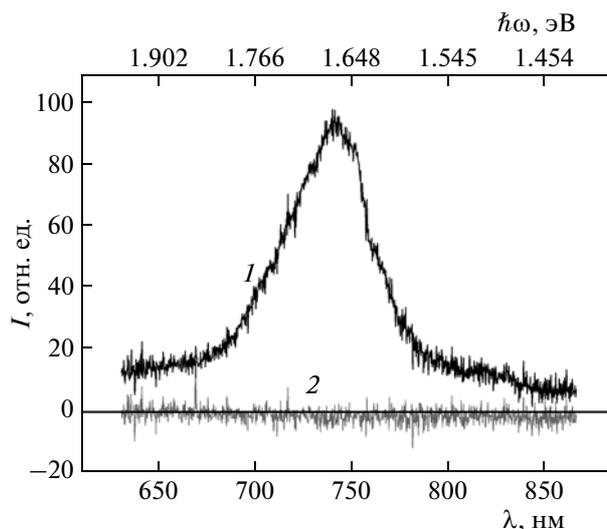


Рис. 7. Спектр фотолюминесценции кремниевых наночастиц, полученных методом фемтосекундной лазерной абляции в жидком азоте: 1 – сигнал от нанокристаллов кремния, 2 – сигнал от кремниевой подложки; I – интенсивность сигнала, λ – длина волны излучения, $h\omega$ – энергия.

зультате агломерации маленьких наночастиц. К сожалению, этих данных недостаточно для выяснения того, когда именно происходит агломерация. Этот процесс может происходить либо в момент осаждения на подложку, либо непосредственно в облаке продуктов абляции над образцом [18, 19].

Спектр ФЛ приведен на рис. 7: 1 соответствует сигналу от поверхности кремния с наночастицами, 2 – сигналу от поверхности кристаллического кремния. Как видно, подложка не вносит вклад в спектр ФЛ наночастиц. Максимум спектра ФЛ приходится на длину волны 750 нм (1.65 эВ). Это значение близко энергии перехода молекулярного кислорода из состояния $^3\Sigma$ в состояние $^1\Sigma$, равной 1.63 эВ. Таким образом, нанокристаллы кремния, полученные методом фемтосекундной лазерной абляции кристаллического кремния в жидком азоте, могут способствовать генерации синглетного кислорода путем передачи энергии при их облучении адсорбированным на поверхности молекулам кислорода [20].

ВЫВОДЫ

В работе изучено влияние длительности лазерных импульсов пикосекундного и фемтосекундного диапазонов и состава буферной жидкости (дистиллированная вода и жидкий азот) на размер наночастиц, формируемых методом импульсной лазерной абляции. В случае облучения монокристаллических мишеней кремния в дистиллированной воде пикосекундными лазерны-

ми импульсами данные микроскопии высокого разрешения показали, что размер полученных наночастиц в несколько раз превышает размер наночастиц, изготовленных в результате фемтосекундной абляции в жидком азоте. Электронная дифракция коллоидных растворов наночастиц в воде позволила обнаружить наличие кристаллической и аморфной фаз кремния.

В случае абляции в жидком азоте были впервые получены кремниевые наночастицы, являющиеся преимущественно кремневыми нанокристаллами размером 2–10 нм. Присутствие в больших концентрациях наночастиц размером менее 5 нм позволило зарегистрировать характерный пик люминесценции в области 750 нм, что указывает на перспективность их дальнейшего изучения в качестве возможных фотосенсибилизаторов молекулярного кислорода.

Авторы выражают благодарность доценту кафедры физики полимеров и кристаллов физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова С.С. Абрамчуку за помощь в проведении исследований методами ПЭМ и ЛЭД. Все измерения выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования МГУ им. М.В. Ломоносова.

Работа выполнена в рамках Государственного контракта 11.519.11.3017 между Министерством образования и науки РФ и МГУ им. М.В. Ломоносова и поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 09-02-00888-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Barcikowski S., Hahn A., Kabashin A.V., Cichkov B.N.* // Appl. Phys. 2007. V. 87. P. 47.
2. *Заботнов С.В., Головань Л.А., Остапенко И.А. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 83. С. 76.
3. *Заботнов С.В., Ежов А.А., Головань Л.А. и др.* // ФТП. 2007. Т. 41. С. 1017.
4. *Juzenas P., Chen W., Sun Ya-Ping et al.* // Adv. Drug Delivery Rev. 2008. V. 60. P. 1600.
5. *Dolgaev S.I., Simakin A.V., Voronov V.V. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2002. V. 186. P. 546.
6. *Симакин А.В., Воронов В.В., Шафеев Г.А.* // Тр. Ин-та общей физики. 2004. Т. 60. С. 83.
7. *Kabashin A.V., Meunier M.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2007. V. 59. P. 354.
8. *Besner S., Kabashin A.V., Winnik F.M., Meunier M.* // Appl. Phys. 2008. V. 93. P. 955.
9. *Казакевич П.В., Воронов В.В., Симакин А.В., Шафеев Г.А.* // Квантовая электроника. 2004. Т. 34. С. 951.
10. *Ganeev R.A., Baba M., Rysnyansky A.I. et al.* // Appl. Phys. 2005. V. 80. P. 595.
11. *Perminov P.A., Dzhan I.O., Ezhov A.A. et al.* // Laser Physics. 2011. V. 21. P. 801.
12. *Kabashin A.V., Meunier M., Marie Laferriere D.R. et al.* // J. Biomed. Opt. 2009. V. 14 (2). 021010.
13. *Перминов П.А., Джунь И.О., Ежов А.А. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2010. Т. 74. С. 100.
14. *Richter H., Wang Z.P., Ley L.* // Solid State Commun. 1981. V. 39. P. 625.
15. *Campbell L.H., Fauchet P.M.* // Solid State Commun. 1986. V. 58. P. 739.
16. *Маслова Н.Е., Антоновский А.А., Жигунов Д.М. и др.* // ФТП. 2010. Т. 44. С. 1074.
17. *Корчагина Т.Т., Володин В.А., Чичков Б.Н.* // ФТП. 2010. Т. 44. С. 1660.
18. *Marine W., Patrone L., Luk'yanchuk B., Sentis M.* // Appl. Surf. Sci. 2000. V. 154–155. P. 345.
19. *Алехин А.И., Перминов П.А., Заботнов С.В., Головань Л.А.* // Оптический журн. 2011. Т. 78 (3). С. 10.
20. *Kovalev D., Gross E., Kunzner N. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89 (13). P. 137401.