

**КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**

Факультет радіофізики, електроніки та комп'ютерних систем
Кафедра квантової радіофізики та наноелектроніки

До захисту допущено:

«На правах рукопису»

Завідувач кафедри _____ Ганна КАРЛАШ

« 20 » травня 2023 р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА МАГІСТЕРСЬКА РОБОТА

на тему:

**«Дослідження властивостей колоїдних розчинів кремнієвих наночастинок,
виготовлених методом лазерної абляції»**

Виконала:

студентка 2-го курсу магістратури
денної форми навчання
спеціальності 105 Прикладна фізика
ОНП «Прикладна фізика та наноматеріали»
Шуляр Вікторія Віталіївна

Наукові керівники:

к.ф.-м. н., доцент
Карлаш Ганна Юріївна
д.ф.-м. н., с.н.с. Інститут фізики НАНУ
Дмитрук Андрій Миколайович

Рецензент:

д.ф.-м. н. зав. відділом, Інститут фізики НАНУ
Назаренко Василь Геннадійович

Засвідчую, що у цій магістерській роботі
немає запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань,
студентка _____

Робота допущена до захисту в ЕК рішенням кафедри квантової радіофізики та
наноелектроніки від «19» травня 2023 р., протокол № 19.

Завідувач кафедри _____,

канд. фіз.мат. наук, доцент
Карлаш Ганна Юріївна

Київ 2023

ЗМІСТ

ВСТУП	5
1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	6
1.1. Технологія виготовлення наночастинок	6
1.2. Морфологічні характеристики наночастинок кремнію.....	9
1.3. Оптичні характеристики наночастинок кремнію.....	18
1.3.1. UV-vis спектроскопія поглинання.....	18
1.3.2. Фотолюмінесценція наночастинок кремнію	20
2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ	23
2.1. Виготовлення колоїдних розчинів наночастинок кремнію методом лазерної абляції	23
2.2. UV-vis спектроскопія	25
2.3. Динамічне розсіяння світла	26
3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА АНАЛІЗ.....	32
3.1. Просвітлююча електронна мікроскопія	32
3.2. Динамічне розсіяння світла.....	34
3.3. UV-vis спектроскопія	38
ВИСНОВКИ.....	43
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	45

РЕФЕРАТ

Робота присвячена дослідженню колоїдних розчинів наночастинок кремнію у водному розчині. Розчини наночастинок кремнію виготовлялись методом лазерної абляції при зміні потужності та тривалості фемтосекундних лазерних імпульсів. Експериментальна схема передбачала два режими: статичний та динамічний, в залежності від швидкості руху зразка відносно лазерного променя. У роботі також було досліджено спектри поглинання, морфологічні характеристики наночастинок кремнію та представлено їх аналіз.

Ключові слова: ЛАЗЕРНА АБЛЯЦІЯ, ФЕМТОСЕКУНДНИЙ ЛАЗЕР, НАНОЧАСТИНКИ КРЕМНІЮ

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

ДРС - динамічне розсіяння світла;

ІЛА - імпульсна лазерна абляція;

ІЛАР - імпульсна лазерна абляція в рідкому середовищі;

НЧ – наночастинки;

ПЕМ - просвітлююча електронна мікроскопія;

СТЕМ - скануюча трансмісійна електронна мікроскопія;

УФ – ультрафіолетовий діапазон довжин хвиль;

ФД – фотодіод;

ФЕП – фотоелектронний помножувач;

ФКС - фотонна кореляційна спектроскопія;

ФЛ – фотолюмінесценція;

nc-Si - наночастинки кремнію;

UV-vis – ближній УФ та видимий діапазон довжин хвиль.

ВСТУП

Напівпровідникові наночастинки привертають значну увагу завдяки своїм різноманітним функціям, застосуванням та унікальним фізико-хімічним властивостям [1]. Кремнієві наночастинки (nc-Si) є актуальними кандидатами для створення нових композитних матеріалів на основі наночастинок для виготовлення сонячних елементів [2], активних оптичних середовищ [3], світловипромінювальних діодів [4], застосування у фотоніці [5,6] та біомедичних дослідженнях [7,8]. Через свої унікальні характеристики та сумісність з кремнієвою електронікою, кремнієві наночастинки використовуються для створення пристроїв сучасної нанoeлектроніки [9-11]. Оптичні, електричні та морфологічні властивості кремнієвих наночастинок залежать від їх розмірів внаслідок квантового розмірного ефекту, при цьому властивості їх відрізняються від властивостей об'ємних матеріалів та ізольованих атомів або молекул. Існують різноманітні технології виготовлення наноматеріалів на основі кремнію, які дозволяють отримати нанокластери, моношари та тонкі плівки, які формуються шляхом включення кремнієвих наночастинок до оксидної матриці. Серед таких матеріалів колоїдні розчини кремнієвих наночастинок привертають значну увагу внаслідок відносно простої технології виготовлення, що є екологічною та не потребує вартісних технічних засобів, дозволяючи варіювати морфологічні та оптичні параметри наночастинок, з можливістю стабілізації та функціоналізації їх поверхні шляхом варіювання видів розчинників.

Метою цієї роботи було застосування методу лазерної абляції для виготовлення колоїдних розчинів кремнієвих наночастинок у дистильованій воді. Виявлено, що зміна тривалості фемтосекундних лазерних імпульсів та режиму лазерної абляції (стаціонарний або динамічний) впливає на морфологічні (розміри) та оптичні (поглинання) властивості наночастинок кремнію.

1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Технологія виготовлення наночастинок

В основному наночастинки класифікуються на основі підходів "зверху-вниз" (top-down - від сипучого матеріалу до порошку або частинок) або "знизу-вгору" (bottom-up – від атомів до нанокластерів) (Рис.1). Однак, ще один актуальний спосіб що представляє їх класифікацію, є точні методи [12-14] (тобто фізичний, хімічний та біологічний, як детально показано у Таблиці 1), використаний для синтезу напівпровідникових НЧ [15].

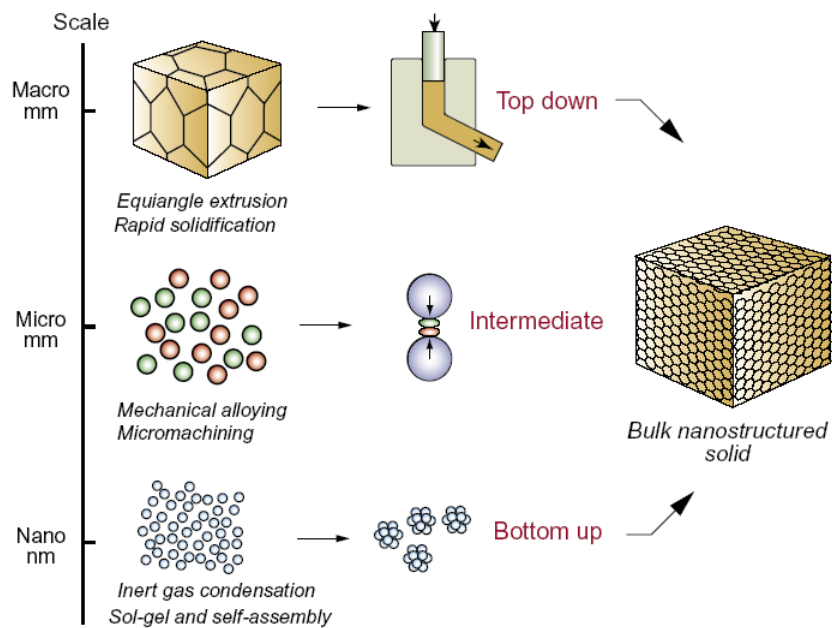


Рис. 1 Методи формування об'ємних наноструктурованих твердих матеріалів [15]

Таблиця 1. Методи синтезу напівпрвідникових наночастинок.

Хімічні методи	Фізичні методи	Біологічні методи
<ul style="list-style-type: none"> • Хімічне та електрохімічне травлення • Сольвотермальний/гідротермальний метод • Кріохімічний синтез • Співосадження • Золь-гель процес 	<ul style="list-style-type: none"> • Іонна імплантація • Плазмовий синтез • Осадження з газової фази • Епітаксія • Лазерний піроліз • Імпульсна лазерна абляція 	<ul style="list-style-type: none"> • Бактерії • Гриби • Дріжджі • Водорості • Ферменти • Рослинний екстракт

Одним із фізичних методів, що виділяється простотою виробництва та ефективністю контролю розподілу частинок за розмірами і вирощуванням наноструктури, є імпульсна лазерна абляція (ІЛА). Крім того, перевагою ІЛА є те, що це найшвидший спосіб отримання колоїдних розчинів наночастинок. Його можна проводити в різних середовищах (наприклад, повітря, вакуум або рідина) [16]. У порівнянні з повітрям і газоподібним середовищами, імпульсна лазерна абляція в рідкому середовищі (ІЛАР) є дуже популярною технікою, яка широко використовується для виготовлення НЧ [17].

ІЛАР має ряд переваг перед іншими методами, які включають скорочення часу реакції, уникнення багатоступеневих синтетичних процедур, відсутність відновників, лабораторну безпеку, низьку токсичність і легкість екстракції, оскільки генеровані НЧ утримуються в рідкій зоні, що робить цей процес екологічно чистим [18].

ІЛА - це процес, орієнтований на продукт-вихід, який може бути використаний для отримання НЧ і в мікрообробці [19]. У порівнянні з повітряним середовищем, рідке середовище показало помітний вплив на структуроутворення НЧ [20]. Для синтезу індивідуальних НЧ вперше була використана методика ІЛАР, про яку повідомили Неддерсон та ін. [21]. Процес ІЛАР починається зі спрямування високоенергетичного оптичного джерела (імпульсного лазерного випромінювання) в перпендикулярному напрямку [22,23] на тверду мішень, занурену в рідину (Рис. 2,а). Лазерна абляція може відбуватись як у стаціонарному режимі (нерухомий столик), так і в динамічному режимі (столик рухається перпендикулярно напрямку падаючого випромінювання). Процес формування наночастинок відбувається у 3 етапи (Рис.2,б) [24]: Етап 1 – взаємодія лазерного випромінювання з рідиною, який включає формування електронної хмари внаслідок поглинання фотонів молекулами середовища; Етап 2 – взаємодія лазерного випромінювання з твердою мішенню, на цій стадії відбувається формування

плазмового факела, включення електронної хмари у процес абляції, формування кавітаційних бульбашок та процес нуклеаризації; Етап 3 – ріст зародків та їх перетворення у НЧ, зіткнення НЧ, агломерація та окиснення (старіння).

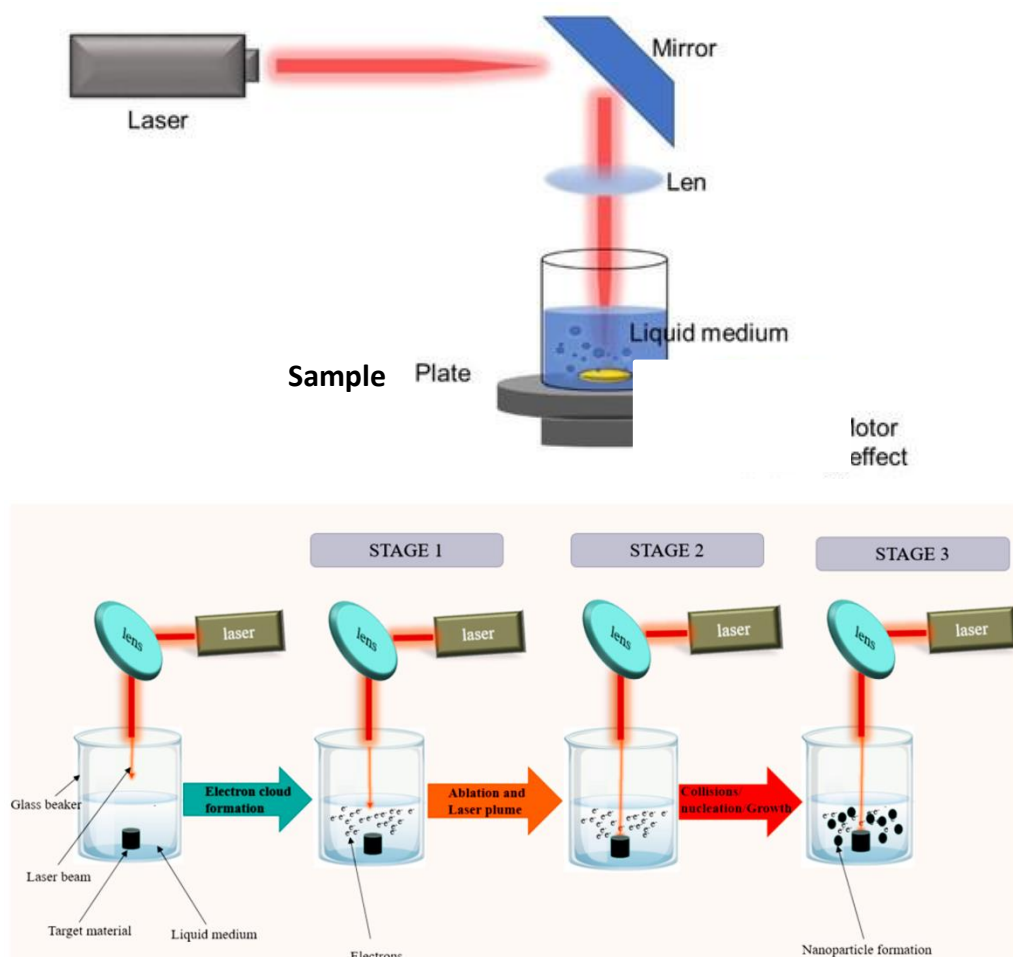


Рис.2. (а) Схема імпульсної лазерної абляції в рідині [23] (б) Етапи імпульсної лазерної абляції в рідині.[24]

Зазвичай методика ІЛАР реалізується з використанням наносекундного або фемтосекундного лазерного випромінювання. Розрізняють два базові режими ІЛАР: термічний та нетермічний [25]. В *термічному режимі*, який реалізується у випадку використання наносекундних лазерних імпульсів, плавлення (втрата дальнього порядку) та абляція (макроскопічне видалення матеріалу) відбувається після передачі енергії від збуджених електронів до кристалічної ґратки. Збуджені електрони передають енергію ґратці шляхом

електрон-фононної взаємодії, тривалість процесу визначається характерним часом електрон-фононної взаємодії (для кремнію 1 пс). Залежно від потужності лазерного випромінювання результуюча температура матеріалу може перевищити поріг плавлення, яке починається біля поверхні матеріалу та поширюється всередину. При термічному процесі абляція відбувається протягом часу близько 1 нс [25]

В *нетермічному режимі* який реалізується у випадку використання фемтосекундних лазерних імпульсів, швидка передача енергії від носіїв до решітки за рахунок ультракороткого імпульсу (ізохорний розігрів ґратки) призводить до того, що матеріал зазнає надшвидкого нетеплового розігріву, перетворюючись на перегріту рідину. Порушення впорядкованості ґратки відбувається при тривалості імпульсу від 100 фс внаслідок розриву ковалентних зв'язків більше 15% валентних електронів. Створення екстремального термопружного тиску призводить до викиду матеріалу безпосередньо у вигляді наночастинок [26].

Однак, останнім часом за допомогою комбінованих розрахунків молекулярної динаміки і прямого моделювання методом Монте-Карло (MD-DSMC), а також експериментів на металевих мішенях було зроблено висновок, що обидва механізми відіграють важливу роль у формуванні нанокластерів наночастинок під час фемтосекундної лазерної абляції: малі частинки (<7 нм) безпосередньо викидаються з мішені, в той час як більші частинки утворюються в результаті зіткнень, спричинених конденсацією і випаровуванням у факельному потоці, який випромінює абляційний газ [26].

1.2. Морфологічні характеристики наночастинок кремнію

Морфологія та розмірний розподіл виготовлених НЧ Si були досліджені за допомогою **просвітлюючої електронної мікроскопії** (ПЕМ) [27-29]. З представлених на Рис.3 зображень видно, що НЧ мають переважно сферичну форму, а для різних енергій імпульсу спостерігається різний розподіл за розмірами. Ці зображення підтверджують утворення неагломерованих

сферичних наночастинок у кожному випадку. На Рис.3 представлено ПЕМ зображення колоїдних НЧ Si, синтезованих в ацетоні, в залежності від енергії лазерного імпульсу (енергія у мкДж вказана у назві зразка, наприклад, Si500 – 500 мкДж).

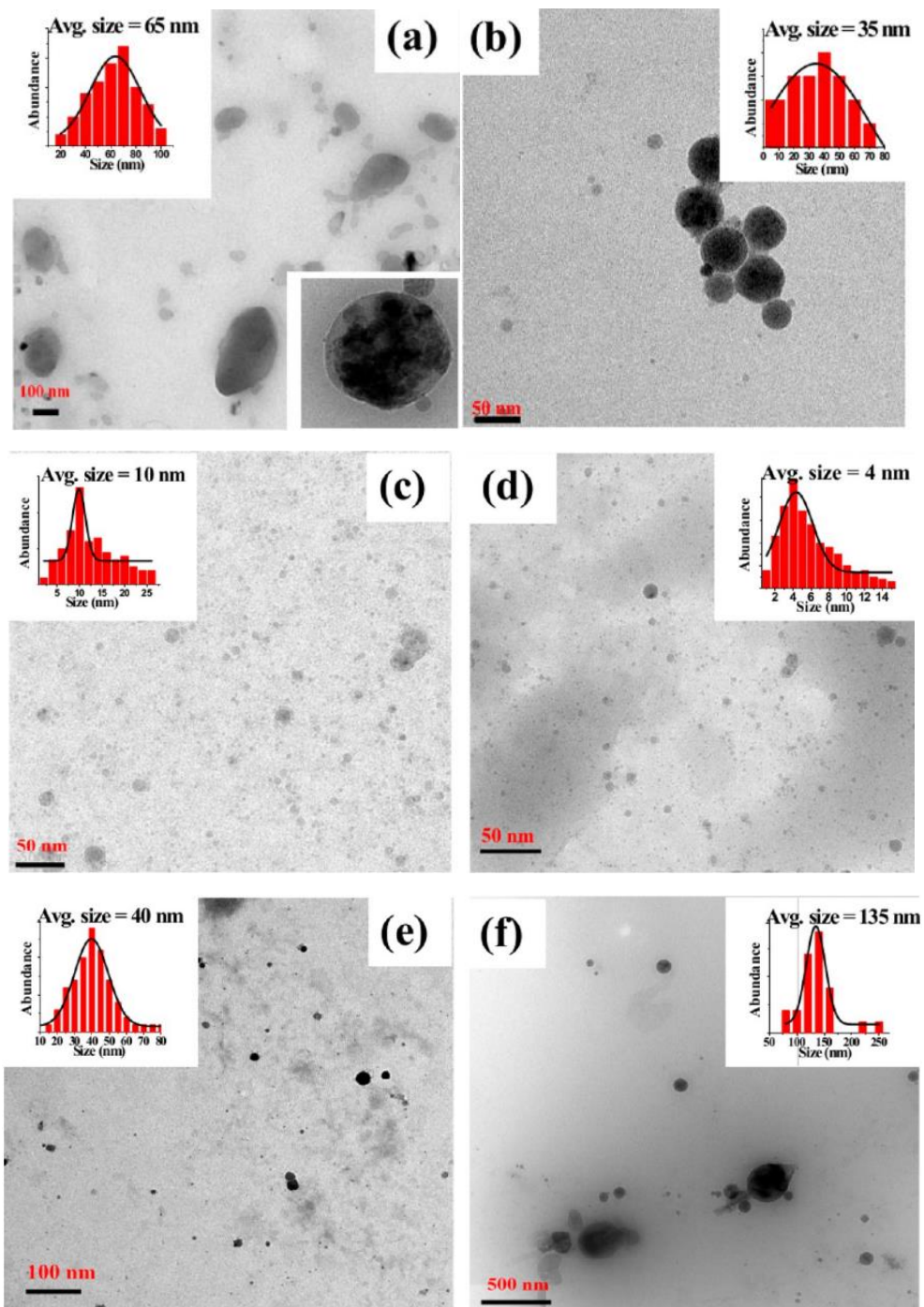


Рис.3. ПЕМ зображення ілюструють НЧ кремнію, синтезовані методом лазерної абляції об'ємного Si в ацетоні: (a) Si-500 (внизу вставки показано НЧ Si типу "ядро-оболонка"), (b) Si 200, (c) Si-100, (d) Si-50, (e), Si-25 та (f) Si-10. На вставках показані діаграми розподілу частинок за розмірами [27].

На вставках до цього рисунку наведено гістограми розподілу за розмірами з середнім розміром 20-100 нм для Si500 (Рис.3а), 5-70 нм для Si-200 (Рис. 3b), 2-25 нм для Si-100 (Рис. 3c), 2-15 нм для Si-50 (Рис. 3d), 15-80 нм для Si-25 (Рис. 3e) та 80-250 нм для Si-10 (Рис. 3f).

Апроксимація гістограм не гаусовим розподілом дозволила визначити середній розмір частинок ~ 65 нм для Si-500, ~ 35 нм для Si-200, ~ 10 нм для Si-100, ~ 4 нм для Si-50, ~ 40 нм для Si-25 і ~ 135 нм для Si-10. Спостерігалось зменшення середнього розміру при зменшенні енергії імпульсу з ~ 500 до ~ 50 мкДж (Рис. 3d).

Автори роботи [27] вважають, що розподіл за розмірами і вихід НЧ залежать виключно від динаміки кавітаційних бульбашок, що виникають на поверхні мішені. Навіть походження і повна динаміка кавітаційної бульбашки з подальшим утворенням НЧ не є чітко зрозумілою, при низьких енергіях опромінення генерується стійка кавітаційна бульбашка меншого розміру, тоді як при високих енергіях опромінення кавітаційна бульбашка не може існувати протягом тривалого часу. Отже, в останньому випадку тиск, що розвивається на бульбашку, є меншим, оскільки вона миттєво руйнується, що може призвести до утворення агломератів великих розмірів. Однак у першому випадку стійкість бульбашки розвиває більш високий тиск і, як наслідок, колапс призводить до утворення НЧ меншого розміру.

Лазерна абляція кремнієвої мішені, зануреної в 95% етанол, з використанням різної тривалості лазерних імпульсів в діапазоні 35-900 фс з енергією 2,5 мДж, яка призводила до утворення сферичних частинок, досліджувалась в роботі [28] (Рис. 4). Розподіл за розмірами, як правило, широкий - від кількох нм до приблизно 200 нм. При тривалості імпульсу менше 100 фс значна кількість частинок, що спостерігається за допомогою ПЕМ, має діаметр менше 3 нм (Рис. 4b), і ці дрібні частинки мають тенденцію до самозбирання в моношар на вуглецевій мембрані решітки

ПЕМ. При більшій тривалості імпульсу було отримано більшість сферичних частинок з діаметром в діапазоні 30-100 нм (Рис. 4с)[28].

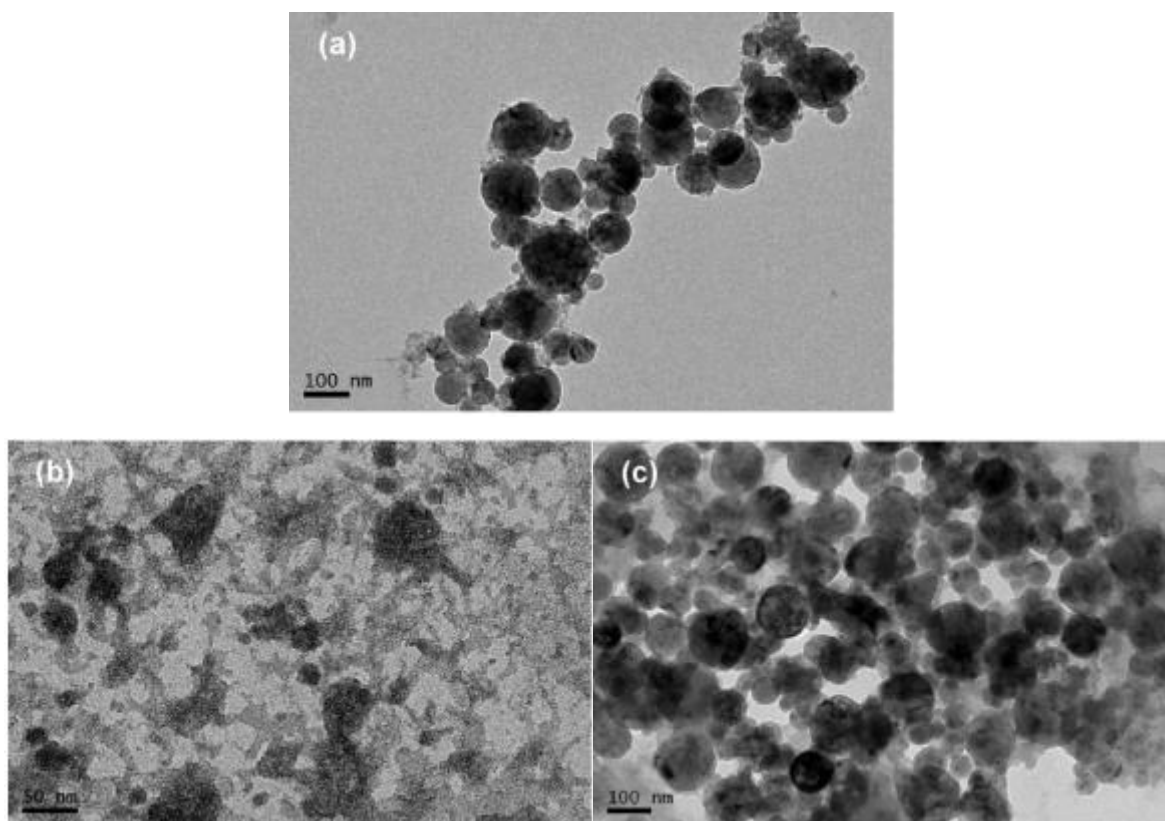


Рис. 4. ПЕМ зображення НЧ Si в етанолі, отриманих шляхом абляції кремнієвої мішені з використанням лазерних імпульсів з енергією 2,5 мДж та різною тривалістю: (а) 100 фс; (б) репрезентативне зображення крихітних частинок, отриманих при 35 фс; (с) репрезентативне зображення великих частинок, отриманих при 900 фс [28].

Відповідний розподіл таких НЧ за розмірами, представлено на Рис.5. Середній розмір НЧ, побудований як функція тривалості лазерного імпульсу, має чітко виражений мінімум при 100 фс. Повна ширина на половині максимуму розподілу розмірів збільшується зі збільшенням тривалості імпульсу (Рис. 5f). Медіана розподілу розмірів має майже таку саму залежність від тривалості імпульсу з меншими значеннями для тривалості імпульсів 35 і 100 фс (Рис. 5f).

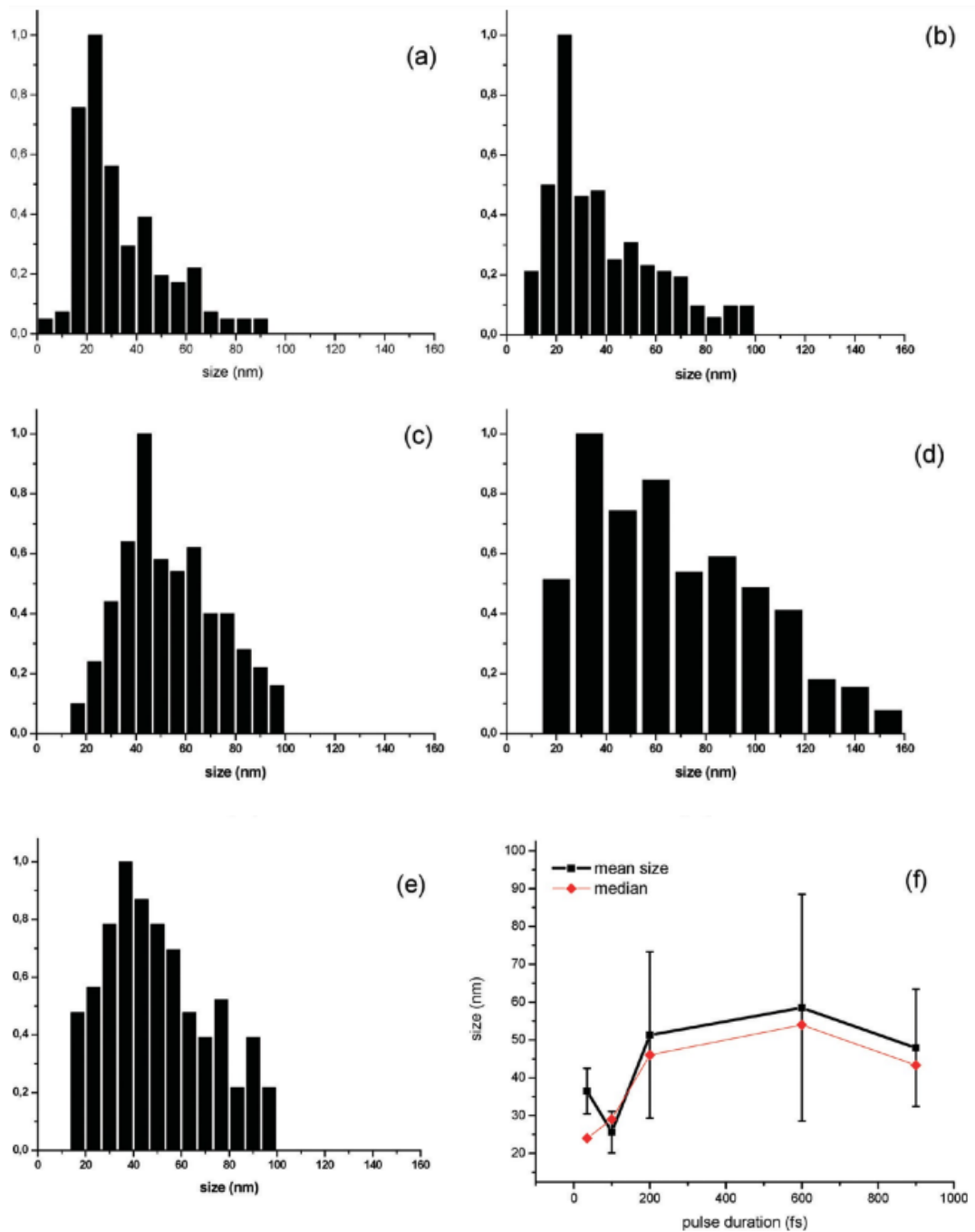


Рис. 5. Розподіл наночастинок Si, отриманих лазерною абляцією в етанолі, за розмірами, розрахованими на основі ПЕМ-зображень. Тривалість імпульсу 35 (a), 100 (b), 200 (c), 600 (d) і 900 фс (e). Залежність від тривалості лазерного імпульсу (■) середнього розміру НП, вертикальні стовпчики - повна ширина при напівмаксимумі відповідних функцій розподілу та (♦) медіана НП (f) [28].

Кремнієві наночастинок були також синтезовані в розчині деонізованої води з використанням фемтосекундних лазерних імпульсів з довжиною хвилі 800 нм, частотою 80 МГц, тривалістю 100 фс при різних енергіях в діапазоні

від 0,09 до 0,40 мДж [29]. На Рис.6 представлено ПЕМ та СТЕМ зображення НЧ. Спостерігаються ізольовані НЧ Si (тобто неагломеровані, вільні від субстрату НЧ) з псевдосферичною морфологією та гладкою поверхнею. Слід зазначити, що аморфний матеріал SiO_x , який спостерігається при більшій енергії імпульсу, ймовірно, утворюється в процесі лазерної абляції. Оскільки температура локально висока (близько 5000 К) під час процесу лазерної абляції, окислення кремнію відбувається при його контакті з водою. Проте слід зауважити, що на відміну від наносекундної лазерної абляції, у випадку використання фемтосекундних лазерних імпульсів аморфна фракція відокремлена від НЧ. (вставка на Рис.6,а). Під кожною мікрофотографією наведено відповідний розподіл наночастинок за розмірами, отриманий у результаті підрахунку понад 300 частинок на ПЕМ та СТЕМ зображеннях. Можемо побачити енергетичну залежність розміру НЧ та різке зменшення розміру частинок при зменшенні енергії імпульсу. Середній розмір частинок зменшується від 60 до 2,5 нм при зменшенні енергії імпульсу від 0,40 до 0,16 мДж.

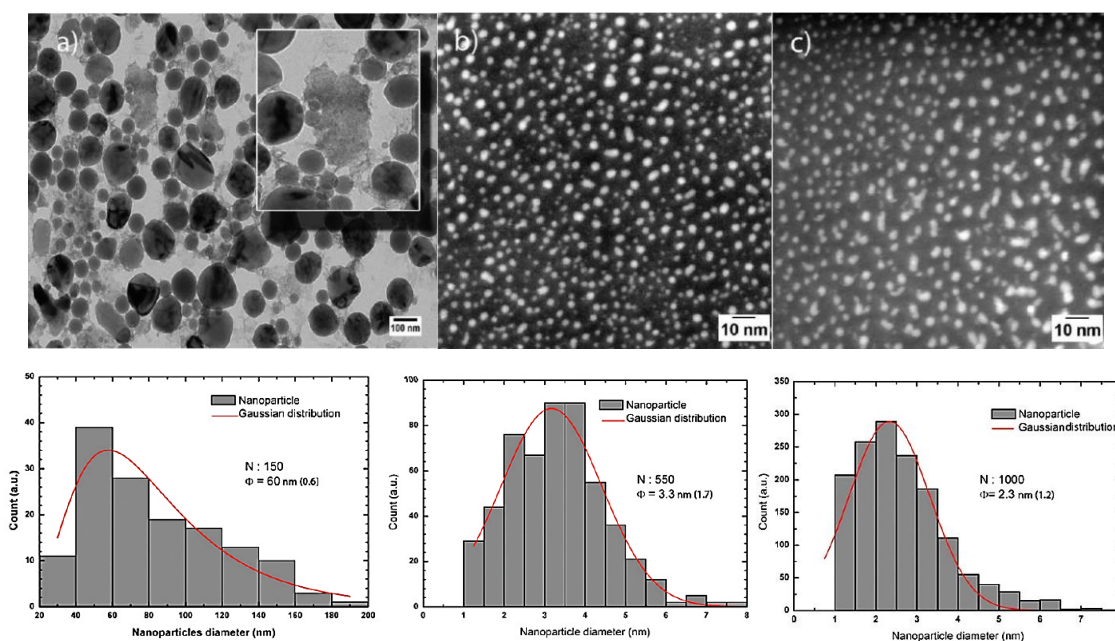


Рис.6. ПЕМ і СТЕМ аналізи розчину НЧ Si, отриманого фемтосекундною лазерною абляцією з різною енергією імпульсу: (а) ПЕМ зображення НЧ Si з енергією 0,40 мДж, на вставці показано аморфну фракцію кремнію, (б) 0,27 мДж і (с) 0,16 мДж, СТЕМ-зображення НЧ Si [29].

Отже, порівнюючи параметри наночастинок, синтезованих в різних розчинах, можна зазначити, що НЧ кремнію, синтезовані в етанолі та ацетоні, мають розміри близько 20 – 50 нм з великим розкидом діаметрів. При цьому морфологічні параметри НЧ залежать від енергії та тривалості лазерного імпульсу нелінійним чином, відсутнє кількісне пояснення такої залежності. У випадку використання деіонізованої води вдалось отримати малі НЧ з розмірами близько 3-5 нм при малій енергії лазерного випромінювання, проте відсутнє пояснення механізму такої різкої зміни морфології НЧ при зменшенні енергії лазерного імпульсу від 0,4 мДж до 0,27 мДж.

Отримані з використанням методу ЛІАР наночастинок характеризуються наявністю кристалічної фази, що підтверджують дані дифракції електронів з виділеної області (SAED – *англ.*), наведені на Рис.7 [27].

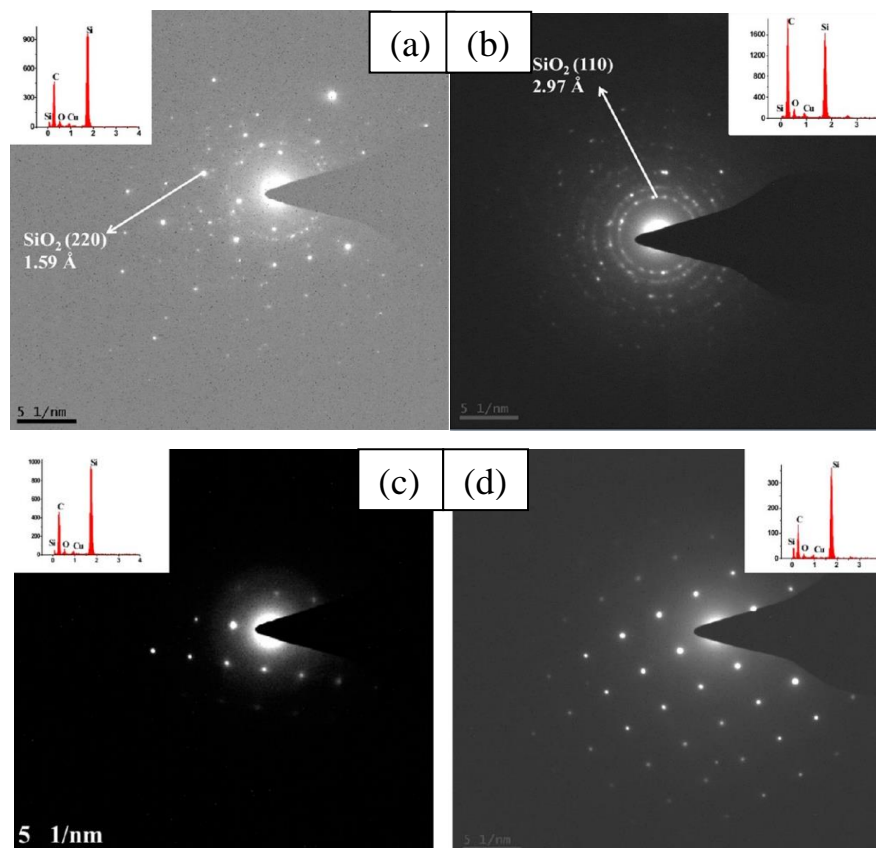


Рис. 7. Зображення локальної електронної дифракції ілюструють НЧ Si, синтезовані методом лазерної абляції об'ємного Si в ацетоні: (a) Si-500, (b) Si-200, (c) Si-25, і (d) Si-10.

На вставках показані відповідні зображення, отримані методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії[27].

На картині електронної дифракції спостерігаються концентричні кільця, що відповідають окремим площинам ґратки (Рис.7,а,б).

На Рис.7 також наведено енергодисперсійні рентгенівські спектри колоїдних НЧ Si [27]. Піки, пов'язані з кремнієм та киснем, спостерігалися у всіх випадках (енергії імпульсів), за винятком зразків Si-50 та Si-100. Це підтверджує, що НЧ Si були успішно сформовані без будь-яких значних домішок.

Раманівська спектроскопія є ще одним потужним неруйнівним інструментом для спостереження квантових розмірних ефектів у частинках нанометрового розміру. У цьому діапазоні розмірів раманівські спектри свідчать про ефекти обмеження фононів у вигляді зсуву вниз і розширення оптичного піку першого порядку Si, розташованого близько 520 cm^{-1} .

На Рис.8 [28] представлено спектр раманівського розсіяння для зразків, виготовлених лазерними імпульсами тривалістю імпульсами 35 фс у розчині етанолу. Чітко спостерігається кристалічний відбиток Si поблизу 520 cm^{-1} та акустична мода (при 300 cm^{-1}) та оптична мода другого порядку(при 960 cm^{-1}), які також відносяться до кристалічного кремнію.

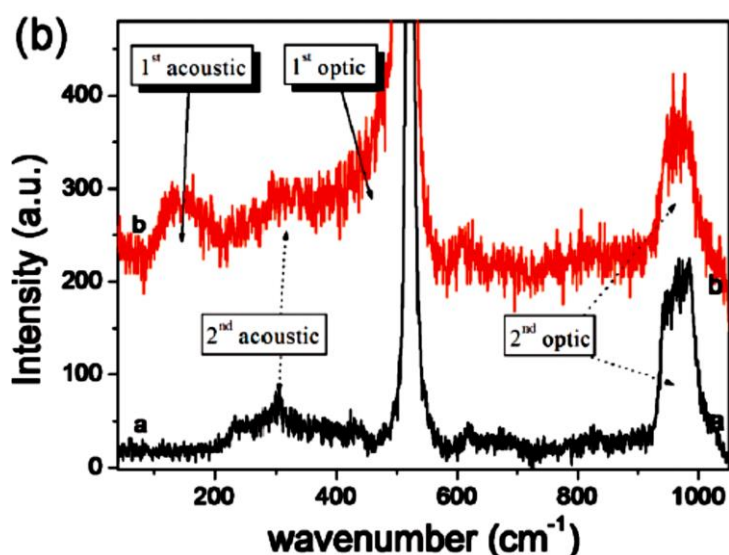


Рис.8 Раманівський спектр для зразків, виготовлених лазерними імпульсами тривалістю 35 фс (с) та 200 фс (крива b), порівняно з об'ємним Si (крива a) [28].

При виготовленні НЧ кремнію у розчині деіонізованої води раманівська спектроскопія також показала наявність асиметричного максимуму при 520cm^{-1} з асиметрією в бік нижчих частот. (Рис. 9).

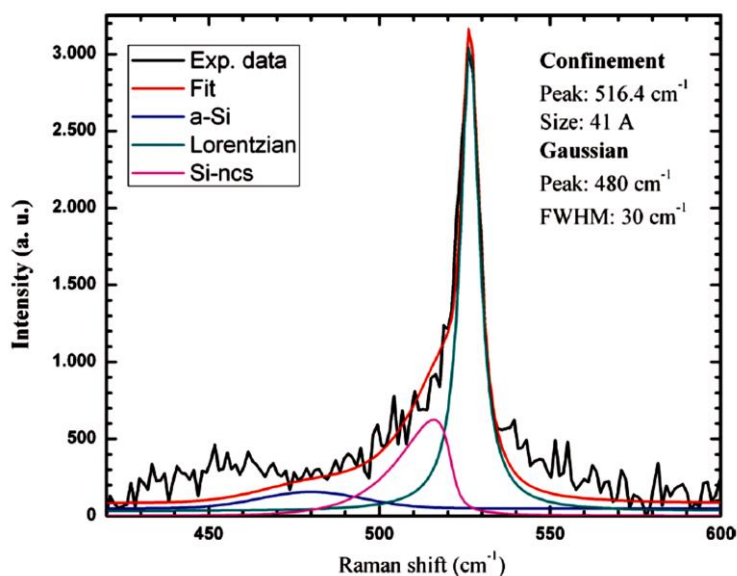


Рис.9 Раманівські спектри НЧ Si, синтезованих методом лазерної абляції в дистильованій воді при енергії імпульсу 0,27 мДж [29].

Цей раманівський зсув пояснюється квантовим обмеженням електронної хвильової функції в НЧ Si і може виявити характерні розміри нанокристалічних структур. Розмір НЧ Si і дисперсію в розподілі за розмірами оцінювали шляхом деконволюції спектра комбінаційного розсіювання з використанням трьох функцій розподілу: Лоренціанський розподіл, модель фононного конфайнменту, запропонована Рітчер та ін.[30] і модифікована Де Сантос та ін. [31], та гауссова функція розподілу. Цими трьома незалежними піками є (I) гострий пік Si в околі 520cm^{-1} (об'ємний Si з розміром кристалів $>9\text{nm}$); (II) проміжний пік між 510 і 520cm^{-1} , що походить від відносно невеликих кристалітів Si (тобто НЧ Si), оцінений після підгонки піку за допомогою моделі фононного конфайнменту; і (III) пік аморфного Si при приблизно 480cm^{-1} . Розмір НЧ Si становить близько 41Å з дисперсією за розміром 1Å , що узгоджується з даними СТЕМ зображення (рис. 6b) [29]. Раманівський пік в околі 520cm^{-1} вказує на наявність

кристалічного Si з розміром зерен більше 9 нм. Тим не менш, СТЕМ зображення та гістограми, отримані в результаті їх аналізу, показані на рис.6, демонструють, що переважна більшість отриманих НЧ мають дуже малі середні розміри (~ 4 нм), але невеликий відсоток більших НЧ завжди присутній завдяки особливостям лазерного синтезу.

1.3. Оптичні характеристики наночастинок кремнію

1.3.1. UV-vis спектроскопія поглинання

Колоїдні НЧ Si мають сильну смугу поглинання в УФ-області спектру. Розчини НЧ Si отримували методом лазерної абляції в деіонізованій воді твердої мішені, використовуючи фемтосекундні лазерні імпульси з довжиною хвилі 800 нм, варіюючи енергією імпульсу від 0,09 до 0,40 мДж [29]. На Рис.10 показано спектр поглинання отриманого колоїдного розчину в ближній УФ та видимій ділянці спектра. Всі спектри поглинання мають широку безперервну смугу між 200 і 800 нм і чітко виражене плече з мінімумом поглинання приблизно при 400 нм, за винятком розчину, отриманого при меншій енергії імпульсу. Для наочності рисунка спектри поглинання було нормалізовано до 1 за максимальним значенням піку на плечі.

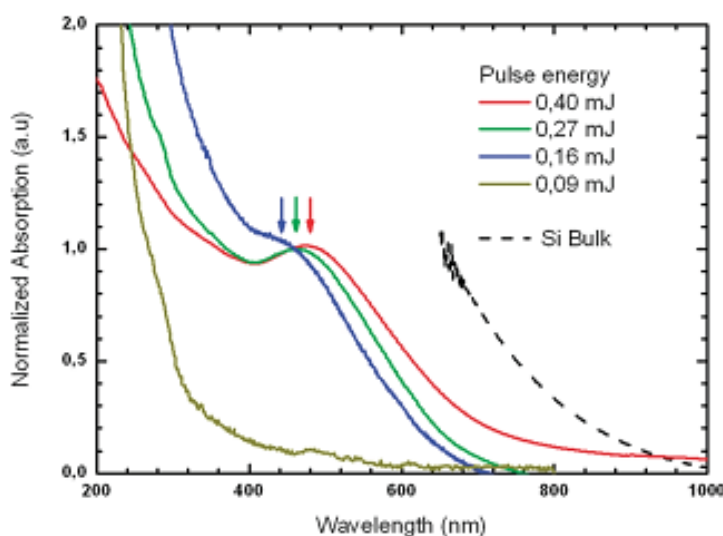


Рис.10. Спектри поглинання НЧ Si, отриманих за допомогою фемтосекундної лазерної абляції кремнієвої мішені у деіонізованій воді [29].

При зменшенні енергії імпульсу спектри характеризуються синім зміщенням положення плеча максимуму разом зі збільшенням відносної інтенсивності поглинання в УФ-діапазоні. Положення плечового піку зміщується від 480 до 440 нм. Зсув краю поглинання пояснюється зміною розміру НЧ, що є ефектом квантового обмеження. Ширина забороненої зони НЧ Si збільшується (тобто, зменшується довжина хвилі) зі зменшенням їх розміру. Смуга поглинання ультрафіолету приписується НЧ Si з розміром від 1 до 3 нм [33].

Колоїдні розчини наночастинок Si в етанолі також демонструють інтенсивне поглинання в УФ-області [28]. Максимум поглинання знаходиться близько 500 нм для зразків, сформованих при тривалості лазерного імпульсу 200 та 900 фс (Рис. 11). Це поглинання у видимій області зазвичай пояснюється впливом квантового розмірного ефекту на ширину забороненої зони. Однак не спостерігається видимої кореляції між розміром і максимумом поглинання. Дійсно, для зразків з більшістю частинок розміром 3 нм поглинання є дуже широким і максимум поглинання важко визначити.

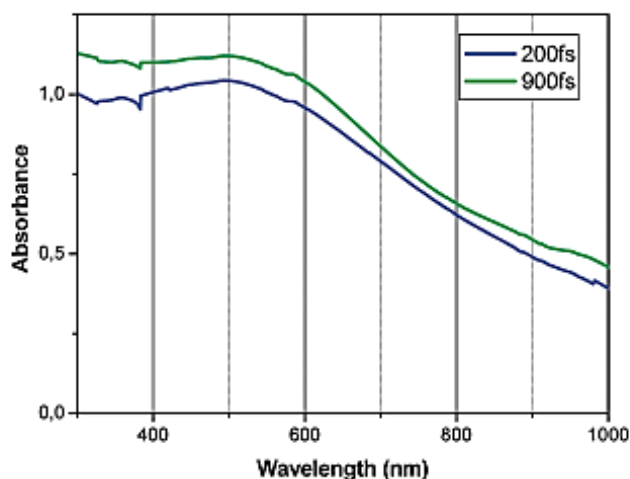


Рис.11 УФ-спектр поглинання колоїдного розчину НЧ Si в етанолі за тривалості лазерних імпульсів 200 та 900 фс [28].

Поглинання у видимій області може бути пов'язане з більшими полікристалічними частинками Si у зразках, причому популяція цих частинок

є більшою при більшій тривалості імпульсу. Таким чином, смуга поглинання визначається переважно розміром нанокристалітів, а не загальним розміром окремих НЧ.

Смуга поглинання генерованих НЧ Si досить далека від довжини хвилі лазера 800 нм. Тому фрагментація генерованих НЧ може відбуватись внаслідок багатофонного поглинання. Існує також інший механізм фрагментації НЧ, характерний для фемтосекундного лазерного випромінювання, а саме, взаємодія генерованих НЧ з так званим "білим континуумом", індукованим в рідині фемтосекундним лазерним випромінюванням (плазмовий факел). Цей механізм був запропонований в роботі [33] для пояснення звуження розподілу за розмірами НЧ золота, що генеруються при фемтосекундній лазерній абляції у деіонізованій воді. Ефективність генерації білого континууму зростає зі збільшенням пікової потужності лазерного випромінювання і є в кілька разів вищою в етанолі, ніж у воді. Його інтенсивність зменшується зі збільшенням тривалості лазерного імпульсу, від максимуму при 35 фс і відсутності видимого континууму при тривалості імпульсу 900 фс [28]. Більше того, поява НЧ під час лазерного опромінення Si мішені посилює інтенсивність континууму білого світла. Спектральна ширина континууму в етанолі дуже широка, і вона добре узгоджується з широкими піками поглинання НЧ Si. Тому взаємодія білого континууму з генерованими НЧ Si може бути причиною зменшення їхнього розміру, особливо при тривалості імпульсу 35 фс (див. Рис. 5f) [28].

1.3.2. Фотолюмінесценція наночастинок кремнію

Вимірювання фотолюмінесценції (ФЛ) колоїдних розчинів НЧ Si в ацетоні проводили шляхом нанесення їх на кварцове предметне скло [27]. Спектри ФЛ наведені на Рис.12. Для порівняння інтенсивність ФЛ була нормалізована в положенні максимуму. Положення максимуму ФЛ мало синій зсув при зменшенні енергії в діапазоні 500-50 мкДж. Однак він

зміщувався в червоний бік при зменшенні енергії в діапазоні 50-10 мкДж. Було відмічено, що положення піку ФЛ суто залежить від розміру НЧ.

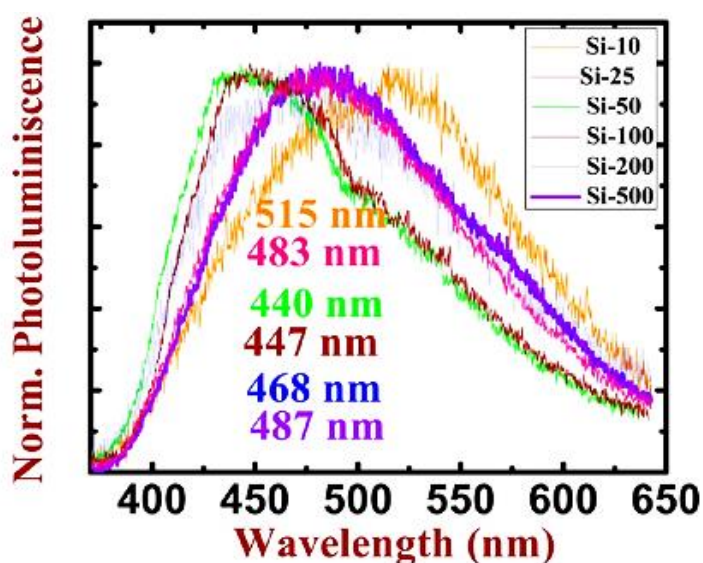


Рис.12. Спектри ФЛ НЧ Si в ацетоні (i) Si-500 з піком випромінювання при 487 нм, (ii) Si-200 з піком випромінювання при 468 нм, (iii) Si-100 з піком випромінювання при 447 нм, (iv) Si-50 з піком випромінювання при 440 нм, (v) Si-25 з піком випромінювання при 483 нм та (vi) Si-10 з піком випромінювання при 515 нм[27].

Спочатку положення піку ФЛ було зміщене від 483 до 440 нм, а потім від 440 до 515 нм. Зсув спектру ФЛ від 483 до 440 нм пояснюється зменшенням розміру НЧ, що може бути пов'язано з квантово-розмірним ефектом.

Вимірювання ФЛ проводили також для колоїдних розчинів НЧ Si в етанолі, НЧ наносились на кварцову підкладку [28]. Всі зразки демонстрували певний ступінь фотоемісії, і, що цікаво, в одній і тій самій спектральній позиції, близько 600 нм. Репрезентативний спектр ФЛ осаджених НЧ Si (зразок, отриманий за допомогою лазерних імпульсів тривалістю 35 фс) представлений на Рис.13 (крива а), де показано широку смугу з піком приблизно при 610 нм. Рис.13,б демонструє емісійний спектр кварцової підкладинки. На Рис.13,с представлено відкоригований спектр ФЛ зі смугою випромінювання близько 635 нм, яка характеризує ФЛ до ПЛ кремнієвих НЧ. Як положення, так і форма смуги випромінювання дуже

добре корелюють зі спектром ФЛ, вимірним безпосередньо на колоїдних розчинах (Рис.14).

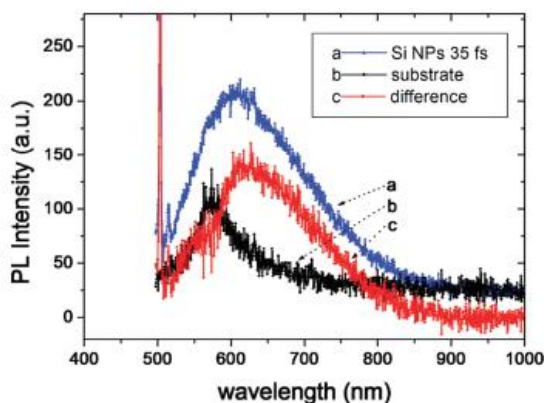


Рис. 13. а) Спектри ФЛ НЧ Si, нанесені на кварцову підкладку, б) кварцова підкладка, с) НЧ Si, отримані шляхом віднімання спектра б від спектра а (довжина хвилі збудження: 488 нм)

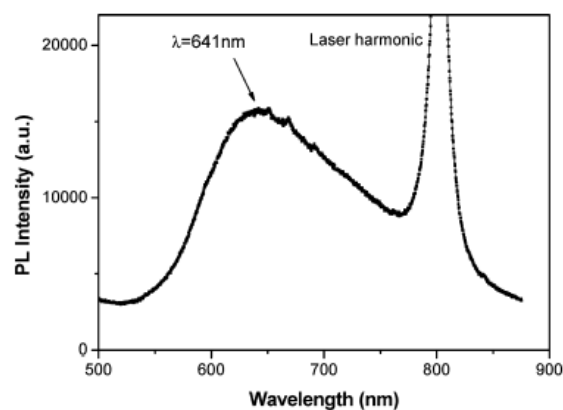


Рис. 14. Спектр ФЛ колоїдного розчину наночастинок Si в етанолі, отриманого за допомогою імпульсу тривалістю 200 фс і маски (довжина хвилі збудження 400 нм; потужність 5 мВт)

Деякі нещодавні результати щодо люмінесценції НЧ Si різних розмірів вказують на середній розмір між 2 і 3 нм для смуги випромінювання, подібної до розташованої при 635 нм. Це узгоджується з розміром наночастинок, отриманих за допомогою імпульсів тривалістю 35 фс, що спостерігається в ПЕМ-вимірюваннях (Рис.5,а). Однак подібність між спектрами ФЛ зразків, виготовлених при 35 та 200 фс (останні складаються з кристалітів з розмірами від 5 до 10 нм) вказує на спільне походження ФЛ, яке, ймовірно, не пов'язане з чистими розмірними ефектами [28]. Більш імовірно, що спостережувана ФЛ активується неупорядкованістю або певним типом поверхневих дефектів, які можуть бути притаманні техніці лазерної абляції.

Примітно, що ФЛ в цій спектральній області не зареєстровано для наночастинок Si, отриманих методом лазерної абляції у водному розчині, що свідчить про те, що розчинник має сильний вплив на оптичні властивості наночастинок. Насправді, смуга випромінювання, зареєстрована на зразках в етанолі, набагато більше схожа на люмінесценцію нанокристалів Si, отриманих методом газозфазного лазерного піролізу силану [34].

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ

2.1. Виготовлення колоїдних розчинів наночастинок кремнію методом лазерної абляції

Схема експериментальної установки для виготовлення колоїдних розчинів наночастинок кремнію показана на Рис.15. Установка складалася з фемтосекундного Ti:Sapphire лазера, тривалість імпульсів $\tau = 150$ фс, частота повторення $\nu = 1$ кГц, довжина хвилі $\lambda = 800$ нм, середня потужність $P = 1.4$ Вт. Тривалість імпульсів керувалась з використанням компресору підсилювача та вимірювалась за допомогою автокорелятора Mini з діапазоном сканування: 128 фс, 512 фс, 1.54 пс, 5.12 пс, 15.4 пс, та роздільною здатністю > 1 фс. Потужність лазерного випромінювання змінювалась за допомогою фазової платівки та призми Глана. Лазерний промінь фокусувався на кремнієву пластинку за допомогою циліндричної лінзи з фокусною відстанню $f = 15$ см, зразок розташовувався в кюветі з дистильованою водою, розміщеній на комп'ютерно-керованому x-y-z столику, переміщення столика здійснювалось перпендикулярно до напрямку лазерного пучка поблизу фокальної площини лінзи (Рис.15).

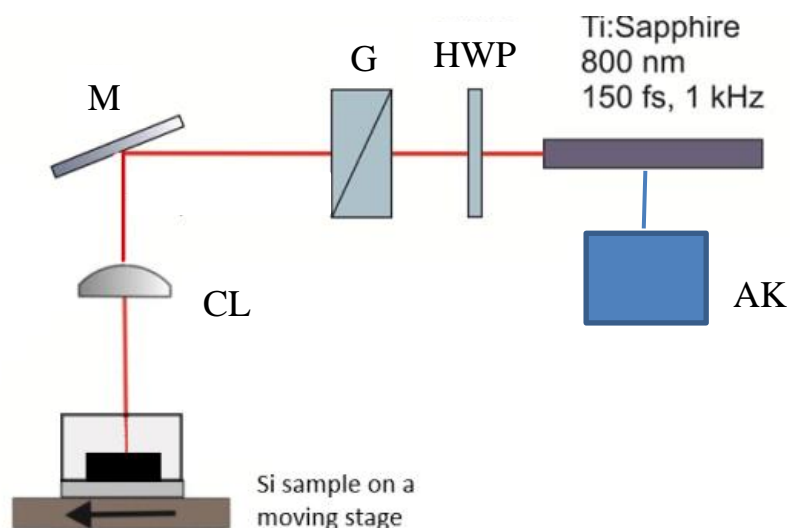


Рис.15 Схема виготовлення колоїдних розчинів НЧ Si методом лазерної абляції; АК – автокорелятор, HWP – півхвильова платівка, G – призма Глана, M – дзеркало, CL – циліндрична лінза.

Колоїдні розчини НЧ Si виготовлялись як у стаціонарному, так і в динамічному режимі. Перші два зразки були отримані в стаціонарному режимі (столік нерухомий), тривалість імпульсу $\tau=150\text{фс}$ (Таблиця 2). Інші зразки виготовлялись в динамічному режимі, відмінні характеристики наведені в Таблиці 3, швидкість переміщення столика зі зразком $v= 3.12\text{ мм/с}$, час обробки зразків 3.75 хв (224с), тривалість імпульсу вимірювалась за допомогою автокорелятора.

Таблиця 2. Порівняльні характеристики зразків, виготовлених у стаціонарному режимі

	I зразок (ncSi-1)	II зразок (ncSi-2)
Енергія лазерного імпульсу, E, мДж	0,9	0,97
Тривалість імпульсу τ , фс	150	150
Тривалість обробки, хв	4,8	3,7

Таблиця 3 Порівняльні характеристики зразків, виготовлених у динамічному режимі

	III зразок (ncSi-3)	IV зразок (ncSi-4)	V зразок (ncSi-5)	VI зразок (ncSi-6)
Енергія лазерного імпульсу, E, мДж	0,92	0,99	0,99	0,97
Тривалість імпульсу τ , фс	150	133	728	1400
Тривалість обробки, хв	3,75	3,75	3,75	3,75

На рис. 16 представлено фото отриманих зразків колоїдних розчинів НЧ кремнію у дистильованій воді.



Рис. 16. Зразки колоїдних розчинів наночастинок кремнію

Очевидно, що концентрація НЧ у колоїдних розчинах значно менша для стаціонарного режиму, оскільки у цьому випадку лазерне випромінювання фокусується на невеликій площі зразка, на цьому місці швидко утворюється кратер, так що для нижніх шарів матеріалу густина потужності лазерного випромінювання буде зменшуватись через розфокусування. В динамічному режимі проблеми утворення кратеру вдається уникнути. Окрім того, тривалість процесу виготовлення колоїдів є суттєво меншою порівняно з описаними в інших публікаціях, де вона становила десятки хв [26-29].

2.2. UV-vis спектроскопія

Для дослідження спектрів поглинання колоїдних розчинів НЧ кремнію, ми використовували спектрометр СДЛ-2 (монохроматори МДР-12 та МДР-23) ЛОМО, який показаний на Рис. 17 та Рис. 18. Характеристики дифракційних ґраток наведені у Таблиці 4.

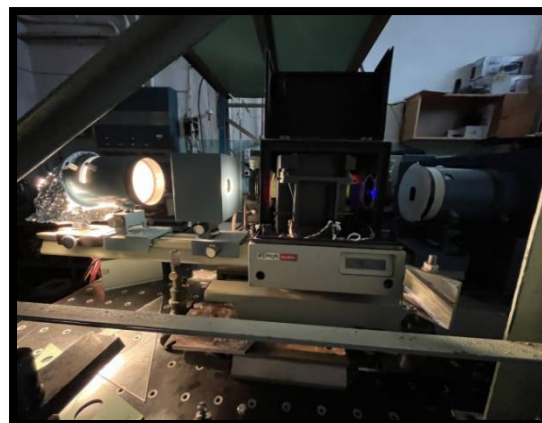


Рис. 17. Спектрометр СДЛ-2 ЛОМО

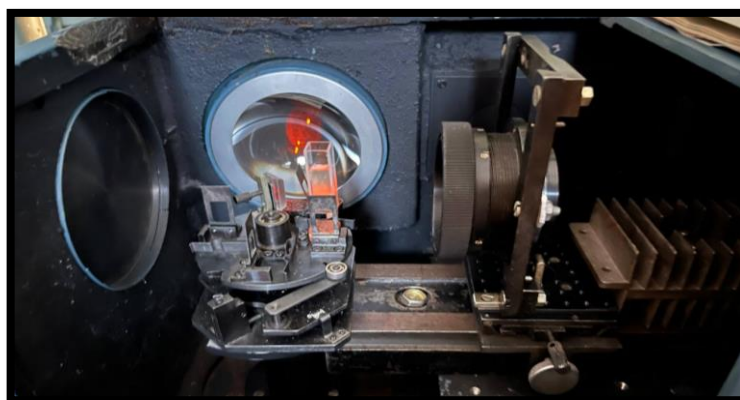


Рис. 18. Досліджуваний зразок у спектрометрі

Таблиця .4. Характеристики дифракційних ґраток монохроматора

	I	II
Робоча область, нм	200-500	350-1000
Область максимальної концентрації енергії, нм	250	500
Кількість штрихів на міліметр	1200	1200

UV-vis спектри поглинання колоїдних розчинів НЧ вимірювались у діапазоні довжин хвиль 350-650 нм та коригувались з урахуванням спектру випромінювання лампи. Концентрація розчинів підбиралась з урахуванням робочого режиму ФЕП.

2.3. Динамічне розсіяння світла

Методика дослідження динамічного розсіяного світла (ДРС) використовується для визначення розмірів нанооб'єктів. ДРС ґрунтується на вимірюванні броунівського руху частинок та співвідносить його з розмірами частинок. Броунівський рух є випадковим рухом частинок під час їх зіткнень з молекулами розчинника. Чим більшим є розмір частинки, тим повільнішим буде броунівський рух, менші частинки отримують більшу швидкість під час зіткнень та рухаються швидше. Для коректного опису такого руху слід мати точні значення температури середовища T та його в'язкості η . Швидкість броунівського руху визначається трансляційним коефіцієнтом дифузії D . У такому методі вимірюється гідродинамічний діаметр $d(H)$ НЧ згідно співвідношення Стокса-Ейнштейна:

$$d(H) = kT/3\pi\eta D$$

Гідродинамічний діаметр є значенням, яке показує, як частинка дифундує всередині розчину і є фактично діаметром сфери, що має такий самий трансляційний коефіцієнт дифузії, що й частинка.

Загальна схема дослідження розсіяного світла для визначення розмірів нанооб'єктів представлена на Рис. 19.

Статичне розсіяння вивчається шляхом дослідження усередненого сигналу фотодетектора в залежності від кута розсіяння та взаємного положення поляризатора та аналізатора. Кутовий розподіл розсіяного світла надає інформацію про досліджуваний зразок.

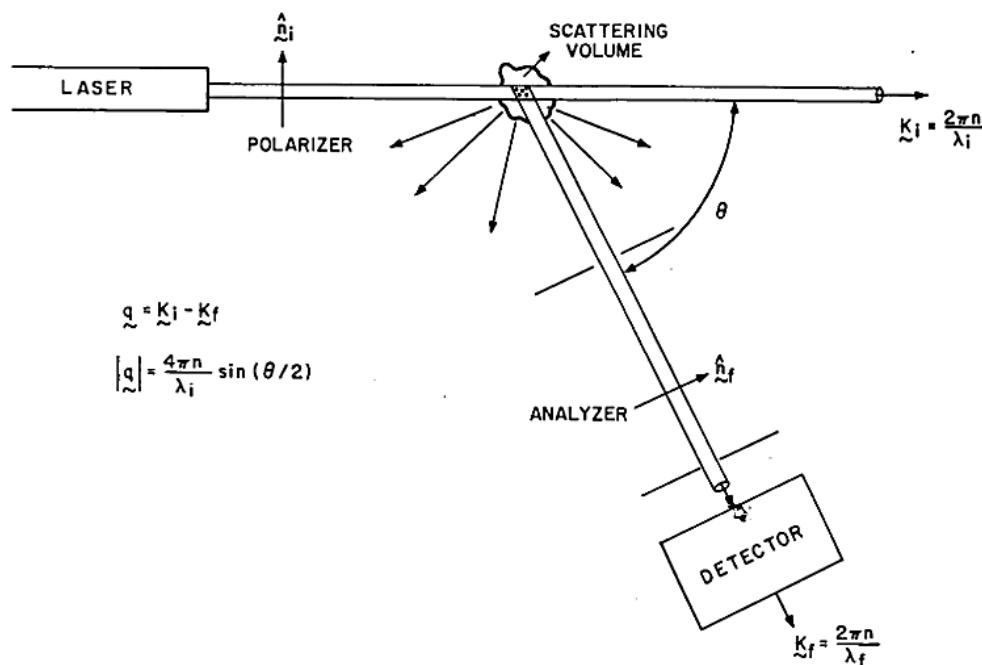


Рис. 19. Загальна схема експерименту по дослідженню розсіяного світла [35].

Існує три методи реєстрації розсіяного світла:

- Фільтраційний метод використовує спектральний розклад розсіяного світла, отриманого за допомогою дифракційної ґратки або інтерферометра Фабрі-Перо. Це забезпечує вимірювання середнього струму через фотоприймач для різних спектральних компонент розсіяного випромінювання.

- Гомодинний метод реєстрації також відомий як фотонна кореляційна спектроскопія (ФКС). Цей метод передбачає реєстрацію розсіяного світла на фотоприймачі, де утворюється інтерференційна картина від світла, розсіяного різними частинами середовища. Флуктуації, що відбуваються в середовищі, відображаються флуктуаціями в струмі через фотоприймач, а для їх аналізу використовується автокореляційна функція сигналу.

- Гетеродинний метод реєстрації полягає в реєстрації як розсіяного світла, так і частини початкового випромінювання.

Метод ДРС ґрунтується на тому, що під час випадкового броунівського руху частинок у зоні, що піддавалась опроміненню лазером, виникають відповідні флуктуації електричного поля, які реєструються фотодетектором. У фільтраційній методиці вивчаються зсуви частоти розсіяного випромінювання. У гетеродинному та гомодинному методах реєстрації досліджується автокореляційна функція або спектр сигналу з приймача (ФЕП або ФД).

У даній роботі використовувався гомодинний метод реєстрації з наступним аналізом автокореляційної функції сигналу (Рис.20)

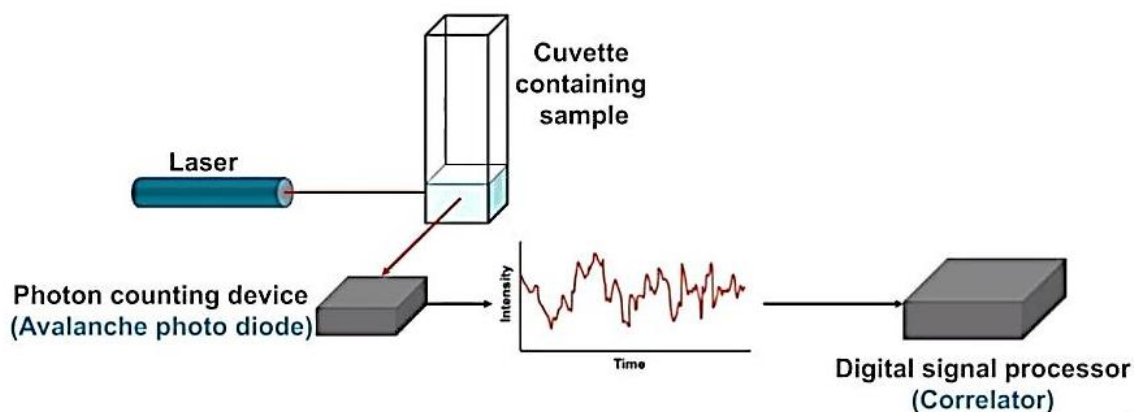


Рис. 20. Схема гомодинного методу дослідження ДРС з аналізом автокореляційної функції сигналу

Нехай через немагнітне, непровідне, непоглинаюче середовище поширюється плоска електромагнітна хвиля:

$$E_i(\mathbf{r}, t) = E_0 \exp i(\mathbf{k}_i \mathbf{r} - \omega_i t), \quad (2.1)$$

де E_0 - амплітуда коливань електричного вектора; \mathbf{k}_i - вектор розповсюдження хвилі (хвильовий вектор); ω_i - циклічна частота коливань електромагнітної хвилі. Розсіяне випромінювання E_s вимірюється під кутом

θ відносно падаючого. Відповідна величина зміни імпульсу складає

$$|\vec{k}_i - \vec{k}_s| \approx q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right).$$

Автокореляційна функція амплітуди електромагнітного поля на фотоприймачі називається автокореляційною функцією першого порядку [36]:

$$G^{(1)}(t) = \langle E^*(t) E(t+\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T E^*(t') E(t'+t) dt'. \quad (2.2)$$

Автокореляційна функція від інтенсивності сигналу в гомодинному методі реєстрації є так званою автокореляційною функцією другого порядку (або її ще називають кореляційною функцією інтенсивності):

$$G^{(2)}(t) = \langle I(0) I(t) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T I(t') I(t'+t) dt' = A \left(1 + \beta |g^{(1)}(t)|^2 \right), \quad (2.3)$$

де $g^{(1)}(t) = \frac{G^{(1)}(t)}{G^{(1)}(0)}$ - нормована автокореляційна функція першого порядку, β - фактор когерентності, який залежить від параметрів лазерного випромінювання та оптичної системи реєстрації.

Для монодисперсних сфер в розчині автокореляційна функція першого порядку залежить від броунівського руху, а саме:

$$|g^{(1)}(\mathbf{q}, t)| \sim e^{-\Gamma t} = e^{-q^2 D t}, \quad (2.4)$$

де $D = \frac{kT}{6\pi\eta R_h}$ - коефіцієнт трансляційної дифузії, η - в'язкість розчинника, k -

стала Больцмана, T - температура, R_h - гідродинамічний радіус частинки.

Для полідисперсного розподілу частинок вираз (2.4) перетворюється на:

$$|g^{(1)}(\mathbf{q}, t)| \sim \int_0^\infty G(D) e^{-q^2 D t} dD, \quad (2.5)$$

де $G(D)$ - розподіл частинок за розмірами.

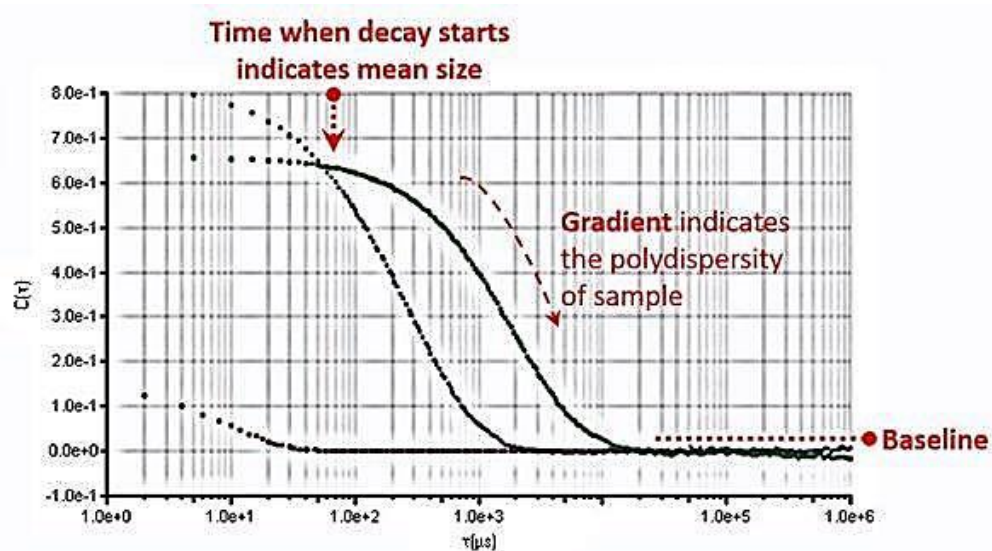


Рис. 21. Принцип визначення розмірів полідисперсних колоїдних розчинів НЧ за параметрами автокореляційної функції [Brookhaven Instrument Corporation]

Для реалізації методики ДРС використовуються напівпровідниковий лазер з довжиною хвилі 406 нм та потужністю 10 мВт. Інтенсивність розсіяного випромінювання залежить від довжини хвилі випромінювання як λ^{-4} , тому для більш інтенсивного розсіяння краще використовувати лазер з коротшою довжиною хвилі. На Рис. 22 зображено схему установки ДРС, яку було використано в даній роботі.

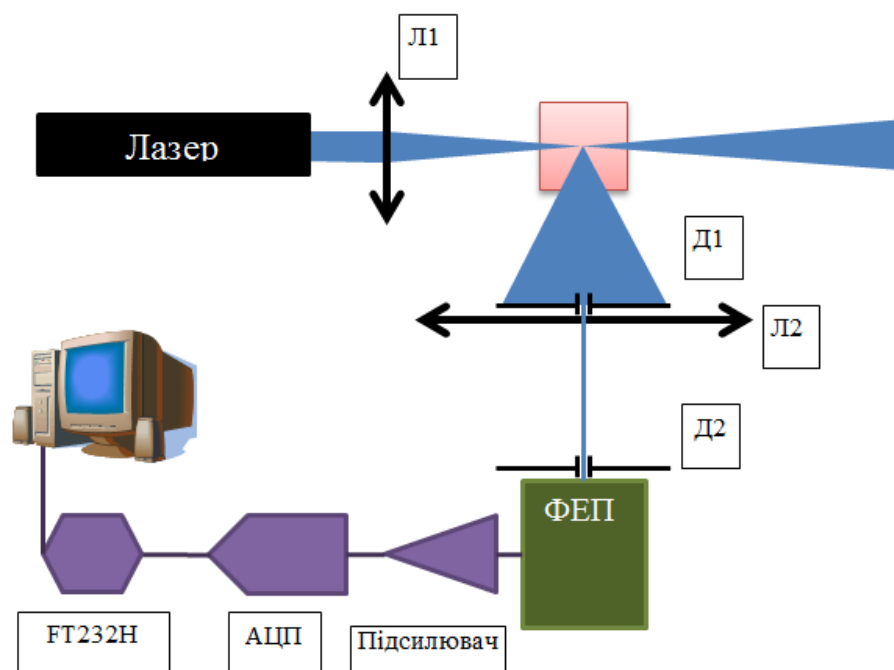


Рис. 22. Схема дослідження ДРС.

У складі оптичної частини схеми присутні наступні елементи: лазер, лінза Л1, яка спрямовує лазерне випромінювання в кювету з досліджуваним зразком, лінза Л2, що створює зображення лазерного треку на діафрагмі Д2, діафрагми Д1 та Д2, які відповідно виділяють певний кут та об'єм розсіяння, та ФЕП-106, який перетворює оптичний сигнал в електричний (Рис.22).

Електрична частина схеми відрізняється від загальноприйнятих комерційних установок ДРС. Вона складається з перетворювача струм-напруга з коефіцієнтом та сталою інтегрування 10^{-7} с на базі ОП «ора656», яка виробляється компанією Texas Instruments. Цей перетворювач підсилює сигнал з ФЕП, а підсилені сигнали оцифровуються за допомогою АЦП ads7883 компанії Texas Instruments. Для передачі даних на комп'ютер використовується мікросхема фірми FTDI FT232RL. Ця електрична система дозволяє отримувати дані з ФЕП неперервно з частотою дискретизації 1,6 МГц. Кількість отриманих даних обмежена лише оперативною пам'яттю комп'ютера та розрядністю операційної системи. Програмне забезпечення для роботи з цією системою написано мовою програмування Delphi. Воно отримує дані з АЦП, зберігає їх та дозволяє проводити подальшу обробку та аналіз даних.

У гомодинному методі реєстрації автокореляційна функція сигналу відповідає формулі (2.3). Для її розрахунків використовувалась методика сумування даних з врахуванням помилок машинного нуля.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА АНАЛІЗ

3.1. Просвітлююча електронна мікроскопія

Морфологія НЧ кремнію досліджувалась за допомогою просвітлюючого електронного мікроскопу ПЕМ-100М. На Рис.23,а представлено ПЕМ зображення зразка ncSi-6, виготовленого в динамічному режимі за тривалості лазерного імпульсу 1,4 пс, енергія в імпульсі 0,99 мДж. Обробка ПЕМ зображень здійснювалась з використанням програми з відкритим кодом ImageJ. Аналіз наночастинок здійснювався після застосування операції фільтрації зображення (видалення фону, апаратних дефектів та застосування відповідних фільтрів). На Рис.23,б представлено розподіл кількості наночастинок кремнію за діаметрами. Зразок містить найбільшу кількість (1551) наночастинок з діаметром 5 нм. Наступний тип наночастинок має діаметри 19,5 нм (80 частинок), 28 нм (27 частинок), 34 нм (15 частинок), 39 нм (7 частинок). Наночастинок з більшими розмірами, включаючи великі комплекси, показані на Рис.23,а стрілками, зустрічаються як одиничні екземпляри.

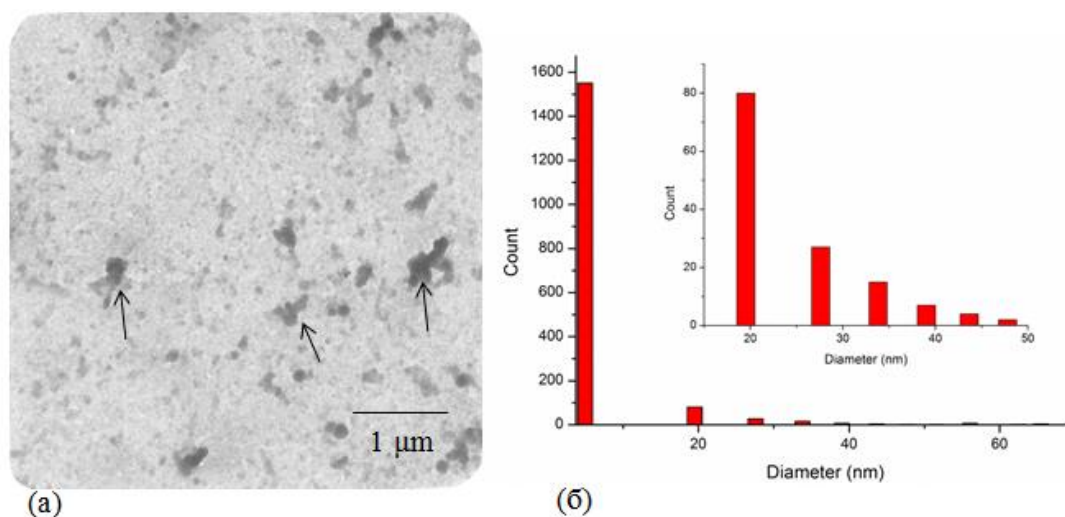


Рис. 23. (а) ПЕМ зображення наночастинок кремнію ncSi-6, виготовлених методом лазерної абляції лазерними імпульсами з $\lambda=800$ нм, тривалість імпульсів 1,4 пс, енергія в імпульсі 0,99 мДж, (б) відповідний розподіл за діаметрами наночастинок. На вставці наведено частина розподілу в діапазоні 15 – 50 нм.

ПЕМ іншого варіанту зразка колоїдного розчину кремнієвих наночастинок ncSi-6 представлено на Рис.24,а, відповідний розподіл наночастинок за розмірами – на рис. 24,б. Для цього зразка також спостерігається найбільша кількість наночастинок з діаметром 5 нм (2821 частинка). Наступні типи наночастинок мають діаметри 17 нм (283 частинки), 24 нм (107 частинок), 27,6 нм (49 частинок), 32 нм (34 частинки), 35 нм (14 частинок) та 39 нм (17 частинок). Як і в попередньому зразку, наночастинок з більшими розмірами зустрічаються як одиничні екземпляри. Слід зауважити, що наноб'єкти з розміром 5 нм, незважаючи на фільтрацію зображення, можуть належати до фонових артефактів, з упевненістю можна говорити про наявність кремнієвих наночастинок з розмірами, більшими за 17 нм, що підтверджується результатами динамічного розсіяння світла на колоїдних розчинах наночастинок (див. п. 3.2)

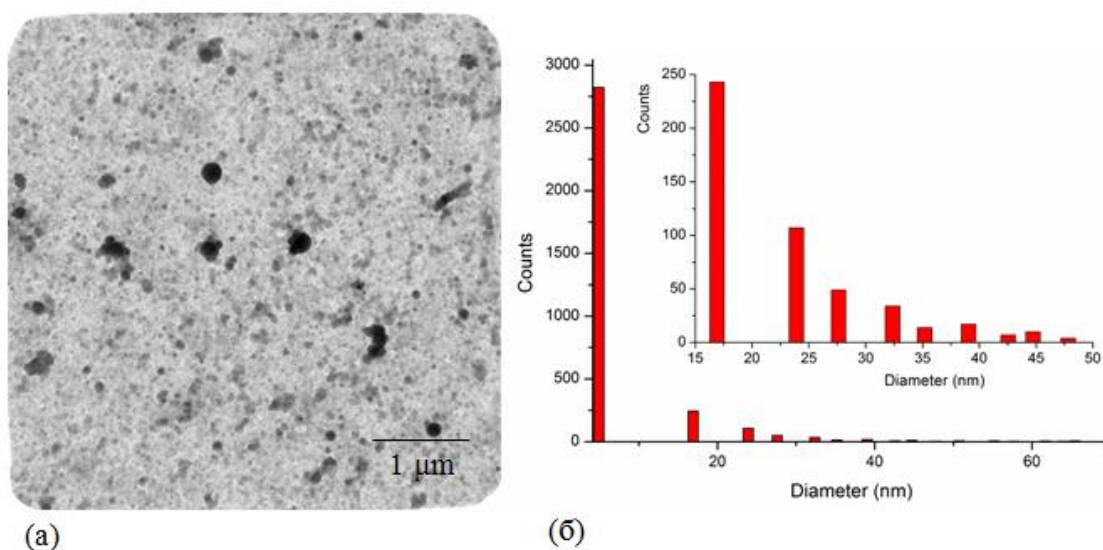


Рис. 24 (а) ПЕМ зображення іншого зразка наночастинок кремнію ncSi-6, виготовлених методом лазерної абляції лазерними імпульсами з $\lambda=800$ нм, тривалість імпульсів 1,4 пс, енергія в імпульсі 0,99 мДж, (б) відповідний розподіл за діаметрами наночастинок. На вставці наведено частина розподілу в діапазоні 15 – 50 нм.

Беручи до уваги статистичні дані аналізу обох зразків, отримаємо розподіл наночастинок кремнію, представлений на Рис.25. Порівнюючи наші результати з розмірами НЧ Si в деіонізованій воді з роботи [29], виготовлених за тривалості імпульсу 100 фс та енергії 2,5 мДж, відмітимо,

що в нашому випадку середній діаметр НЧ удвічі менший, а півширина розподілу за розмірами, яку можна оцінити як 20 нм, менша майже на порядок.

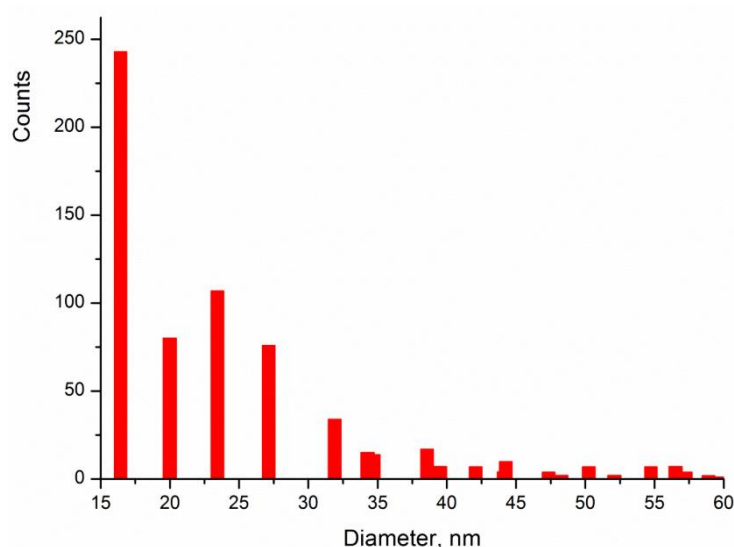


Рис. 25. Розподіл за діаметрами наночастинок кремнію у зразку ncSi-5, виготовленому методом лазерної абляції лазерними імпульсами з $\lambda=800$ нм та тривалістю 1,4 пс.

Аналогічна ситуація з результатами, описаними для НЧ кремнію в етанолі при тривалості лазерного імпульсу 600 фс [28], при цьому за тривалості імпульсу 100 фс наші результати є близькими до отриманих в роботі [28]. Слід також відмітити, що в нашій роботі було використано лазерні імпульси з енергією ~ 1 мДж, що удвічі менше, ніж у вказаних прикладах. Це може бути одним з пояснень вказаних результатів, хоча наразі також відсутня чіткий аналіз механізмів впливу тривалості лазерних імпульсів на морфологічні характеристики НЧ кремнію в колоїдних розчинах.

3.2. Динамічне розсіяння світла

Дослідження розмірів НЧ кремнію у колоїдному розчині проведено методом динамічного розсіювання світла. При показнику заломлення $n = 1.33$, довжині розсіювальної світлової хвилі $\lambda=406$ нм, куті розсіювання $\theta = 90^\circ$, при температурі $T = 25^\circ\text{C}$ - гідродинамічні розміри НЧ у колоїдних

розчинах розраховувались на основі часу згасання автокореляційної функції. Усереднені значення гідродинамічних радіусів та їх розкид (півширина розподілу наночастинок за радіусами) представлені в Таблиці 5 (назва зразків згідно Таблиць 2,3)

Таблиця 5. Характеристики автокореляційної функції та розміри досліджуваних зразків

Зразок	Час згасання функції автокореляції τ , μs	Середній радіус r , нм	Півширина розподілу за розмірами Δr , нм
ncSi-1	112.9	44,3	4,8
ncSi-2	122.6	40,5	5,8
ncSi-3	114.4	44,7	4,8
ncSi-4	88.6	34,6	6,6
ncSi-5	71	27,8	5,2
ncSi-6	90.8	35,5	6,2

Розрахунок середніх розмірів за часом автокореляційної функції для зразка ncSi-5:

$$G(\tau) = A[1 + Be^{(-2Dq^2\tau)}]$$

$$-2Dq^2(\tau) - -2Dq^2(\tau + \Delta\tau) = 1$$

$$\Delta\tau \cdot 2Dq^2 = 1 \rightarrow D = \frac{1}{2\tau q^2}$$

$$D = \frac{1}{2 \cdot 71 \cdot 10^{-6} \cdot (2.911 \cdot 10^7)^2} = 8.31 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$$

$$R_H = \frac{kT}{6\pi\eta D} = \frac{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{6 \cdot 3.14 \cdot 0.9474 \cdot 10^{-3} \cdot 8.31 \cdot 10^{-12}} = 2.773 \cdot 10^{-8} \text{ м}$$

На Рис.26 представлено розподіл гідродинамічних розмірів НЧ за даними ДРС. На Рис.27 показано значення середніх розмірів НЧ кремнію та відповідні значення півширини розподілу за радіусами для досліджуваних зразків.

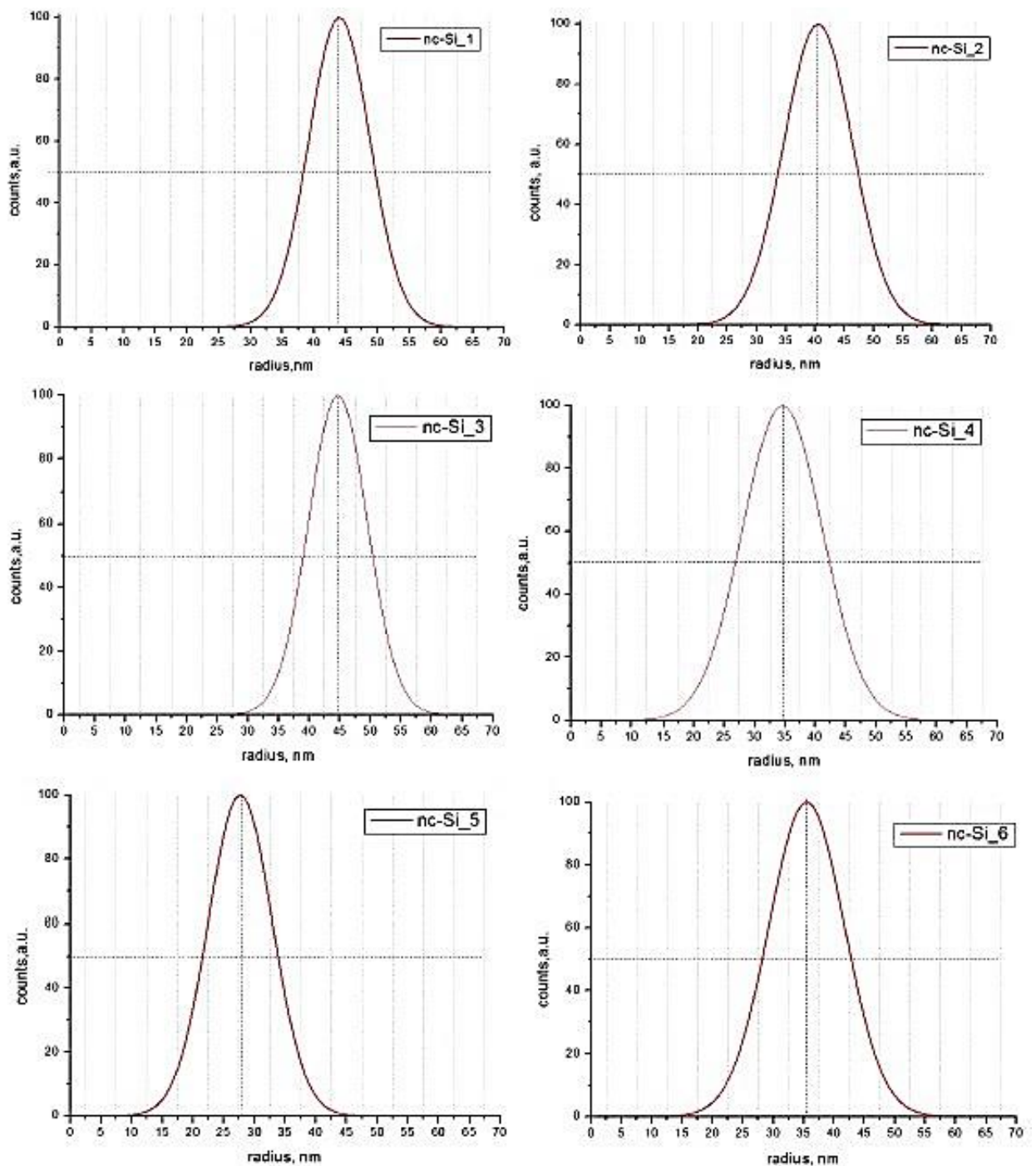


Рис. 26. Розподіл гідродинамічних радіусів НЧ Si за даними ДРС:

Можемо зробити висновок, що збільшення тривалості лазерних імпульсів від 150 фс до 1,4 пс призводить до зменшення середнього розміру НЧ, зокрема, для зразків, виготовлених за тривалості імпульсів 728 фс, гідродинамічний розмір є мінімальним та становить 27.5 нм з півшириною

розподілу 5,2 нм. Окрім того, в цілому зразки, виготовлені в динамічному режимі (ncSi-3 – ncSi-6) виявляють менші розміри, порівняно зі стаціонарним режимом. Слід також відмітити дуже малий розкид НЧ за розмірами в усіх зразках.

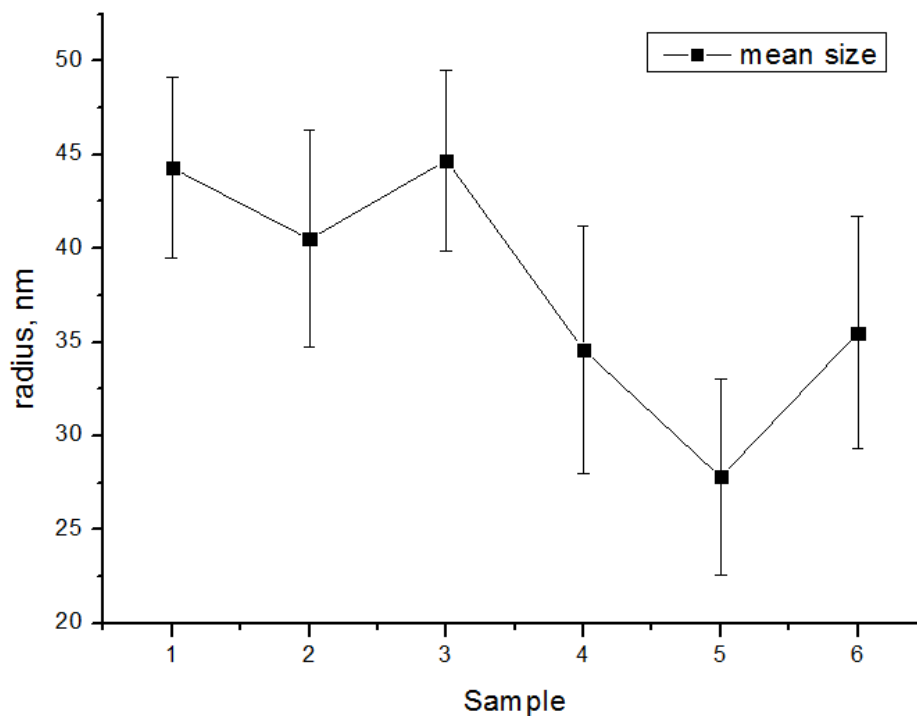


Рис. 26. Залежність розміру нч Si та його розкиду від досліджуваного зразка з різною тривалістю імпульсу: 1(nc-Si_1) -150 фс; 2(nc-Si_2) -150 фс; (nc-Si_3) -150 фс; 4(nc-Si_4) - 133 фс; 5(nc-Si_5) -728 фс; 6(nc-Si_6) - 1400 фс.

Під час лазерної абляції матеріалу мішені в рідкому середовищі НЧ, які виникли в результаті абляції, зазнають повторної дії лазерних імпульсів, оскільки знаходяться в області опромінення. У випадку ультракороткого (фемтосекундного) лазерного імпульсу має місце «міжімпульсне» поглинання НЧ енергії імпульсу, тобто, поглинання частинками лазерного імпульсу наступного за тим, якими вони були створені [37]. У випадку ж пікосекундних лазерних імпульсів можлива взаємодія утворених імпульсом НЧ з іншою його частиною шляхом "внутрішньоімпульсного" поглинання. Такі типи взаємодії дозволяють змінювати півширину розподілу НЧ за розмірами. Оскільки переріз поглинання лазерного випромінювання залежить від розміру НЧ як d^3 , в даному колоїдному розчині НЧ більшого

розміру поглинають лазерне випромінювання сильніше, ніж НЧ меншого розміру. Це призводить до більшої швидкості абляції для великих НЧ, що, своєю чергою, викликає зсув розподілу розмірів НЧ в бік менших діаметрів [38].

Порівнюючи результати для зразка ncSi-6 на основі даних ДРС та ПЕМ, можна бачити, що значення середнього діаметру відрізняються більш, ніж удвічі. Так, результати ПЕМ показали наявність НЧ з діаметрами в діапазоні 17 – 35 нм, з середнім значенням близько 25 нм, тоді як результати обрахунку за методом ДРС демонструють НЧ з розмірами близько 70 нм. Як було зазначено в розділі 2.3, метод ДРС визначає гідродинамічний розмір НЧ, який зазвичай дещо більший за реальний їх розмір. Проте більш суттєвим є той факт, що методика ДРС у випадку застосування її до полідисперсних колоїдних розчинів є набагато більш чутливою до наночастинок з більшими розмірами. Наприклад, якщо є дві групи НЧ. Що відрізняються за розмірами у 10 разів (5 нм та 50 нм), інтенсивність розсіяного від них світла відрізнятиметься у 10^6 разів, оскільки вона залежить від діаметру як d^6 (апроксимація за Релеєм). Таким чином, метод ДРС виявить лише наявність НЧ з більшим розміром.

Наявність НЧ з розмірами близько 70 нм була виявлена під час обробки ПЕМ зображень, тому результати ПЕМ та ДРС аналізу є взаємно узгодженими.

3.3. UV-vis спектроскопія

Колоїдні розчини НЧ кремнію у дистильованій воді демонструють поглинання у видимій та ближній УФ області спектра. UV-vis спектри поглинання досліджувались в діапазоні довжин хвиль 350 – 650 нм. Для обмеження максимального сигналу, що потрапляє на ФЕП (для запобігання роботи у режимі насичення), вихідні зразки змішували з дистильованою водою у певних пропорціях. У Таблиці 6 наведені співвідношення колоїдних розчинів nc-Si та води.

Таблиця 6. Співвідношення колоїдних розчинів НЧ Si та дистильованої води

Зразок	Колоїдний розчин, мкл	Вода, мкл
I зразок (ncSi-1)	3000	0
II зразок (ncSi-2)	3000	0
III зразок (ncSi-3)	1400	2100
IV зразок (ncSi-4)	700	2100
V зразок (ncSi-5)	500	2000
VI зразок (ncSi-6)	500	2000

На Рис. 28 представлені UV-vis спектри поглинання колоїдних розчинів НЧ Si, побудовані з урахуванням концентрації розчину у воді.

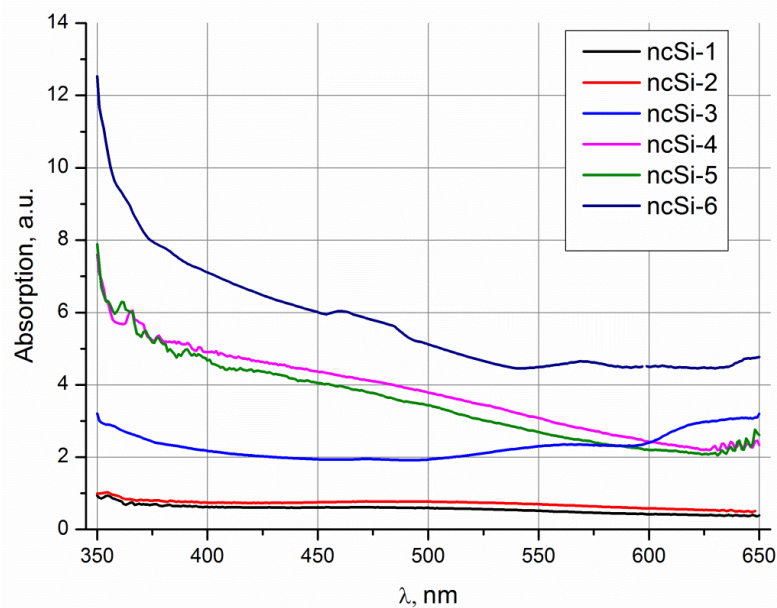


Рис. 28. UV-Vis спектри поглинання колоїдних розчинів наночастинок кремнію в дистильованій воді, виготовлених у стаціонарному режимі за тривалості лазерних імпульсів 150 фс (ncSi-1, nc-Si-2) та в динамічному режимі за тривалості лазерних імпульсів: 150 фс (ncSi-3); 133 фс (ncSi-4); 0,728 пс (ncSi-5); 1,4 пс (ncSi-6).

Спостерігається суттєве збільшення поглинання для зразків, виготовлених у динамічному режимі порівняно зі стаціонарним режимом, а також збільшення поглинання при зростанні тривалості лазерного імпульсу. В першу чергу, це пояснюється збільшенням концентрації НЧ, що добре

корелює зі зовнішнім виглядом колоїдних розчинів на Рис.16. Вочевидь, менша концентрація НЧ у колоїдному розчині при стаціонарному режимі обумовлена тим, що лазерним променем обробляється одна невелика ділянка зразка, під час лазерної абляції на поверхні утворюється кратер, так що зі збільшенням часу обробки наступні шари матеріалу знаходяться далі від фокусу лазерного променя. Таким чином, зменшується густина енергії лазерного випромінювання і, відповідно, загальна маса матеріалу, що зазнає абляції. В динамічному режимі обробляється приповерхневий шар матеріалу, забезпечуючи фокусування лазерного випромінювання на зразку протягом усього процесу обробки. У цьому випадку характеристики колоїдних розчинів будуть залежати головним чином від параметрів лазерного випромінювання, у нашому випадку, тривалості імпульсу.

Характерні особливості спектрів поглинання НЧ, виготовлених в різних режимах та за різної тривалості лазерних імпульсів досліджувались на основі нормованих спектрів поглинання. На Рис.29 представлені відповідні нормовані UV-vis спектри поглинання колоїдних розчинів НЧ кремнію у дистильованій воді.

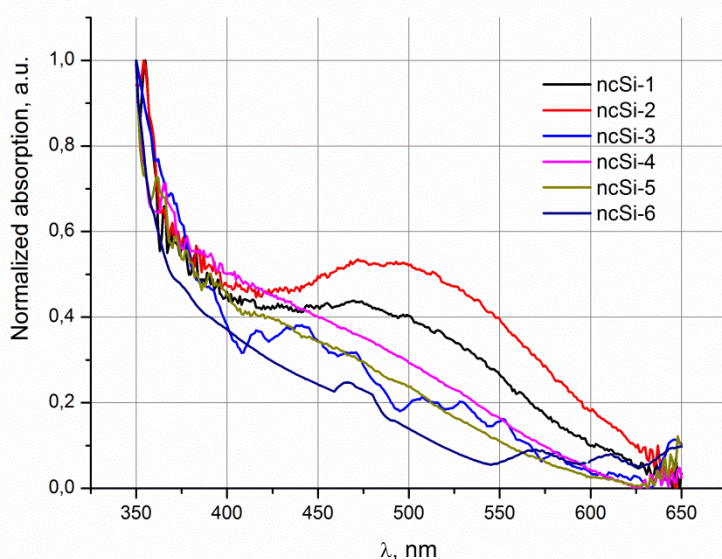


Рис. 29. Нормовані UV-Vis спектри поглинання колоїдних розчинів наночастинок кремнію у дистильованій воді, виготовлених у стаціонарному режимі за тривалості лазерних імпульсів 150 фс (ncSi-1, nc-Si-2) та в динамічному режимі за тривалості лазерних імпульсів: 150 фс (ncSi-3); 133 фс (ncSi-4); 0,728 пс (ncSi-5); 1,4 пс (ncSi-6).

Для наночастинок, виготовлених у стаціонарному режимі, спостерігається максимум поглинання поблизу 500 нм. Подібні особливості спектрів поглинання наведені в роботах [28, 29] для колоїдних розчинів НЧ кремнію в етанолі та деіонізованій воді, виготовлених також у стаціонарному режимі.

Поглинання НЧ кремнію у цьому діапазоні довжин хвиль зазвичай пояснюють наявністю квантового розмірного ефекту, який визначає залежність ширини забороненої зони напівпровідника від розмірів наночастинок [39]. У нашому випадку відсутня видима кореляція між розміром наночастинок та положенням максимуму поглинання.

Для наночастинок, виготовлених у динамічному режимі, UV-Vis спектри поглинання демонструють монотонний спад поглинання при збільшенні довжини хвилі від 350 до 650 нм. Нами було виявлено зміни у спектрі поглинання зразка ncSi-6, через 5 місяців після виготовлення, порівняно зі спектром поглинання свіжого зразка (1 тиждень після виготовлення). На Рис.30 представлено порівняльні спектри, які демонструють збільшення нормованого поглинання у видимому діапазоні, що може бути викликане окисненням поверхні наночастинок у водному розчині.

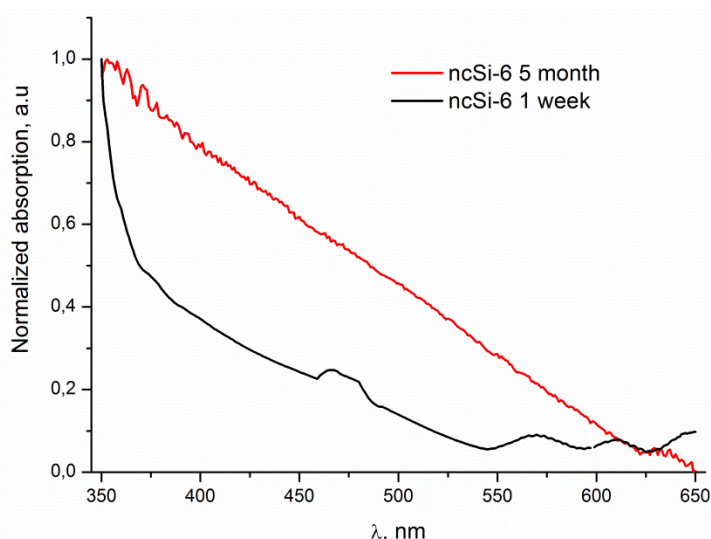


Рис. 30. Нормовані UV-Vis спектри поглинання колоїдного розчину НЧ Si у зразку ncSi-6, (тривалість лазерних імпульсів 1,4 пс) через 1 тиждень та 5 місяців після виготовлення

Під час процесу лазерної абляції є два основні механізми поглинання енергії наночастинками: 1) пряме поглинання лазерного випромінювання, 2) поглинання енергії «білого континууму» - плазмового факелу, індукованого в рідині лазерним випромінюванням (Рис.31) [28,40].

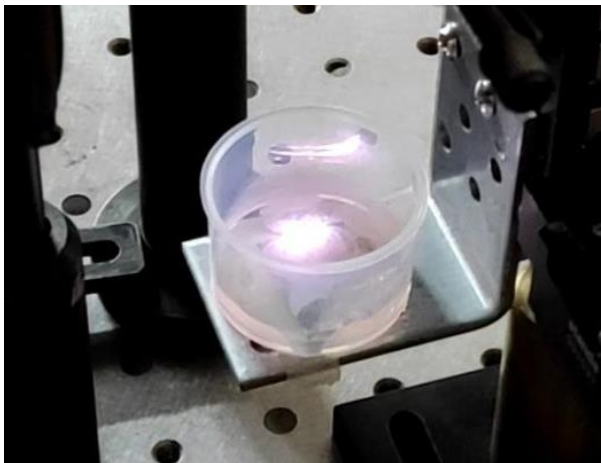


Рис. 31. Фотографія плазмового факелу, що утворюється в рідині під час лазерної абляції у стаціонарному режимі.

Ефективність генерації білого континууму зростає зі збільшенням пікової потужності лазерного випромінювання та є більш ефективною в етанолі у порівнянні з водою [28]. Спектральна ширина континууму є великою, що добре корелює з широким піком поглинання НЧ Si, виготовлених у стаціонарному режимі. Взаємодія НЧ з білим континуумом сприяє зменшенню середніх розмірів НЧ [28, 40]. Очевидно, що цей механізм є лише одним з факторів, що визначають морфологію та оптичні властивості колоїдних розчинів НЧ Si. З огляду на відсутність строгої теорії процесу формування НЧ кремнію в рідині під час лазерної абляції та дещо суперечливі результати у кількох відомих роботах, присвячених цьому питанню, потрібне подальше ретельне дослідження впливу параметрів лазерного випромінювання на процес формування НЧ.

Не дивлячись на інтенсивне поглинання НЧ кремнію випромінювання в УФ діапазоні, нами не було виявлено ФЛ у видимому діапазоні.

ВИСНОВКИ

З використанням методу лазерної абляції фемтосекундними лазерними імпульсами з довжиною хвилі 800 нм було виготовлено колоїдні розчини наночастинок кремнію у дистильованій воді. Процес лазерної абляції відбувався у двох режимах – стаціонарному (нерухома мішень) та динамічному (мішень рухається з постійною швидкістю) та при різній тривалості лазерних імпульсів.

Використовуючи просвітлюючу електронну мікроскопію, досліджено морфологічні характеристики наночастинок кремнію. Показано, що отримані НЧ мають сферичну форму, середній розмір в області 25 нм, півширина розподілу за розмірами близько 20 нм, при цьому в зразку присутні одиничні наночастинок більших розмірів.

Методом динамічного розсіяння світла було проведено аналіз впливу тривалості лазерних імпульсів та режиму лазерної абляції на середній розмір НЧ. Показано, що збільшення тривалості лазерних імпульсів від 150 фс до 1,4 пс викликає зменшення середнього радіусу НЧ від 45 нм до 27 нм з півшириною розподілу розмірів НЧ до 10 нм. При цьому мінімальне значення середнього радіусу виявлене при 728 фс. Оскільки метод ДРС є більш чутливим до НЧ з більшими розмірами, ці результати добре узгоджуються з даними, отриманими методом ПЕМ.

Оптичні властивості колоїдних розчинів НЧ Si вивчались з використанням спектроскопії поглинання у ближньому УФ та видимому діапазонах довжин хвиль. Показано, що всі зразки демонструють інтенсивне поглинання в УФ діапазоні та монотонний спад у видимому діапазоні від 400 до 650 нм. При цьому зразки НЧ, отриманих у стаціонарному режимі, проявляють максимум поглинання в області 400 – 500 нм, що може бути обумовлене взаємодією НЧ під час лазерної абляції з білим континуумом, що генерується в рідині.

Запропонований метод виготовлення НЧ кремнію є екологічно чистим та недорогим, дозволяє отримати НЧ з заданими розмірами шляхом зміни параметрів лазерного випромінювання

Реалізований у цій роботі метод виготовлення нелюмінесцентних НЧ кремнію є важливим для певних застосувань, зокрема, у комбінації з іншими люмінесцентними НЧ - маркерами кремнієві НЧ, закріплені лінкерами фіксованої довжини, можуть зменшувати час життя та інтенсивність ФЛ маркерів

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Cho, E.J.; Holback, H.; Liu, K.C.; Abouelmagd, S.A.; Park, J.; Yeo, Y. Nanoparticle Characterization: State of the Art, Challenges, and Emerging Technologies. *Mol. Pharm.* 2013, 10, 2093–2110.
2. Prashant, V. K. Quantum Dot Solar Cells. *Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters*. *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 18737–18753.
3. Pavesi, L.; Dal Negro, L.; Mazzoleni, C.; Franzoá, G.; Priolo, F. Optical Gain in Silicon Nanocrystals. *Nature* 2000, 408, 440–444.
4. Dai, Q.; Duty, C. E.; Hu, M. Z. Semiconductor Nanocrystals Based White Light-Emitting Diodes. *Small* 2010, 6, 1577–1588.
5. Bettotti, P.; Cazzanelli, M.; Dal Negro, L.; Danese, B.; Gaburro, Z.; Oton, C. J.; Vijaya Prakash, G.; Pavesi, L. Silicon Nanostructures for Photonics. *J. Phys.: Condens. Matter* 2002, 14, 8253–8281.
6. Pradhan, S.; Chen, S.; Zou, J.; Kauzlarich, S. M. *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 13292.
7. Park, J. H.; Gu, L.; von Maltzahn, G.; Ruoslahti, E.; Bhatia, S. N.; Sailor, M. J. Biodegradable Luminescent Porous Silicon Nanoparticles for in vivo Applications. *Nat. Mater.* 2009, 8, 331–336
8. Yanmei Huang, Peng Li, Ruikang Zhao, Laien Zhao, Jia Liu, Shengjun Peng, Xiaoxuan Fu, Xiaojie Wang, Rongrui Luo, Rong Wang, Zhuhong Zhang. Silica nanoparticles: Biomedical applications and toxicity, *Biomedicine & Pharmacotherapy*, Volume 151, July 2022, 113053. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0753332222004425> (дата звернення: 01.04.2023)
9. Jiaqi Zhang, Yichang Wu, Guofang Yang, Dazheng Chen, Jincheng Zhang, Hailong You, Chunfu Zhang and Yue Hao. Optimization of Sacrificial Layer Etching in Single-Crystal Silicon Nano-Films Transfer Printing for Heterogeneous Integration Application, *Nanomaterials* 2021, 11(11), 3085; 16 Nov 2021, Viewed by 1006. URL:

https://www.mdpi.com/journal/nanomaterials/special_issues/silicon_nanoelectronics
(дата звернення: 05.03.2023)

10. Kang, S.H. Silicon nanoelectronics: Precise fabrication via a bottom-up approach. *JOM* 56, 19 (2004).
11. Akhter, F., Rao, A.A., Abbasi, M.N. et al. A Comprehensive Review of Synthesis, Applications and Future Prospects for Silica Nanoparticles (SNPs). *Silicon* 14, 8295–8310 (2022).
12. Nagarajan, V.; Sudan, S.; Sharma, K. Radio Frequency Plasma-Based Synthesis of Metallic Nanoparticles for Biomedical Application. In *Emerging Technologies for Nanoparticle Manufacturing*; Springer: Cham, Switzerland, 2021; pp. 421–447.
13. Priyadarshini, E.; Priyadarshini, S.S.; Cousins, B.G.; Pradhan, N. Metal-Fungus interaction: Review on cellular processes underlying heavy metal detoxification and synthesis of metal nanoparticles. *Chemosphere* 2021, 274, 129976.
14. Fiévet, F.; Ammar-Merah, S.; Brayner, R.; Chau, F.; Giraud, M.; Mammeri, F.; Peron, J.; Piquemal, J.-Y.; Sicard, L.; Viau, G. The polyol process: A unique method for easy access to metal nanoparticles with tailored sizes, shapes and compositions. *Chem. Soc. Rev.* 2018, 47, 5187–5233.
15. Sagadevan Suresh, *Semiconductor Nanomaterials, Methods and Applications: A Review*, *Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 3 No. 3, 2013 URL: <http://article.sapub.org/10.5923.j.nn.20130303.06.html#Sec7> (дата звернення: 05.03.2023)
16. Hao, J.; Xu, S.; Gao, B.; Pan, L. PL Tunable GaN Nanoparticles Synthesis through Femtosecond Pulsed Laser Ablation in Different Environments. *Nanomaterials* 2020, 10, 439.
17. Huang, H.; Lai, J. Mechanism Study of Nanomaterial Synthesis by Pulsed Laser Ablation in Liquid. In *Proceedings of the Advanced Laser Processing and Manufacturing II*, Beijing, China, 12 November 2018; Volume 10813, p. 1081318.

18. Yang, G. Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals. *Prog. Mater. Sci.* 2007, 52, 648–698.
19. Cadot, G.; Axinte, D.; Billingham, J. Continuous trench, pulsed laser ablation for micro-machining applications. *Int. J. Mach. Tools Manuf.* 2016, 107, 8–20.
20. Dittrich, S.; Streubel, R.; McDonnell, C.; Huber, H.P.; Barcikowski, S.; Gökce, B. Comparison of the productivity and ablation efficiency of different laser classes for laser ablation of gold in water and air. *Appl. Phys. A* 2019, 125, 432.
21. Neddersen, J.; Chumanov, G.; Cotton, T.M. Laser Ablation of Metals: A New Method for Preparing SERS Active Colloids. *Appl. Spectrosc.* 1993, 47, 1959–1964.
22. Dell’Aglia, M.; Gaudiuso, R.; de Pascale, O.; de Giacomo, A. Mechanisms and Processes of Pulsed Laser Ablation in Liquids during Nanoparticle Production. *Appl. Surf. Sci.* 2015, 348, 4–9.
23. Mat Isa, S.Z.; Zainon, R.; Tamal, M. State of the Art in Gold Nanoparticle Synthesis via Pulsed Laser Ablation in Liquid and Its Characterisation for Molecular Imaging: A Review. *Materials* 2022, 15(3), 875;
24. Nyabadza, A.; Vazquez, M.; Brabazon, D. A Review of Bimetallic and Monometallic Nanoparticle Synthesis via Laser Ablation in Liquid. *Crystals* 2023, 13(2), 253;
25. Tatiana Utina, On Nanoparticle Formation by Laser Ablation in Liquids, November 2010. *The Journal of Physical Chemistry C* 115(12):5044
26. Silicon nanoparticles generated by femtosecond laser ablation in a liquid environment. February 2009, *Journal of Nanoparticle Research* 12(2):573-580
27. Syed Hamad, G. Krishna Podagatlapalli, V. S. Vendamani, S. V. S. Nageswara Rao, A. P. Pathak, Surya P. Tewari and S. Venugopal Rao, *J. Phys. Chem. C. Femtosecond Ablation of Silicon in Acetone: Tunable Photoluminescence from Generated Nanoparticles and Fabrication of Surface Nanostructures*, 2014, 118, 7139–7151

28. Petr G. Kuzmin, Silicon Nanoparticles Produced by Femtosecond Laser Ablation in Ethanol: Size Control, Structural Characterization, and Optical Properties. *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 15266–15273
29. R. Intartaglia, K. Bagga, F. Brandi, G. Das, A. Genovese, E. Di Fabrizio, and A. Diaspro. Optical Properties of Femtosecond Laser-Synthesized Silicon Nanoparticles in Deionized Water, *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 5102–5107
30. Richter, H.; Wang, Z. P.; Ley, L. *Solid State Commun.* 1981, 39 (5), 625–629.
31. (34) Dos Santos, D. R.; Torriani, I. L. *Solid State Commun.* 1993, 85 (4), 307–310.
32. Rosso-Vasic, M.; Spruijt, E.; Popovic, Z.; Overgaag, K.; Van Lagen, B.; Grandidier, B.; Vanmaekelbergh, D.; Dominguez-Gutierrez, D.; De Cola, L.; Zuilhof, Amine-terminated silicon nanoparticles: synthesis, optical properties and their use in bioimaging *J. Mater. Chem* 2009, 19, 5926–5933.
33. S. Besner, A.V. Kabashin & M. Meunier, Two-step femtosecond laser ablation-based method for the synthesis of stable and ultra-pure gold nanoparticles in water. *Applied Physics A* volume 88, pages 269–272 (2007)
34. F. Lacour, O. Guillois, X. Portier, H. Perez, N. Herlin, C. Reynaud, Laser pyrolysis synthesis and characterization of luminescent silicon nanocrystals. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Volume 38, Issues 1–2, April 2007, Pages 11-15
35. Bruce J. Berne and Robert Pecora, *Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology and Physics*, Courier Dower Publications, 2000, 384 pp.
36. Chu, B. (2008). *Dynamic Light Scattering*. In: Borsali, R., Pecora, R. (eds) *Soft Matter Characterization*. Springer, Dordrecht.
37. Tsuji T, Iryo K, Watanabe N, Tsuji M (2002) Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: influence of laser wavelength on particle size. *Appl Surf Sci* 202:80–85

38. Procha'zka M, Mojzes P, S'te'pa'nek J, Vlc'kova' B, Turpin P-Y (1997) Probing applications of laser-ablated Ag colloids in SERS spectroscopy: improvement of ablation procedure and SERS spectral testing. *Anal Chem* 69:5103–5108
39. D. Kovalev, H. Heckler, G. Polisski, F. Koch, Optical Properties of Si Nanocrystals, *Phys. Stat. Sol.*, Vol.215, Issue 2, 1999, PP.871-932
40. Besner, S.; Kabashin, A.; Meunier, M., Two-step femtosecond laser ablation-based method for the synthesis of stable and ultra-pure gold nanoparticles in water, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2007**, 88, 269.