

**90 ЛЕТ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКОМУ ИНСТИТУТУ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ****90TH ANNIVERSARY OF THE PHYSICAL-TECHNICAL INSTITUTE
OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF BELARUS**УДК 539.2
<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-1-7-11>Поступила в редакцию 24.07.2020
Received 24.07.2020**А. П. Ласковнев^{1,2}, М. И. Маркевич², А. Н. Малышко², В. И. Журавлева³, А. М. Чапланов**¹*Президиум Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь*²*Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь*³*Военная академия Республики Беларусь, Минск, Республика Беларусь***ФОРМИРОВАНИЕ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ НАНОЧАСТИЦ КРЕМНИЯ
В ЭТИЛОВОМ СПИРТЕ УЛЬТРАКОРОТКИМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ**

Аннотация. Проведено исследование морфологии поверхности мишени кремния после лазерного воздействия, формирование и исследование наночастиц, полученных методом лазерной абляции ультракороткими импульсами инфракрасного диапазона. Для обработки материала использован лазер на алюмоиттриевом гранате (LS-2134D) с длиной волны 1064 нм, генерирующий в двухимпульсном режиме (импульсы разделены временным интервалом 3 мкс, длительность импульсов 10 нс, частота следования импульсов 10 Гц, энергия одиночного импульса ~ 0,05 Дж). Методом лазерной абляции получены спиртовые растворы наночастиц кремния. Показано, что формируется ансамбль частиц разного размера (от 20 нм до 2,5 мкм), которые не имеют огранки. Методом сканирующей электронной микроскопии установлены особенности морфологии поверхности кратера поликристаллического кремния, находящегося в этиловом спирте, при импульсной лазерной обработке в режиме сдвоенных импульсов. Показано, что структура кратера состоит из зерен кремния, отделенных друг от друга канавками, испарение материала происходит по границам зерен, образуются широкие канавки термического травления. Полученные результаты могут быть использованы при создании солнечных элементов.

Ключевые слова: наночастицы, растворы, лазерная абляция, морфология поверхности, растровая микроскопия, элементный анализ, кратер, канавки термического травления

Для цитирования: Формирование коллоидных растворов наночастиц кремния в этиловом спирте ультракороткими лазерными импульсами / А. П. Ласковнев [и др.] // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2021. – Т. 66, № 1. – С. 7–11. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-1-7-11>

**Alexander P. Laskovnev^{1,2}, Maria I. Markevich², Alexey N. Malyshko², Valentina I. Zhuravleva³,
Arkady M. Chaplanov**¹*Presidium of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*²*Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*³*Military Academy of the Republic of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***FORMATION OF COLLOIDAL SOLUTIONS OF SILICON NANOPARTICLES IN ETHYL ALCOHOL
WITH ULTRA-SHORT LASER PULSES**

Abstract. The study of surface morphology of a silicon target after laser exposure, the formation and study of nanoparticles, obtained by laser ablation by ultrashort infrared pulses, were conducted. The material was processed using a yttrium aluminum garnet laser (LS-2134D) with a wavelength of 1064 nm, generating in a two-pulse mode (pulses are separated by a time interval of 3 μs, pulse duration is 10 ns, pulse repetition rate is 10 Hz, single pulse energy ~ 0.05 J). Alcohol solutions of silicon nanoparticles were obtained by laser ablation. It is shown that an ensemble of particles of different sizes (from

20 nm to 2.5 μm) is formed, which have no faceting. Using the method of scanning electron microscopy, the features of the morphology of the surface of the crater of polycrystalline silicon, which is in ethyl alcohol during pulsed laser processing in the double pulse mode, have been established. It is shown that the structure of the crater consists of silicon grains separated from each other by grooves; the material evaporates along the grain boundaries, and wide thermal etching grooves are formed. These results can be used to create solar cells.

Keywords: nanoparticles, solutions, laser ablation, surface morphology, scanning microscopy, elemental analysis, crater, thermal etching grooves

For citation: Laskovnev A. P., Markevich M. I., Malyshko A. N., Zhuravleva V. I., Chaplanov A. M. Formation of colloidal solutions of silicon nanoparticles in ethyl alcohol with ultra-short laser pulses. *Vestsi Natsyyanal'nei akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2021, vol. 66, no. 1, pp. 7–11 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2021-66-1-7-11>

Введение. В настоящее время значительно возрос интерес к изучению наноразмерных частиц. Это связано с новыми возможностями использования наноматериалов в различных областях науки и производства. Наноматериалы успешно применяются при создании элементов микроэлектронных и оптических устройств. Среди методов их получения выделяются методы, основанные на восстановлении ионов металлов в растворах, испарении и конденсации металлов.

Для описанных приложений требуются высокопроизводительные технологии получения наночастиц.

Лазерная абляция открывает широкие возможности для получения наночастиц в растворах, так как эти частицы отличаются высокой чистотой. Это основано на уникальных свойствах лазерного излучения: когерентность, монохроматичность, малая длительность воздействия, высокие плотности энергии в импульсе, отсутствие прямого контакта между материалом и источником энергии, стерильность воздействия, экспрессность метода. Преимуществами абляции материала в жидкостях являются: относительная простота процесса, возможность получения готовых коллоидных растворов из частиц малого размера. Лазерная абляция различных веществ в жидкостях исследовалась в [1–4].

Принципиально важно изучение морфологии и элементного состава образованных наночастиц с целью выбора их для различных применений.

Поэтому целью работы являлось экспериментальное исследование морфологии поверхности мишени кремния после лазерного воздействия, формирования наночастиц, полученных методом лазерной абляции ультракороткими импульсами инфракрасного диапазона.

Синтез наночастиц и методы исследования. В качестве мишени использовали поликристаллический кремний, а в качестве среды, в которой находилась мишень, применяли этиловый спирт. Жидкость принудительно не перемешивали. Для обработки материала использован лазер на алюмоиттриевом гранате (LS-2134D) с длиной волны 1064 нм, генерирующий в двухимпульсном режиме (импульсы разделены временным интервалом 3 мкс, длительность импульсов 10 нс, частота следования импульсов 10 Гц, энергия одиночного импульса $\sim 0,05$ Дж).

Образованная в результате испарения вещества под действием первого импульса абляционная плазма создает в приповерхностном слое область с повышенной температурой и пониженной плотностью частиц, что приводит к более полному использованию энергии второго импульса для лазерной абляции [3, 4]. Образец обрабатывали лазерным излучением в интервале энергий 300–600 Дж при времени экспозиции от 5 до 10 мин. Размеры образцов: длина – 12 мм, ширина – 10 мм, толщина ~ 10 мм.

В процессе получения и во время хранения спиртовых растворов не применяли поверхностно-активные вещества. Исследование морфологии поверхности кратера образца производилось с использованием растрового электронного микроскопа MIRA-3 (Чехия) с системой микроанализаторов фирмы Oxford Instruments (Великобритания). Прибор позволяет одновременно исследовать морфологию поверхности материала, определять распределение химических элементов исследуемого образца, а также получить изображение объекта в широком диапазоне увеличений. Измерения проводились при различных значениях ускоряющего напряжения: от минимального порога чувствительности системы микроанализа (6,4 кВ) до максимального значения ускоряющего напряжения (30 кВ).

Результаты эксперимента и их обсуждение.

При воздействии серии наносекундных лазерных импульсов на поверхность кремниевого образца, находящегося в жидкости, вблизи поверхности образуется область, которая состоит из пересыщенных паров этилового спирта, продуктов эрозионного лазерного факела. Механизмы образования наночастиц в жидких средах рассмотрены в [2].

Обработка серией импульсов была проведена с целью изучения морфологии кратера, из которого происходит выброс наночастиц.

На поверхности мишени образуется кратер в результате многократного импульсного лазерного воздействия. Морфология внутренней поверхности кратера после воздействия приведена на рис. 1.

Видно, что структура кратера состоит из зерен кремния, имеющих размер от 100 нм до 15 мкм. Зерна отделены друг от друга широкими канавками. По-видимому, при воздействии импульсного лазерного излучения на поверхность мишени испарение материала происходит в первую очередь по границам зерен. В результате этого образуются широкие канавки термического травления. Испарение материала происходит как с поверхности мишени, так и через канавки термического травления, образующиеся по границам зерен, более глубоко залегающих слоев материала.

При быстром охлаждении области пересыщенного пара происходит образование жидких капель, которые превращаются в сферические частицы, по-видимому, аморфные.

На поверхности кратера видны частицы размером от 20 нм (рис. 2, *a*) до 2,4 мкм (рис. 2, *b*), которые осели на поверхности кратера из получившегося коллоидного раствора. Образовавшиеся частицы кремния имеют сферическую форму. На поверхности крупных частиц наблюдаются осажденные наночастицы, чей средний размер составляет ~ 20 нм.

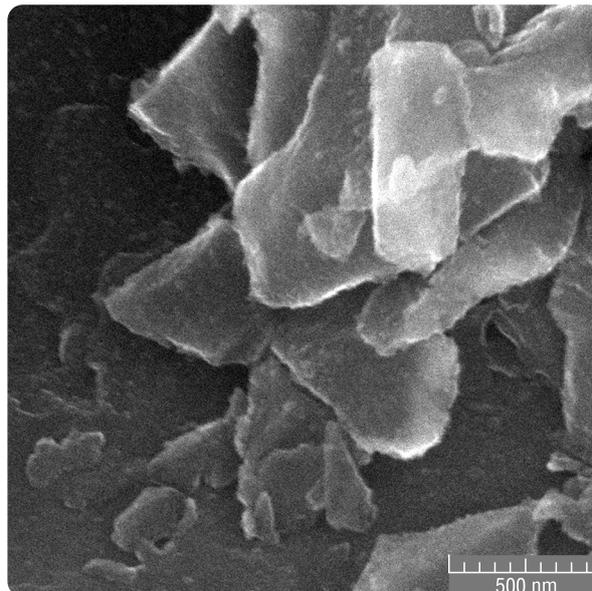


Рис. 1. Морфология поверхности кратера кремниевой мишени после лазерного воздействия

Fig. 1. Surface morphology of a silicon target crater after laser exposure

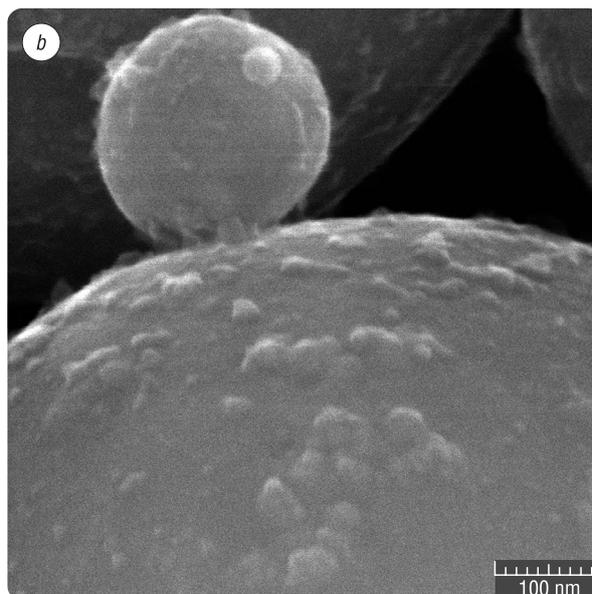
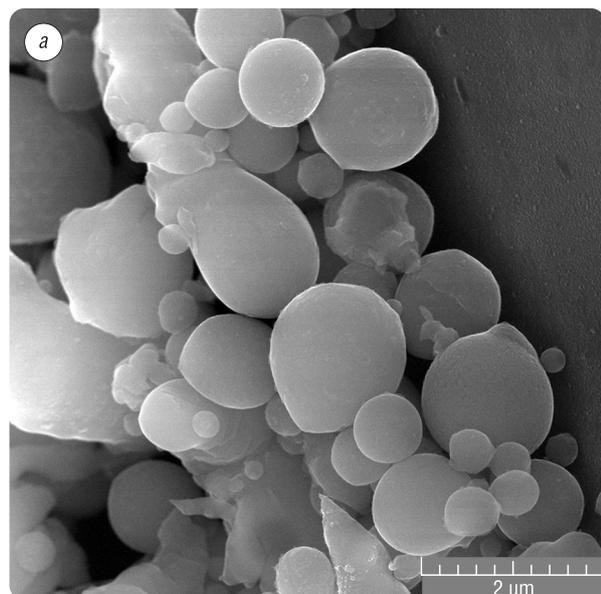


Рис. 2. Морфология поверхности частиц, образовавшихся в результате лазерного воздействия. Вложенная энергия 600 Дж, время воздействия 10 мин

Fig. 2. Morphology of the surface of particles formed as a result of laser exposure. Energy input 600 J, exposure time 10 min

В процессе лазерной абляции в различных средах может происходить изменение химического состава поверхности, подвергнутой лазерному воздействию. Анализ элементного состава производился с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). На рис. 3 представлен элементный анализ с поверхности кратера, свидетельствующий об отсутствии фазовых превращений на его поверхности.

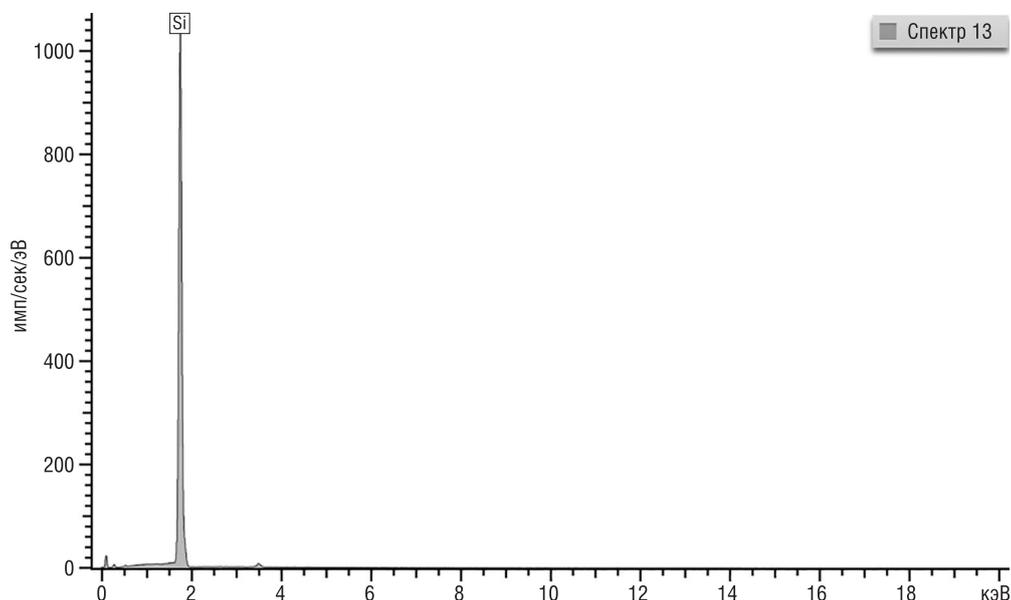


Рис. 3. Элементный анализ поверхности кратера
Fig. 3. Elemental analysis of the crater surface

При выходе эрозионной плазмы, образующейся под действием лазерного импульса в водную среду, происходит ее охлаждение со скоростью более 106 рад/с. При этом образование наночастиц происходит по механизму пар \rightarrow жидкость (п \rightarrow ж), о чем свидетельствует их сферическая форма. Следовательно, частицы находятся в термодинамически неравновесном состоянии и после охлаждения являются аморфными. Ряд наночастиц имеют искаженную сферическую форму (см. рис. 2), что, возможно, обусловлено частичной кристаллизацией внутри частицы [4].

Заключение. Методом лазерной абляции получены спиртовые растворы наночастиц кремния. Показано, что формируется ансамбль частиц разного размера от 20 нм до 2,5 мкм, которые не имеют огранки. Методом сканирующей электронной микроскопии установлены особенности морфологии поверхности кратера поликристаллического кремния, находящегося в этиловом спирте, при импульсной лазерной обработке в режиме сдвоенных импульсов. Показано, что структура кратера состоит из зерен кремния, отделенных друг от друга канавками, испарение материала происходит прежде всего по границам зерен с увеличением ширины канавок термического травления.

Список использованных источников

1. Лазерный синтез наночастиц селена в жидкостях мономеров / Н. А. Зулина [и др.] // Науч.-техн. вестн. информ. технологий, механики и оптики. – 2018. – Т. 18, № 3. – С. 2–25.
2. Формирование наноструктур селена лазерной абляцией / А. С. Подольцев [и др.] // Изв. Гомел. гос. ун-та им. Ф. Скорины. – 2006. – № 6 (39). – Ч. 2. – С. 3–6.
3. Маркевич, М. И. Структурные превращения в тонких металлических пленках при импульсном лазерном воздействии / М. И. Маркевич, А. М. Чапланов // Вес. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. физ.-мат. наук. – 2016. – № 1. – С. 28–35.
4. Markevich, M. I. Pulsed Laser-Induced Synthesis of Metal Sulphides in Sulphurous Liquids Under Action of Shock Waves / M. I. Markevich, F. A. Piskunov // High Power Lasers – Science and Engineering / Klub Academic Publishers Advanced Study Institute. – Published cooperation with NATO Scientific Affairs Division, 1996. – P. 561–565. https://doi.org/10.1007/978-94-015-8725-9_36

5. Формирование коллоидных растворов металлов в воде методом лазерной абляции / В.К. Гончаров [и др.] // Актуальные проблемы физики твердого тела: ФТТ-2009: сб. докл. Междунар. науч. конф., 20–23 окт. 2009 г. – Минск, 2009. – С. 381–382.
6. Исследование коллоидных растворов селена, созданных по лазерной технологии / Е.Е. Казилин [и др.] // Перспективные материалы. – 2008. – №3. – С. 60–63.

References

1. Zulina N. A., Fokina M. I., Cherkashin E. G., Nosenok T. N. Laser synthesis of selenium nanoparticles in liquid monomers. *Nauchno-tekhnicheskii vestnik informatsionnykh tekhnologii, mekhaniki i optiki = Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2018, vol. 18, no. 3, pp. 2–25 (in Russian).
2. Podoltsev A. S., Markevich M. I., Ivanov L. I., Kazilin E. E., Kovalenko L. V., Folmanis G. E., Yanushkevich V. A. Formation of selenium nanostructures by laser ablation. *Izvestiya Gomel'skogo gosudarstvennogo universiteta imeni F. Skoriny = Proceedings of Francisk Skorina Gomel State University*, 2006, no. 6 (39), part 2, pp. 3–6 (in Russian).
3. Markevich M. I., Chaplanov A. M. Structural transformations in thin metal films under pulsed laser irradiation. *Vesti Natsyional'noi akademii navuk Belarusi. Seriya fizika-matematychnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physics and Mathematics series*, 2016, no. 1, pp. 28–35 (in Russian).
4. Markevich M. I., Piskunov F. A. Pulsed Laser-Induced Synthesis of Metal Sulphides in Sulphurous Liquids Under Action of Shock Waves. *High Power Lasers – Science and Engineering*. Published cooperation with NATO Scientific Affairs Division, 1996, pp. 561–565. https://doi.org/10.1007/978-94-015-8725-9_36
5. Goncharov V. K., Kozadaev K. V., Markevich M. I., Puzyrev M. V., Chaplanov A. M. The formation of colloidal solutions of metals in water by laser ablation. *Aktual'nye problemy fiziki tverdogo tela: FTT-2009: sbornik dokladov Mezhdunarodnoi nauchnoi konferentsii, 20–23 oktyabrya 2009 g.* [Actual Problems of Solid State Physics. collection of reports of the International Scientific Conference, October 20–23, 2009]. Minsk, 2009, pp. 381–382 (in Russian).
6. Kazilin E. E., Markevich M. I., Konkin S. V., Chaplanov A. M., Folmanis G. E., Ivanov L. I., Kovalenko L. V. Study of colloidal solutions of selenium created by laser technology. *Perspektivnye materialy* [Prospective Materials], 2008, no. 3, pp. 60–63 (in Russian).

Информация об авторах

Ласковнев Александр Петрович – академик Национальной академии наук Беларуси, доктор технических наук, академик-секретарь Отделения физико-технических наук Национальной академии наук Беларуси (пр. Независимости, 66, 220072, Минск, Республика Беларусь); главный научный сотрудник, Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси (ул. Купревича, 10, 220141, Минск, Республика Беларусь).

Маркевич Мария Ивановна – доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории микроскопии и структурного анализа, Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси (ул. Купревича, 10, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: a.chaplanov@gmail.com

Мальшико Алексей Николаевич – научный сотрудник лаборатории микроскопии и структурного анализа, Физико-технический институт Национальной академии наук Беларуси (ул. Купревича, 10, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: malyszko@outlook.com

Журавлева Валентина Илларионовна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры «Физика и общепромышленные дисциплины», Военная академия Республики Беларусь (пр. Независимости, 220, 220057, Минск, Республика Беларусь).

Чапланов Аркадий Михайлович – доктор физико-математических наук, профессор. E-mail: a.chaplanov@gmail.com

Information about the authors

Alexander P. Laskovnev – Academician of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc (Engineering), Academician-Secretary of the Department of Physical and Technical Sciences of the National Academy of Sciences of Belarus (66, Nezavisimosti Ave., 220072, Minsk, Republic of Belarus); Chief Researcher, Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (10, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus).

Maria I. Markevich – D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Chief Researcher, Laboratory of Microscopy and Structural Analysis, Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (10, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a.chaplanov@gmail.com

Alexey N. Malyszko – Researcher, Laboratory of Microscopy and Structural Analysis, Physical-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (10, Kuprevich Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus), E-mail: malyszko@outlook.com

Valentina I. Zhuravleva – Ph. D. (Physics and Mathematics), Associate Professor of Department “Physics and General Engineering Disciplines”, Military Academy of the Republic of Belarus (220, Nezavisimosti Ave., 220057, Minsk, Republic of Belarus).

Arkady M. Chaplanov – D. Sc. (Physics and Mathematics), Professor. E-mail: a.chaplanov@gmail.com