

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ, СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 538.958

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕЛЕНИДА ГАЛЛИЯ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ В ЖИДКОСТИ

© 2024 г. В.М. Салманов^{а, *}, А.Г. Гусейнов^а, М.А. Джафаров^а, Р.М. Мамедов^а, Ф.Ш. Ахмедова^а, Т.А. Мамедова^а

^аБакинский государственный университет, AZ1148 Баку, Азербайджан

*E-mail: vagif_salmanov@yahoo.com

Поступила в редакцию 06.07.2023

После доработки 22.09.2023

Принята к публикации 27.09.2023

Экспериментально исследовались наночастицы С, полученные методом лазерной абляции твердой мишени в этаноле и в растворе PVP в этаноле. В качестве источника излучения использованы импульсы Nd:YAG-лазера с длительностью 10 нс, с энергией 135 мДж и длиной волны 1064 нм. В образованном коллоидном растворе наблюдались наночастицы диаметром от 2 до 20 нм. Рентгеноструктурным анализом установлено, что наночастицы обладают кристаллической структурой, аналогичной структуре объемного кристалла GaSe. Выявлено, что спектры фотолюминесценции композита наночастицы GaSe в поливинилпирролидоне охватывают широкую область излучения 400–650 нм.

Ключевые слова: наночастицы GaSe, лазерная абляция, фотолюминесценция.

DOI: 10.31857/S0044453724030149, EDN: QOYGXF

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые кристаллы GaSe благодаря слоистой структуре, высокой нелинейной поляризуемости, оптической однородности, большой энергии связи экситонов (~20 эВ), механическому отслоению с естественной зеркальной поверхностью стали одним из основных элементов оптоэлектроники [1–9]. Одной из возможностей расширения области применения этих кристаллов является изменение их свойства из-за размерных эффектов. Известны различные методы синтеза наноструктур на основе GaSe [10–23]. Например, в работе [10] наночастицы GaSe синтезированы методом, являющимся модификацией известного высокотемпературного синтеза наночастиц CdSe и InP. Синтез GaSe основан на реакции металлоорганического соединения ($GaMe_3$) с триоктилфосфинселеном в высокотемпературном растворе триоктилфосфина (ТОР) и оксида фосфина (ТОРО). Нами также были получены наночастицы GaSe методом гидрохимического

осаждения из раствора, содержащего селеносульфат натрия (Na_2SeSO_3) и хлорид галлия ($GaCl_3$) [1, 14].

В данной работе сообщается об образовании наночастиц GaSe с помощью лазерной абляции в растворе PVP в этаноле. Лазерная абляция наночастиц в жидкости вызвала большой интерес благодаря своей простоте, отсутствию необходимости в поверхностно-активных веществах и хорошему контролю размера и формы синтезируемых наночастиц [1, 11, 17–19, 21–23]. В этом методе многие параметры, такие как плотность потока лазерного излучения, длина волны лазерного излучения, длительность импульса и тип коллоидного раствора, могут влиять на характеристики синтезируемых наночастиц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материал мишени представлял собой объемный номинально нелегированный кристалл

GaSe, выращенный методом Бриджмена. В качестве источника излучения использовался импульсный Nd:YAG-лазер. Длительность лазерного импульса составляла 10 нс с максимальной мощностью ~ 12 МВт/см². Интенсивность излучения изменялась при помощи калиброванных нейтральных световых фильтров. Спектры оптического поглощения и люминесценции наночастицы GaSe исследовались с использованием автоматического монохроматора M833 с двойной дисперсией (спектральное разрешение ~ 0.024 нм на длине волны 600 нм), с компьютерным управлением и детектором, регистрирующим излучение в диапазоне длин волн 350–2000 нм.

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Лазерное излучение с длиной волны 1064 нм, сфокусированное положительной линзой ($f = 11$ см), использовали для абляции кристалла GaSe диаметром 1.5 см. Лазерная абляция кристалла GaSe проводилась в кварцевой кювете, содержащей 5 мл раствора PVP (polyvinylpyrrolidone) в этаноле, без добавления каких-либо поверхностно-активных веществ. Процесс абляции проводили при нормальном давлении с энергией лазера 135 мДж в импульсе с частотой 7 Гц и времени абляции 10 мин.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 показаны фотографии коллоидных растворов, полученных методом лазерной абляции GaSe в жидкой среде. Как показывают эксперименты, наносекундные лазерные импульсы вызывают абляцию материала путем плавления и испарения, что приводит к образованию плазменного шлейфа аблированных частиц в точке падения лазерного луча на поверхность материала. Плазменный шлейф в процессе облучения выглядит как яркое белое пятно. Наночастицы образуются путем зародышеобразования в паровой фазе при конденсации частиц плазменного шлейфа из-за его адиабатического охлаждения. Жидкость, находящаяся в контакте с материалом в точке падения лазерного луча, нагревается до той же высокой температуры, что и поверхность материала, что приводит к образованию паров жидкости, которая, в свою очередь, может взаимодействовать с наночастицами при их образовании. Испарение окружающей жидкости и дополнительное давление шлейфа из паров жидкости в итоге уменьшают максимальный

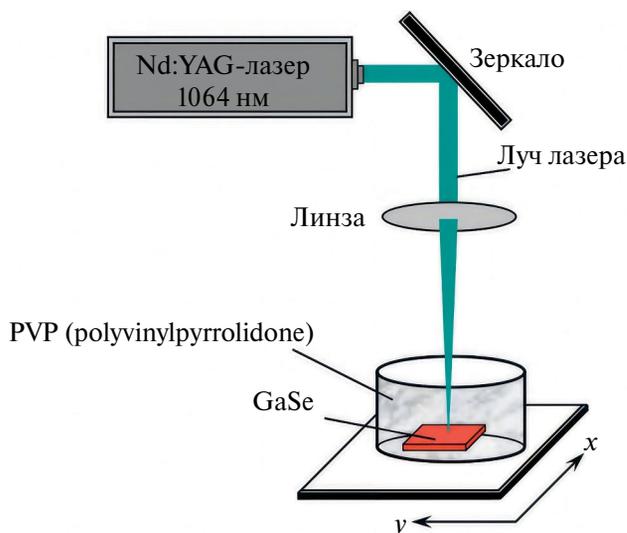


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для абляции наночастиц GaSe.

объем расширения шлейфа по сравнению с расширением шлейфа в воздухе или в вакууме. Это приводит к более высокой скорости зародышеобразования, что, в свою очередь, приводит к формированию распределения наночастиц с меньшим диаметром по сравнению с размерами наночастиц, полученными в воздухе или в вакууме. С другой стороны, раствор PVP в этаноле как материал-полиол предотвращает коагуляцию наночастиц. Установлено, что цвет свежей суспензии коллоидного GaSe зависит от плотности потока лазерного излучения. Для наночастиц GaSe, синтезированных при интенсивности лазерного излучения 10^{24} квант/см²·с, цвет был светло-красным (рис. 2а), который изменился на темно-оранжевый (рис. 2б) после увеличения интенсивности до 10^{27} квант/см²·с, как показано на рис. 2.

На рис. 3 приведена дифрактограмма (XRD) наночастиц, полученных лазерной абляцией в чистом этаноле и высушенных на стеклянной подложке в вакуумной сушилке. В качестве источника излучения были использованы $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.544178 \text{ \AA}$ SSFOM: F17-610.0.5.10.60. Показано, что рефлекс (004) под 2θ с углом 20.11° соответствует гексагональной структуре объемного кристалла GaSe, что подтверждает кристаллическую структуру синтезированных наночастиц, такую же, как и у объемного материала.

На основе рентгенограмм при помощи формулы Дебая – Шерера [24] были вычислены размеры полученных наночастиц:

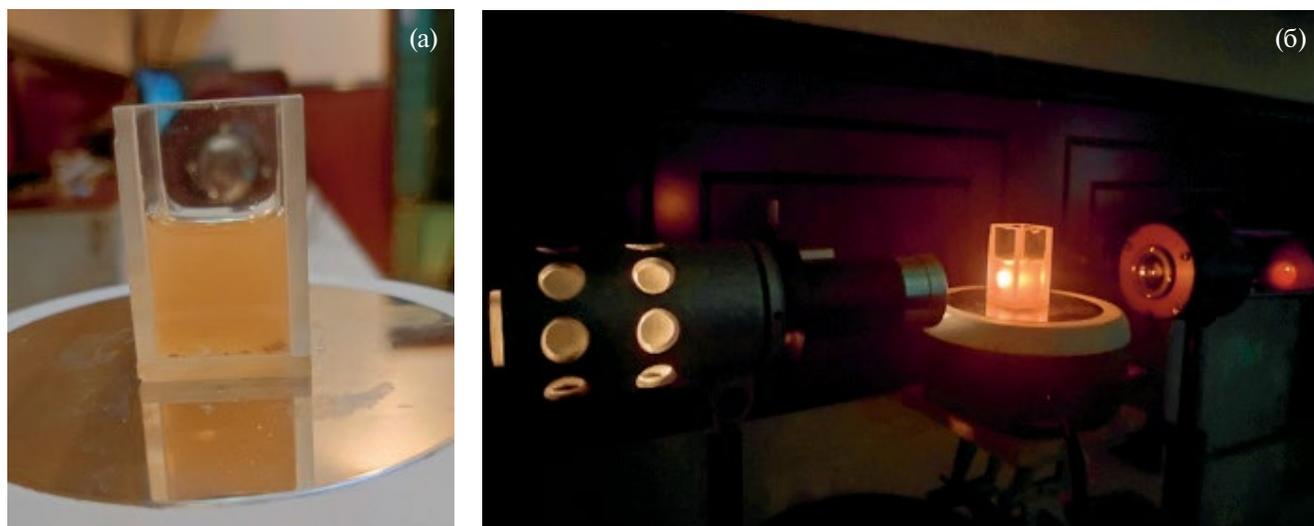


Рис. 2. Коллоидный раствор, полученный методом лазерной абляции GaSe в жидкой среде: а – при интенсивности лазерного излучения 10^{24} квант/(см² с); б – при 10^{27} квант/(см²с).

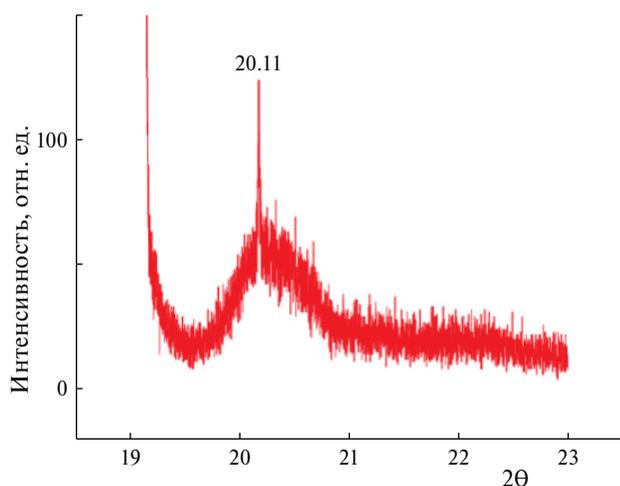


Рис. 3. Дифрактограмма (XRD) наночастиц GaSe на стеклянной подложке.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где D – размеры наночастиц, $k = 0.9$ – фактор формы линии (shape factor), $\beta = 0.035 \text{ \AA}^0$ – полуширина максимума интенсивности (FWHM-Full Width at Half Maximum), λ – длина волны рентгеновского излучения ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}^0$), θ – угол Брегга ($\cos \theta = 0.727$).

Оценки показывают, что размер наночастиц GaSe равен ~ 2 нм. Следует отметить, что в коллоидном растворе PVP в этаноле также наблюдалось образование наночастиц диаметром от 2 до 20 нм.

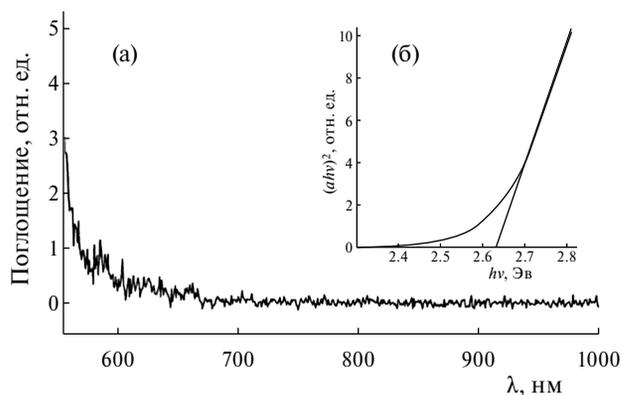


Рис. 4. Спектр оптического поглощения (а) и зависимость $\alpha^2 \sim f(h\nu)$ (б) наночастиц GaSe, полученных в коллоидном растворе.

Кривая поглощения из коллоидного раствора наночастиц GaSe представлена на рис. 4а. Начало поглощения при ~ 550 нм согласуется с поглощением ансамбля наночастиц, максимальный диаметр которых составляет ~ 20 нм. Учитывая, что GaSe является полупроводником с прямой запрещенной зоной, из зависимости $\alpha^2 \sim f(h\nu)$ была определена ширина запрещенной зоны исследованных образцов, которая оказалась равной $E_g = 2.64$ эВ (рис. 4в). Эта величина на 0.53 эВ больше ширины запрещенной зоны объемного материала ($E_g = 2.11$ эВ, [10]). Следует отметить, что сдвиг максимума излучения наночастиц в коротковолновую область спектра по сравнению с объемным кристаллом

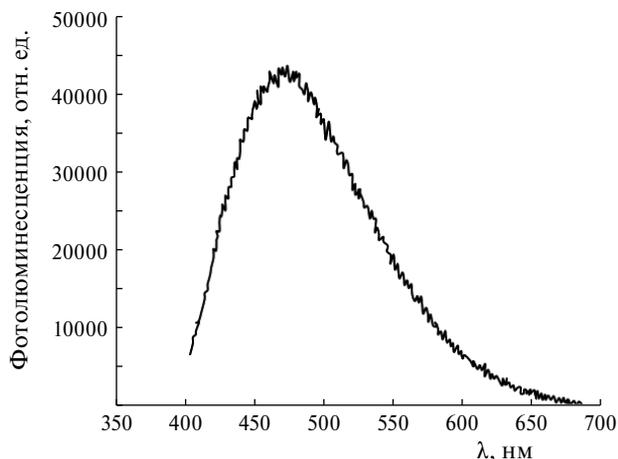


Рис. 5. Спектр фотолюминесценции наночастиц GaSe, возбуждаемой второй гармоникой неодимового лазера ($\hbar\omega = 2.34$ эВ).

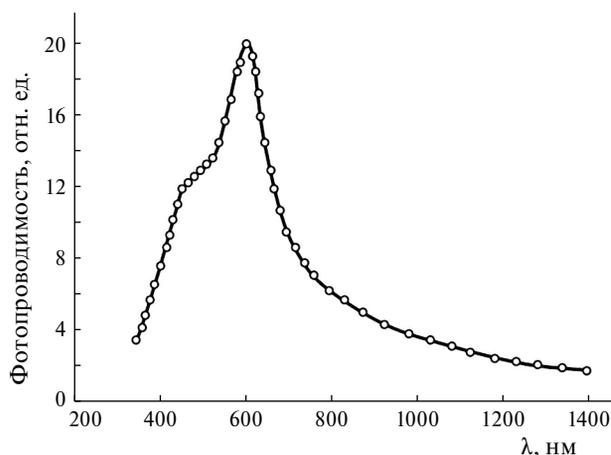


Рис. 6. Спектр фотопроводимости наночастиц GaSe.

является характерной особенностью полупроводниковых наночастиц, которая связана с увеличением ширины их запрещенной зоны.

На рис. 5 представлен спектр фотолюминесценции наночастиц GaSe, возбуждаемых второй гармоникой Nd:YAG-лазера ($\hbar\omega = 2.34$ эВ). Как видно из рисунка, максимум излучения наночастиц соответствует длине волны ~ 473 нм (2.62 эВ).

По нашему мнению, наблюдаемое излучение обусловлено двухфотонным поглощением [9]. Известно, что при воздействии на полупроводники мощного лазерного излучения с энергией $\hbar\omega$ меньше, чем ширина запрещенной зоны E_g ($\hbar\omega < E_g$), становятся существенными процессы многофотонного поглощения, когда при переходе системы из одного состояния в другое одновременно поглощается несколько квантов света. Наночастицы GaSe являются удобным объектом для проведения такого рода исследований. Как было сказано, ширина запрещенной зоны наноструктур GaSe оказалось равной $E_g = 2.64$ эВ, поэтому излучение второй гармоники Nd:YAG-лазера ($\hbar\omega = 2.34$ эВ) должно приводить к двухфотонному поглощению. Излучательная рекомбинация является, по-видимому, самым прямым способом регистрации многофотонного поглощения и довольно чувствительным, так как более чувствительный способ регистрации по фотопроводимости может маскироваться в этих условиях наличием примесных переходов, которые являются весьма существенными в широкозонных материалах.

Для измерения фоточувствительности наночастиц были изготовлены специальные образцы из капель коллоидного раствора наночастиц GaSe в этаноле, высушенных на стеклянной подложке. Образцы были снабжены омическими контактами из серебряной пасты. В качестве источника света была использована галогенная лампа. Измерение фототока проводилось в стационарном режиме при постоянном освещении образца. При внешнем напряжении ~ 25 В темновой ток составлял 6.5×10^{-11} А. На рис. 6 представлена спектральная зависимость фотопроводимости тонкой пленки со структурой осажденных наночастиц GaSe. Как видно из рис. 6, спектр фоточувствительности наночастиц охватывает интервал длин волн 350–1400 нм.

Основной максимум фотопроводимости соответствует длине волны $\lambda = 600$ нм. Кроме того, в коротковолновой области спектра наблюдается еще одна структура на длине волны $\lambda = 430$ нм. Коротковолновая область фотопроводимости находится в удовлетворительном согласии с соответствующими областями, наблюдаемыми в спектрах поглощения и фотолюминесценции наночастиц GaSe, выращенных химическим осаждением. Фоточувствительность и люминесценция наноструктуры GaSe в широком диапазоне излучения свидетельствуют о том, что в коллоидном растворе существуют наночастицы с разными размерами.

Таким образом, методом лазерной абляции твердой мишени в этаноле и в растворе PVP в этаноле получены наночастицы GaSe. В дан-

ных условиях абляции в коллоидном растворе наблюдалось образование наночастиц диаметром от 2 до 20 нм. Показано, что спектры фотолюминесценции композита наночастицы GaSe в поливинилпирролидоне охватывают широкую область излучения 400–650 нм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Salmanov V.M., Huseynov A.G., Jafarov M.A., Mamedov R.M.* // *Chalcogenide Letters*. 2021. V. 18. № 4. P. 155.
2. *Киселюк М.П., Власенко А.И., Генцарь П.А. и др.* // *Физика и техника полупроводников*. 2010. Т. 44. Вып. 8. С. 1046.
3. *Lu X.Z., Rao R., Willman B. et al.* // *Phys. Rev.* 1987. V. 36. P. 1140.
4. *Салманов В.М., Гусейнов А.Г., Мамедов Р.М. и др.* // *Оптика и спектроскопия*. 2020. Т. 128. Вып. 4. С. 513.
5. *Абдуллаев Г.Б., Аллахвердиев К.Р., Кулевский Л.А. и др.* // *Квантовая электроника*. 1975. Т. 2. № 6. С. 1228.
6. *Абдуллаев Г.Б., Кулевский Л.А., Прохоров А.П. и др.* // *Письма в ЖЭТФ*. 1972. Т. 16. Вып. 3. С. 130.
7. *Боброва Е.А., Вавилов В.С., Галкин Г.Н. и др.* // *ФТП*. 1975. Т. 11. Вып. 1. С. 132.
8. *Rybkovskiy D.V., Osadchy A.V., Obratsova E.D.* // *J. of Nanoelectronics and Optoelectronics*. 2013. V. 8. P. 110.
9. *Салманов В.М., Гусейнов А.Г., Мамедов Р.М.* // *Изв. ВУЗов. Томск*. 2022. Т. 65. № 9. С. 54.
10. *Chikan V., Kelley D.F.* // *Nano Letters*. 2002. V. 2. P. 141.
11. *Mogyorosi K., Kelley D.F.* // *J. Phys. Chem.* 2007. V. 111. P. 579.
12. *Shoute L.C.T., David C., Kelley D.F.* // *J. Phys. Chem. C*. 2007. V. 111. P. 10233.
13. *Zhuang H.L., Hennig R.G.* // *Chem. Mater.* 2013. V. 25. P. 3232. DOI: 10.1021/cm401661x
14. *Салманов В.М., Гусейнов А.Г., Мамедов Р.М. и др.* // *Журн. физ. химии*. 2018. № 10. С. 150.
15. *Pashayev A., Tunaboylu B., Allahverdiyev K. et al.* // *Proc. of SPIE*. 2015. V. 9810. P. 981017(1–12).
16. *Semaltianos N.G., Logothetidis S., Perrie W. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2009. 95. P. 033302.
17. *Elafandi S., Ahmadi Z., Azam N., Mahjouri-Samani M.* // *Nanomaterials*. 2020. 10. P. 908.
18. *Bushunov A.A., Teslenko A.A., Tarabrin M.K. et al.* // *Optics Letters*. 2020. V. 45. № 21. P. 5994.
19. *Салманов В.М., Гусейнов А.Г., Джафаров М.А., Мамедов Р.М.* // *Российские нанотехнологии*. 2015. Т. 10. С. 92.
20. *Ruffino F., Grimaldi M.G.* // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. P. 1133. DOI: 10.3390/nano9081133.
21. *Dolgaev S.I., Simakin A.V., Voronov V.V. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2002. 186. P. 546–551. DOI: 10.1016/S0169-4332(01)00634-1.
22. *Itina T.E.* // *J. Phys. Chem. C*. 2011. V. 115. P. 5044.
23. *Абд А.Н., Исмаил Р.А., Хабуи Н.Ф.* // *Springer Science Business Media New York*. 2015. P. 1.
24. *Maо S.S.* // *Int. J. of Nanotechnology* 2004. V. 1. P. 42.