

Формирование углеродных квантовых точек и наноалмазов при лазерной абляции углеродной пленки

А.И.Сидоров, В.Ф.Лебедев, А.А.Кобранова, А.В.Нащекин

Экспериментально показано, что при лазерной абляции тонкой аморфной углеродной пленки наносекундными лазерными импульсами ближнего ИК диапазона на поверхности подложки формируются углеродные квантовые точки со структурой графита и наноалмазы с характерными размерами 20–500 нм. Образование данных наноструктур подтверждено электронно-микроскопическими изображениями, спектрами люминесценции и спектрами комбинационного рассеяния. Предложены механизмы, объясняющие наблюдаемые эффекты.

Ключевые слова: углеродная пленка, углеродная квантовая точка, наноалмаз, лазерная абляция.

1. Введение

Методы лазерного испарения и лазерной абляции находят широкое применение для наноструктурирования поверхностей и создания наночастиц различных материалов [1–3]. Данные методы позволяют формировать на поверхности диэлектрические [4], полупроводниковые [5] и металлические наночастицы [6–8]. Лазерное испарение и абляция мишени с осаждением наночастиц на подложку имеют, по сравнению с другими методами, ряд преимуществ, связанных, в первую очередь, с их простотой и высокой производительностью. Лазерная абляция позволяет получать не только наночастицы, структура и состав которых повторяют структуру и состав мишени, но и наночастицы с совершенно иными структурными и химическими характеристиками (см., напр., [7–9]).

Углеродные квантовые точки (УКТ) и наноалмазы (НА) обладают уникальными свойствами и потенциально могут быть использованы в химических и биологических сенсорах [10, 11], в дозиметрах [12, 13], в электро- и фотокатализе [14, 15], для визуализации биологических объектов [16, 17], в оптоэлектронике и фотовольтаике [18–21]. УКТ и НА интенсивно люминесцируют в синей и красной областях спектра соответственно [22, 23]. С помощью легирования можно сдвигать по спектру полосы их люминесценции в широких пределах. Кроме того, НА перспективны для создания метаматериалов [24].

Для синтеза УКТ наиболее широко используется метод пиролиза органических соединений [25], а НА синтезируют детонационным методом [26], плазменным осаждением из паров органических соединений [27–29] и магнетронным распылением [30]. В последнее время для синтеза НА широко применяется метод фемтосекундной ла-

зерной абляции органических жидкостей [2, 9]. В то же время представляет практический интерес локальный синтез УКТ и НА твердофазным методом на поверхности подложек, который позволит использовать УКТ и НА в микро- и нанoeлектронике в качестве микро- и наноразмерных источников света, а также в микросенсорах, например в микрофлюидных сенсорных устройствах [31].

Целью настоящей работы являлось исследование возможности синтеза УКТ и НА методом лазерной абляции аморфной углеродной пленки наносекундными лазерными импульсами излучения ближнего ИК диапазона.

2. Методика экспериментов

В экспериментах использовались пленки из аморфного углерода толщиной 30 нм, полученные методом вакуумного напыления на холодную подложку из силикатного стекла. Абляция проводилась одиночными импульсами первой гармоники ($\lambda = 1064$ нм) многомодового YAG:Nd-лазера LQ-129 (Solar). Длительность лазерного импульса составляла 38 нс. Средняя плотность энергии E в лазерном импульсе подбиралась такой, чтобы абляции подвергалась только пленка углерода, без повреждения подложки (стекла), и составляла 18.4 Дж/см². Диаметр лазерного пучка на поверхности подложки был равен 0.7 мм. Как показано в [8], при лазерной абляции наносекундными импульсами выделение наночастиц из факела на поверхности подложки наиболее эффективно в том случае, если поверхность, на которой происходит абляция, закрыта стеклом или другим прозрачным материалом. Это пространственно ограничивает разлет плазмы из лазерного факела и область, в которой движется ударная волна. Поэтому при лазерном облучении поверхность углеродной пленки закрывалась полированной пластиной из силикатного стекла.

Электронно-микроскопические изображения облученных участков пленки были получены с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM 7001F (JEOL). Дополнительное покрытие для обеспечения стока заряда не наносилось, чтобы избежать потери информации от наноразмерных частиц. Для измерения спектров люминесценции в облученных зонах использовался

А.И.Сидоров, В.Ф.Лебедев, А.А.Кобранова. Университет ИТМО, Россия, 197101 С.-Петербург, Кронверкский просп., 49; e-mail: aisidorov@oi.ifmo.ru

А.В.Нащекин. Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН, Россия, 194021 С.-Петербург, Политехническая ул., 26; e-mail: nashchekin@mail.ioffe.ru

люминесцентный микроскоп МСФУ-К (ЛОМО). Спектры комбинационного рассеяния были измерены с помощью спектрометра inVia Raman microscope (Renishaw). Спектральные измерения проводились при комнатной температуре.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис.1,*а* приведена фотография облученного участка углеродной пленки. Видно, что область лазерного воздействия состоит из трех концентрических участков: центральной части 1, где непосредственно происходила абляция, черного кольца 2, возникшего по периметру лазерного факела, и светлой области 3, образованной разлетающейся рекомбинационной плазмой и сопровождающей ее ударной волной. На рис.1,*б* показана фотография люминесценции облученного участка углеродной пленки. Видно, что в областях 1 и 3 появилась синяя люминесценция, а в области 2 – красная. В области 2 видны также вкрапления с белым свечением. При меньшей плотности энергии импульса или при удалении стеклянной пластины с поверхности подложки возникает только синяя люминесценция, причем в основном в области 3 (см. вставку на рис.1,*б*).

Наличие люминесценции указывает на возникновение структурных изменений в исходно аморфной углеродной пленке при лазерной абляции. Двухцветная люминесценция позволяет сделать вывод о появлении в облученной зоне по крайней мере двух типов углеродных структур. На рис.2 приведены РЭМ-изображения обла-

стей 2 и 3 (см. рис.1,*а*) углеродной пленки после лазерной абляции. Видно, что в области 3 сформировались наночастицы в форме вытянутых эллипсоидов (рис.2,*а*), причем длинные оси эллипсоидов ориентированы по направлению распространения ударной волны. Характерный размер эллипсоидов составляет 20–300 нм. В области 2 возникли наночастицы в форме неправильных параллелепипедов и кубов, ориентированных хаотически (рис.2,*б*). Их характерный размер варьируется от 30 до 500 нм. В данной области присутствуют также наночастицы размером менее 100 нм, имеющие форму, близкую к сферической.

Спектры люминесценции областей 2 и 3 показаны на рис.3. Полоса люминесценции области 3 имеет максимум на $\lambda = 460$ нм (кривая 1). Ширина полосы составляет ~ 130 нм. Такая люминесценция характерна для УКТ [21, 22, 25, 32]. Аналогичный спектр наблюдается у люминесценции области 1 (см. рис.1,*б*). Спектр люминесценции области 2 состоит из двух полос (кривая 2). Коротковолновая полоса имеет максимум на $\lambda = 460$ нм, что указывает на присутствие в области 2 УКТ. Максимум длинноволновой полосы люминесценции соответствует $\lambda = 570$ нм, а ее ширина составляет 150 нм. Такая люминесценция характерна для НА [33]. Появление белого свечения в некоторых участках области 2 (см. рис.1,*б*) может быть обусловлено повышенной концентрацией в них УКТ. Это приводит к увеличению интенсивности синей люминесценции в этих областях и появлению широкополосного свечения во всей видимой области спектра.

Дополнительную информацию о результатах лазерной абляции аморфной углеродной пленки дают спектры комбинационного рассеяния, показанные на рис.4 и 5. В спектре для области 3 (рис.4) наблюдаются две выраженные полосы с максимумами на частотах 1360 и 1550 см^{-1} , а также слабо выраженная полоса с максимумом на частоте 2100 см^{-1} . Две первые полосы (обычно обозначаемые как D и G соответственно) связаны с sp^3 - и sp^2 -гибридизацией углерода, характерной для кристаллической структуры графита [34]. Уширение полос вызвано частичным разупорядочением кристаллической структуры УКТ. Слабо выраженная полоса (максимум на частоте 2100 см^{-1}) может быть связана с присутствием в области 3 углерода в форме карбина (молекулярные цепочки углерода). Появление данной полосы может быть вызва-

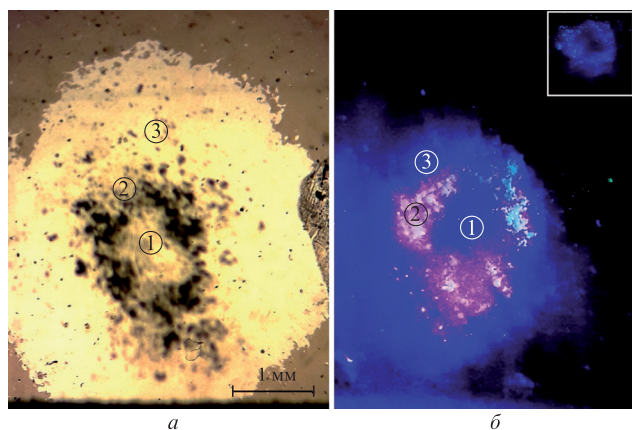


Рис.1. Фотографии облученной зоны углеродной пленки (*а*) и люминесценции этой зоны (*б*). На вставке – результат абляции в отсутствие дополнительной стеклянной пластины. Длина волны возбуждения люминесценции 405 нм. Цветной вариант рис.1 помещен на сайте нашего журнала <http://www.quantum-electron.ru>.

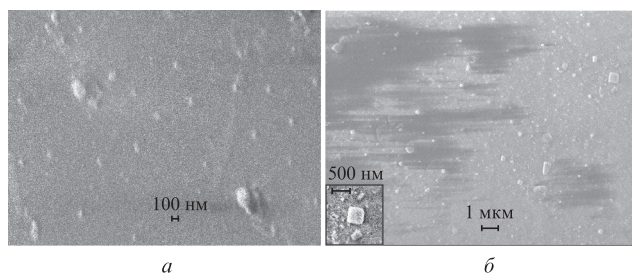


Рис.2. РЭМ-изображения областей 3 (*а*) и 2 (*б*) на рис.1,*а*.

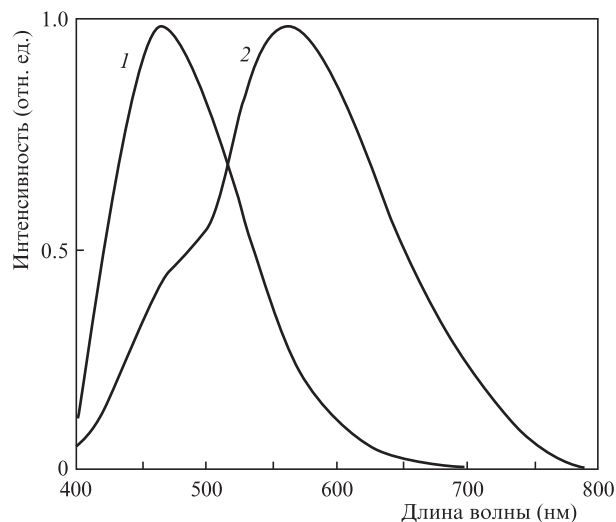


Рис.3. Нормированные спектры люминесценции областей 3 (1) и 2 (2) на рис.1,*а*. Длина волны возбуждения 400 нм.

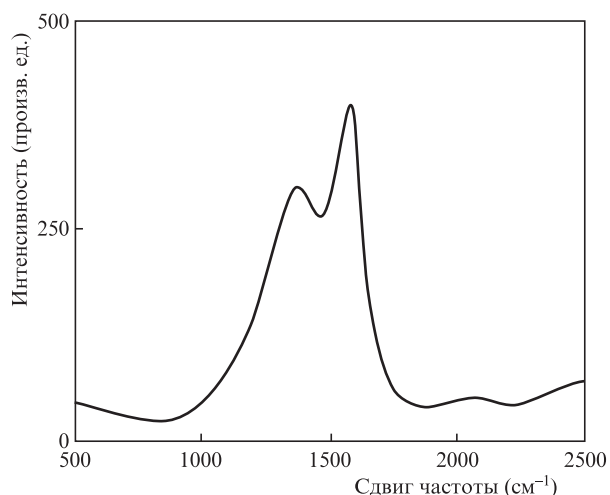


Рис.4. Спектр комбинационного рассеяния области 3 на рис.1,а.

но колебаниями в виде растяжения связей C – C (R-мода) [35, 36].

Спектр комбинационного рассеяния области 2 имеет более сложный вид (рис.5) и представляет собой наложение нескольких полос. Это указывает на присутствие в данной области углерода в нескольких состояниях, что подтверждается также РЭМ-изображением области 2, показанной на рис.2,б. Узкая полоса на частоте 1310 см⁻¹ соответствует D-моду НА [36, 37]. Широкая полоса с максимумом на частоте 1360 см⁻¹ может быть ассоциирована с В-модой УКТ. Полоса с максимумом на частоте 1600 см⁻¹ связана с присутствием в области 2 аморфного углерода (G-мода) [38].

Таким образом, лазерная абляция аморфной углеродной пленки наносекундным лазерным импульсом приводит к структурным изменениям как внутри области абляции, так и на ее периферии. Непосредственно в области воздействия лазерного пучка на поверхности подложки формируются УКТ. По периметру лазерного факела возникают УКТ, карбины и НА. Последние имеют форму кубов или параллелепипедов с характерными размерами 30–500 нм. В области разлета рекомбинационной плазмы возникают карбины и УКТ эллипсоидальной формы с характерными размерами 20–300 нм. Формирование нано-

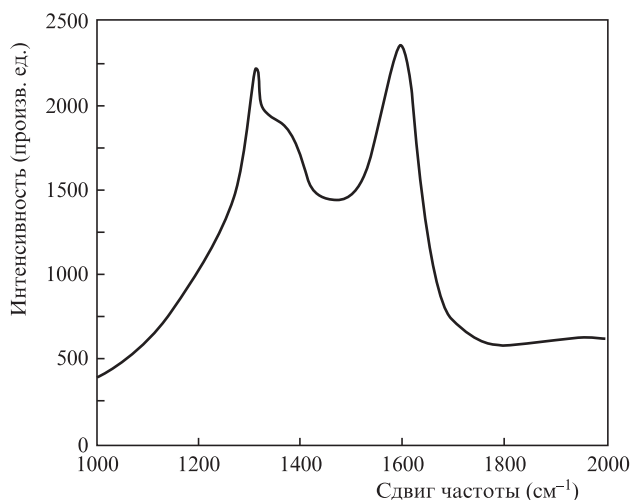


Рис.5. Спектр комбинационного рассеяния области 2 на рис.1,а.

частиц с иными, по сравнению с пленкой или подложкой, химическими и структурными свойствами наблюдалось, в частности, в [7, 8]. В данных работах при лазерной абляции (с использованием YAG: Nd-лазера) и лазерном испарении (с использованием CO₂-лазера) силикатных стекол, содержащих ионы серебра, внутри зоны абляции на поверхности стекла формировался тонкий слой наночастиц серебра, а по периметру лазерного факела, в области рекомбинационной плазмы, на поверхности стекла возникло кольцо с высокой концентрацией наночастиц серебра эллипсоидальной формы. В работах [7, 8] показано, что образование наночастиц происходит непосредственно после лазерного воздействия при остывании плазмы и протекании в ней рекомбинационных и химических процессов. При этом химические компоненты плазмы принимают структурные формы, наиболее энергетически выгодные для данного вещества в данных условиях. В области абляции УКТ возникают после лазерного импульса на стадии остывания плотной плазмы при относительно низкой температуре. НА формируются на завершающей стадии лазерного импульса, когда в области рекомбинационной плазмы температура еще высока и образуется ударная волна, создающая в этой области высокое давление. Наличие дополнительной стеклянной пластины на углеродной пленке приводит к увеличению давления в ударной волне и эффективности формирования НА. Условия формирования НА в данном случае близки к тем, которые реализуются при синтезе НА детонационным методом [26]. В области разлета рекомбинационной плазмы УКТ возникают после окончания лазерного импульса при достаточно «мягких» температурных условиях и не очень высоком давлении. При малой плотности энергии импульса или в отсутствие дополнительной стеклянной пластины условия, реализующиеся при лазерной абляции, не обеспечивают формирования НА, поэтому во всех трех областях образуются в основном УКТ.

4. Выводы

Представленные экспериментальные результаты показывают, что при лазерной абляции аморфной углеродной пленки наносекундными лазерными импульсами в зоне абляции и вокруг нее на поверхности подложки могут быть сформированы УКТ со структурой графита и НА. Характерные размеры УКТ составляют 20–300 нм, а размеры НА равны 30–500 нм. Наноалмазы образуются в основном по периметру лазерного факела на границе области рекомбинационной плазмы, а УКТ – как непосредственно в области абляции, так и вокруг нее, в области разлета рекомбинационной плазмы. Поскольку УКТ и НА могут быть сформированы локально, в малой области, то полученные результаты можно использовать при создании микромасштабных химических и биологических сенсоров, а также микрофлюидных устройств.

Настоящая работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (проект №16.1651.2017/4.6). РЭМ-изображения получены с использованием оборудования федерального ЦКП «Материаловедение и диагностика в передовых технологиях», поддержанного Минобрнауки РФ (уникальный идентификатор проекта RFMEFI62117X0018).

1. Bäuerle D. *Laser Processing and Chemistry* (Berlin–Heidelberg: Springer-Verlag, 2011).

2. Yang G.W. *Progr. Mater. Sci.*, **52**, 648 (2007).
3. Завестовская И.Н. *Квантовая электроника*, **40**, 942 (2010) [*Quantum Electron.*, **40**, 942 (2010)].
4. Осипов В.В., Платонов В.В., Лисенков В.В. *Квантовая электроника*, **39**, 541 (2009) [*Quantum Electron.*, **39**, 541 (2009)].
5. Булгаков А.В., Евтушенко А.Б., Шухов Ю.Г., Озеров И., Марин В. *Квантовая электроника*, **40**, 1021 (2010) [*Quantum Electron.*, **40**, 1021 (2010)].
6. Amoroso S., Ausanio G., Bruzzese R., Vitiello M., Wang X. *Phys. Rev. B*, **71**, 033406 (2005).
7. Егоров В.И., Нашекин А.В., Сидоров А.И. *Квантовая электроника*, **45**, 858 (2015) [*Quantum Electron.*, **45**, 858 (2015)].
8. Егоров В.И., Звягин И.В., Клюкин Д.А., Сидоров А.И. *Оптический журнал*, **81** (5), 54 (2014).
9. Nee C.-H., Yap S.-L., Tou T.-Y., Chang H.-C., Yap S.-S. *Sci. Reports*, **6**, 33966 (2016).
10. Zhao H.X., Liu L.Q., Liu Z.D., Wang Y., Zhao X.J., Huang C.Z. *Chem. Commun.*, **47**, 2604 (2011).
11. Zhou L., Lin Y., Huang Z., Ren J., Qu X. *Chem. Commun.*, **48**, 1147 (2012).
12. Ade N., Nam T.L., Derry T.E., Mhlanga S.H. *Radiat. Phys. Chem.*, **98**, 155 (2014).
13. Gorka B., Nilsson B., Svensson R., Brahme A., Ascarelli P., Trucchi D.M., Conte G., Kalish R. *Phys. Med.*, **24**, 159 (2008).
14. Hu C., Yu C., Li M., Wang X., Dong Q., Wang G. *Chem. Commun.*, **51**, 3419 (2015).
15. Li H., Sun C., Ali M., Zhou F., Zhang X., MacFarlane D.R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 8420 (2015).
16. Jiang K., Sun S., Zhang L., Wang Y., Cai C., Lin H. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 23231 (2015).
17. Chizhik A.M., Stein S., Dekaliuk M.O., Battle C., Li W., Huss A. *Nano Lett.*, **16**, 237 (2016).
18. Zhang C.M., Lin J. *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 7938 (2012).
19. Lim S.Y., Shen W., Gao Z.Q. *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 362 (2015).
20. Ortega-Liebana M.C., Hueso J.L., Larrea A., Sebastian V., Santamaria J. *Chem. Commun.*, **51**, 16625 (2015).
21. Ortega-Liebana M.C., Hueso J.L., Ferdousi S., Yeung K.L., Santamaria J. *Diamond Relat. Mater.*, **65**, 176 (2016).
22. Nelson D.K., Razbirin B.S., Starukhin A.N., Eurov D.A., Kurdyukov D.A., Stovpiaga E.Y., Golubev V.G. *Opt. Mater.*, **59**, 28 (2016).
23. Stehlik S., Ondic L., Berhane A.M., Aharaniv I., Girard H.A., Arnault J., Rezek B. *Diamond Relat. Mater.*, **62**, 91 (2016).
24. Shalaginov M.Y., Naik G.V., Ishii S., Slipchenko M.N., Boltasseva A., Cheng J.X., Smolyaninov A.N., Kochman E., Shalaev V.M. *Appl. Phys. B*, **105**, 191 (2011).
25. Zhu S., Meng Q., Wang L., Zhang J., Song Y., Jin H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 3953 (2013).
26. Danilenko V.V. *Phys. Solid State*, **46**, 595 (2004).
27. Angus J.C. *Diamond Relat. Mater.*, **49**, 77 (2014).
28. Gracio J.J., Fan Q.H., Madaleno J.C. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **43**, 374017 (2010).
29. Sankaran R.M., Giapis K.P. *J. Appl. Phys.*, **92**, 2406 (2002).
30. Wu Z., Tian X., Gui G., Gong C., Yang S., Chu P.K. *Appl. Surf. Sci.*, **276**, 31 (2013).
31. Zhang D., Men L., Chen Q. *Sensors*, **2**, 5360 (2011).
32. Li Y., Zhong X., Rider A.E., Furmand S.A., Ostrikov K. *Green Chem.*, **16**, 2566 (2014).
33. Khomich A.A., Kudryavtsev O.S., Dolenko T.A., Shiryayev A.A., Fisenko A.V., Konov V.I., Vlasov I.I. *Laser Phys. Lett.*, **14**, 025702 (2017).
34. Esmeryan K.D., Castano C.E., Bressler A.H., Abolghasemibizaki M., Fergusson C.P., Roberts A., Mohammad R. *Diamond Relat. Mater.*, **75**, 58 (2017).
35. Milani A., Tommasini M., Russo V., Bassi A.L., Lucotti A., Cataldo F., Beilstein J. *Nanotechnol.*, **6**, 480 (2015).
36. Buntov E.A., Zatssepina A.F., Guseva M.B., Ponosov Y.S. *Carbon*, **117**, 271 (2017).
37. Mochalin V.N., Shenderova O., Ho D., Gogotsi Y. *Nature Nanotechnol.*, **7**, 11 (2012).
38. Inzoli F., Dellasega D., Russo V., Caniello R., Conti C., Ghezzi F., Passoni M. *Diamond Relat. Mater.*, **74**, 212 (2017).