

Перспективы использования жидкой иммерсии на основе наночастиц германия в ИК спектроскопии

© А.А. Настулявичус, Р.А. Хмельницкий, С.Н. Шелыгина, К.С. Перваков, С.И. Кудряшов

Физический институт имени П.Н. Лебедева РАН,
119991 Москва, Россия
e-mail: ganuary_moon@mail.ru

Поступила в редакцию 20.12.2021 г.

В окончательной редакции 20.12.2021 г.

Принята к публикации 30.12.2021 г.

Методами наносекундной лазерной абляции в изопропиловом спирте и сухого помола германия были получены германиевые наночастицы для возможного применения их в жидкой высокоиндексной иммерсии. Проведена структурная, химическая и оптическая характеристика коллоидных наночастиц методами сканирующей электронной микроскопии, ИК спектроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Ключевые слова: германиевые наночастицы, лазерная абляция, жидкая иммерсия, алмазы, ИК спектроскопия.

DOI: 10.21883/OS.2022.04.52276.57-21

Введение

Исследование материалов с высоким показателем преломления, таких как алмаз, представляет огромный интерес [1]. Алмаз используется во многих областях науки и техники, в том числе в медицине, строительстве, ядерной энергетике, ювелирном деле [2–5].

Для исследований алмазов используются такие методы, как фотолюминесценция, спектроскопия электронного парамагнитного резонанса, масс-спектрометрия вторичных ионов [6–8]. Наиболее распространенным методом, который используется в распознавании подлинности алмазов, а также в определении типа алмаза и другой нужной информации, является ИК фурье-спектроскопия [9,10]. Фурье-спектроскопия является неразрушающим и относительно недорогим методом. Данный метод позволяет получить информацию о примесях в алмазной решетке. По величине поглощения для различных длин волн можно получить информацию о взаимодействиях между конфигурациями примесей азота и бора с окружающими атомами углерода.

Исследование внутренней структуры, дефектов внутри алмаза является важной задачей. Кроме того, положение дефектов и включений влияет на цвет камня и, следовательно, на его стоимость. В связи с тем, что в ограненном алмазе луч претерпевает большое количество отражений, его исследования, в том числе и ИК спектроскопия, затруднены из-за слабого сигнала на выходе. Поэтому одним из решений данной проблемы является создание среды, окружающей алмаз, коэффициент преломления которой сравним с коэффициентом преломления алмаза, чтобы получить поверхностную прозрачность за счет иммерсии. Иммерсионная среда позволяет получать прямое прохождение лучей. В настоящее время в связи с отсутствием других решений используются жидкие иммерсии с недостаточным пока-

зателем преломления и высокой токсичностью [11,12]. Также известно, что условие равенства показателя преломления одновременно с жидким агрегатным состоянием иммерсии может достигаться при неудобных для работы температурах порядка сотен градусов по Цельсию. В связи с этим установки, основанные на жидкой иммерсии, технически сложны и дорогостоящи, а технологический процесс производства достаточно опасен [13,14]. Также широко известно применение для иммерсии легкоплавких халькогенидных стекол, например AsGeSI , $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$, которые используют для запечатывания алмазов в результате нагрева [12].

В настоящей работе рассматривается получение наночастиц германия для возможного применения их в жидкой иммерсии для ИК спектроскопии. Иммерсия на основе наночастиц позволила бы упростить процесс исследования внутренней структуры алмазов, так как в данном случае образец не нужно подвергать нагреву и не требуется его длительная очистка после исследований.

Материалы и методы

Наночастицы германия были получены в среде изопропилового спирта путем абляции пластины германия (монокристаллический, чистота 99.99%) с помощью излучения волоконного лазерного маркера HTF MARK 20 (Булат) на ионах Yb^{3+} с длиной волны 1064 nm, длительностью импульса на полувысоте 120 ns, максимальной энергией в импульсе 1 mJ и частотой повторения импульсов до 80 kHz. Для лазерной генерации германиевых наночастиц непосредственно использовалось лазерное излучение с энергией в импульсе 0.7 mJ, частотой 20 kHz и скоростью сканирования 300 mm/s (≈ 4 импульса в точку). На образце выбирался участок

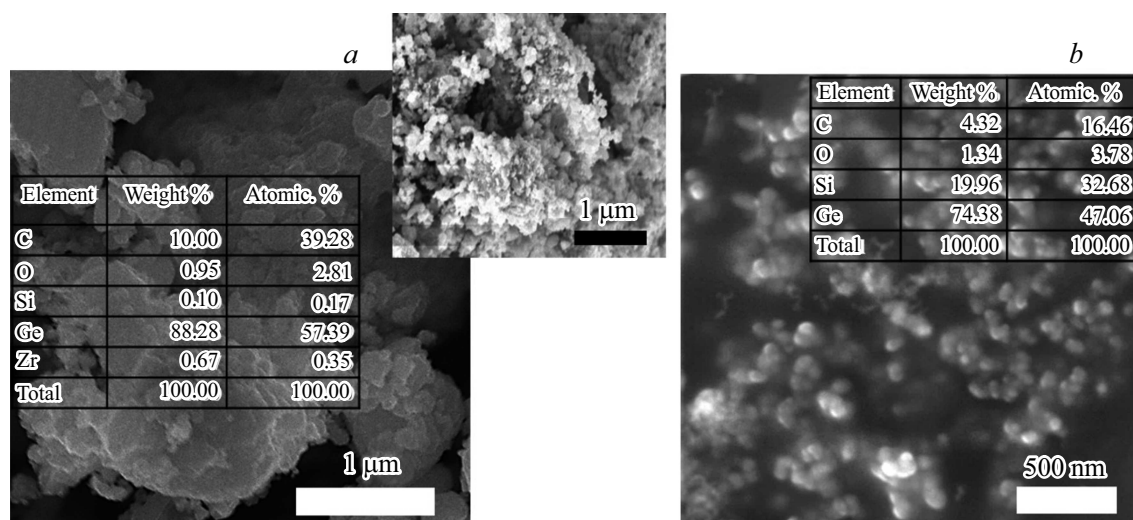


Рис. 1. (а) СЭМ-визуализация наночастиц германия, полученных методом помолы, вставка: наночастицы после центрифугирования, (б) методом лазерной абляции, вставка: результаты ЭДРС.

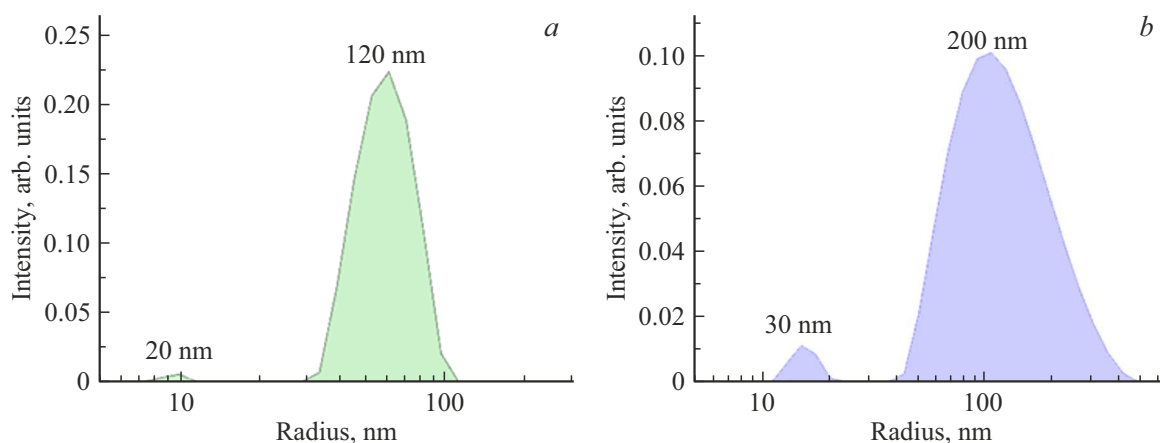


Рис. 2. Распределение частиц по размерам для наночастиц, полученных с помощью помолы после центрифугирования (а), в результате лазерной абляции (б).

5 × 5 mm, на котором производилось сканирование в течение 15 min. Германий размещался в стеклянной кювете и заливался изопропиловым спиртом, высота которого над поверхностью пластины составляла ≈ 2 mm. Излучение фокусировалось гальваносканером с фокусным расстоянием объектива 160 mm. Лазерная абляция была связана с формированием эрозионной субкритической лазерной плазмы абляционного факела и возникновением пузырей. Также наночастицы германия были получены с помощью планетарной шаровой мельницы в атмосфере аргона. Для отделения фракции более мелких наночастиц использовалась центрифуга. Центрифугирование порошка германия производилось в изопропиловом спирте при 3000 оборотах в минуту в течение 10 min.

Визуализация наночастиц германия производилась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ, TESCAN VEGA, Чехия). Для этого коллоидные

наночастицы высаживались и высушивались на кремниевой пластинке. Химический состав исследовался с помощью энергодисперсионного рентгеноспектрального химического микроанализа (ЭДРС) с использованием модуля AZTEC (Oxford Instruments) электронного микроскопа. Размеры наночастиц измерялись с помощью метода динамического рассеяния света на анализаторе размеров частиц Photocor compact (Photocor, Россия). Для спектральных исследований использовался ИК спектрометр (V-70 (Bruker)), для снятия ИК спектров — кювета, изготовленная из полированных с двух сторон пластин селенида цинка.

Результаты и обсуждение

Для СЭМ-анализа наночастицы германия были высажены на поверхность полированной пластины крем-

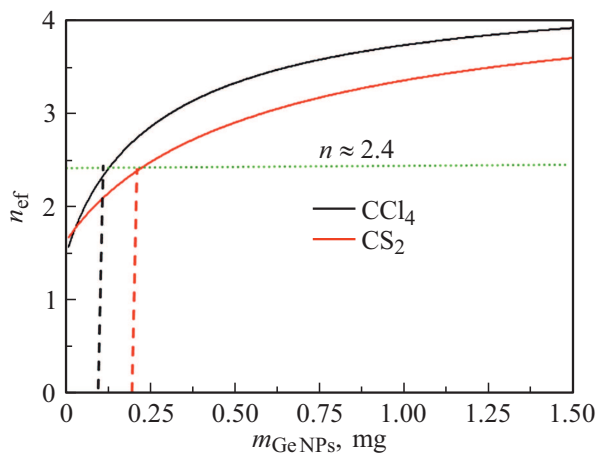


Рис. 3. Зависимость эффективного показателя преломления иммерсионной среды от массы наночастиц германия.

ния. Выяснилось, что частицы, полученные лазерным методом, преимущественно имеют сферическую форму и отличаются меньшим разбросом частиц по размерам (30–300 nm) (рис. 1, *b*). Для частиц, полученных методом измельчения в планетарной шаровой мельнице, размеры частиц до центрифугирования составляют от 50 nm до 3 μ m (рис. 1, *a*), после центрифугирования — от 10 до 300 nm (рис. 1, *a*, вставка), форма которых разнообразна (рис. 1, *a*). Наибольшая сложность состоит в том, что после центрифугирования остается небольшое количество наночастиц.

Элементный состав наночастиц определялся с помощью метода энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (вставка, рис. 1). Для наночастиц и того, и другого типа характерно присутствие на поверхности кислорода. Для частиц, полученных лазерным методом, окисление больше и в некоторых случаях достигает 15 at.%.

На рис. 2 показаны распределения частиц по размерам, полученные с помощью метода динамического рассеяния света. Для обоих случаев характерно бимодальное распределение, содержащее более мелкую фракцию 20–30 nm и наночастицы размерами порядка 100–300 nm. Для наночастиц, полученных в результате помола, представлены данные после центрифугирования, так как для исходного порошка наблюдается большой разброс наночастиц по размерам (до нескольких микрон).

Для получения жидкой иммерсии наночастицы необходимо смешать с жидкостью, которая пропускает в ИК диапазоне. В настоящей работе использовались жидкий сероуглерод (CS_2) и четыреххлористый углерод (CCl_4). Показатель преломления для иммерсионной среды при этом должен совпадать с показателем преломления алмаза (≈ 2.412). Для выявления правильных пропорций соотношения германиевых наночастиц и жидкости использовался метод эффективной среды [15].

Необходимая масса наночастиц германия вычислялась по формуле

$$n_{\text{ef}} = \sqrt{\frac{n_{\text{Ge NPs}}^2 \frac{m_{\text{Ge NPs}}}{M_{\text{Ge NPs}}} + n_{\text{liquid}}^2 \frac{m_{\text{liquid}}}{M_{\text{liquid}}}}{\frac{m_{\text{Ge NPs}}}{M_{\text{Ge NPs}}} + \frac{m_{\text{liquid}}}{M_{\text{liquid}}}}},$$

где $n_{\text{Ge NPs}} = 4.4259$, $n_{\text{CCl}_4} = 1.45$, $n_{\text{CS}_2} = 1.62$, $M_{\text{Ge NPs}} = 72.63 \text{ g/mol}$, $M_{\text{CCl}_4} = 153.81 \text{ g/mol}$, $M_{\text{CS}_2} = 76.14 \text{ g/mol}$.

На рис. 3 представлена зависимость эффективного показателя преломления иммерсионной среды в зависимости от массы наночастиц германия для обеих жидкостей. В результате было выявлено, что при 1 ml четыреххлористого углерода потребуется 0.13 mg наночастиц германия, при таком же количестве жидкого сероуглерода нужно 0.22 mg наночастиц (рис. 3).

Для ИК исследований в работе использовалась кювета из селенида цинка (рис. 4), так как этот материал хорошо пропускает в диапазоне 2.5–15 μ m [16]. Показатель преломления для данного материала составляет 2.4028 при 10.6 μ m.

На рис. 5 показан спектр пропускания пустой кюветы из ZnSe, а также ИК спектры жидкостей (четырёххлористый углерод, жидкий сероуглерод) в диапазоне 400–5000 cm^{-1} . Пропускание селенида цинка составляет порядка 70%, что примерно совпадает с диапазоном пропускания алмазов. Жидкий сероуглерод пропускает приблизительно на 5% больше пустого контейнера. Данные жидкости взаимно дополняют друг друга. Например, для исследований алмазов в области 1200 и 3700 cm^{-1} у CCl_4 наблюдаются провалы в спектре, а у CS_2 их нет. А в области 1400 и 2200 cm^{-1} наоборот.

В качестве примера для сравнения ИК спектров в настоящей работе был рассмотрен природный алмаз без применения иммерсионных сред, спектр которого представлен на рис. 5. Наиболее важные характеристики алмазов находятся в среднем ИК диапазоне

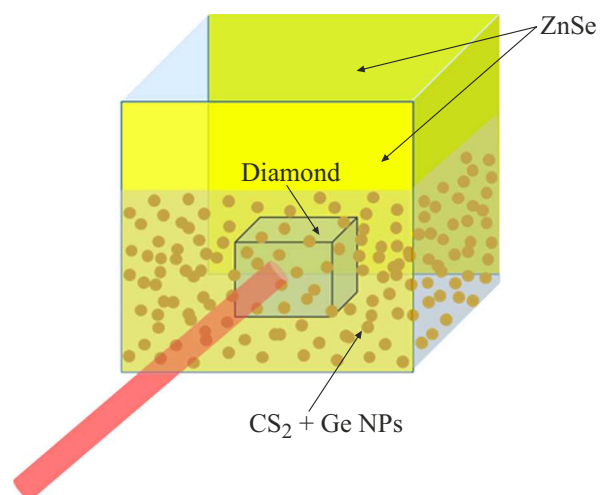


Рис. 4. Схема ИК исследований алмаза в иммерсионной среде.

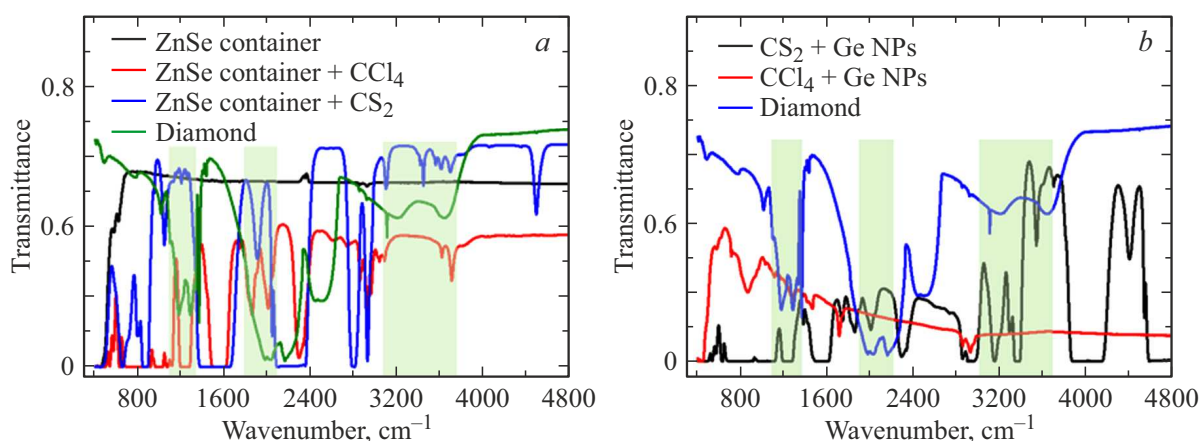


Рис. 5. ИК спектры кюветы из ZnSe и с добавлением жидкого сероуглерода и четыреххлористого углерода (а), наночастиц германия, растворенных в сероуглероде и четыреххлористом углероде (b), в сравнении со спектром алмаза.

($\sim 4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$). В полученном ИК спектре кристалла алмаза присутствует пик 1282 cm^{-1} , который соответствует А-дефекту. Известно, что азотные центры А содержат пару атомов азота в соседних узлах решетки и вызывают в однофонной области ИК спектров поглощения систему полос $480, 1100, 1215$ и 1282 cm^{-1} [17]. Исходя из полученных данных можно сказать, что это алмаз типа *IaA* (с двумя азотными группами). За широкое поглощение в диапазоне $1800\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ ответствен углерод. Пик поглощения на $\approx 3107\text{ cm}^{-1}$ соответствует водород, а спектральный диапазон $100\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ включает поглощение от азота. Сильные полосы поглощения между 1600 и 2700 cm^{-1} также называются двухфонными полосами поглощения, которые характерны для всех природных алмазов. Как видно из спектров, основные характерные полосы для алмаза попадают в полосы пропускания для данных жидкостей.

На рис. 5, b показаны спектры пропускания для наночастиц германия, полученных лазерным методом и растворенных в жидком сероуглероде и четыреххлористом углероде в кювете из селенида цинка. С добавлением частиц пропускание уменьшается в случае CCl_4 . Наблюдается пропускание в областях $1950\text{--}2250$ и $3200\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$. К сожалению, с добавлением наночастиц пропускание уменьшается, что вероятно связано с содержанием примесей в наночастицах.

В ходе работы возникла сложность в получении необходимого количества наночастиц. Также при растворении в CS_2 и CCl_4 наблюдается процесс коагуляции наночастиц.

Заключение

В работе показаны перспективы применения жидкой иммерсии на основе наночастиц германия для ИК спектроскопии высокоиндексных материалов (алмазов).

Для германиевых наночастиц, полученных в результате наносекундного лазерно-абляционного процесса, опосредованного плазмой и возникновением пузырей, характерна сферическая форма и размеры в диапазоне от 5 до 300 nm . Наночастицы, полученные в результате помола в планетарной шаровой мельнице, имеют большой разброс по размерам — от 50 nm до $3\text{ }\mu\text{m}$. Были подобраны жидкости, пропускающие в нужном диапазоне, и определена необходимая концентрация наночастиц. Измеренные в ИК диапазоне спектры пропускания четыреххлористого углерода и жидкого сероуглерода, а также коллоидных растворов германиевых наночастиц показали, что характерные полосы для алмаза попадают в полосы пропускания для данных жидкостей и наночастиц, но требуется отработка метода получения чистых наночастиц.

Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда № 21-79-30063.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] V. Nadolinny, A. Komarovskikh, Y. Palyanov. *Crystals*, **7** (8), 237 (2017). DOI: 10.3390/cryst7080237
- [2] A. Rifai, S. Houshyar, K. Fox. A review. *Annals of 3D Printed Medicine*, **1**, 100002 (2021). DOI: 10.1016/j.stlm.2020.100002
- [3] S. Catledge, V. Thomas, Y. Vohra. In: *Diamond-Based Materials for Biomedical Applications*, ed. By R. Narayan (Woodhead publishing series in biomaterials, 2013), p. 105. DOI: 10.1533/9780857093516.2.105

- [4] P. Bergonzo, A. Brambilla, D. Tromson, C. Mer, B. Guizard, R.D. Marshall, F. Foulon. Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors, and Associated Equipment, **476** (3). 694 (2002). DOI: 10.1016/S0168-9002(01)01668-0
- [5] J. Liu, G. Li. Research on the development of 3D printing construction industry based on diamond model. In: ICCREM 2018: *Innovative Technology and Intelligent Construction* (American Society of Civil Engineers, Reston, VA, 2018), p. 164.
- [6] Z. Shi, Q. Yuan, Y. Wang, K. Nishimura, G. Yang, B. Zhang, N. Jiang, H. Li. *Materials*, **14** (23), 7435 (2021). DOI: 10.3390/ma14237435
- [7] E.D. Obratsova, K.G. Korotushenko, S.M. Pimenov, V.G. Ralchenko, A.A. Smolin, V.I. Konov, E.N. Loubnin. *Nanostructured Materials*, **6** (5-8), 827 (1995).
- [8] L. Bergman, R.J. Nemanich. *J. Appl. Phys.*, **78** (11), 6709 (1995). DOI: 10.1063/1.360495
- [9] T. Petit, L. Puskar. *Diamond and Related Materials*, **89**, 52 (2018). DOI: 10.1016/j.diamond.2018.08.005
- [10] J. Stiegler, J. Michler, E. Blank. *Diamond and related materials*, **8** (2–5), 651 (1999). DOI: 10.1016/S0925-9635(98)00272-6
- [11] M.V. Kurushkin, V.A. Markov, A.V. Semencha, M.D. Mikhailov, A.S. Tverjanovich, A.L. Shakhmin, T.V. Larionova, V.D. Andreeva. *Intern. J. Appl. Glass Science*, **9** (1), 85 (2018). DOI: 10.1111/ijag.12279
- [12] A. Semencha, M.G. Dronova, V. Klinkov, A. Osipov, J. Mistry. *Key Engineering Materials*, **822**, 848 (2019). DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.822.848
- [13] R. Meyrowitz, E.S. Larsen. *American Mineralogist: J. Earth and Planetary Materials*, **36** (9–10), 746 (1951).
- [14] В.В. Афанасьев, А.Г. Волобой, А.В. Игнатенко. В сб.: *Системы проектирования, технологической подготовки производства и управления этапами жизненного цикла промышленного продукта (CAD/CAM/PDM-2015)*, под ред. А.В. Толока (ООО „Аналитик“, М., 2015), p. 151.
- [15] D. Gerstenlauer, M.H. Keller, M. Arduini-Schuster, J. Manara, G. Steinborn. *J. Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, **135**, 44 (2014). DOI: 10.1016/j.jqsrt.2013.11.007
- [16] H. Qi, X. Zhang, M. Jiang, Q. Wang, D. Li. *J. Appl. Spectrosc.*, **84** (4), 679 (2017). DOI: 10.1007/s10812-017-0529-9
- [17] Е.А. Васильев, В.И. Иванов-Омский, И.Н. Богуш. *ЖТФ*, **75** (6), 38 (2005).