

Министерство образования и науки  
Российской Федерации  
Федеральное государственное  
бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,  
НАНОСТРУКТУР  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

*МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ*

**выпуск 4**

ТВЕРЬ 2012

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

**Рецензенты:**

Доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации,  
проректор по научной работе Тверского государственного технического университета

*В.А. Тихомиров*

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики пьезо-  
и сегнетоэлектриков Тверского государственного университета

*Н.Н. Большакова*

**Редакционная коллегия:**

Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики  
ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);

Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной  
техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;

Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики  
Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;

Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора,  
ответственный секретарь);

Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;

Комаров Павел Вячеславович – доцент, к.ф.-м.н.;

Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.;

Соколов Денис Николаевич – технический редактор.

**Ф50** Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и  
наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией  
В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2012. – Вып. 4. –  
364 с.

ISBN 978-5-7609-0560-4

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных  
технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ  
ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и  
экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области  
изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и  
наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник  
предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей  
вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической  
физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-0560-4

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2012

© Тверской государственный  
университет, 2012

УДК 533.9.082.5; 621.373.826; 621.793.79

## СИНТЕЗ НАНОКЛАСТЕРОВ ОКСИДОВ ЦИНКА И МЕДИ ИЗ РАСТВОРОВ ОРТОФОСФАТНЫХ СОЛЕЙ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ПОРИСТЫХ ОБРАЗЦОВ

М.П. Патапович, Н.Х. Чинь, Лэ Тхи Ким Ань, А.П. Зажогин  
Белгосуниверситет, РБ, 220030 Минск, пр. Независимости, 4  
zajogin\_an@mail.ru

**Аннотация:** Проведены спектроскопические исследования приповерхностной лазерной плазмы, образуемой вблизи поверхности пористого тела, содержащего нано количества различных солей цинка и меди, при воздействии на нее двух последовательных импульсов. Показана возможность развития методов получения нанокластеров оксидов металлов. В зависимости от концентрации исходных металлов в используемых растворах можно варьировать как количеством, так и составом кластеров оксидов металлов.

**Ключевые слова:** нанокластеры, импульсное лазерное напыление, приповерхностная лазерная плазма, лазерная искровая спектроскопия, оксиды металлов, сдвоенные лазерные импульсы.

Материалы на основе оксидов металлов широко применяются в различных областях современной техники. В настоящее время разработка и исследование методов создания новых материалов пониженной размерности диктуется потребностями быстро прогрессирующих современных нанотехнологий. Изучение способов формирования стабильных наноструктур имеет как фундаментальное, так и прикладное значение. Техника импульсного лазерного напыления является одним из основных инструментов современных нанотехнологий, расширяющая круг материалов, позволяющих совершенствовать устройства квантовой электроники. К достоинствам импульсного лазерного напыления как метода получения кластеров, фракталов относятся его универсальность по отношению к материалу, возможность практически исключить наличие посторонних примесей, гибкость метода и возможность контроля в процессе роста пленочных структур [1-4]. Естественно, что развитие технологии импульсного лазерного напыления невозможно без модернизации используемых и разработки новых методик. Большое практическое значение для практики имеют физические способы получения многокомпонентных порошков, при которых образование частиц происходит в неравновесных условиях, например, воздействуя сдвоенными лазерными импульсами на пористые тела, содержащие в себе различные соединения металлов (высокие давления и температура).

При использовании схем и методов двухимпульсного лазерного воздействия при различных углах падения на мишень и плазму возможно одновременное проведение высокочувствительного спектрального

анализа [2], контроля концентрации возбужденных и заряженных частиц плазмы и управлением составом плазмы [5], направляемой на подложку.

Разрабатываемый в данной работе подход основан на использовании высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для распыления (абляции) пористых мишеней, содержащих нано количества соединений металлов, непосредственно в воздухе.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Спектрометр включает в себя в качестве источника возбуждения плазмы двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемой энергией и интервалом между импульсами (модель LS2131 DM). Лазер обладает широкими возможностями как для регулировки энергии импульсов (от 10 до 80 мДж), так и временного интервала между импульсами (от 0 до 100 мкс). Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц и максимальной энергией излучения каждого из сдвоенных импульсов до 80 мДж на длине волны 1064 нм. Длительность импульсов  $\approx 15$  нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может изменяться с шагом 1 мкс. Все эксперименты проводились в атмосфере воздуха при нормальном атмосферном давлении.

Динамика развития процессов абляции и приповерхностного плазмообразования исследовалась методом атомно-эмиссионной многоканальной спектроскопии при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на поверхность пористых образцов с растворами солей  $CaCl_2$  и  $ZnCl_2$  с использованием в качестве анионов осадителей фосфатов в атмосфере воздуха при энергиях импульсов излучения 50–65 мДж и временных интервалах между сдвоенными импульсами 0–12 мкс.

В качестве модельных систем для закрепления сухих остатков растворов солей металлов нами выбраны беззольные фильтры — диаметр пор 5–10 нм. Для проведения экспериментов кусочек фильтра размером  $6 \times 6$  мм<sup>2</sup> и  $20 \times 20$  мм<sup>2</sup> наклеивался с помощью двухстороннего скотча на поверхность держателя образцов, а затем на поверхность фильтра наносились растворы солей фосфатов калия и затем соли меди и цинка.

При проведении исследований на фильтры было нанесено по 10 мкл исследуемого раствора  $CuCl_2$  с концентрацией 1%. Следует отметить, что диаметр пятна разрушения при воздействии лазера составила 100 мкм. В результате на одну точку при концентрации 1% приходится примерно  $10^{-8}$  г исследуемого химического элемента. На рис. 1, в качестве примера, приведены зависимости интенсивности линии  $Cu I$  ( $\lambda = 324,754$  нм) в спектрах хлорида меди от интервала между импульсами и энергии импульсов.

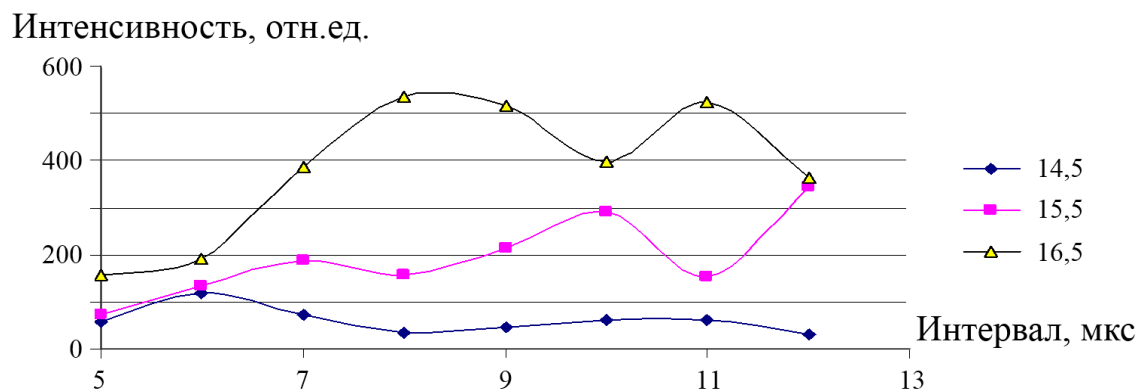


Рис. 1. Зависимость интенсивности линии меди  $Cu I$  ( $\lambda = 324,754$  нм) в спектрах от интервала между импульсами и различных энергий их (в скобках энергия накачки, в Дж).

Как видно из данных, приведенных на рис. 1, наиболее интенсивной линия наблюдается при возбуждении сухих растворов хлорида кальция при энергии импульсов 57 мДж (энергия накачки 16,5 Дж). При увеличении энергии интенсивность несколько падает, из-за увеличивающейся экранировки лазерного излучения приповерхностной лазерной плазмой.

Для оценки влияния физико-химических свойств водных растворов хлоридов меди и цинка на процессы поступления атомов в приповерхностную лазерную плазму и формирование оксидов проведены исследования при определенной выше энергии импульсов (57 мДж) и интервалах между импульсами равном 8 мкс. В качестве примера на рис.2 приведена зависимость интенсивности линии меди полученном на образце размером  $6 \times 6$  мм<sup>2</sup>.

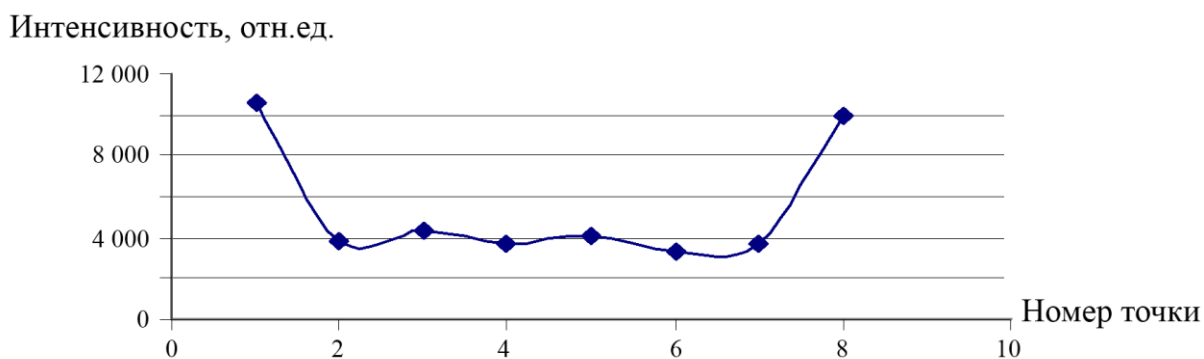


Рис. 2. Зависимость интенсивности линии меди  $Cu I$  ( $\lambda = 324,754$  нм) в спектрах  $CuCl_2$  (образец размером  $6 \times 6$  мм<sup>2</sup>)

Как видно из приведенного рисунка наблюдается явный перенос вещества к краям образца, что не позволяет использовать данный метод внесения солей для целей носителя при напылении. Необходимо было найти методику локализации металлов в центре пробы. Для этих целей нами проведены исследования с применением фосфатов калия, так как

фосфаты меди и цинка мало растворимы в воде [6]. Использована следующая методика приготовления образцов. На фильтр размером  $20 \times 20$  мм<sup>2</sup> наносилось 10 мкл определенного фосфата калия, затем проводилась сушка при температуре 40° в течении 15–20 мин. Поверх высушенного слоя наносилось 10 мкл раствора соли меди, цинка или их смеси.

Результаты исследований приведены на рис. 3-5.

Интенсивность, отн.ед.

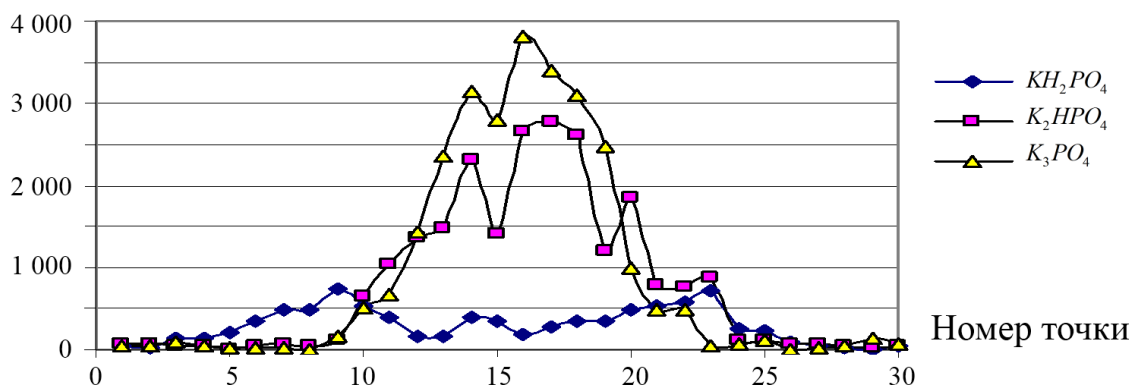


Рис. 3. Зависимость интенсивности линии меди  $Cu I$  ( $\lambda = 324,754$  нм) в спектрах солей меди по диаметру образца  $20 \times 20$  мм<sup>2</sup> для различных фосфатов (в скобках)

Интенсивность, отн.ед.

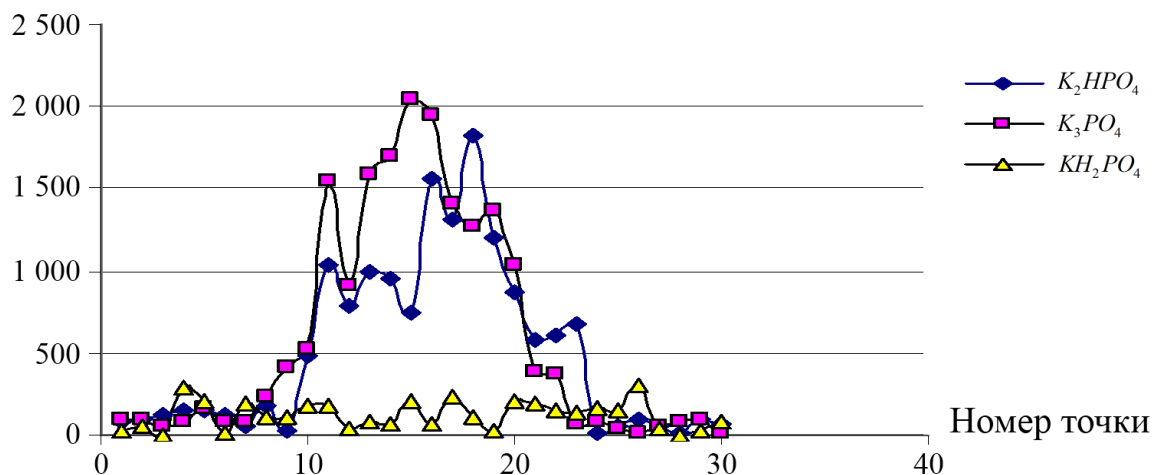


Рис. 4. Зависимость интенсивности линии цинка  $Zn I$  ( $\lambda = 334,5$  нм) в спектрах солей цинка по диаметру образца  $20 \times 20$  мм<sup>2</sup> для различных фосфатов (в скобках)

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования приповерхностной лазерной плазмы, образуемой вблизи поверхности пористого тела, содержащего нано количества различных солей металла, при воздействии на нее двух последовательных импульсов показали возможность развития методов получения нанокластеров металлов малых размеров. В зависимости от концентрации исходных металлов в используемых растворах можно варьировать как количеством, так и

размерами кластеров оксидов металла. В зависимости от состава соединений в данном способе возможно получение нанопорошков как чистых оксидов металлов, так и композиционного состава.

Интенсивность, отн.ед.

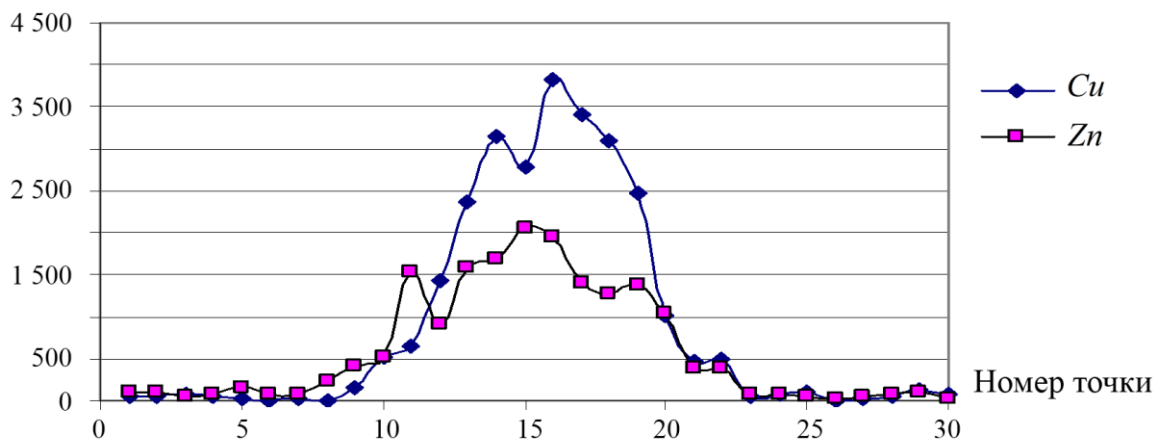


Рис. 5. Зависимость интенсивности линии цинка  $Zn I$  ( $\lambda = 334,5$  нм) и меди  $Cu I$  ( $\lambda = 324,754$  нм) в спектрах смеси солей цинка и меди по диаметру образца  $20 \times 20$  мм<sup>2</sup> для ортофосфатов

### Библиографический список:

1. **Сухов, Л.Т.** Лазерный спектральный анализ / Л.Т. Сухов. – Новосибирск, 1990. – 143 с.
2. **Жерихин, А.Н.** Лазерное напыление тонких пленок / А.Н. Жерихин // Итоги науки и техники. Серия: Проблемы лазерной физики. – М. ВИНТИ, 1990. – 107 с.
3. **Анисимов, С.И.** Избранные задачи теории лазерной абляции / С.И. Анисимов, Б.С. Лукьянчук // Успехи физических наук. – 2002. – Т. 172. – № 3. – С. 301-333.
4. **Воробьев, В.С.** Плазма, возникающая при взаимодействии лазерного излучения с твердыми мишенями / В.С. Воробьев // Успехи физических наук. – 1993 – Т. 163. – № 12. – С. 51-83.
5. **Климентов, С.М.** Роль низкопорогового пробоя воздуха в абляции материалов короткими лазерными импульсами / С.М. Климентов, С.В. Гарнов, В.И. Конов, Т.В. Кононенко и др. // Труды ИОФ им. А.М. Прохорова РАН. – 2004. – Т. 60. – С. 13-29.
6. **Алексеев, В.Н.** Количественный анализ / В.Н. Алексеев. – М.: Химия, 1972. – 274 с.