

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 3

ТВЕРЬ 2011

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, 2011. – Вып. 3. –
284 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

© Коллектив авторов, 2011

© Тверской государственной
университет, 2011

УДК 533.9.082.5; 621.373.826; 621.793.79

СИНТЕЗ НАНОКЛАСТЕРОВ ОКСИДОВ КАЛЬЦИЯ ИЗ СОЛЕЙ, ВВЕДЕННЫХ В ПОРИСТЫЕ ТЕЛА, ПРИ ЛАЗЕРНОХИМИЧЕСКОМ АКТИВИРОВАНИИ ПРОЦЕССОВ

М.П. Патапович, Х.Н. Чинь, Ж.И. Булойчик, А.П. Зажогин
Белорусский государственный университет
220030, Республика Беларусь, Минск, пр. Независимости, 4
zajogin_an@mail.ru

Аннотация: исследована динамика образования ионов кальция при воздействии вдвоенными лазерными импульсами на поверхность и объем пористого тела с растворами солей Ca ($CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $CaCO_3$ и $Ca_3(PO_4)_2$) в атмосфере воздуха при энергиях импульсов излучения 50-65 мДж и временных интервалах между вдвоенными импульсами 0-12 мкс. Установлено, что величины интенсивностей линии $Ca II$ ($\lambda = 393,367$ нм) для указанных солей располагаются в соответствии с рядом: фосфат > карбонат > нитрат \geq хлорид.

Ключевые слова: кластеры CaO , импульсное лазерное напыление, приповерхностная лазерная плазма, лазерная искровая спектроскопия, многозарядные ионы, вдвоенные 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]. 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 вдвоенными 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 [1], 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 ≈ 15 нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может изменяться с шагом 1 мкс. Лазерное излучение фокусировалось на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 100 мм. Размер пятна фокусировки примерно 50 мкм. Свечение плазмы собиралось с помощью аналогичного конденсора на переднюю поверхность двух кварцевых волокон диаметром 200 мкм и направлялось на входную щель двух спектрометров типа SDH-1. Регистрация спектра проводилась с помощью ПЗС - линейки TCD 1304 AP (3648 пикселей). Запуск системы регистрации спектра осуществлялась синхронно с приходом второго импульса. 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 *Ca* ($CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, $CaCO_3$ и $Ca_3(PO_4)_2$) 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 сплавов и солей металлов нами выбраны беззольные фильтры (синяя лента) - диаметр пор 1-2 нм. Для проведения экспериментов кусочек фильтра размером 8x8 мм² наклеивался с помощью двухстороннего скотча на поверхность держателя образцов, а затем на поверхность фильтра наносились растворы солей кальция.

При проведении исследований на фильтры было нанесено по 25 мкл исследуемого раствора Ca с концентрацией $10^{-1}\%$. Следует отметить, что диаметр пятна разрушения при воздействии лазера составила 100 мкм. В результате на одну точку при концентрации $10^{-1}\%$ приходится $3 \cdot 10^{-9}$ г исследуемого химического элемента. На рис. 1, в качестве примера, приведены зависимости интенсивности ионной линии $Ca II$ ($\lambda = 393,367$ нм) в спектрах хлорида кальция от интервала между импульсами и энергии импульсов.

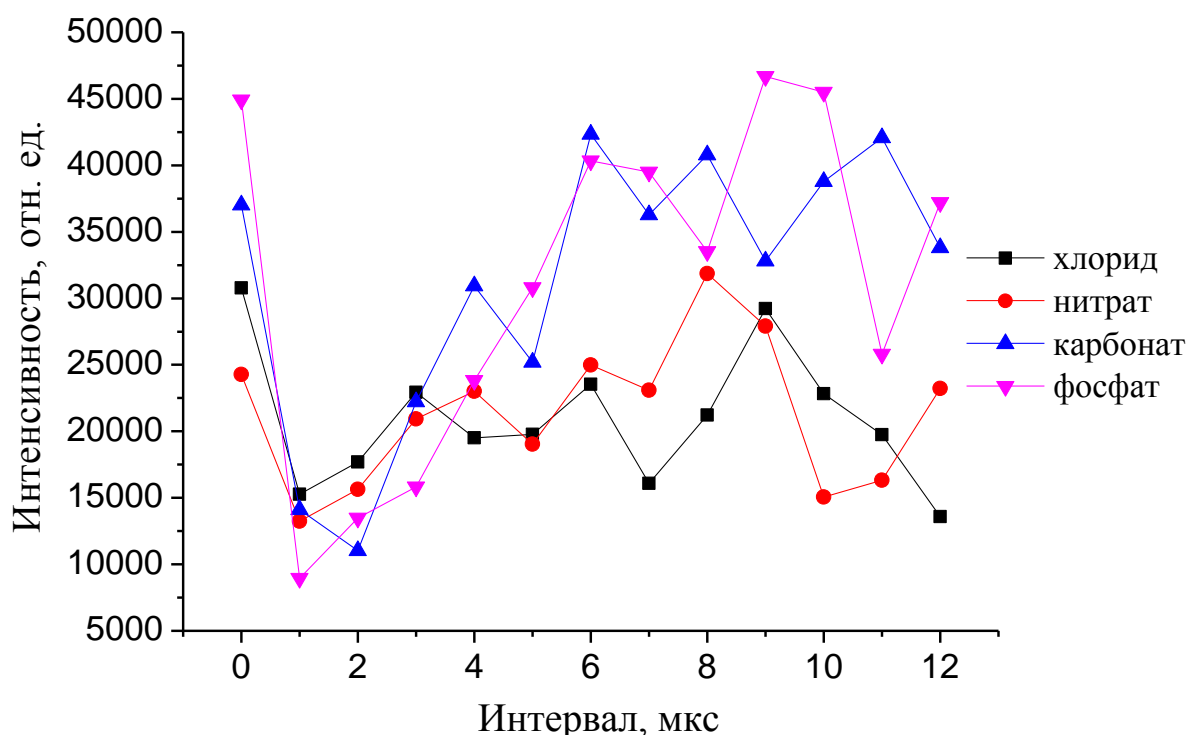


Рис. 1. Зависимость интенсивности ионной линии кальция $Ca II$ ($\lambda = 393,367$ нм) в спектрах от интервала между импульсами и различных энергий их

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

Для оценки влияния физико-химических свойств солей кальция на процессы поступления атомов в приповерхностную лазерную плазму и формирование оксидов проведены исследования при определенной выше энергии импульсов (57 мДж) и различных интервалах между импульсами. Результаты исследований приведены на рис. 2.

Из сравнения приведенных кривых видно, что величины интенсивностей линии для указанных солей располагаются в соответствии

с рядом: фосфат > карбонат > нитрат ≥ хлорид. Здесь следует отметить, что для классических методов возбуждения спектров, таких как электрическая дуга [3] и индуктивно-связанная плазма [4] величина аналитического сигнала увеличивается в соответствии с обратным порядком: хлорид > нитрат > сульфат. Этот эффект объясняется влиянием физико-химических свойств соответствующих солей на процессы, происходящие в источниках возбуждения. Так хлориды в большинстве случаев образуют легко испаряющиеся соли, быстро поступающие при нагревании в источник возбуждения, поэтому его соли часто используют и в качестве носителя [3], для повышения чувствительности в данных видах анализа.

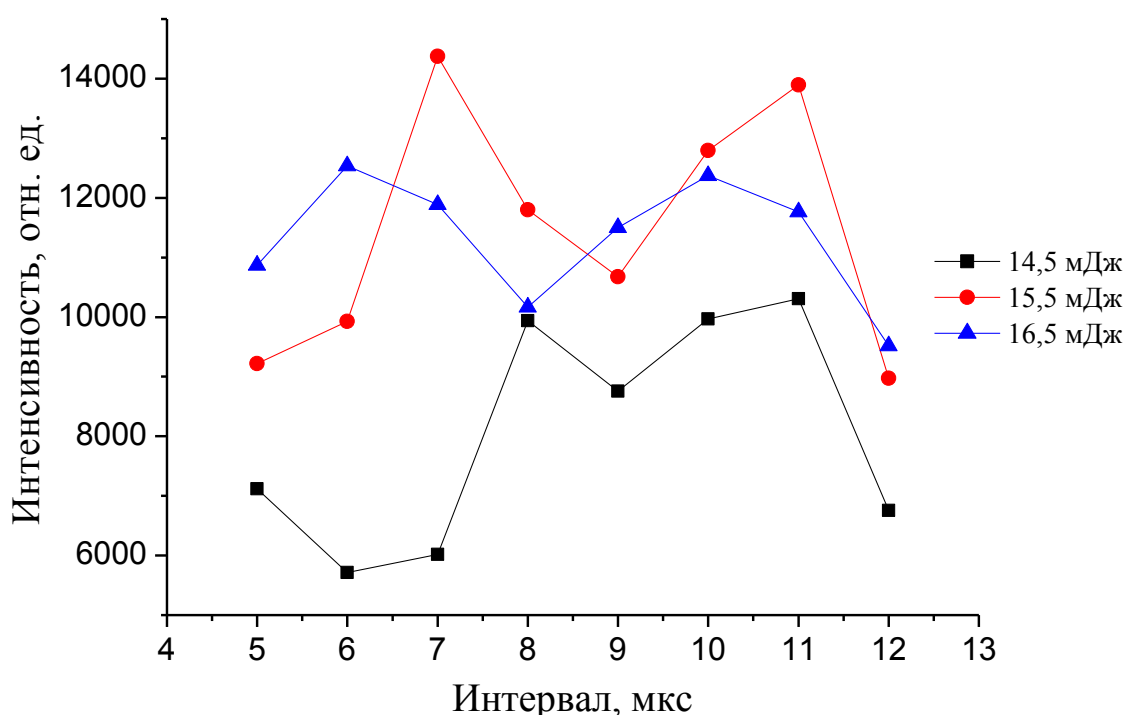


Рис. 2. Зависимость интенсивности ионной линии кальция $Ca II$ ($\lambda = 393,367$ нм) в спектрах солей кальция от интервала между импульсами

Полученные результаты на качественном уровне можно объяснить следующим образом. При использовании режима сдвоенных импульсов на первичные процессы плазмообразования будут накладываться процессы нагрева и испарения аэрозолей, обусловленные действием второго импульса. Все эти процессы могут проходить в объеме пористой мишени с ограниченной миграцией оксидов кальция и высокой подвижностью газовых компонентов, в частности хлоридов кальция. Все указанные процессы влияют на время пребывания атомов кальция в объеме плазмы, определяющей интенсивность линий.

При использовании режима сдвоенных импульсов на первичные процессы плазмообразования будут накладываться процессы нагрева и

испарения аэрозолей, давления ударной волны, обусловленные действием второго импульса. Температура плазмы, доходящая до нескольких десятков тысяч градусов, определяет наличие в ней ионов, электронов, радикалов и нейтральных частиц, находящихся в возбужденном состоянии. Наличие таких частиц приводит к высоким скоростям взаимодействия частиц и быстрому протеканию реакций ($10^{-5} - 10^{-8}$ с). Выбирая энергию импульсов, временной интервал между импульсами, вид и концентрацию соединений металлов можно управлять процессами образования вещества как в плазме, так и в пористом теле.

Получение ультрадисперсных порошков в газоразрядной плазме характеризуется чрезвычайно высокими скоростями охлаждения высокотемпературного состояния реакционной системы; она существенно выше, чем в большинстве процессов химического получения ультрадисперсных порошков. Благодаря этому уменьшается размер образующихся частиц, а также подавляется рост частиц путем их слияния при столкновении.

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 нанопорошков композиционного состава.

Библиографический список:

1. **Жерихин, А.Н.** Лазерное напыление тонких пленок / А.Н. Жерихин // Итоги науки и техники. Серия: Проблемы лазерной физики. – М.: ВИНТИ, 1990. – 107 с.
2. **Сухов, Л.Т.** Лазерный спектральный анализ. (Физические принципы) / Л.Т. Сухов. – Новосибирск: Наука, 1990. – 143 с.
3. **Зайдель, А.Н.** Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов / А.Н. Зайдель, Н.И. Калитиевский, Л.В. Липис, М.П. Чайка. – Л.-М.: ГИФМЛ, 1960. – 506 с.
4. **Кузяков, Ю.Я.** Методы спектрального анализа / Ю.Я. Кузяков, К.А. Семенов, Н.Б. Зоров. – М.: Издательство МГУ, 1990. – 214 с.