

**ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКЛАСТЕРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАТОВ,
ИНДУЦИРОВАННОЕ ИЗЛУЧЕНИЕМ CO₂-ЛАЗЕРА**© 2008 г. **А. Ф. Мухамедгалиева**, доктор физ.-мат. наук; **А. М. Бондарь**, канд. физ.-мат. наук

Московский государственный горный университет, Москва

E-mail: anel-mggu@mail.ru

Изучались фотохимические превращения, вызываемые действием излучения как непрерывного, так и импульсного CO₂-лазера на поверхность силикатов (нефелин – KNa₃[AlSiO₄]₄, родонит – CaMn₄[Si₅O₁₅], циркон – ZrSiO₄ и др.). С помощью рентгеноэмиссионного анализа облученной лазером поверхности было установлено, что действие лазерного излучения на эти материалы ведет к селективной возгонке оксидов кремния, а также к обогащению поверхности элементами включения. Действие лазерного излучения ведет также к возникновению на облученной поверхности кремниевых и металлических нанокластеров, что было подтверждено с помощью как фотолюминесцентного, так и рентгеноэмиссионного исследования облученной лазером поверхности.

Коды OCIS: 300.0300, 240.0240, 140.3070, 300.6250.

*Поступила в редакцию 06.11.2007.***Введение**

Действие излучения CO₂-лазера на силикаты ведет к сильному поглощению инфракрасного (ИК) лазерного излучения на поверхности силикатов. Это связано с резонансным взаимодействием ИК лазерного излучения с валентными колебаниями атомов Si и O в силикатной матрице. Действие сфокусированного излучения CO₂-лазера с плотностью мощности больше, чем 10⁵ Вт/см², ведет к возникновению лазерного факела, а также к модификации облучаемой поверхности.

Исследование ИК спектров поглощения и отражения облученных силикатов, проведенное ранее, позволило обнаружить эффект выжигания провала в области частоты лазерного воздействия. Этот эффект мы связываем с разрывом прочных Si–O-связей, вызываемым резонансным лазерным воздействием на силикатную матрицу [1]. Было обнаружено также, что действие излучения непрерывного CO₂-лазера на силикатные минералы и горные породы ведет к селективной возгонке оксидов кремния с облученной поверхности и к обогащению поверхности остающимися элементами [2, 3].

В данной работе исследованы особенности фотохимических превращений, происходящих на поверхности силикатов при импульсном воздействии CO₂-лазера. Кроме того, в ней расширен круг исследуемых силикатов, в частности, в качестве объекта исследования взяты также циркон (ZrSiO₄), содержащий атомы циркония.

Для изучения этих особенностей были проведены сравнительные исследования воздействия излучения CO₂-лазера на поверхность силикатов. При

этом были использованы рентгеноэмиссионные и люминесцентные методы исследования.

**Исследованные образцы
и использованные лазеры**

В качестве объектов исследования использовались образцы кристаллического кварца, аморфного кварца, нефелина – KNa₃[AlSiO₄]₄, родонита – CaMn₄[Si₅O₁₅] и циркона – ZrSiO₄.

Вышеназванные образцы были облучены двумя типами CO₂-лазера – непрерывным и импульсным. Непрерывный лазер имел плотность мощности 10⁵–10⁶ Вт/см², для импульсного лазера энергия в импульсе составляла 3–4 Дж, длительность импульса 200 нс, эффективный диаметр лазерного пятна 1 мм.

Методы исследования

Сфокусированное излучение CO₂-лазера направлялось на поверхность образца при атмосферном давлении. Действие лазерного излучения на эти образцы ведет к возникновению эрозионного факела на облучаемой поверхности, в результате чего в области лазерного пятна происходит модификация поверхности. Были проведены рентгеноэмиссионные и люминесцентные исследования поверхности образцов, подвергшихся лазерному облучению.

Рентгеноэмиссионные спектры облученных образцов были записаны с помощью рентгеноэмиссионного спектрометра с электронным возбуждением. Пространственное разрешение электронно-пучкового зонда составляло менее 1 мкм.

Фотолюминесцентные спектры облученных образцов были записаны с помощью флуоресцентного спектрометра.

Экспериментальные результаты

Рентгеноэмиссионные спектры облученных лазером силикатов показали, что в спектрах образцов, облученных как непрерывным, так и импульсным лазерами, происходит уменьшение интенсивности линии кремния и увеличение интенсивности линий остающихся элементов. Изменение рентгеноэмиссионных спектров образцов родонита, облученных непрерывным CO_2 -лазером, показано на рис. 1. Подобное изменение имеет место и в спектрах образцов, облученных импульсным лазером. Более того, в спектрах образцов, облученных импульсным лазером, наблюдался эффект накопления изменений интенсивности линий при увеличении числа импульсов лазерного облучения. Компьютерная обработка этих спектров показала, что процентное содержание остающихся элементов в облученном образце растет при увеличении плотности лазерной мощности. Это иллюстрирует кривая, приведенная на рис. 2.

Рентгеноэмиссионные спектры циркона ZrSiO_4 отличаются от спектров других силикатов. Кроме уменьшения в этих спектрах интенсивности линии атомов кремния и увеличения интенсивности линии атомов циркония, что можно видеть на рис. 3, в спектрах облученных образцов, записанных для

двух пространственно разделенных точек облученного пятна на поверхности, наблюдалось также перераспределение интенсивности К- и L-компонентов атомов циркония, что можно видеть на рис. 4. Компьютерная обработка спектров циркона показала, что происходит именно перераспределение интенсивности К- и L-компонентов атома циркония, записанного для двух различных точек облученной поверхности.

Было проведено также фотолюминесцентное исследование облученной лазером поверхности силикатных образцов. Фотолюминесцентные эмиссионные спектры облученных образцов аморфного кварца, записанные для двух длин волн источ-

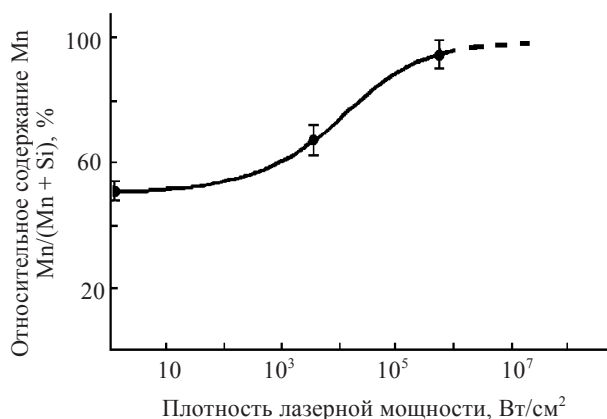


Рис. 2. Зависимость относительного содержания Mn в образце родонита от плотности лазерной мощности.

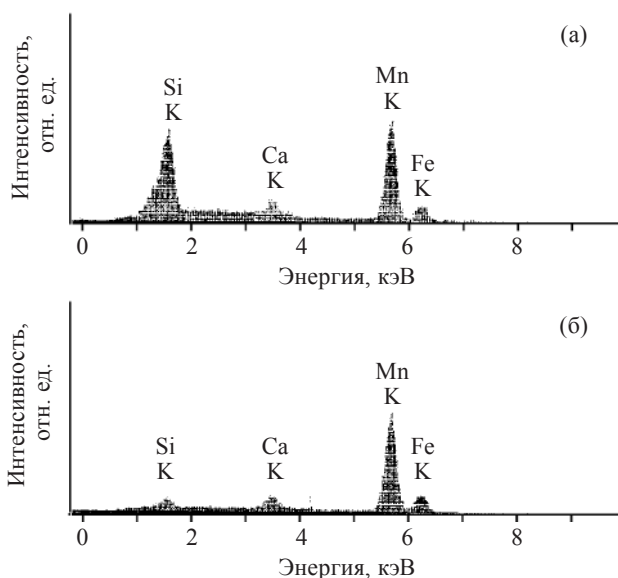


Рис. 1. Рентгеноэмиссионные спектры родонита. а — необлученный образец, б — образец, облученный непрерывным излучением CO_2 -лазера ($P = 10^6$ Вт/см²).

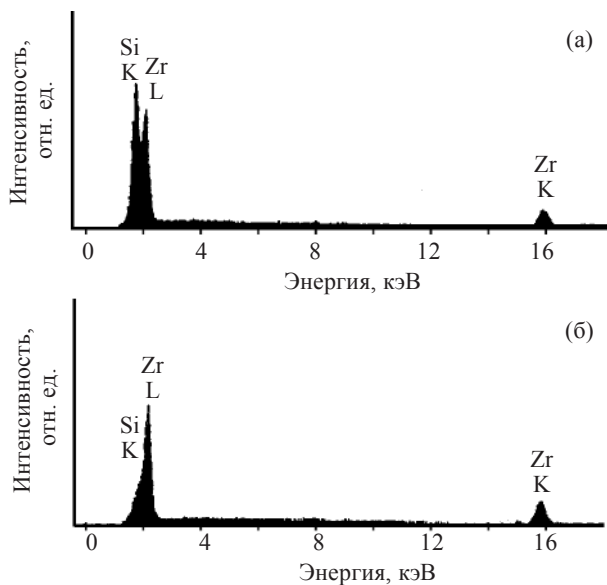


Рис. 3. Рентгеноэмиссионные спектры циркона. а — необлученный образец, б — образец, облученный непрерывным излучением CO_2 -лазера ($P = 10^6$ Вт/см²).

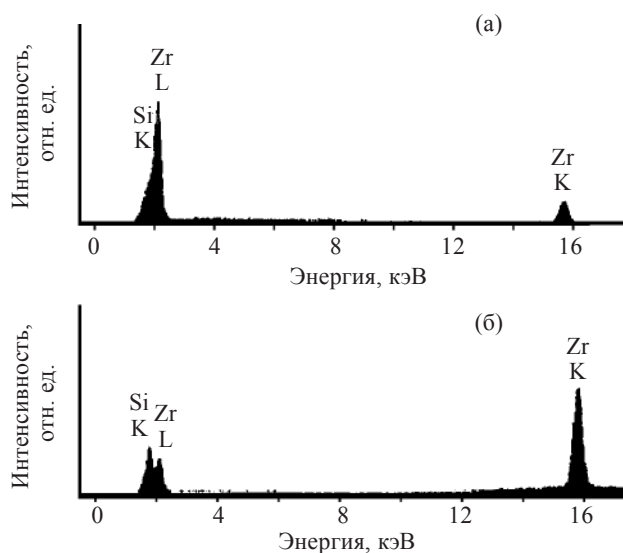


Рис. 4. Рентгеноэмиссионные спектры двух различных точек поверхности облученного CO_2 -лазером циркона. а – первая точка, б – вторая точка.

ника возбуждения $\lambda_{ex} = 234$ и 334 нм, приведены на рис. 5а и 5б, а их особенности перечислены ниже.

1) В спектрах эмиссии возникает узкая линия на $\lambda = 360$ нм, с шириной линии $\Delta\lambda = 10$ нм при возбуждении на $\lambda_{ex} = 234$ нм и с $\Delta\lambda = 3$ нм при возбуждении на $\lambda_{ex} = 334$ нм, как показано на рис. 5а и 5б.

2) Узкий пик шириной примерно 10 нм возникает также на $\lambda = 722$ нм, как можно видеть на рис. 5б.

3) Возникает также слабый пик на $\lambda = 470$ нм, что можно видеть на рис. 5б.

Спектры возбуждения этих же образцов, записанные на $\lambda = 360$ нм, обнаруживают две полосы. Первая – широкая полоса ($\Delta\lambda \approx 120$ нм) на $\lambda = 230$ нм, вторая – узкая ($\Delta\lambda \approx 5$ нм) на $\lambda = 340$ нм. Эти две полосы можно видеть на рис. 5в.

Эмиссионные спектры облученного лазером циркона, приведенные на рис. 5г, обнаруживают интенсивную линию сложной формы в области $\lambda = 400$ нм.

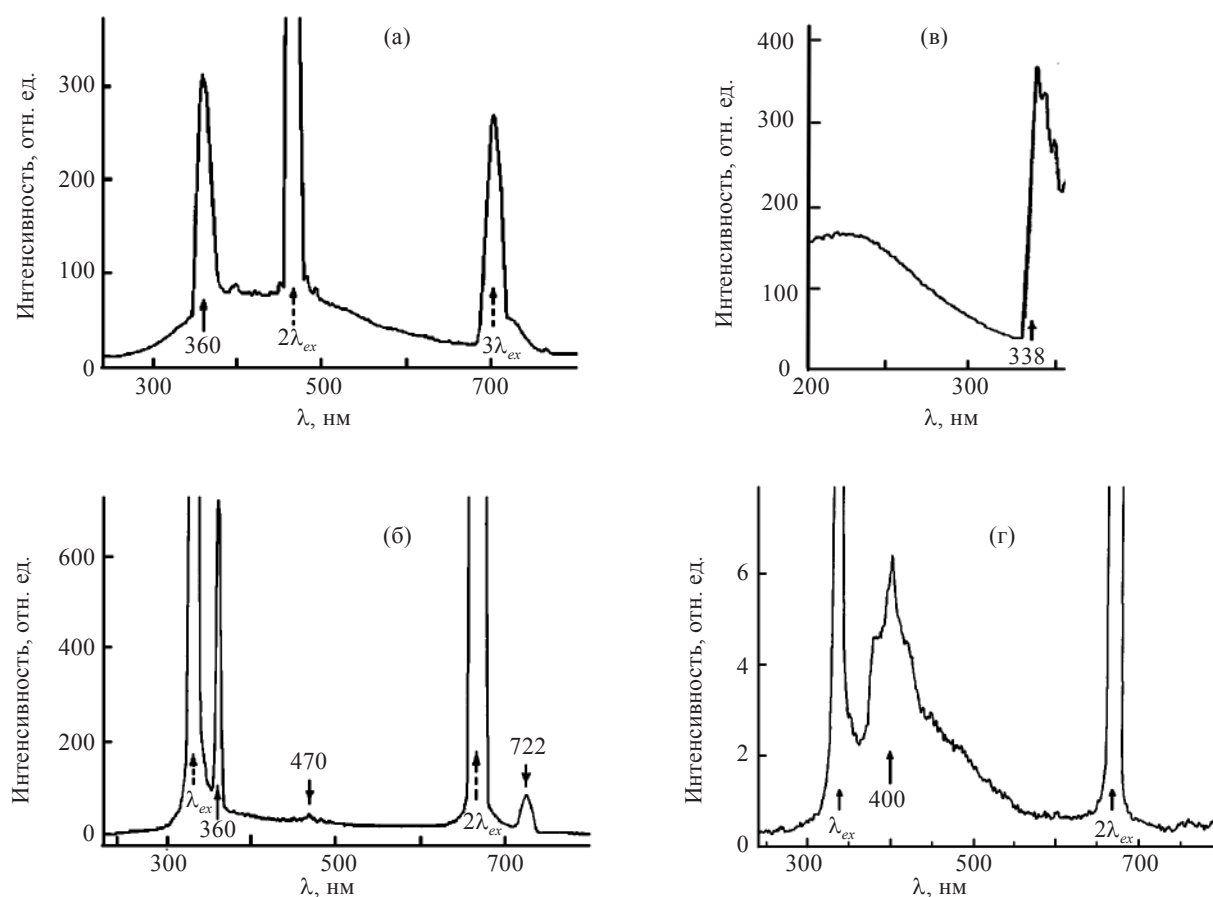


Рис. 5. Фотолюминесцентные спектры некоторых силикатов, облученных импульсным CO_2 -лазером (энергия в импульсе 3–4 Дж, длительность импульса 200 нс). а – эмиссионный спектр аморфного кварца, $\lambda_{ex} = 234$ нм; б – эмиссионный спектр аморфного кварца, $\lambda_{ex} = 334$ нм; в – спектр возбуждения аморфного кварца, записанный на длине волны 360 нм; г – эмиссионный спектр циркона, $\lambda_{ex} = 334$ нм.

Обсуждение результатов

Сравнение рентгеноэмиссионных спектров образцов, облученных как непрерывным, так и импульсным CO_2 -лазерами, показало, что селективная возгонка Si_mO_n -комплексов с облучаемой поверхности и обогащение поверхности элементами включения происходят как при непрерывном, так и при импульсном режимах воздействия.

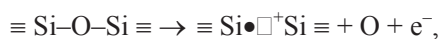
Изменение интенсивности К- и L-компонентов атомов Zr в рентгеноэмиссионных спектрах облученных образцов циркона ZrSiO_4 для двух различных точек облученной поверхности может быть связано с возникновением на облученной поверхности долгоживущих дефектных нанокластеров $[\text{Zr} \bullet \square \bullet \text{Zr}]^{n+}$. Возникновение таких нанокластеров может быть подтверждено спектрами люминесценции облученного циркона, который демонстрирует сложную форму линии на $\lambda = 400$ нм.

Фотолюминесцентные исследования облученных образцов показывают, что ИК лазерное воздействие на силикаты приводит к возникновению дефектных центров различных типов. Сравнение полученных спектров со спектрами силикатов, подвергшихся механическому или ионизирующему воздействию, дает возможность идентифицировать дефектные центры, которые возникают на поверхности при лазерном воздействии.

Мы предполагаем, что возникают дефектные центры, перечисленные ниже.

1) Узкая интенсивная линия на $\lambda = 360$ нм в спектрах, представленных на рис. 5а и 5б, обусловлена люминесценцией на дефектном центре в силикатной матрице, возникающем при ИК лазерном воздействии на силикат, и связана с формированием квазимолекулярного центра, который содержит как минимум два атома кремния. Возникновение режима суперлюминесценции, о чем свидетельствует появление узкой линии на $\lambda = 360$ нм в спектрах, представленных на рис. 5б, подтверждает это предположение.

2) На поверхности возникает также пара – кислородная вакансия и междоузельный кислород. Процесс возникновения этой пары может быть записан как



где символ $\equiv \text{Si} \bullet \square^+ \text{Si} \equiv$ означает кислородную вакансию. Этот процесс может возникать из-за разрыва Si–O-связей, а также из-за смещения мостикового кислорода в междоузлие. Возникновение этой пары сопровождается возникновением экситона, локализованного на этом дефекте. Широкая полоса, показанная на рис. 5а, представляет вибронный спектр, который возникает из-за взаимодействия

локализованного экситона с высокочастотной вибрационной модой Si–O-матрицы.

3) Полоса на $\lambda = 470$ нм связана с формированием дефектов, которые представляют двухкоординированный атом кремния = Si: [4].

4) Возникновение полосы на $\lambda = 720$ нм мы связываем с возникновением на поверхности образца силиконовых нанокластеров после ИК лазерного воздействия [5].

5) Полоса поглощения на $\lambda = 234$ нм в спектре возбуждения аморфного кварца связана с поглощением энергии на паре кислородная вакансия и междоузельный кислород [6].

6) Полоса поглощения на $\lambda = 334$ нм связана с поглощением энергии на двухатомном кремнии, а также на пероксидной цепочке $\langle \equiv \text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si} \equiv \rangle$, возникающим при ИК лазерном воздействии на силикаты.

Сложная форма эмиссионной линии в спектре люминесценции всех исследованных силикатов дает возможность предположить, что возникновение таких центров сопровождается и возникновением нанокластеров на поверхности облученных образцов. Более того, мы предполагаем, что эти кластеры содержат дефекты, рассмотренные выше.

Мы предполагаем, что механизм поглощения представляет собой многофотонное поглощение ИК лазерного излучения и возбуждение высокочастотной вибрационной моды Si–O–Si вплоть до разрыва Si–O-связей.

Заключение

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы.

1) Действие ИК лазерного излучения на силикаты приводит к селективной возгонке оксидов кремния и обогащению поверхности элементами включения.

2) Действие лазерного излучения на эти силикаты приводит также к возникновению кремниевых и металлических нанокластеров на облученной поверхности.

3) Действие лазерного излучения на циркон ведет к образованию циркониевых кластеров, в которых атомы циркона находятся в различных электронных состояниях.

4) При действии импульсного CO_2 -лазера (энергия в импульсе 2–4 Дж, длительность импульса 200 нс) на силикаты возникают различные типы дефектов:

а) пара кислородная вакансия и междоузельный кислород,

б) двухкоординированный атом кремния ($\equiv \text{Si} \bullet$),

в) двухатомный кремниевый кластер,

г) кремниевый нанокластер $\langle \text{Si}_n \rangle$, где $n > 3$;

д) сложные металл–кремниевые нанокластеры, где металлами являются алюминий, марганец, циркон и другие;

е) на двухатомном центре возникает суперлюминесценция на $\lambda = 360$ нм.

Доложенные результаты подтверждают сделанное ранее заключение, что разрыв кремний-кислородных связей при ИК лазерном воздействии обусловлен резонансным поглощением на вибрационных переходах. Это ведет к возникновению фотовосстановительных процессов и формированию кремниевых и металлических нанокластеров на облучаемой поверхности силикатов.

Мы благодарим доктора физ.-мат. наук В.Т. Дубинчука и канд. техн. наук И.М. Шведова за помощь в экспериментах и полезное обсуждение результатов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 07-02-01058.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bondar A.M., Mukhamedgalieva A.F. Photochemical induced burning of a spectral line in infrared reflection spectra of silicates // Journal of russian laser research. New York: Plenum press, 1996. V. 17. P. 534–538.
2. Мухамедгалиева А.Ф., Бондарь А.М. Лазерно-стимулированные реакции на поверхности кварца и некоторых минералов // Поверхность, физика, химия, механика. 1983. № 5. С. 125–129.
3. Mukhamedgalieva A.F., Bondar A.M. Laser-induced selective sublimation from silicates // Proc. SPIE. 1994. V. 2118–33. P. 224–226.
4. Nishikawa H., Shiroyama T., Nakamura R., Ohki Y., Nagasawa K., Hama Y. Photoluminescence from defect centers in high-purity silica glasses, observed under 7,9 eV excitation // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. № 2. P. 586–591.
5. Cazzonally M., Pavesi L. Time resolved photoluminescence of all porous silicon microcavities // Phys. Rev. B. 1997. V. 56. № 23. P. 15264–71.
6. Alonso P.J., Haliburton L.E., Kohnke E.E., Bossoli R.B. X-ray induced luminescence in crystalline SiO_2 // J. Appl. Phys. 1983. V. 54. P. 5369–5375.