

УДК 621.373.826.539

А. Ф. Мухамедгалиева, А.М. Бондарь, И.М. Шведов

СОЗДАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И КРЕМНИЕВЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАТНЫХ МИНЕРАЛОВ С ПОМОЩЬЮ ИЗЛУЧЕНИЯ CO₂ – ЛАЗЕРА *

Изучены фотовосстановительные процессы, стимулированные действием излучения CO₂ лазера — как непрерывного, так и импульсного (энергия в импульсе 3–4 Дж, длительность импульса 200 нс, эффективный диаметр лазерного пятна 1 мм) на поверхности аморфного и кристаллического кварца, а также природных силикатов (нефелин — KNa₃[AlSiO₄]₄, родонит — CaMn₄[Si₅O₁₅], циркон — ZrSiO₄). С помощью рентгеноэмиссионного анализа облученной лазером поверхности установлено, что действие лазерного излучения на поверхность этих силикатов ведет к селективной возгонке оксидов кремния, а также к обогащению поверхности металлообразующими элементами. Ключевые слова: CO₂ лазерное излучение, природные силикаты, облученная поверхность, возникновение нанокластеров, рентгеноэмиссионный анализ.

Действие излучения CO₂ лазера на силикаты сопровождается сильным поглощением инфракрасного (ИК) лазерного излучения на поверхности этих силикатов. Это связано с резонансным взаимодействием инфракрасного лазерного излучения с валентными колебаниями Si–O в силикатной матрице. Облученные сфокусированным излучением CO₂ лазера с плотностью мощности, большей 10⁵ Вт/см², ведет к возникновению лазерного факела, а также к модификации облучаемой поверхности.

Ранее нами было обнаружено, 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 металлообразующими элементами [1–3].

В настоящей работе исследованы отличительные особенности фотовос-

становительных химических превращений, происходящих на поверхности силикатов, которые связаны с образованием на поверхности металлизированных нанокластеров под действием резонансного излучения CO₂ лазера.

Объекты исследования и параметры лазеров

В качестве объектов исследования использовались образцы кристаллического кварца, аморфного кварца — SiO₂, нефелина — KNa₃[AlSiO₄]₄, родонита — CaMn₄[Si₅O₁₅] и циркона — ZrSiO₄. Образцы облучались 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 сфокусированного лазерного пятна 1 мм.

Методы исследования

Сфокусированное излучение CO₂

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

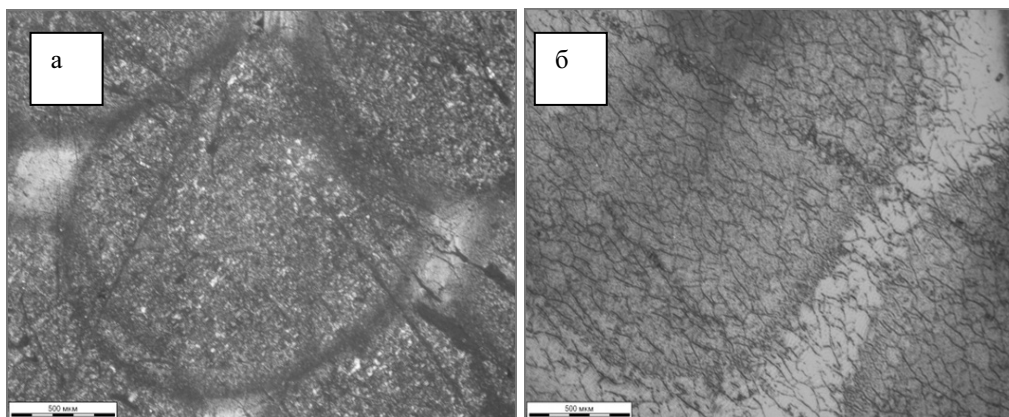


Рис. 1. Микроскопические изображения пятна на поверхности, облученной CO_2 лазером: а — лазерное пятно на поверхности нефелина, б — лазерное пятно на поверхности кварца

лазера направлялось на поверхность образца в обычной воздушной среде. Действие лазерного излучения на образцы ведет к возникновению эрозивного факела на облучаемой поверхности. В результате лазерного воздействия в области лазерного пятна происходит фотоиндуцированная модификация поверхности. Это можно увидеть на рис.1. где приведено микроскопическое изображение пятна на лазера. После облучения в пределах одних — двух суток были проведены как рентгеноэмиссионные, так и люминесцентные исследования поверхности образцов, подвергшихся лазерному облучению.

Рентгеноэмиссионные спектры облученных образцов были записаны с помощью рентгенодисперсионного аналитического спектрометра с электронным возбуждением, совмещенного с растровым электронным микроскопом РЭМ 101М. Пространственное разрешение электронно-пучкового зонда меньше 1 мкм. Рентгеноаналитический канал обеспечивал определение содержания элементов в зоне пятна от натрия до урана с погрешностью до 0,5 %.

Фотолюминесцентные спектры облученных образцов были записаны с помощью флуоресцентного спектрометра Перкин-Эльмер. Спектры фотолюминесценции снимались при падении луча света, возбуждающего люминесценцию, на образец под углом близким к 45° . Люминесцентное рассеянное излучение регистрировалось под таким же углом.

Рентгеноэмиссионные исследования

Рентгеноэмиссионные спектры облученных лазером силикатов показали, что происходит уменьшение интенсивности линии кремния и увеличение интенсивности линий остающихся элементов в спектрах образцов, облученных как непрерывным, так и импульсным лазерами. Изменение рентгеноэмиссионных спектров образцов родонита, облученных непрерывным CO_2 -лазером, показано на рис. 2.

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

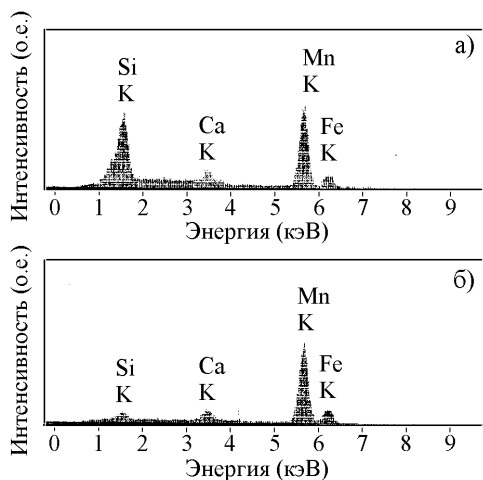


Рис. 2. Рентгеноэмиссионные спектры родонита, облученного непрерывным излучением CO_2 лазером ($P = 10^6 \text{ Вт/см}^2$)

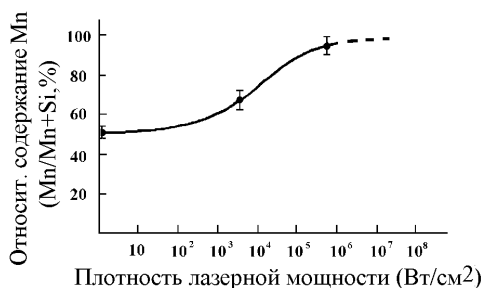


Рис. 3. Зависимость относительного содержания Mn в образце родонита от плотности лазерной мощности

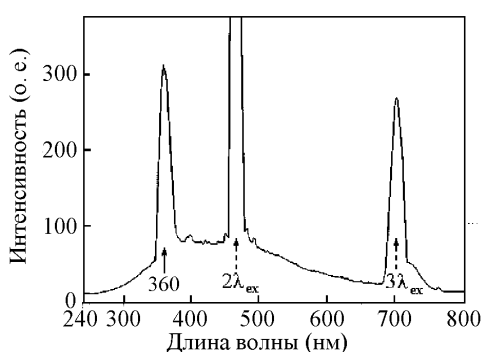


Рис. 4. Длина волны источника возбуждения 234 нм

лазерного облучения. Компьютерная обработка этих спектров позволила оп-

ределить процентное содержание остающихся металлообразующих элементов в образце (Al, Mn, Zr). Процентное содержание этих элементов в облученном образце растет при увеличении плотности лазерной мощности (рис 3).

Фотолюминесцентные исследования

Было проведено также фотолюминесцентное исследование облученной лазером поверхности силикатных минералов. Были сняты спектры возбуждения и эмиссии образцов, облученных импульсным CO_2 лазером, через три часа после облучения на спектрометре Перкин-Эльмер. Фотолюминесцентные спектры снимались для образцов, облученных при уровне потока лазерной энергии 290 Дж/см^2 , а также для двух длин волн возбуждающего излучения — 234 и 334 нм.

Фотолюминесцентные эмиссионные спектры образцов, облученных при потоке энергии, равном 290 Дж/см^2 , обнаруживают особенности, наиболее характерные из которых можно наблюдать в спектрах аморфного кварца, записанных для двух длин волн источника возбуждения — 234 и 334 нм и приведенных на рис. 4 и 5.

Эти особенности следующие:

1. В спектрах эмиссии возникает узкая линия на длине волны 360 нм с шириной 10 нм при возбуждении на 234 нм и с шириной 3 нм при возбуждении на 334 нм, как показано на рис. 4 и рис. 5.

2. Узкий пик шириной примерно 10 нм возникает также на длине волны 722 нм, как можно видеть на рис. 5.

3. Слабый пик возникает на длине волны 470 нм, что можно видеть на рис. 5.

Фотолюминесцентные спектры аморфного кварца, облученного импульсным CO_2 лазером (длительность импульса 200 нс, энергия импульса 2,3 Дж).

Спектры возбуждения этих же образцов, записанные на длине волны 360 нм, обнаруживают две полосы.

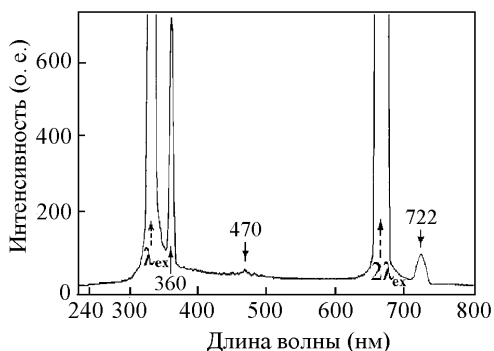


Рис. 5. Длина волны источника возбуждения 334 нм

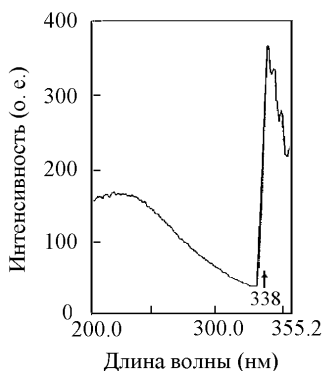


Рис. 6. Спектр возбуждения аморфного кварца

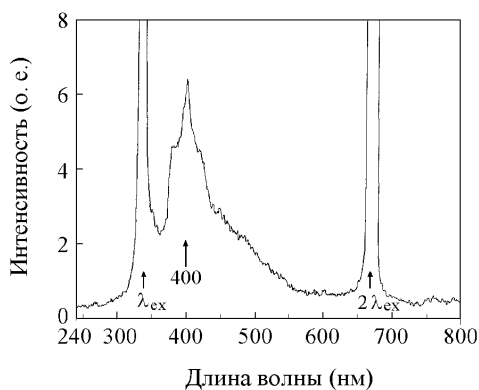


Рис. 7. Эмиссионный спектр циркона. Длина волны источника возбуждения 344 нм

Первая — широкая полоса (ширина 120 нм) на длине волны 230 нм,

вторая — узкая (ширина 5 нм) на длине волны 340 нм. Эти две полосы можно видеть на рис. 6. Эмиссионные спектры облученного лазером циркона, приведенные на рис. 7, обнаруживают интенсивную линию сложной формы в области 400 нм. Подобные линии сложной формы в районе 400 нм возникают в спектрах и других силикатов.

Фотолюминисцентные спектры некоторых силикатов, облученного импульсным CO₂ лазером (длительность импульса 200 нс, энергия импульса 2,3 Дж).

Длина волны источника возбуждения 360 нм.

Обсуждение результатов

Сравнение рентгеноэмиссионных спектров образцов, облученных как непрерывным, так и импульсным CO₂-лазерами, показало, что селективная возгонка комплексов *SimOn* с облучаемой поверхности и обогащение поверхности металлообразующими элементами происходит как при непрерывном, так и при импульсном режимах воздействия.

Фотолюминисцентные исследования облученных образцов показывают, что ИК лазерное воздействие на силикаты приводит к возникновению различных типов дефектных центров. Эти типы зависят от плотности лазерной мощности, падающей на образец. Сравнение наших спектров со спектрами силикатов, подвергшихся механическому или ионизирующему воздействию, дает возможность идентифицировать дефектные центры, которые возникают на поверхности при лазерном воздействии.

Мы установили, что порог возникновения кластеров начинается с 5,2 Дж/см². На поверхности начинают образовываться дефекты, представляющие собой кремниевые и кремний-металлические кластеры типа ≡Si⁺Si≡ и ≡Si⁺Me≡, где символ Me обозначает атом металла. В пользу образования кремниевого кластера говорит то об-

стоятельство, что характерные линии в области 400 нм в спектрах люминесценции возникают только при длине волны возбуждающего излучения, равной 334 нм, совпадающей с длиной волны максимума спектра поглощения аморфного кремния [4].

При потоке энергии лазерного излучения, большем 290 Дж/см^2 , по-видимому, возникают дефектные центры, описанные ниже. Формируется, во-первых, кластер малых размеров, подобный квантовым точкам, образующимся в полупроводниковых соединениях [5]. В пользу этого предположения свидетельствует форма спектра фотолюминесценции — узкая интенсивная линия на длине волны 360 нм и широкий пьедестал (рис. 4 и 5). Узкая интенсивная линия представляет собой бесфононную линию кластера. Широкая линия представляет собой пьедестал, обусловленный упругим взаимодействием кластера с акустическими и оптическими фононами силикатной матрицы. Малая ширина интенсивной линии (10 нм) говорит о высокой изолированности кластера от матрицы, уширение линии обусловлено взаимодействием атомов кремния с фононами.

Мы предполагаем, что формируется именно кремниевый нанокластер, в пользу чего свидетельствуют два обстоятельства.

1. Длины волн полос в спектре возбуждения облученных образцов совпадают с длинами волн полос поглощения аморфного кремния. Полоса на 335 нм совпадает с полосой поглощения, связанной с переходом в зону проводимости для аморфного кремния, а полоса на 230 нм совпадает с одной из полос поглощения монокристаллического кремния [4, 6].

2. Интенсивная линия люминесценции на длине волны 360 нм попадает в полосу поглощения кристаллического кремния [6]. Возникновение в спектрах более слабой и более широкой полосы на длине волны 720 нм также связано,

по-видимому, с образованием на поверхности образца кремниевых кластеров больших размеров. Известно, что полоса в области 720 нм характерна для аморфного кремния [7]. Сложная форма бесфононной линии в области 400 нм в спектрах люминесценции циркона говорит о том, что в образце образуются кластеры разной структуры — не только циркониевые, но и циркон-кремниевые и кремниевые. Подобные линии сложной формы в области 400 нм возникают в спектрах и других силикатов. По-видимому, сложные металл-кремниевые нанокластеры, аналогичные циркониевым, образуются и на остальных исследованных силикатах, в последних случаях металлами являются алюминий и марганец. Можно полагать, что процесс образования нанокластеров начинается с довольно низкого порога потока энергии лазерного излучения — $5,2 \text{ Дж/см}^2$. При этих значениях плотности энергии уже появляется широкая полоса в области 400 нм в спектрах люминесценции облученных образцов.

Кроме кремниевого и металлического кластеров, по-видимому, формируется также дефектный центр, представляющий собой двухкоординированный атом кремния $=\text{Si}$: с двумя разорванными валентными связями. Полоса на длине волны 470 нм связана с формированием этого дефекта [8]. Сложная форма эмиссионной линии в спектре люминесценции всех исследованных силикатов дает возможность предположить, что при большой энергии лазерного импульса на поверхности происходят восстановительные процессы, сопровождающиеся возникновением металлических и кремниевых нанокластеров на поверхности облученных образцов.

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

Заклучение

Можно сделать следующие выводы.

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

Действие лазерного излучения на эти силикаты приводит также к возникновению кремниевых, металл-кремниевых и металлических нанокластеров на облученной поверхности.

Действие лазерного излучения на циркон ведет к образованию кластеров различной структуры не только циркониевых, но и циркон-кремниевых и кремниевых. Вышеназванные нанокластеры начинают образовываться уже при действии на образцы силикатов импульсного излучения CO₂ лазера с потоком энергии, равным 5,2 Дж/см².

При действии на силикаты излучения импульсного CO₂-лазера с потоком энергии, большим 290 Дж/см², возникают различные типы дефектов: кремниевые нанокластеры малых размеров — типа квантовых точек (Si_n); кремниевые нанокластеры больших размеров; металлические нанокластеры; сложные металл-

кремниевые нанокластеры, где металлами являются алюминий, марганец, циркон и другие; двухкоординированный атом кремния (<=Si:). На кремниевом нанокластере возникает суперлюминесценция на длине волны 360 нм.

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

Исследования модификации поверхности природных силикатов с помощью CO₂ лазерного излучения представляют особый интерес в разработке новых технологий селективной дезинтеграции минерального сырья, активации адсорбционных свойств минералов, что может повысить эффективность технологических процессов на разных стадиях обогащения.

Мы благодарим В.Т. Дубинчука за помощь в экспериментах и полезное обсуждение результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bondar' A.M., Mukhamedgalieva A.F. // J. Russ. Las. Res. 1996. — V. 17. — P. 534.
2. Мухамедгалиева А.Ф., Бондарь А.М. // Поверхность, физика, химия, механика. 1983. — № 5. — С. 125.
3. Mukhamedgalieva A.F., Bondar' A.M. // Proc. SPIE. 1994. — V. 2118-33. P. 224.
4. Физика гидрогенизированного аморфного кремния. В. 2. Электронные и колебательные свойства / Под ред. Джоунопулоса Дж., Люковски Дж. — М.: Мир, 1988. — 448 с.
5. Besombes L., Kheng K., Marsal L., Mariette H. // Phys. Rev. B. 2001. — V. 63. — P. 155307.
6. Chelikowsky J.R., Cohen M.L. // Phys. Rev. B. 1976. — V. 14. — P. 556.
7. Cazzonally M., Pavesi L. // Phys. Rev. B. 1997. — V. 56. — P. 15264.
8. Nishikawa H., Shiroyama T., Nakamura R., Ohki Y., Nagasawa K., Hama Y. // Phys. Rev. B. 1992. — V. 45. — P. 586—591. **PLAS**

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Мухамедгалиева А.Ф. — доктор физико-математических наук, профессор Московского государственного горного университета, e-mail: anel-mggu@mail.ru;
Бондарь А.М. — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Московского государственного горного университета, e-mail: bam-imet@mail.ru;
Шведов И.М. — кандидат технических наук, доцент Московского государственного горного университета, e-mail: svirell@mail.ru.