

- [1] Huber J. // *EuM*. 1959. Н. 8. S. 169–174.
 [2] Косырцев В.В., Рябко В.Д., Вельман Н.Н. А.С. № 155216. БИ. 1963. № 12-2.
 [3] Milroy R.A. // *Discussion "J. of Appl. Mech."* 1967. P. 525.
 [4] Hutte. *Справочник для инженеров, техников и студентов*. 1933. Т. 2.
 [5] Полюванов К.М., Нестушиц А.В., Татарина Н.В. // *Электричество*. 1973. № 8.

Московский
 физико-технический институт

Поступило в Редакцию
 25 марта 1993 г.

03;04;07;12
 © 1993 г.

Журнал технической физики, т. 63, в. 11, 1993

ОЧИСТКА И ЛЕГИРОВАНИЕ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АЭРОЗОЛЬНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ

*Е.М.Дианов, А.С.Коряковский, В.М.Марченко, В.Ф.Лебедев,
 В.Г.Пименов, А.М.Прохоров*

Введение

При взаимодействии непрерывного лазерного излучения на длине волны 10.6 мкм интенсивностью 1–10 кВт/см² с кварцевым стеклом на его поверхности возникает эрозионный факел [1]. Вследствие большого коэффициента поглощения ($\sim 10^{-3}$ см⁻¹ [2]) и малой теплопроводности поверхность кварцевого стекла нагревается до температуры кипения (3070 ± 75 К) и происходит интенсивное диссоциативное испарение SiO₂ [3–5]. В результате возникает реактивная газовая струя, в которой по мере охлаждения наступает объемная конденсация и агломерация частиц до субмикронных размеров, газовый поток становится аэрозольным.

Условия формирования стационарного управляемого лазерного факела описаны в [6]. Анализ энергобаланса на границе мишени на основе уравнений сохранения, подтвержденный экспериментами, позволил установить высокую эффективность энергопереноса в эрозионном лазерном факеле: удельные затраты энергии лазерного излучения на испарение порядка 0.5 кВт/г/мин при КПД использования около 50% в неоптимальных условиях. При использовании промышленного электро-разрядного лазера ИЛГН-709 с мощностью многомодового излучения до 100 Вт производительность процесса испарения достигала 0.2 г/мин [6–8].

Компактность, экологическая чистота и высокая энергетическая эффективность лазерной аэрозольной дистилляции (ЛАД) по сравнению, например, с эффективностью выращивания тонких пленок путем испарения материала импульсными лазерами [9,10] определяют перспективность метода ЛАД для синтеза в лазерном факеле высокочистых тугоплавких оксидных материалов в виде субмикронных порошков, пористых (в том числе керамических) и стеклообразных покрытий и объемных изделий. Методом ЛАД были синтезированы пористые и стеклообразные покрытия из кварцевого стекла площадью в десятки см² и изделия объемом в несколько см³ с КПД осаждения 30–60% [7,8].

Экспериментальные результаты

В настоящей работе сообщается о первых результатах измерения примесного состава и легирования выращенных образцов кварцевого стекла. Исходными веществами для синтеза служили кварцевые материалы различной степени чистоты: КУВИ-1, КУ-1, техническое стекло, природный неочищенный кварцевый песок. В последнем случае мишень представляла собой кварцевую трубочку, заполненную песком, так что соотношение расходов песка и кварца составляло 1 : 2.5. При обеспечении стабильности режимов синтеза выращенные стеклообразные образцы не содержали видимых объемных газовых включений.

В работе определяли примеси металлов, гидроксила и фтора. Концентрацию примесей металлов измеряли химико-атомарно-эмиссионным методом [11]. Результаты анализа образцов, выращенных в лабораторной атмосфере, представлены в табл. 1. Из сравнения состава примесей КУВИ-1 до и после дистилляции видно, что процесс синтеза практически не сопровождается загрязнением образцов (выброс по Zn является, по-видимому, случайным). При лазерной перегонке более загрязненного сырья становится характерной очистка выращенных образцов, степень которой достигает 20 раз (Na, Zr). Образцы, синтезированные из неочищенного кварцевого песка, оптически прозрачны и не содержат газовых включений. На степень очистки выращенных образцов влияло, по-видимому, разбавление материалом трубки. Из сопоставления данных табл. 1 следует возможность многоступенчатой очистки.

Таблица 1. Химический состав примесей металлов в исходном кварцевом материале и стекле, выращенном методом ЛАД, в масс.%

Металл	Кварцевый песок		Техническое стекло		КУВИ-1	
	исходный	ЛАД	исходный	ЛАД	исходный	ЛАД
Mg	$3 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Cr	—	—	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$< 3 \cdot 10^{-6}$	$< 3 \cdot 10^{-6}$
Cu	$4 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$< 3 \cdot 10^{-7}$	$< 3 \cdot 10^{-7}$
Ti	$1 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$
Ca	$8 \cdot 10^{-4}$	$< 2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$< 3 \cdot 10^{-6}$	$< 3 \cdot 10^{-6}$
Ag	—	—	$3 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-7}$	$< 2 \cdot 10^{-7}$
Fe	$5 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-6}$	$< 1 \cdot 10^{-6}$
Zn	—	—	$9 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Na	—	—	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$
Al	$> 1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—
Mn	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	—
Pb	$< 1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$
Zr	$6 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—
Bi	—	—	$< 5 \cdot 10^{-7}$	$< 5 \cdot 10^{-7}$	$< 5 \cdot 10^{-7}$	$< 5 \cdot 10^{-7}$
Ni	—	—	$< 3 \cdot 10^{-6}$	$< 3 \cdot 10^{-6}$	$< 3 \cdot 10^{-6}$	$< 3 \cdot 10^{-6}$
Co	—	—	$< 5 \cdot 10^{-7}$	$< 5 \cdot 10^{-7}$	$< 5 \cdot 10^{-7}$	$< 5 \cdot 10^{-7}$
Cd	—	—	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$
Sn	—	—	$< 5 \cdot 10^{-7}$	$< 5 \cdot 10^{-7}$	$< 5 \cdot 10^{-7}$	$< 5 \cdot 10^{-7}$

Таблица 2. Концентрация ионов ОН в исходном материале и стекле, выращенном методом ЛАД в атмосфере, в моль%·10⁻⁴

Материал	Исходный	ЛАД
КУ-1	1200	90
Техническое стекло	160, 180	70, 80
КУВИ-1	0.2	60
"	0.2 *	110

Концентрация примесного гидроксила измерялась по спектру поглощения в области 2.7 мкм, ее зависимость в выращенных образцах от его концентрации в исходном материале дана в табл. 2. Концентрация гидроксила [ОН] не зависит от его содержания в исходном материале и, по-видимому, определяется процессом растворения атмосферных водяных паров в расплаве подложки [12]. Согласно закону Сивертса, $[ОН] = a \cdot p_h^{1/2}$, где p_h — парциальное давление водяных паров, $a = 3.8 \cdot 10^{-4}$ моль%·Па^{-1/2}. При относительной влажности 50% и комнатной температуре $p_h = 10^3$ Па [13] и $[ОН] = 1.2 \cdot 10^{-2}$ моль%, что соответствует концентрации в выращенных образцах. Следовательно, безгидроксильное кварцевое стекло может выращиваться методом ЛАД в сухой нейтральной атмосфере или в вакууме.

Процесс химического растворения атмосферной влаги в расплаве можно рассматривать как один из примеров легирования образцов. Другим примером может служить введение продуктов химических реакций, инициируемых в лазерном факеле, который был опробован при выращивании образцов в атмосфере, насыщенной фреоном.

Эксперименты по легированию кварцевого стекла во фреоновой атмосфере в процессе выращивания образцов методом ЛАД проводились в вакуумной камере. Подложка и мишень располагались вертикально. Узел крепления подложки содержал механизм вращения и подъема растущего образца, подъем мишени производился в соответствии со скоростью выгорания. Изучение непрерывного СО₂ лазера мощностью около 80 Вт направлялось на торец цилиндрической мишени через окно из NaCl, расположенное в верхней части камеры.

Перед началом эксперимента камера откачивалась до давления 10⁻¹–10⁻² Тор. Затем открывалась магистраль, соединяющая камеру с объемом, заполненным фреоном. За несколько минут камера заполнялась парами фреона до давления около 5 · 10⁻² атм. После этого в камеру напускался атмосферный воздух. Было замечено, что при повышении парциального давления паров фреона факел на кварцевой мишени ослабевает и при парциальном давлении 5 · 10⁻² атм энтальпии факела не хватало для выращивания прозрачного однородного образца. В факеле происходило разложение молекул фреона, что сопровождалось коррозией внутренней поверхности камеры, выполненной из нержавеющей стали. Согласно измерениям методом лазерной масс-спектрометрии концентрация фтора, вошедшего в образец, составила 0.64 масс %. Этот процесс может использоваться для изготовления фторированных оболочек заготовок для кварцевых световодов.

Процесс очистки выращиваемых образцов от примесных загрязнений определяется массопереносом химкомпонентов через границы между фазами. В случае ЛАД кварцевого стекла в области между исходным материалом мишени и выращиваемым образцом можно назвать границы между твердой фазой и жидкой ванной, жидкой ванной и продуктами диссоциативного испарения в газовой струе, газовой струей и окружающей атмосферой, газом струи и аэрозольными частицами, газом струи и жидкой поверхностью подложки, аэрозольными частицами и жидкой поверхностью подложки, жидкой ванной и твердой фазой подложки.

Степень очистки в процессе ЛАД связана с кинетикой элементарных процессов, с соответствующими характерными временами.

При ЛАД кварцевого стекла жидкая ванна (поверхностный расплав) по мере испарения материала движется вдоль стержня-мишени и прогревает до плавления твердую фазу. При этом вследствие различной растворимости примесей часть из них может накапливаться в расплаве. Накопление менее летучих примесей должно происходить также из-за различия давления насыщающих паров индивидуальных веществ [5]. С этими эффектами, по-видимому, связано периодическое, с характерным временем в несколько минут, затухание факела на торце мишеней из некоторых используемых материалов, которое устраивалось "обкусыванием" торца.

При сплавлении кварцевого стекла из дисперсных материалов или прогреве образцов с газами включениями лазерным излучением при атмосферном давлении до температуры плавления (2000 К) кварцевое стекло не освобождается от видимых газовых пузырьков вследствие большой вязкости материала и малой глубины жидкой ванны (< 1 мм). В образцах, выращенных методом ЛАД при соблюдении режимов синтеза, не содержалось видимых газовых включений, т. е. происходила очистка материала от летучих компонентов.

Взаимодействие реактивной газовой струи, отходящей нормально от поверхности мишени, с окружающей атмосферой ведет к изменению химсостава за счет рекомбинации продуктов диссоциативного испарения, смешения (разбавления) газов, активации газофазных химических реакций (диссоциация фреона, водяного пара) и быстрой конденсации до субмикронного размера частиц вследствие сильного пересыщения газообразных SiO_2 и SiO . Продукты газофазных и гетерофазных реакций на поверхности частиц могут легировать материал в аэрозольной стадии. Летучие компоненты с температурой кипения ниже температуры конденсации остальных уносятся газовым потоком, если не образуют химической связи на поверхностях частиц и подложки. Аналогичные процессы могут иметь место и при конденсации и осаждении частиц на подложку. Опыты по гидроксилрованию и фторированию образцов указывают на то, что характерные времена этих процессов меньше газодинамических при атмосферном давлении. И наконец, на подложке могут иметь место процессы вытеснения примеси в зону расплава.

Таким образом, при ЛАД кварцевого стекла происходят процессы, характерные не только для дистилляционной, но и зонной очистки, детальное исследование которых необходимо как для очистки физическими и химическими методами, так и для легирования. Легирование матери-

ала можно вести, конечно, и путем осаждения на подложку веществ из другой струи.

Авторы выражают благодарность И. Д. Ковалеву за измерение концентрации фтора в образцах.

Список литературы

- [1] Мачулка Г.А. Лазерная обработка стекла. М.: Сов. радио, 1979. 136 с.
- [2] Mc Lachlan Antony D., Meyer Fred P. // Appl. Opt. 1987. Vol. 26. N 9. P. 1728-1731.
- [3] Schick H.L. // Chem. Rev. 1960. Vol. 60. P. 331-362.
- [4] Куликов И.С. Термическая диссоциация соединений. М.: Металлургия, 1969. 574 с.
- [5] Семенов Г.А., Столярова В.Л. Масс-спектрометрическое исследование испарения оксидных систем. Л.: Наука, 1990. 300 с.
- [6] Дианов Е.М., Коряковский А.С., Лебедев В.Ф. и др. // ЖТФ. 1991. Т. 61. Вып. 5. С. 90-96.
- [7] Dianov M.E., Koriakovskiy A.S., Lebedev V.F. et al. // Sov. Lightwave Commun. 1991. Vol. 1. N 3. P. 223-226.
- [8] Dianov M.E., Koriakovskiy A.S., Lebedev V.F. et al. // Sov. Lightwave Commun. 1992. Vol. 2. N 3. P. 79-82.
- [9] Жерихин А.Н. Лазерное напыление тонких пленок. Итоги науки и техники. Сер. Современные проблемы лазерной физики. Т. 1. С. 197-221.
- [10] Pulsed Laser Deposition (reviews). MRS Bulletin. 1992. Vol. XVII. N 2. P. 26-58.
- [11] Лименов В.Г., Гайворонский П.Е., Шишов В.Н. // Журн. аналитической химии. 1984. Т. 39. № 6. С. 1072-1075.
- [12] Аппен А.А. Химия стекла. Л.: Химия, 1974. 850 с.
- [13] Таблицы физических величин. Справочник /Под ред. И.К.Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 1005 с.

Институт общей физики
Москва

Поступило в Редакцию
29 апреля 1993 г.

10;12
© 1993 г.

Журнал технической физики, т. 63, в. 11, 1993

МАСС-РЕФЛЕКТРОН ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕРХНЕЙ АТМОСФЕРЫ ПРИ ПОМОЩИ СПУТНИКОВ

Б.А.Мамырин, А.А.Похунков, Б.М.Дубенский, С.П.Паринов, А.Г.Федоров

1. Схема масс-рефлектрона (безмагнитного времяпролетного масс-спектрометра с фокусировкой времени пролета ионов по энергии) [1-4] удобна при исследованиях верхних слоев атмосферы Земли (ракеты, спутники), так как имеет ряд существенных преимуществ. В частности, при заданных габаритных размерах анализатора эта схема позволяет получить большее разрешение, большие чувствительность и диапазон анализируемых ионов по сравнению с другими системами; полный масс-спектр может быть получен за время порядка нескольких мкс. Масс-рефлектроны уже использовались при космических исследованиях [5].

При масс-спектрометрических исследованиях состава газа в верхних слоях атмосферы необходимо учитывать 2 обстоятельства.