

М.А. Шулепов, В.М. Орловский, В.Ф. Тарасенко, А.В. Феденев

## Получение наночастиц политетрафторэтилена при криогенных температурах

Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 9.12.2003 г.

Исследованы абляция и разрушение политетрафторэтилена (тефлон-4) в различных тепловых режимах при воздействии излучением  $\text{CO}_2$ -лазера. Показано, что при уменьшении температуры облучаемых образцов наблюдается уменьшение размеров образующихся частиц (вплоть до нескольких десятков нанометров).

### Введение

В настоящее время широко исследуются способы получения порошков из различных материалов, а мелкодисперсные порошки находят разнообразное применение в науке и технике. При получении порошка из тефлона  $[-\text{CF}_2-\text{CF}_2-]_n$  используют в основном два метода, при которых разрушается образец большого размера.

Первый метод основан на механическом дроблении заготовок, причем в ряде случаев применяются дополнительная активация исходного материала УФ-излучением [1], либо предварительная обработка электронным пучком, поскольку тефлон неустойчив к жесткому излучению (если доза облучения составляет  $5 \cdot 10^4$  Дж/кг, предел прочности тефлона при растяжении снижается на 50–90%).

При втором методе разрушение материала происходит в результате облучения образцов излучением  $\text{AgF}$ -лазера, длина волны  $\lambda = 193$  нм [1].

Исследования группы Е.М. Толстопятова [2] показали, что, несмотря на слабое поглощение тефлоном излучения  $\text{CO}_2$ -лазера ( $\lambda = 10,6$  мкм), происходит аномально быстрое разрушение материала, близкое к резонансному. Это объясняется разрушением связи С–С (энергия связи С–С в углеродном скелете органических молекул лежит в интервале 352–368 кДж/моль [3]) и возникновением неустойчивого мономера тетрафторэтилена  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ , существующего только в газовом состоянии. Часть мономеров в процессе разлета связывается друг с другом и выпадает на подложку в виде порошка. Как следствие, при изменении условий композиционирования возникает возможность получения мелкодисперсионных порошков при относительно малых затратах.

Цель данной работы заключается в исследовании абляции и разрушения тефлона-4 в различных тепловых режимах при воздействии излучением  $\text{CO}_2$ -лазера.

### Экспериментальная установка и методики

Экспериментальная установка состояла из камеры, в которую помещались образцы, импульсных лазеров и оптической системы. Для облучения использовались следующие два  $\text{CO}_2$ -лазера ( $\lambda = 10,6$  мкм): КАСКАД [4] с энергией излучения в импульсе  $\sim 3,5$  Дж, при этом длительность импульса излучения на полувысоте равнялась 100 нс (рис. 1, а), или  $\sim 6$  Дж, длительность импульса излучения на полувысоте 15 мкс (рис. 1, б), и ФОТОН-2 [5], также оптимизированный для работы на молекулах  $\text{CO}_2$ .

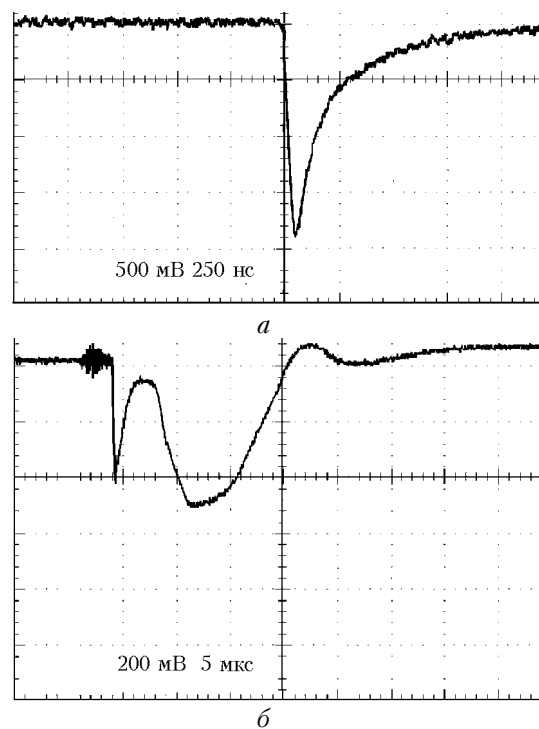


Рис. 1. Осциллограммы импульсов излучения лазера КАСКАД в различных режимах при генерации на молекулах  $\text{CO}_2$ : а – длительность импульса генерации на полувысоте  $\tau_{1/2} = 100$  нс; б –  $\tau_{1/2} = 15$  мкс

Энергия излучения в импульсе до 750 мДж, длительность импульса излучения на полувысоте от 50 до 100 нс, при этом форма импульса излучения практически не изменялась (рис. 2).

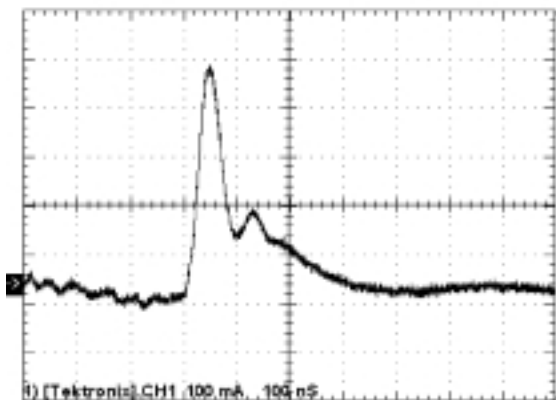


Рис. 2. Оциллограмма импульса излучения на молекулах CO<sub>2</sub>-лазера ФОТОН-2

Лазерный пучок делился на выходе лазерной установки с помощью делительной пластины из BaF<sub>2</sub>. Часть излучения использовалась для диагностики. С помощью ИКТ-1 измерялась энергия в лазерном импульсе, а с помощью фотоприемника ФП-1-форма и длительность импульса генерации. Электрические сигналы регистрировались осциллографом Tektronix TDS-220. Основная часть излу-

чения, пройдя через пластину, фокусировалась линзой из NaCl (фокусное расстояние 12,4 см) на поверхность тефлоновой пластины. Были изучены результаты воздействия лазерного излучения на пластины политетрафторэтилена толщиной 2,0 и 7,5 мм при различных температурах облучаемого образца. Пластина из тефлона либо подогревалась с тыльной стороны при помощи теплового пистолета, либо охлаждалась жидким азотом. Температура, в случае нагрева, контролировалась посредством термопары. В результате экспериментов оценивались количество вынесенного вещества  $M$  за импульс, зависимость  $M$  от температуры и длительности импульса, распределение размеров частиц в зависимости от собственной температуры мишени. Порошки собирались на пластинках из кварца. Облучение осуществлялось в воздухе. Размеры частиц тефлона анализировались с помощью микроскопа ММР-4 при 620-кратном увеличении.

## Результаты и их обсуждение

При облучении образцов продукт разрушаемого тефлона попадал на кварцевую подложку. Результаты обработки экспериментальных данных приведены в табл. 1 и 2, где  $M_1$  – количество вещества, вынесенного за серию импульсов;  $P$  – импульсная плотность мощности излучения на образце.

Данные по выносу вещества за импульс для наглядности представлены на рис. 3.

Таблица 1

Результаты, полученные при воздействии на тетрафторэтилен излучением лазера КАСКАД

$\tau_{1/2}$ , с	$\sim 15 \cdot 10^{-6}$			$\sim 100 \cdot 10^{-9}$		
Количество импульсов	30			30		
$T$ , °С	21	71–78	131–133	21	71–78	131–133
$P$ , Вт/см <sup>2</sup>	$2,9 \cdot 10^6$	$2,86 \cdot 10^6$	$2,33 \cdot 10^6$	$3,6 \cdot 10^8$	$3,3 \cdot 10^8$	$3,0 \cdot 10^8$
$M_1$ , г	$25,6 \cdot 10^{-3}$	$31,2 \cdot 10^{-3}$	$45,6 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$11,2 \cdot 10^{-3}$	$13,8 \cdot 10^{-3}$
$M$ , г/имп	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$10,4 \cdot 10^{-4}$	$15,2 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$

Таблица 2

Результаты, полученные при воздействии на тетрафторэтилен излучением лазера ФОТОН-2

$\tau_{1/2}$ , с	$\sim 100 \cdot 10^{-9}$		
Количество импульсов	90	80	100
$T$ , °С	20	66	138
$P$ , Вт/см <sup>2</sup>	$2,94 \cdot 10^6$	$2,11 \cdot 10^6$	$1,436 \cdot 10^6$
$M_1$ , г	$27,44 \cdot 10^{-3}$	$24,85 \cdot 10^{-3}$	$32,59 \cdot 10^{-3}$
$M$ , г/имп	$3,05 \cdot 10^{-4}$	$3,11 \cdot 10^{-4}$	$3,26 \cdot 10^{-4}$

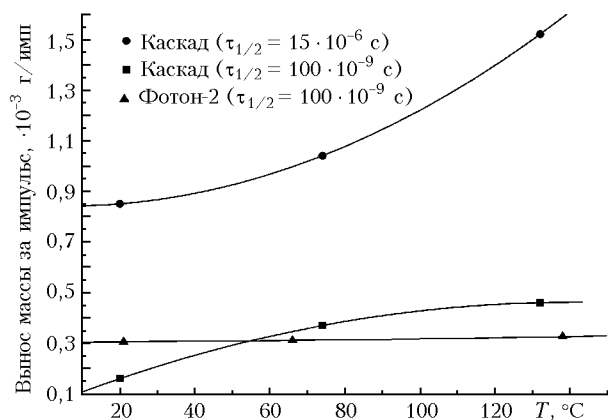


Рис. 3. Зависимость выноса массы вещества за один импульс от температуры образца при различных энергиях и длительностях импульса излучения

В табл. 1, 2 не приводятся результаты экспериментов, проведенных при температурах мишени, равных температуре жидкого азота, поскольку не удалось оценить массу вылетевшего вещества и размер частиц напыления. На сегодняшний день удалось оценить только толщину напыленной «пленки» (рис. 4).

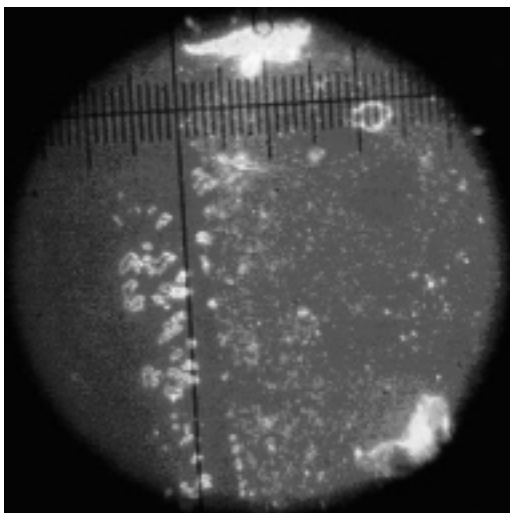


Рис. 4. Фотография «пленки» на подложке из кварца, полученная при облучении лазером ФОТОН-2 охлажденного до криогенной температуры образца из тефлона

Толщина пленки, полученной при температуре жидкого азота, составляла от ~800 нм в центре до ~300 нм на расстоянии 5 мм от центра пятна. Необходимо отметить, что на большем радиусе толщина напыления еще меньше.

Результаты цифровой обработки микрофотографий частиц тефлона показаны на рис. 5.

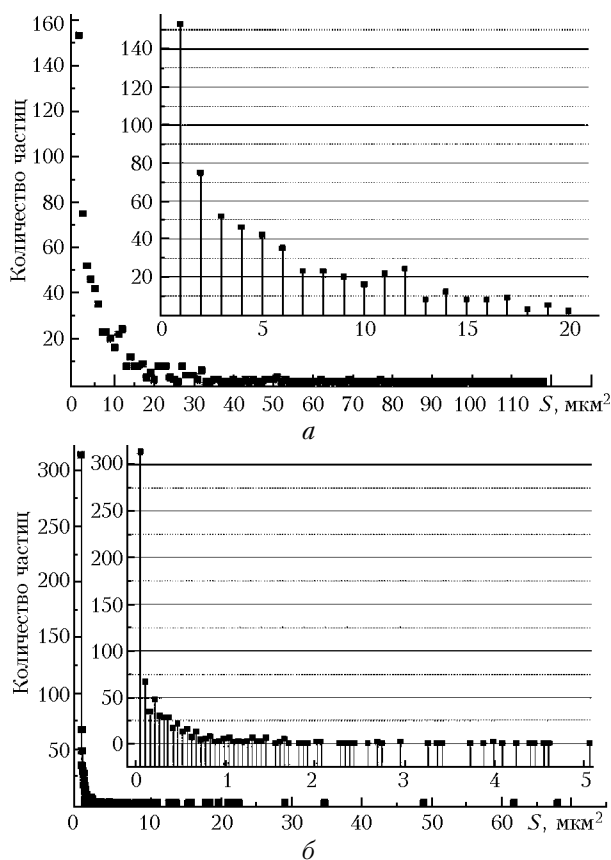


Рис. 5. Распределение размеров частиц на поверхности кварца, полученных при облучении лазером ФОТОН-2. Температура образца из тефлона 134 °C (а) и 21 °C (б)

Видно, что при уменьшении собственной температуры материала мишени средний размер частиц уменьшается, а количество частиц с таким размером возрастает. Отметим, что если собственная температура образца высока, объем вылетевшего вещества много больше, а размер вылетевших частиц крупнее, чем при низкой температуре образца [6]. При повышенных температурах основной выброс вещества идет за счет взрыва газовых пузырей, образовавшихся в объеме подогреваемого излучением материала. [2]. При криогенных температурах материала, по-видимому, имеет место только механизм абляции (испарение вещества из твердой фазы сразу в газообразную).

Необходимо отметить, что чем короче длительность импульса, точнее, чем быстрее нарастает фронт интенсивности излучения, тем выше вероятность проявления абляции, и, следовательно, в этом случае при малых длительностях импульса размер получаемых частиц также будет уменьшаться. Абляция проявляется только тогда, когда энергия  $E_1$  превышает самую слабую энергию связи  $E_2$  в молекулах, составляющих вещество, а время нарастания фронта импульса воздействующего излучения  $t_1$  до энергии  $E_1$  меньше времени распространения теплового фронта в объеме мишени  $t_2$ . Это означает, что, с одной стороны, вынос вещества происходит практически без нагрева приповерхностных слоев. С другой – вылетающие в результате воздействия частицы будут иметь наименьший размер для данного уровня энергии воздействия.

Если  $E_1$  будет больше  $E_3$ , где  $E_3$  – энергия связей, превышающая  $E_2$ , то размер частиц будет еще меньше, чем в первом случае. Поэтому сегодня говорят об абляции только в случае, если длительность импульса не превышает нескольких наносекунд.

Из наших экспериментов следует, что за счет охлаждения мишени эффекта лазерной абляции можно добиться при длительностях импульса излучения, значительно больших, чем указано выше.

Известно, что интенсивность излучения, проходящего через вещество, изменяется по закону

$$I = I_0 e^{-kl},$$

где  $k$  – натуральный показатель поглощения,  $\text{см}^{-1}$ ;  $l$  – толщина материала, см, через который проходит световой поток. Показатель поглощения в случае малой интенсивности воздействующего излучения не зависит от энергии излучения, проходящего через среду, и определяется оптическими свойствами исходного материала. Таким образом, показатель поглощения для конкретного материала зависит от температуры, плотности, молекулярного состава материала, количества примесей, дефектов в нем и может меняться во время облучения. Поэтому по изменению показателя поглощения в течение импульса воздействия можно судить об изменении свойств тефлона внутри объема, взаимодействующего с излучением.

Процесс абляции при облучении материала практически не влияет на показатель поглощения образца. В этом случае вынос вещества происходит практически без нагрева приповерхностных слоев, следовательно, показатель поглощения материала в целом должен оставаться практически неизменным. Если вынос вещества в наших экспериментах происходит в результате взрыва газовых пузырей, по теории, предложенной группой Е.М. Толстопятова, т.е. при предварительном нагреве приповерхностного слоя материала, показатель поглощения должен измениться.

### Выводы

В результате проведенных исследований взаимодействия излучения CO<sub>2</sub>-лазеров с политетрафторэтиленом в трех температурных режимах было установлено, что при уменьшении температуры мишени наблюдаются уменьшение дисперсии и среднего размера частиц и увеличение их количества, уменьшение выхода «полезного» вещества (порошка), а также уменьшение объема образца, активно взаимодействующего с излучением.

Предлагается использовать охлаждение образцов перед воздействием импульсным лазерным излучением для сохранения процесса лазерной абляции при увеличении длительности импульса излучения. Можно ожидать применение лазеров с уве-

личенной длительностью импульса при одновременном охлаждении образцов для тех сфер деятельности, где используется явление абляции: выращивание моно- и поликристаллических структур, тонких пленок, тонкой очистки поверхностей.

1. Hopp B., Geretovszky Zs., Bertoti I., Boyd I.W. Comparative tensile strength study of the adhesion improvement of PTFE by UV photon assisted surface processing // Appl. Surface Sci. 2002. V. 186. N 1–4. P. 80–84.
2. Tolstopyatov E.M., Ivanov L.F., Grakovich P.N., Krasovskiy A.M. Destruction of polytetrafluoroethylene under the action of carbon dioxide laser radiation at low pressure // Proc. SPIE. 1998. V. 3343. P. 1010–1017.
3. Судоров Л.Н., Болталкина О.В. От масс-анализа многоатомных кластеров к синтезу фторпроизводных // Сорос. образ. ж. 1997. № 11. С. 35–39.
4. Карпов В.М., Конев Ю.Г., Орловский В.М., Осипов В.В., Пономарев В.Б. Компактный электроинициационный CO<sub>2</sub>-лазер, работающий в импульсно-периодическом автономном режиме // Квант. электрон. 1988. Т. 15. № 3. С. 465–470.
5. Верховский В.С., Ломаев М.И., Панченко А.Н., Тарасенко В.Ф. Универсальные импульсные лазеры серии «Фотон» // Квант. электрон. 1995. Т. 22. № 1. С. 9–11.
6. Fedenev A.V., Alekseev S.B., Goncharenko I.M., Koval N.N., Lipatov E.I., Orlovskii V.M., Shulepov M.A., and Tarasenko V.F. UV and IR Laser Radiation's Interaction with Metal Film and Teflon Surfaces // Laser and Particle Beams. 2003. V. 21. N 2. P. 265–272.

*M.A. Shulepov, V.M. Orlovskii, V.F. Tarasenko, A.V. Fedenev. Production of polytetrafluoroethylene nanoparticles at cryogenic temperatures.*

Polytetrafluoroethylene (Teflon-4) ablation and degradation under different thermal conditions and CO<sub>2</sub>-laser irradiation have been studied. It has been observed that as the temperature of the irradiated samples decreased the size of the formed particles decreased too (up to several tens of nanometers).