

Российская академия наук
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт электрофизики
Уральского отделения Российской академии наук
(ИЭФ УрО РАН)

**УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
«СОВРЕМЕННЫЕ ЛАЗЕРЫ И ЛАЗЕРНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ»**

Б1.В.ДВ.1-2

Специальность 03.06.01 – «Физика и астрономия»

**Синтез нанопорошков методом лазерной абляции с помощью мощного
СО₂-лазера**

Материалы разработали:

д.ф.-м.н.
к.ф.-м.н., доцент
к.ф.-м.н.

Осипов В.В.
Лисенков В.В.
Платонов В.В.

Синтез нанопорошков методом лазерной абляции с помощью мощного CO₂-лазера

В.В. Осипов, В.В. Лисенков, В.В. Платонов

В настоящее время известно много химических и физических методов синтеза нанопорошков. Химические методы обладают высокой производительностью и, поэтому, синтезированные с их помощью порошки имеют низкую цену. Однако эти порошки склонны к сильной агломерации и могут иметь значительные загрязнения. Физические методы позволяют получать более чистые нанопорошки со слабой агломерацией, но они обеспечивают меньшую производительность и, следовательно, цена порошка получается более высокой. Тем не менее, зачастую, качество нанопорошка, является основным определяющим фактором при выборе метода его синтеза. При этом нередко метод лазерной абляции является наиболее предпочтительным, а иногда и единственно возможным для получения нанопорошка с требуемыми характеристиками. Несмотря на высокую себестоимость, данная технология нашла достаточно широкое применение, прежде всего благодаря универсальности (возможности получать нанопорошки различного состава) и высокому качеству получаемого нанопорошка.

Краткая сводка работ по лазерному синтезу нанопорошков представлена в таблице 1.

Таблица 1.

Тип лазера	$P_{\text{изл}}$, Вт/см ²	Буфер- ная среда	Хим. состав нано- частиц	Размер наночас- тиц, нм; $S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	Произво- дитель- ность, г/час	Ссыл- ка
Ti:sapphire, $t_{\text{имп}}=50\text{фс}$,	$2 \cdot 10^{14}$	Вакуум, $1,33 \cdot 10^{-2}$	Al	10÷50 нм		[1]

$\lambda=800$ нм		Па				
Ti:sapphire, $t_{\text{имп}}=120$ фс, $\lambda=800$ нм, $\langle P_{\text{изл}} \rangle=0,25$ Вт	$7 \cdot 10^{15}$	вода	Au	$5 \div 170$ нм	$1,6 \cdot 10^{-3}$	[2]
Nd:YAG, $t_{\text{имп}}=2$ мс, $\lambda=1,06$ мкм, $\langle P_{\text{изл}} \rangle=290$ Вт		вакуум	ZrN	$2 \div 10$ нм		[3]
XeCl, $\lambda=308$ нм, $t_{\text{имп}}=20$ нс, $\langle P_{\text{изл}} \rangle=18$ Вт	$2,3 \cdot 10^8$	O ₂ , $1,33 \div 53$ кПа	Al ₂ O ₃	$4 \div 7$ нм	$2,5 \cdot 10^{-2}$	[4]
Непрер. CO ₂ , $\lambda=10,6$ мкм, $P_{\text{изл}}=85$ Вт	$5 \cdot 10^4$	He, $2 \div 80$ кПа	ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , LaNiO ₃	$2 \div 9$ нм	1	[5]
Непрер. CO ₂ , $\lambda=10,6$ мкм, $\langle P_{\text{изл}} \rangle=2,5$ кВт	$4,2 \cdot 10^5$	Воздух, 1 атм	ZrO ₂ :CaO ZrO ₂ : MgO ZrO ₂ :Y ₂ O ₃	$10 \div 100$ нм, 16 м ² /Г	130	[6]
Непрер.CO ₂ , $\lambda=10,6$ мкм, $P_{\text{изл}}=4$ кВт		воздух, N ₂ , Ar, O ₂ ,	ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , Si ₃ N ₄ , AlN	53 м ² /Г (Al ₂ O ₃), 23 м ² /Г (Si ₃ N ₄), 35 м ² /Г (AlN)	95 (ZrO ₂), 75 (Al ₂ O ₃), 200 (Si ₃ N ₄), 230 (AlN)	[7]

Из этих работ хотелось бы выделить работы Мёллера с соавторами [6, 7], которые впервые продемонстрировали конкурентноспособность

лазерного синтеза нанопорошка по сравнению с другими методами.

Используя непрерывный CO₂-лазер с мощностью до 4 кВт, ими были получены нанопорошки различных соединений на основе ZrO₂ со средним диаметром частиц ~ 60 нм при производительности 130 г/час и энергозатратах 25 Вт·час/г.

Однако, по нашему мнению, импульсно-периодический режим работы лазера является более эффективным для синтеза нанопорошка благодаря меньшим потерям на теплопроводность.

Для реализации данного подхода использовался импульсно-периодический CO₂ – лазер “ЛАЭРТ” (рис.1). Данный лазер был подробно описан в работах [8, 9]. Он имеет следующие параметры.

Длина волны излучения	10,6 мкм
Средняя мощность излучения, регулируемая	до 800 Вт
Пиковая мощность излучения, регулируемая	до 11 кВт
Частота следования импульсов, регулируемая	до 650 Гц
Длительность импульса излучения, регулируемая	150÷350 мкс
КПД	10%

Форма импульса лазерного излучения приведена на рис.2

Для получения нанопорошка так же использовались испарительная камера и система сбора нанопорошка. Данная установка подробно описана в работах [10-12]. Ее схема приведена на рисунке 3.

Лазерное излучение фокусировалось на мишень с помощью линзы, которая также служила в качестве входного окна испарительной камеры. В результате воздействия лазерного излучения на мишень около ее поверхности возникал лазерный факел, состоящий из паров мишени. Смешиваясь с окружающим воздухом или другим буферным газом, пар охлаждался. Охлажденный пар конденсировался в виде наночастиц, которые находились в испарительной камере в состоянии взвеси. Специальный привод вращал мишень и передвигал ее линейно в горизонтальной

плоскости, так, чтобы лазерный пучок сканировал поверхность мишени с постоянной линейной скоростью, чем достигалось однородное срабатывание поверхности. На рисунке 4 показана мишень до и после испарения.

Вентилятор прокачивал воздух через камеру и нес порошок в циклон и далее электрический фильтр, где порошок собирался. Воздух очищался дополнительно в механическом фильтре и возвращался в камеру. Скорость потока газа над поверхностью мишени была ~ 15 м/с.

С помощью вышеописанного лазерного комплекса был проведен длительный цикл исследований по получению нанопорошков как простого, так и сложного состава.

В таблице 2 дана сводка результатов исследований с 1997 по 2010 г.

Таблица 2. Параметры полученных нанопорошков.

№	Материал мишени	Химический состав наночастиц	Средний диаметр наночастиц нм	Тип кристаллической решетки наночастиц	Производительность установки, г/час	Удельные энергозатраты, Вт·час/г
1.	10,1%мольн. Y_2O_3 + 89,85%мольн. ZrO_2 (10.15YSZ)	9,85%мольн. Y_2O_3 +90,15% мольн. ZrO_2 (9,85YSZ)	15	Кубическая	18÷22	

2.	Механ. смесь порошков: 85%масс. Al ₂ O ₃ и 15%масс. 1.65YSZ15	88.8%масс Al ₂ O ₃ + 11.2%масс (1.1YSZ)	17	Кубическая и тетраго- нальная	20	20÷30
3.	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃			22	20
4.	Механ. смесь порошков: 1%МОЛЬН. Nd ₂ O ₃ и 99%МОЛЬН Y ₂ O ₃	1,35%МОЛЬН. Nd:Y ₂ O ₃	22	Моноклин- ная	25÷28	18÷20
5.	То же с добавкой ZrO ₂	1%Nd: 12%ZrO ₂ :Y ₂ O ₃	20	Моноклин- ная	25	20
6.	Механ. смесь порошков: 65,4масс% CeO ₂ и 34,6масс% Gd ₂ O ₃	78,2масс% CeO ₂ + 21,8масс% Gd ₂ O ₃ Ce _{0,78} Gd _{0,22} O _{2-δ}	15	Раствор Gd в кубической решетке CeO ₂	60-80	7÷13
7.	Механ. смесь порошков 0,27%МОЛЬН Nd ₂ O ₃ Y ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	0,32%МОЛЬН Nd:YAG	18	аморфный	22	20
8.	Механ смесь порошков: Nd ₂ O ₃ (Yb ₂ O ₃), Lu ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃	Nd (Yb): (Lu _x Y _{1-x}) ₂ O ₃ x=0.25÷0.5	23	моно- клинная	30	17

9.	Механ смесь порошков: Nd ₂ O ₃ (Yb ₂ O ₃), Sc ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃	Nd (Yb): (Sc _x Y _{1-x}) ₂ O ₃ x=0.25÷0.5	23	моно- клинная	26	19
10	Механ смесь порошков: Sc ₂ O ₃ и ZrO ₂	ScSZ	13 (p= 1атм) 7 (p= 0.2атм)	кубическая	25	20
11	Fe ₂ O ₃	Fe _{2.8} O ₄ (Платонов В.В.)	17	кубическая	7	70

Нанопорошки YSZ, Al:YSZ, Nd:YAG, Nd:Y₂O₃, Nd:ZrO₂:Y₂O₃, Ce_{0,78}Gd_{0,22}O_{2-δ}, Nd (Yb):(Lu_xY_{1-x})₂O₃, Nd (Yb):(Sc_xY_{1-x})₂O₃, ScSZ, Fe_{2.8}O₄ были получены методом лазерной абляции впервые.

Все без исключения порошки слабо агломерированы и состоят из двух резко отличающихся по размерам фракций [11, 12]. Первая фракция это наночастицы сферической формы, диаметр которых не превышает 40 nm (рис. 5 а). Их доля составляет 93-97%. Вторая фракция это крупные частицы (рис. 5 б). Их доля составляет 3-7%. В основном эта фракция состоит из сферических частиц размером от 0,2 до 2 μm. Эти частицы формируются скорее всего благодаря разбрызгиванию жидкой фазы. Это подтверждается тем, что состав этих частиц или близок к составу сырья, или обогащен компонентой с более высокой температурой кипения, тогда как нанодифракция всегда имеет дефицит этой компоненты относительно сырья. В крупной фракции встречаются и бесформенные частицы с размером ~10 μm – видимо, осколки мишени.

В ходе экспериментов был обнаружен достаточно интересный факт, что в одинаковых экспериментальных условиях при разных материалах мишени

получаются нанопорошки с достаточно близкими распределениями частиц по размерам (рис. 6). Что удивительно, сходство по размерам наблюдается как у материалов с близкими теплофизическими характеристиками (Nd:Y₂O₃, YSZ, ScSZ), так и существенно различными (Nd:Y₂O₃, CeGdO, Fe₂O₃).

Впервые такая возможность была отмечена в работе [13], однако она не была достаточно хорошо обоснована. Во первых, разработанная там аналитическая модель, является очень приближенной, во вторых, она никак не учитывает кинетику конденсации наночастиц. Очевидно, что в таком случае никаких выводов о размерах наночастиц сделать нельзя.

Более корректно процесс формирования наночастиц в факеле, формируемом лазером “ЛАЭРТ”, был рассчитан в работе [12]. Параметры лазерной плазмы были определены численным интегрированием одномерной системы гидродинамических уравнений, а кинетика конденсации рассчитывалась с помощью модели квазихимической конденсации, разработанной в [14, 15]. Расчетные функции распределения наночастиц по размерам для YSZ, CeGdO и Nd:Y₂O₃ получились достаточно близкими, однако форма этих функций отличалась от полученных в экспериментах. Эти отличия объясняются, во первых, одномерностью модели (необходима как минимум двумерная, а возможно и трехмерная постановка задачи), во вторых, тем, что не была учтена коалесценция наночастиц. Таким образом, хорошего теоретического объяснения схожести функций распределения наночастиц по размерам до сих пор нет.

Можно только предположить, что данное явление обусловлено схожими параметрами лазерных факелов с различных материалов мишени, в частности динамикой давления. Это сходство получается благодаря постоянству давления воздуха в испарительной камере, равному 1 атм. Справедливость данного предположения подтверждается тем, что функция распределения наночастиц ScSZ, полученных при давлении 0,2 атм существенно отличается от всех остальных, в том числе и от наночастиц того же материала, полученных при атмосферном давлении. Некоторые отличия

наблюдаются и в функции распределение для Fe_2O_3 . Она несколько шире, чем для редкоземельных оксидов, однако разница в форме не настолько существенна и средний размер частиц примерно такой же.

В отличие от редкоземельных оксидов наопорошок Fe_2O_3 обладает выраженными магнитными свойствами. Результаты исследования этих свойств приведены на рисунке 7. Видно, что нанопорошок, полученный при атмосферном давлении, имеет большую удельную намагниченность насыщения M_s ($65\text{Gs}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$) и меньшую коэрцитивную силу H_c с 77Oe по сравнению с полученными при $0,15\text{ атм}$ наночастицами, для которых $M_s=53\text{Gs}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$ и $H_c=280\text{Oe}$.

Не до конца объясненным пока остается еще один экспериментальный факт, заключающийся в том, что наночастицы могут формироваться в метастабильной фазе, то есть в фазе не характерной для комнатной температуры. В качестве примера можно привести оксид иттрия, активированный неодимом [16]. Вместо кубической фазы, характерной для оксида иттрия при комнатной температуре, наночастицы формируются в моноклинной фазе, в которую оксид иттрия переходит только при высоких температурах и давлениях. По всей видимости, наночастицы кристаллизуются в моноклинной фазе, обладающей более высокой энергией, поскольку тепловыделение при этом меньше. Далее должен произойти переход в кубическую фазу, обладающую более низкой энергией. В работе [17] высказано предположение, что наночастицы остывают достаточно быстро и, в результате, происходит “замораживание” моноклинной фазы. Мы оценили характерное время фазового перехода по следующей формуле:

$$\tau = \left(A \sqrt{T} \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \right)^{-1} \quad (1)$$

где T – температура, k – постоянная Больцмана, A – коэффициент пропорциональности, Q – энергия активации фазового перехода. Значения A и Q были получены нами в результате обработки экспериментальных данных по отжигу нанопорошка. Достаточно высокое значение $Q = 3\text{эВ}$ объясняется

тем, что наночастица в силу своих размеров содержит в себе мало дефектов, что осложняет формирование зародыша новой фазы.

Зависимость характерного времени фазового перехода от температуры представлена на рисунке 8. Видно, что при температуре плавления оксида иттрия ($2400\text{ }^{\circ}\text{C}$) это время приблизительно 2 ms . Это время больше, чем время остывания лазерного факела, которое, как будет показано ниже, составляет около 1 ms . Это значит, что за время остывания наночастицы фазовый переход из моноклинной фазы в кубическую произойти не успевает, то есть наночастица остается в моноклинной фазе.

Помимо энергетических соображений, причиной кристаллизации наночастицы в моноклинную фазу в [17] было названо высокое поверхностное натяжение жидкой наночастицы. Подобный тезис был высказан ранее в [18] и подтвержден оценочными расчетами, однако точность подобных расчетов не высока. Таким образом, данный вопрос по-прежнему остается открытым.

Для более детального прояснения вопросов связанных с синтезом нанопорошков было проведено комплексное экспериментально - теоретическое исследование [19-21] испарения материала мишени, формирования и динамики лазерного факела, то есть процессов, являющихся наиболее важной составляющей процесса синтеза нанопорошка.

Форму светящейся области лазерного факела и развитие ее во времени мы исследовали с помощью скоростной кинокамеры ВФУ-1. При этом за один импульс излучения CO_2 -лазера получался ряд изображений факела с интервалом между кадрами $15,5\text{ мкс}$ и временем экспозиции кадра $\sim 1\text{ мкс}$.

Для исследования поведения лазерного факела во времени и пространстве после того, как лазерная плазма остынет и перестанет светиться, использовался теневой метод.

Результаты исследований приведены на рисунке 9. Светящаяся часть лазерного факела на верхнем ряде снимков. Видно, что она имеет форму иглы, причем ее начальный диаметр ($0,5\text{ мм}$) меньше пятна фокусировки, а

максимальный (≈ 2 мм) реализуется в момент времени 130 мкс. Высота светящейся зоны достаточно хорошо коррелирует с мгновенной мощностью лазерного факела излучения. Вблизи пика лазерного импульса факел достигает максимальной длины 22 мм. На заднем фронте лазерного импульса его длина уменьшается, а затем светящаяся область факела исчезает совсем.

Теневые фотографии, приведенные в среднем и нижнем рядах, позволяют проследить динамику всех зон факела, в том числе и несветящихся. На переднем фронте лазерного импульса факел так же, как и его светящаяся область, имеет форму простого столба. При этом отчетливо виден турбулентный характер движения окружающего воздуха. На заднем фронте импульса излучения начинается остывание лазерного факела, которое сопровождается расширением области турбулентности, что можно интерпретировать как начало перемешивания лазерной плазмы и окружающего воздуха. Расстояние, на котором наблюдается интенсивное вихреобразование, неплохо согласуется со спектроскопическими данными о начале конденсации. По всей видимости, эти вихревые образования состоят из смеси конденсирующегося пара, наночастиц и воздуха. Вследствие малости размеров, температура наночастицы примерно равна температуре окружающего газа. Таким образом, время остывания наночастицы будет совпадать с характерным временем перемешивания лазерной плазмы и воздуха, которое, судя по теневым фотографиям, составляет приблизительно 1ms.

Термогидродинамические процессы взаимодействия лазерного излучения с мишенью, приводящие к ее испарению нами были исследованы теоретически. Для этого была создана трехмерная модель процессов взаимодействия лазерного излучения с веществом.

Основу модели составляет трёхмерное уравнение теплопроводности:

$$c(T) \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\lambda(T) \nabla T) + Q_{in} \quad (2)$$

дополненное уравнениями движения жидкого расплава [22]:

$$\operatorname{div}(\vec{v}) = 0 \quad (2)$$

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} = -\frac{1}{\rho} \nabla P + \nu \Delta \vec{v} \quad (3)$$

где: c – объемная теплоемкость, λ – коэффициент теплопроводности, Q_{in} – внутренний источник тепловыделения, ρ – плотность, P – давление, ν – кинематическая вязкость.

Лазерный пучок, распространяющийся вдоль оси z и падающий на поверхность xy вещества, создает объемный источник теплоты с плотностью мощности:

$$Q_{in} = \alpha I(x, y, z, t) \quad (4)$$

где α – коэффициент поглощения света, $I(x, y, z, t)$ – распределение интенсивности света в среде, которое в случае лазерного излучения определяется следующим образом:

$$I(x, y, z, t) = (1 - R)I_0(x, y) \cdot \exp(-\alpha z) \cdot f(t) \quad (5)$$

где $I_0(x, y)$ — распределение интенсивности излучения в фокусном пятне, R – коэффициент отражения света, $f(t)$ – форм-фактор, учитывающий изменение интенсивности излучения от времени (рис.2). В качестве начального условия принималась температура мишени равная 300К. Это же значение принималось в глубине мишени (при x, y и $z \rightarrow \infty$) в качестве граничных условий. Граничные условия по потоку пара, температуре кипения и давлению на поверхности определились уравнениями Клапейрона – Клаузиуса и Герца-Кнудсена.

Распределение интенсивности лазерного излучения в пятне фокусировки $I_0(x, y)$ приведено на рис. 2, (верхняя вставка). Оно неплохо аппроксимирует экспериментальные данные (нижняя вставка).

Экспериментально измеренный размер пятна фокусировки составлял $0,5 \times 0,7$ мм. Коэффициент отражения излучения от поверхности мишени подбирался исходя из глубины и формы лазерного кратера, появляющегося в мишени при воздействии на неё одного импульса сфокусированного

излучения, и количества испаренного при этом материала. Форма импульса и пиковая мощность излучения в расчетах также соответствовали в реализующемся эксперименте аналогичным параметрам (рис. 2), энергия импульса в данном случае составляла 1 Дж.

Для сравнения были рассмотрены два вещества – это иттрий-алюминиевый гранат (YAG) и оксид циркония, стабилизированный иттрием (YSZ), то есть вещество, состоящее из 92% ZrO_2 и 8% Y_2O_3 . Эти вещества существенно различаются по коэффициенту теплопроводности, но имеют близкие остальные теплофизические характеристики [23-25].

Проделанные расчеты позволили проследить динамику испарения материала мишени в сочетании с вытеснением жидкого расплава под действием избыточного давления паров мишени, что в совокупности приводит к формированию кратера. Динамика формирования кратера для YAG и YSZ представлена на рисунках 10 и 11 соответственно.

Под действием избыточного давления паров мишени начинается частичное вытеснение жидкого расплава из зоны испарения. Следствием вытеснения расплава является формирование бруствера над поверхностью мишени. Заметным бруствер становится примерно к моменту времени 100 μs (рис. 10а и 11а). Последующие 100 μs происходит быстрый рост бруствера и углубление кратера благодаря испарению (преимущественно) и вытеснению жидкого расплава (рис. 10b и 11b). По инерции движение расплава, формирующего бруствер, продолжается на спаде интенсивности лазерного импульса. Этот процесс заканчивается для YAG примерно к 400 μs (рис. 10с), а для YSZ, вследствие меньшего объема расплава – примерно к 300 μs (рис. 11с). Далее благодаря силам поверхностного натяжения рост бруствера останавливается и слегка сглаживается его форма. Это является началом стекания расплава вглубь кратера под действием сил поверхностного натяжения (действие гравитационных сил здесь пренебрежимо мало), однако

кристаллизация расплава останавливает этот процесс в самой начальной стадии – к 500 μs для YAG и 400 μs для YSZ (рис. 10d и 11d).

Качественным подтверждением проделанным расчетам может служить микрофотография кратера, образовавшегося при воздействии на мишень одного лазерного импульса (рис. 12)

Вытеснение расплава давлением паров лазерного факела является причиной нарушения стехиометрии испарения смеси оксидов имеющих разную температуру кипения. Легкокипящий компонент испаряется быстрее, и его концентрация падает до тех пор, пока скорости испарения обоих компонентов не сравняются. Однако, благодаря вытеснению, часть расплава, обеднённого легкокипящим компонентом, уходит из зоны испарения, открывая лазерному излучению путь к участкам мишени с исходным составом смеси. В результате, в лазерном факеле и, как следствие, в полученном из него нанопорошке наблюдается избыток легкокипящего оксида, а в застывшем оплаве на поверхности мишени – недостаток.

На рисунке 13 представлены зависимости объёмов испарённого материала и вытесненного расплава, а так же, степени нестехиометрии нанопорошка (δ) от энергии лазерного импульса. Величина δ определялась следующим образом:

$$\delta = ([Y]/[Al])_m / ([Y]/[Al])_{np}$$

где индексы m и np означают исходную мишень и нанопорошок соответственно.

Форма импульса излучения поддерживалась постоянной, поэтому изменение энергии достигалась изменением максимума мощности излучения.

Видно, что степень нестехиометрии уменьшается с увеличением энергии лазерного импульса, что связано с ростом испарённого объёма по отношению к вытесненному.

Для проведения эксперимента [26] была приготовлена мишень из грубых порошков (1-10 μm) оксидов иттрия и алюминия. Подбор соотношения этих оксидов был осуществлен экспериментально. При этом

оказалось оптимальным содержание оксида иттрия превышающее в 1,5 раза его содержание в YAG, что хорошо соответствовало результатам расчетов.

Элементный анализ полученного порошка показал соотношение концентраций $[Y]/[Al] = 3/5$, которое соответствует YAG. Образец керамики спеченной из данного порошка приведен на рисунке 13, на вставке. Микроскопия и рентгенофазовый анализ подтвердили наличие структуры граната и практически не выявили посторонних примесей в образце.

Для оценки эффективности лазерного испарения важными характеристиками являются доля энергии, приходящиеся на прогрев, расплав и испарение материала мишени. На рисунке 14 а и б представлена динамика перераспределения энергии лазерного излучения между твердой, жидкой и газообразной фазами в YAG и YSZ соответственно. Пунктирной кривой на рисунках показана зависимость от времени энергии лазерного импульса, введенной в мишень. Видно, что качественно ход кривых для YAG и YSZ одинаков, различия лишь количественные и обусловлены разными коэффициентами теплопроводности.

В течении интенсивного воздействия лазерного излучения на мишень (первые 300 μ s) происходит активное перераспределение энергии между твердой, жидкой и газообразной фазами, что обусловлено интенсивным нагревом, плавлением и испарением мишени. Далее преобладающим становится процесс остывания мишени, который характеризуется кристаллизацией расплава, и, как следствие, уменьшением доли энергии в жидкой фазе и увеличением в твердой. Доля энергии в газообразной фазе при этом остается постоянной, так как в модели принимается, что все испаренное вещество улетело в виде лазерного факела и пар сконденсировался уже вдали от мишени.

Видно, что доля энергии, приходящаяся на испарение в YAG, составляет 35%, а в ZrO₂ – 45%. Разница между ними обусловлена более высокой теплопроводностью YAG, обеспечивающей лучший уход тепла вглубь мишени. Если данные значения умножить на коэффициент

поглощения лазерного излучения ($1 - R$), то получится эффективностью испарения, то есть отношение энергии, затраченной на испарение (W_{ev}), к общей энергии лазерного импульса (W_{las}). Для YAG эффективность испарения (W_{ev}/W_{las}) составляет $\approx 10\%$ а для $ZrO_2 \approx 12\%$, что неплохо согласуется с экспериментальными данными.

Выводы

- Разработана технология синтеза нанопорошков методом лазерной абляции, которая позволяет получить чистые нанопорошки сложных составов с узким распределением частиц по размерам, как из чистых веществ, так и из механических смесей порошков различного состава.
- Впервые методом лазерной абляции были получены нанопорошки следующих составов: YSZ, Al:YSZ, Nd:YAG, Nd:Y₂O₃, Ce_{0,78} Gd_{0,22} O_{2-δ}, Nd (Yb):(Lu_xY_{1-x})₂O₃, Nd (Yb):(Sc_xY_{1-x})₂O₃, ScSZ, Fe_{2.8}O₄.
- При одних и тех же параметрах импульса лазерного излучения и прочих равных условиях распределения наночастиц по размерам для различных материалов оказываются достаточно близкими.
- Проведённые расчёты позволили детально прояснить динамику испарения мишени и формирования кратера. Расчёты позволили обосновать наблюдаемую в эксперименте эффективность испарения мишеней из YAG и YSZ на уровне $\sim 10\%$.
- Впервые при лазерной абляции мишеней длительным (>200 мкс) импульсом излучения CO₂ лазера получены нанопорошки с заданной стехиометрией Nd³⁺:YAG и высокой производительностью 24 г/час.

Рисунки



Рис.1. Фото CO₂-лазера “ЛАЭРТ”

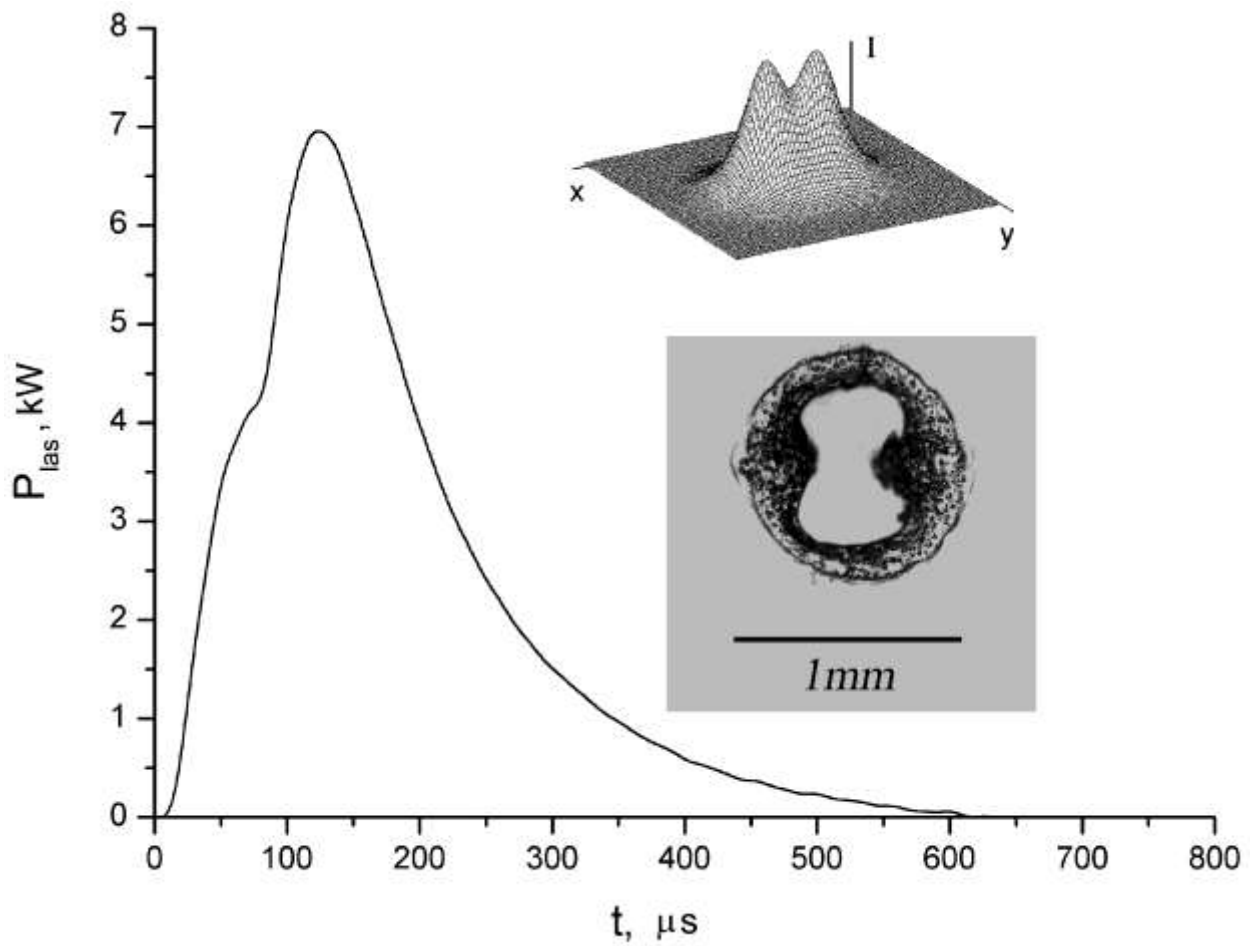


Рис.2 Форма импульса лазерного излучения.

На вставках: сверху - распределение интенсивности лазерного излучения в фокальном пятне, использованное в численных расчетах; внизу - след лазерного излучения на пленке.

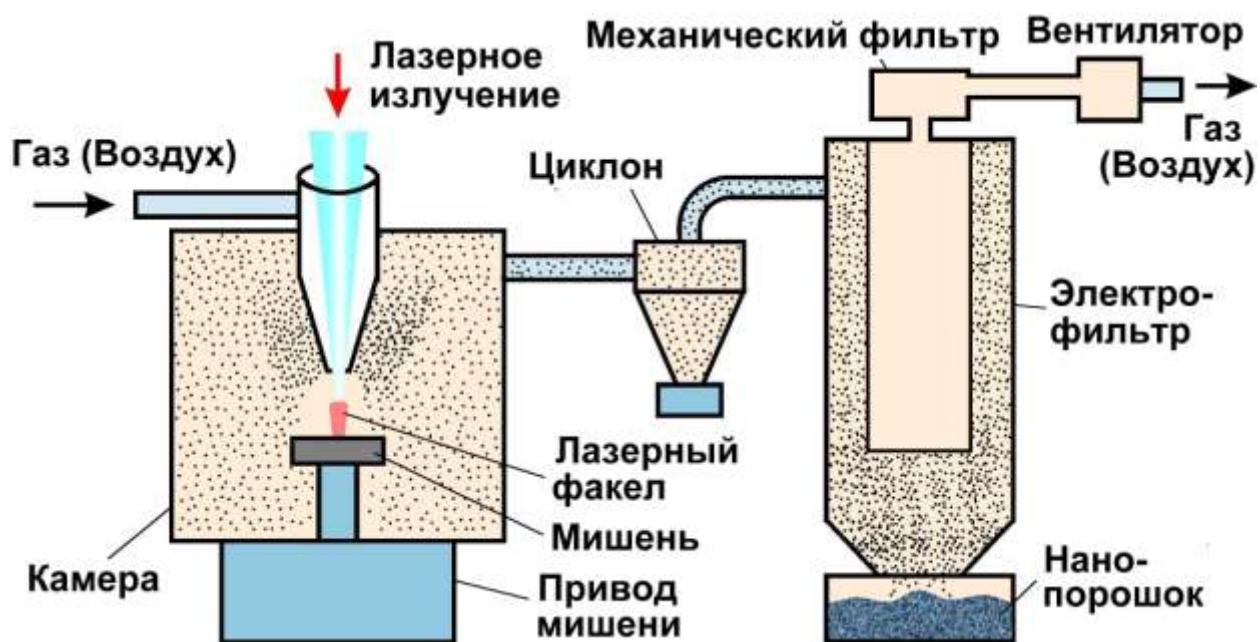
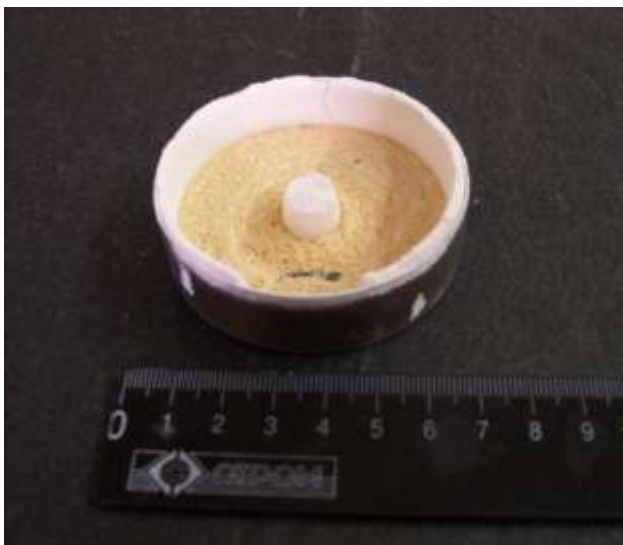


Рис.3 Схема установки для получения нанопорошка.

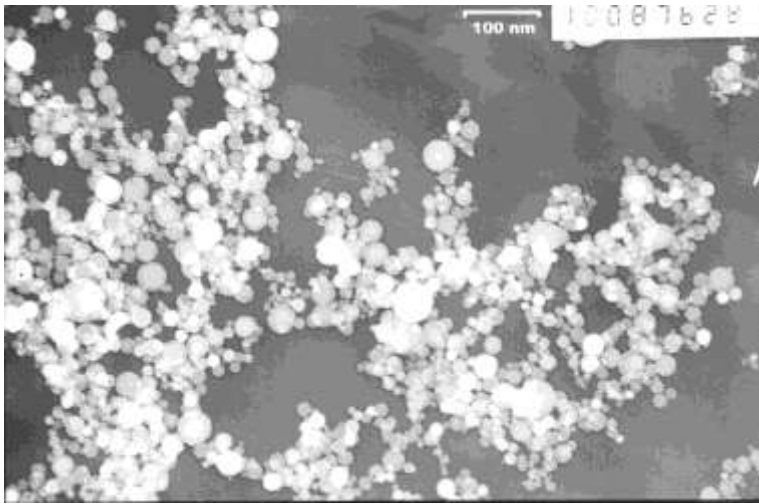


а)

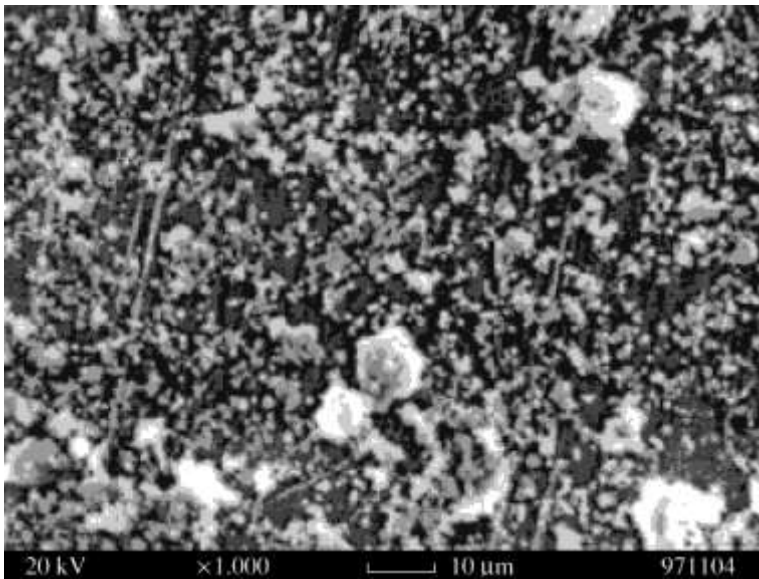


б)

Рис 4. Фото мишеней до (а) и после (б) лазерного испарения.



а)



б)

Рис. 5 Фото наночастиц (а) и крупных частиц (б).
Фото из работы [12] выполнено Мурзакаевым А.М.

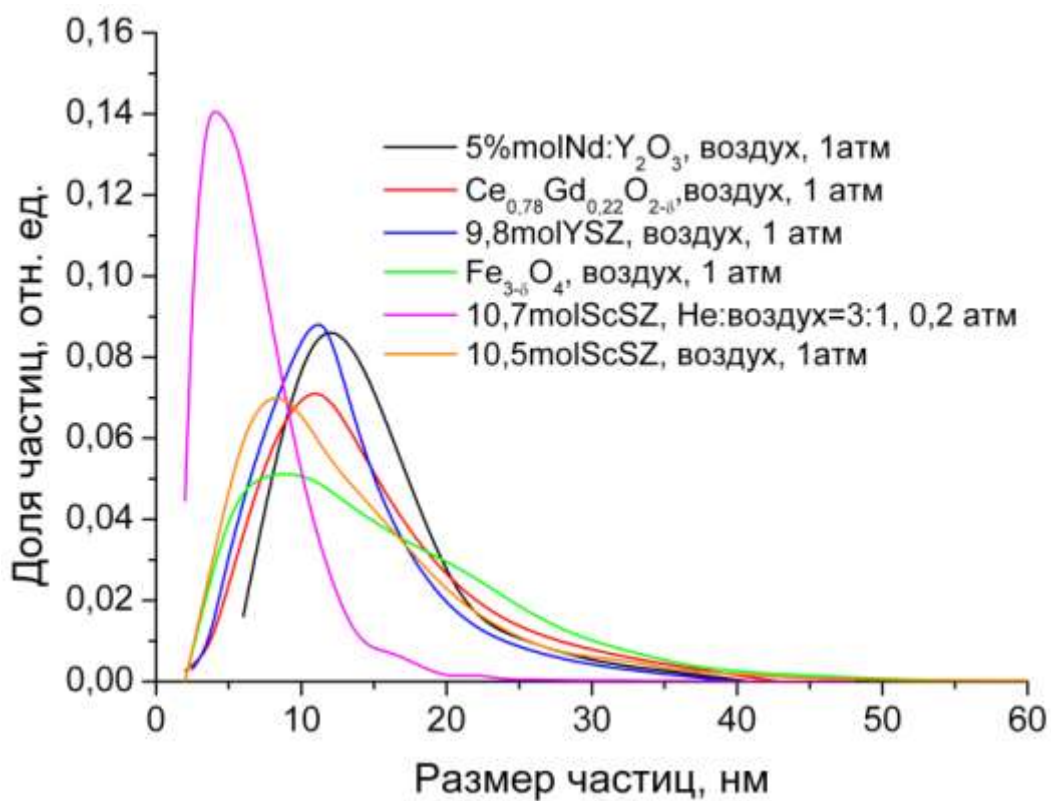


Рис. 6. Функции распределения наночастиц по размерам. Для Nd:Y₂O₃, Ce_{0,78}Gd_{0,22}O₂, YSZ функции распределения взяты из работ [12, 13].

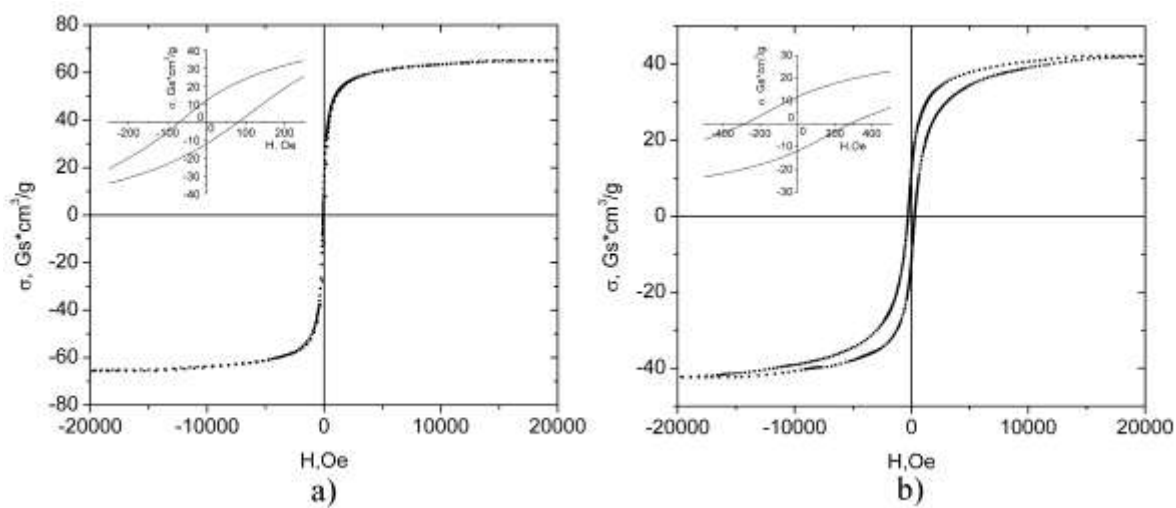


Рис. 7 . Форма петли гистерезиса для нанопорошков оксида железа, полученных при давлении воздуха 1 атм (а) и давлении 0,15 атм (b) (на вставках показаны увеличенные центральные части соответствующих графиков).

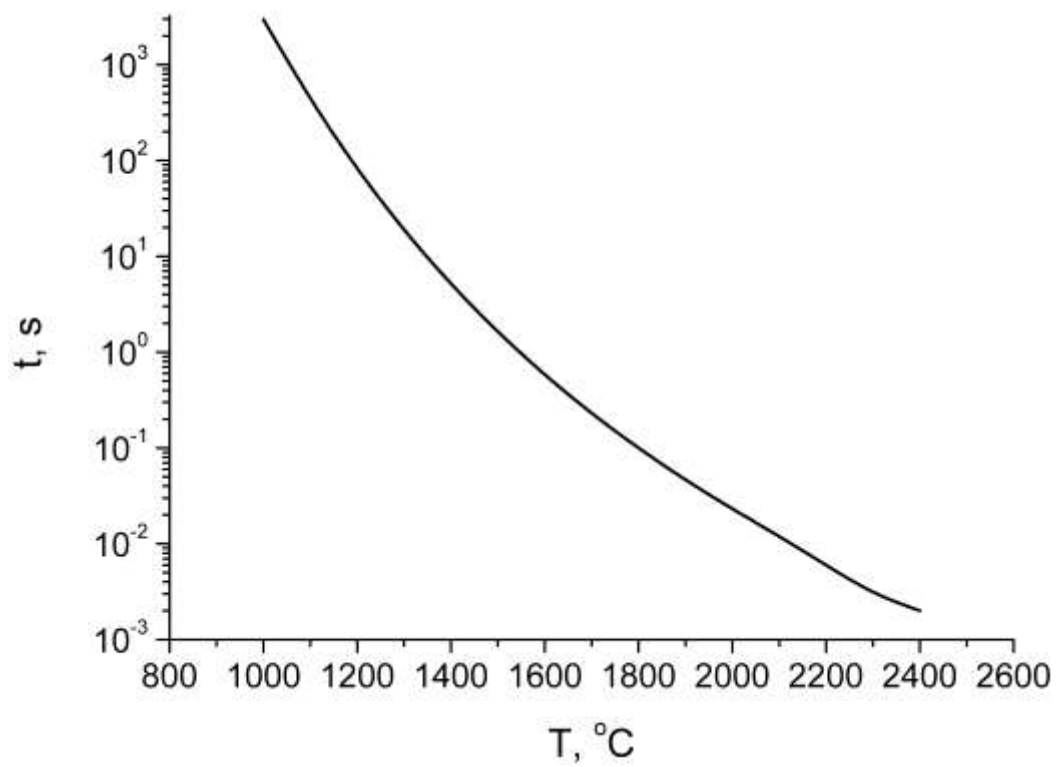


Рис.8. Зависимость характерного времени перехода нанопорошка $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$ из моноклинной фазы в кубическую от температуры.

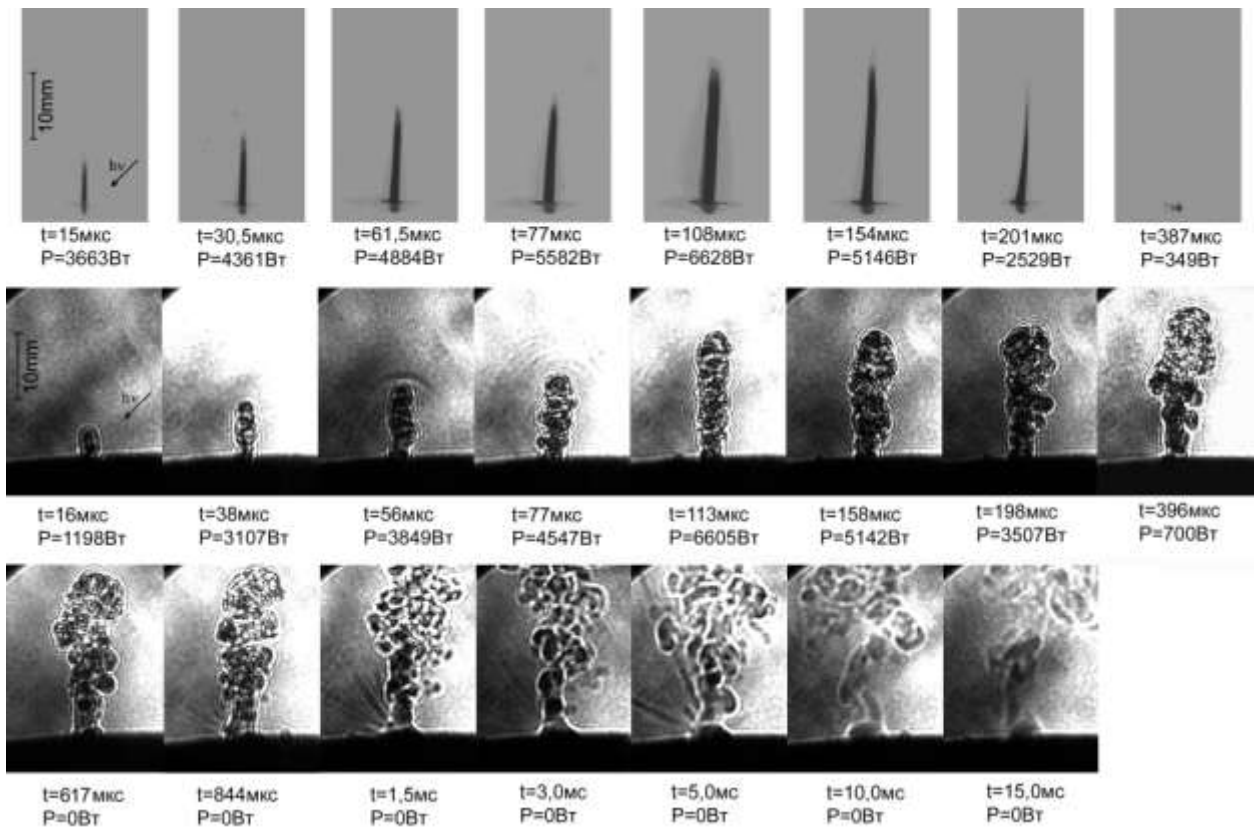


Рис. 9. Кинограмма собственного свечения лазерного (верхний ряд снимков) факела от YSZ-мишени и его теневые изображения (два нижних ряда). Время отсчитывается с момента появления факела. Под значением времени приведены соответствующие значения мощности лазерного излучения.

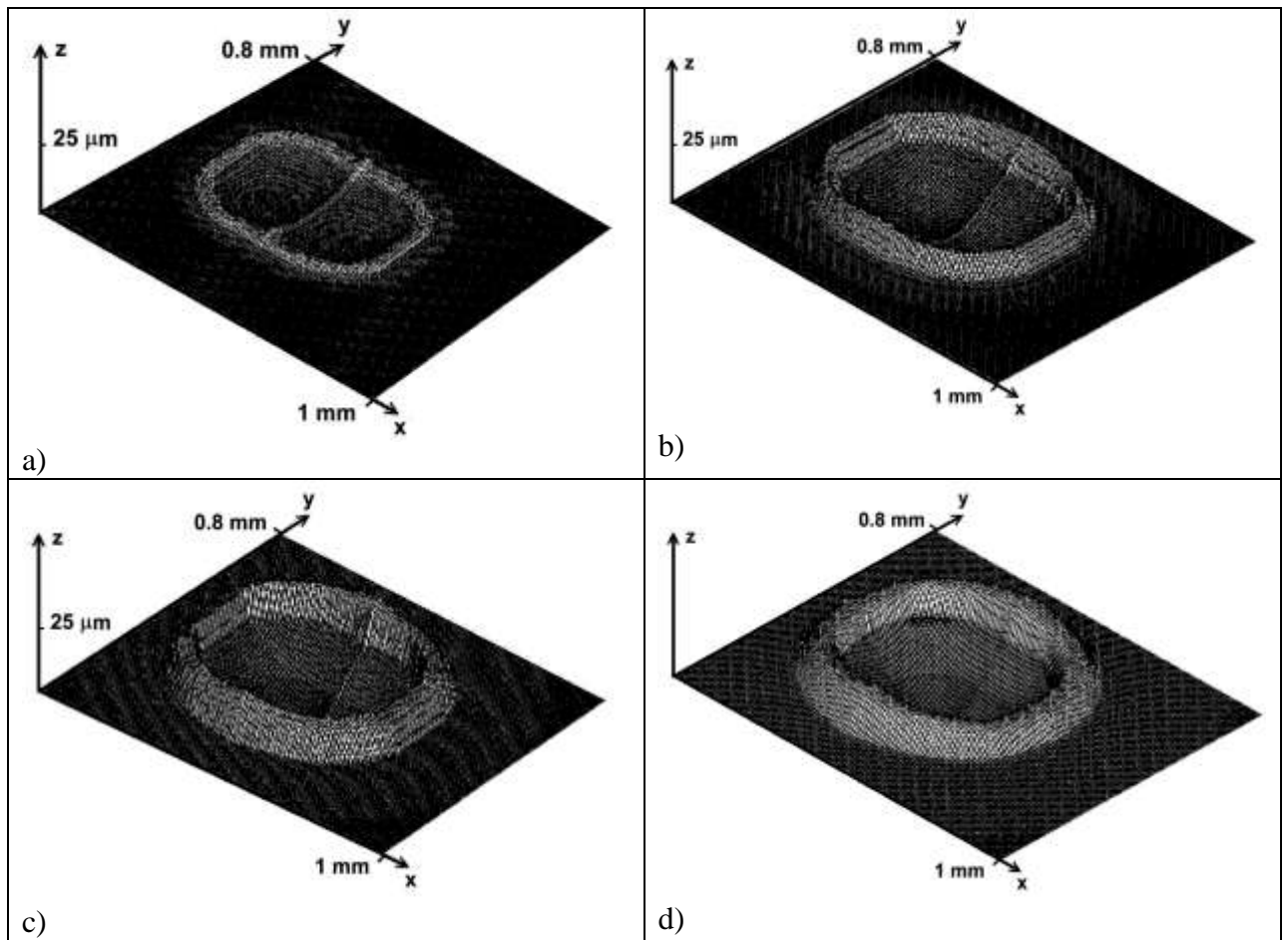


Рис. 10. Динамика формирования бруствера и кратера в YAG мишени под действием лазерного импульса. Для наглядности масштаб по оси z завышен в 5 раз.

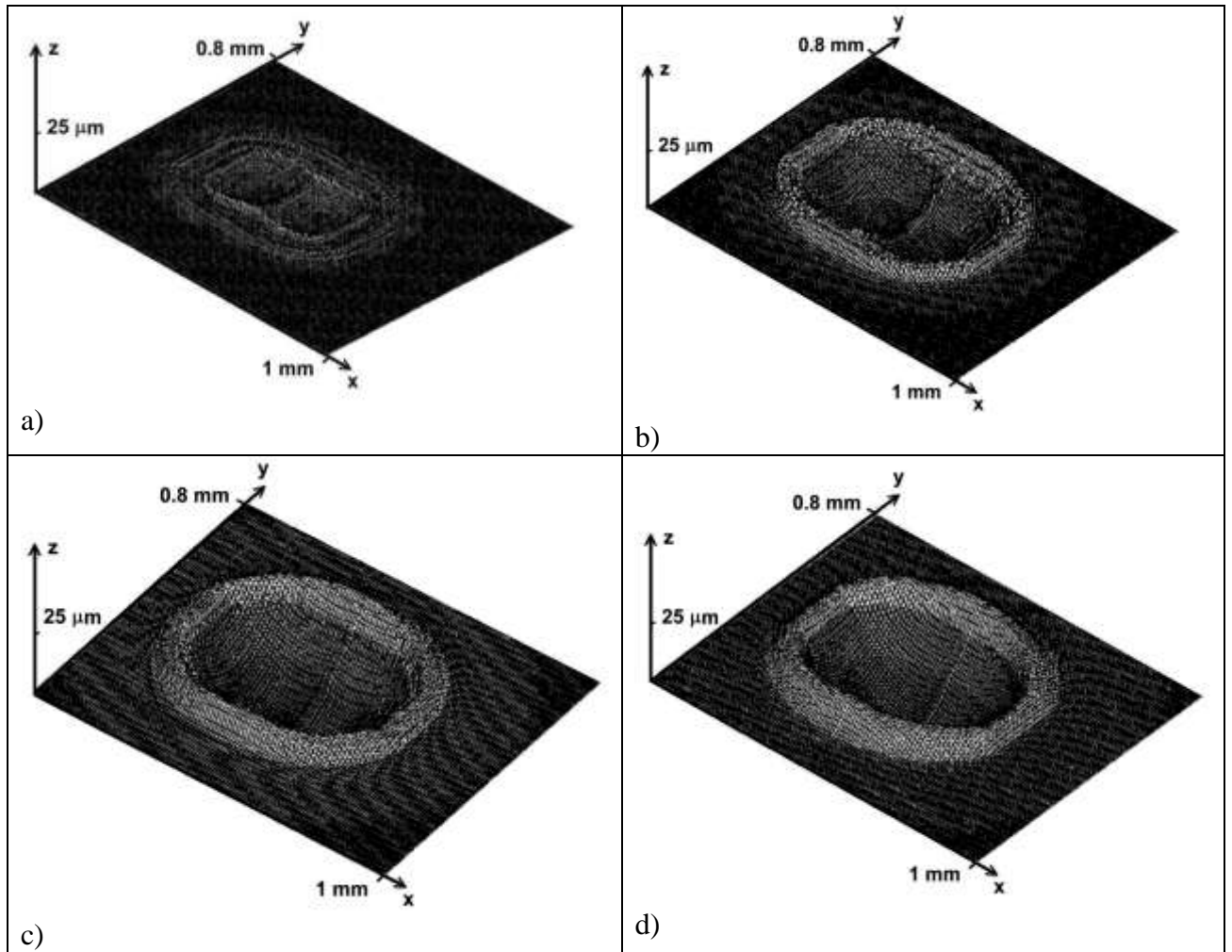


Рис.11. Динамика формирования бруствера и кратера в YSZ мишени под действием лазерного импульса. Для наглядности масштаб по оси z завышен в 5 раз.

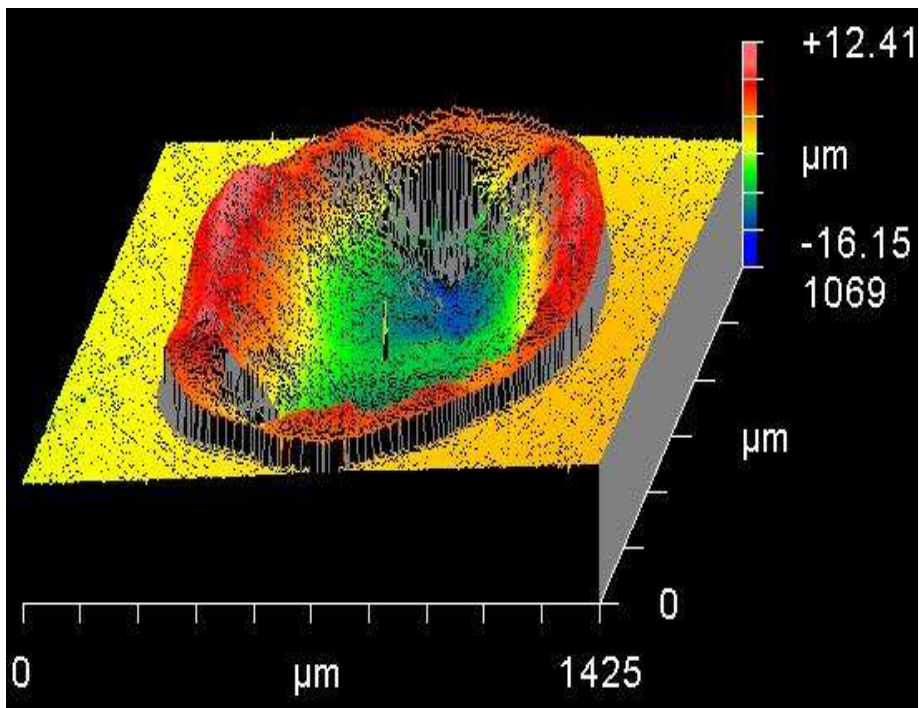


Рис.12. Изображение кратера в мишени из YAG полученное с помощью интерференционного оптического микроскопа. Фото выполнено Ивановой О.Ф.

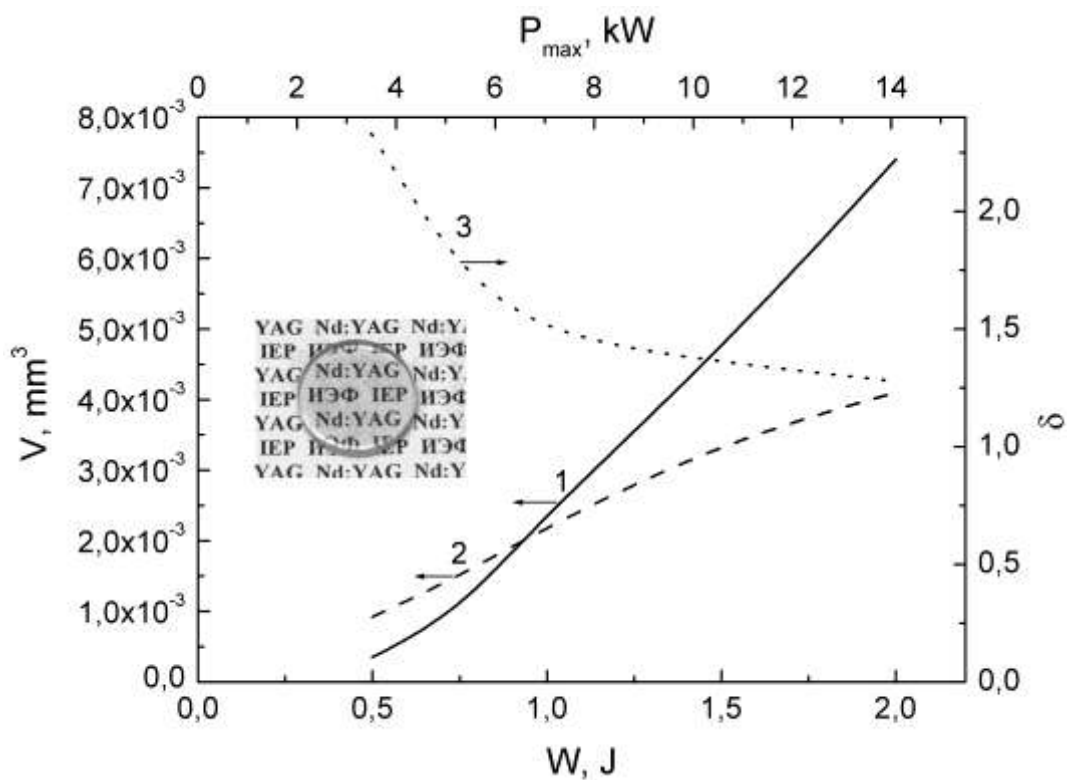
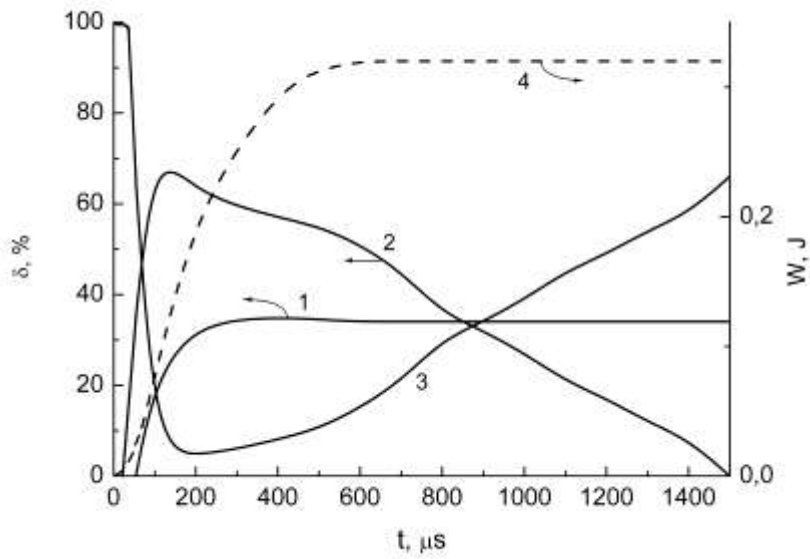
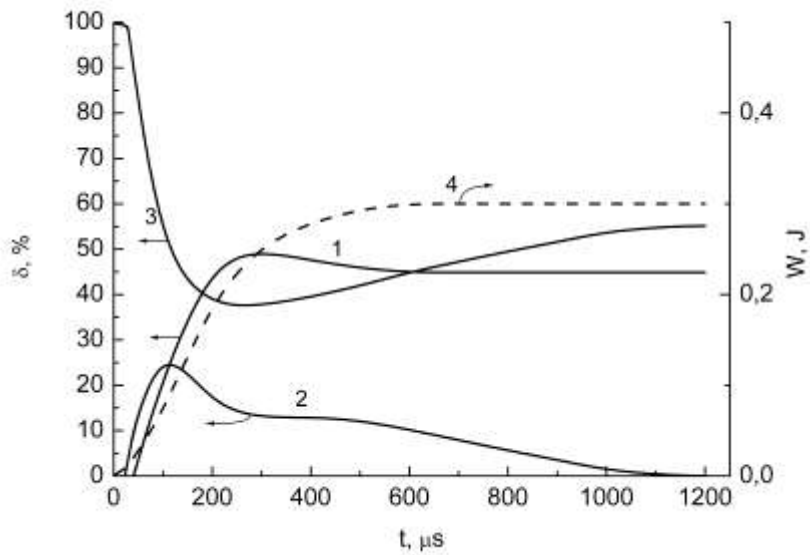


Рис. 13. Зависимости объема испаренного вещества (1), объема жидкого расплава, вытесненного из зоны испарения (2) и степени нестехиометрии (δ) (3) от пиковой мощности и энергии. На вставке: фото керамики спеченной из полученного нанопорошка.



a)



b)

Рис. 14. Энергетические характеристики лазерного испарения в YAG (a) и YSZ (b).

1, 2, 3 – доли энергии лазерного импульса сосредоточенные в газообразной, жидкой и твердой фазах соответственно. 4 – энергия лазерного импульса.

Литература

1. S. Eliezer, N. Eliaz, et. al. / Synthesis of nanoparticles with femtosecond laser pulses // *Phys. Rev. B.*, 2004, vol.69, N 14, p.144119.
2. J.-P. Sylvestre, A.V. Kabashin, E. Sacher, M. Meunier / Femtosecond laser ablation of gold in water: influence of the laser-produced plasma on the nanoparticle size distribution // *Appl. Phys. A*, 2005, vol.80, N 4, p.753-758.
3. A. Reinholdt, R. Detemple, A.L. Stepanov, T.E. Weirich, U. Kreibig // *Appl. Phys. B.* -2003. -Vol.77. -P.681-686.
4. Gregory P. Jonston, Ross Muenchausen, Douglas M. Smith, William Farenholtz, Steve Folton // *J. Am. Ceram. Soc.* -1992. -Vol.75, №12. -P.3293-3298.
5. В.Н. Снытников, Вл.Н. Снытников, Д.А. Дубов, В.И. Зайковский, А.С. Иванова, В.О. Стояновский, В.Н. Пармон // *Прикладная механика и техническая физика.* -2007. -Т.48, №2. С.172-184.
6. E. Muller, Ch. Oestreich, U. Popp, G. Michel, G. Staupendahl, K.-H. Henneberg // 4th Euro Ceram. Conf. Ed. Galassi C. Italy: Proc. -1995 -Vol.1. P.219-224.
7. U. Popp, R. Herbig, G. Michel, E. Muller, Ch. Oestreich // *Journal of European Ceramic Society.* -1998. -Vol.18. -P.1153-1160.
8. Электроразрядный лазер / Осипов В.В., Иванов М.Г., Мехряков В.Н. // Патент № 2124255, приоритет от 24.10.96, дата выдачи: 27.12.98.
9. В.В. Осипов, М.Г. Иванов, В.В. Лисенков, В.В. Платонов / Высокоэффективный импульсно-периодический СО₂-лазер “ЛАЭРТ” для технологических применений. // *Квантовая электроника*, 2002, т32, №3, с.253-259
10. Осипов В.В., Котов Ю.А., Иванов М.Г., Саматов О.М., Смирнов П.Б. / Применение мощного импульсно-периодического СО₂-лазера с высоким

- КПД для получения наноразмерных порошков // Известия АН, сер. физич., 1999, т.63, № 10, с. 1968-1971.
11. Котов Ю.А., Осипов В.В., Иванов М.Г., Саматов О.М., Платонов В.В., Азаркевич Е.И., Мурзакаев А.М., Медведев А.И. / Исследование характеристик оксидных нанопорошков, получаемых при испарении мишени импульсно-периодическим CO_2 лазером // ЖТФ, 2002, том 72, выпуск 11 с. 76-82.
 12. V.V. Osipov, Yu.A. Kotov, M.G. Ivanov, O.M. Samatov, V.V. Lisenkov, V.V. Platonov, A.M. Murzakaev, A.I. Medvedev, E.I. Azarkevich / Laser synthesis of nanopowders // Laser Physics, 2006, vol. 16, № 1, p. 116-12
 13. Ю.А.Котов, В.В.Осипов, О.М.Саматов, М.Г.Иванов, В.В.Платонов, А.М.Мурзакаев, Е.И.Азаркевич, А.И.Медведев, А.К.Штольц, О.Р.Тимошенкова / Характеристики нанопорошков, получаемых при испарении $\text{CeO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$ мишеней излучением импульсно-периодического CO_2 лазера // ЖТФ, 2004, том 74, выпуск 3, с. 72-77.
 14. Айнагос А.Ф., Халтурин В.Г., Шмаков А.М. Конденсация в парах оксидов алюминия и циркония // Физика и химия обработки материалов. - 1995. - № 3. - С.108-116,
 15. Гордиец Б.Ф., Шелепин Л.А. Шмоткин Ю.К. Кинетика низкотемпературной плазмы и газовые лазеры. –М.:Наука, 1989.
 16. С. Н. Багаев, В. В. Осипов, М. Г. Иванов, В. И. Соломонов, В. В. Платонов, А. Н. Орлов, А. В. Расулева, С. М. Ватник, И. А. Ведин, А. П. Майоров, Е. В. Пестряков, А. В. Шестаков, А. В. Салков / Высокопрозрачная керамика на основе $\text{Nd}^{3+}\text{Y}_2\text{O}_3$ // Фотоника, 2007, № 5, с. 24-29.
 17. M.G. Ivanov, Yu.A. Kotov, A.I. Medvedev, A.M. Murzakaev, V.V. Osipov, A.K. Shtolz, V.I. Solomonov / Metastable states of laser synthesized oxide nanoparticles // Journal of Alloys and Compounds, 2009, vol. 483, p. 503-506

18. B. Guo, A. Harvey, S.H. Risbud and I.M. Kennedy / The formation of cubic and monoclinic Y_2O_3 nanoparticles in a gas-phase flame process // Philosophical Magazine Letters, 2006, vol. 86, № 7, p. 457-467
19. В.В. Осипов, В.И. Соломонов, В.В. Платонов, О.А. Снигирева, М.Г. Иванов, В.В. Лисенков / Спектроскопия лазерного факела. 1. Графитовая мишень // Квантовая Электроника, 2005, том 35, №5, с.467-473.
20. В.В. Осипов, В.И. Соломонов, В.В. Платонов, О.А. Снигирева, М.Г. Иванов, В.В. Лисенков / Спектроскопия лазерного факела. II. Мишени графит и оксид циркония, стабилизированный иттрием. // Квантовая Электроника, 2005, том 35, №7, с.633-637.
21. В.В. Осипов, В.В. Платонов, В.В. Лисенков / Динамика лазерного факела в процессе синтеза наночастиц. // Квантовая Электроника, 2009, том 39, №6, с. 541-546.
22. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика сплошных сред. - М.: ГИТТЛ 1954, - 795 с.
23. Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991, - 1232 с
24. Балкевич В.Л. Техническая керамика. – М.: Стройиздат, 1984, - 256 с.
25. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. – М.: Наука, 1997, -543 с.
26. В.В.Осипов, В.В.Лисенков, В.В.Платонов / Лазерный синтез нанопорошков в стехиометрии иттрий-алюминиевого граната // ПЖТФ, 2011, том 37, выпуск 1, с. 103-110.