

05;07;12

Исследование характеристик оксидных нанопорошков, получаемых при испарении мишени импульсно-периодическим CO₂ лазером

© Ю.А. Котов, В.В. Осипов, М.Г. Иванов, О.М. Саматов, В.В. Платонов,
Е.И. Азаркевич, А.М. Мурзакаев, А.И. Медведев

Институт электрофизики УрО РАН,
620016 Екатеринбург, Россия
e-mail: max@iep.uran.ru

(Поступило в Редакцию 27 февраля 2002 г. В окончательной редакции 6 мая 2002 г.)

Сообщается о конструкции и характеристиках установки для получения нанопорошков оксидов металлов с производительностью до 20 g/hour средним размером частиц 15 nm и энергозатратами излучения 30–40 W · hour/g. Нанопорошки YSZ (ZrO₂, стабилизированный Y₂O₃) и Al₂O₃+YSZ производились методом испарения материала мишени излучением импульсно-периодического CO₂ лазера с последующей конденсацией паров в потоке воздуха. Импульсно-периодический CO₂ лазер, возбуждаемый комбинированным разрядом, имел среднюю мощность излучения до 1 kW, пиковую мощность до 10 kW, КПД ~ 10%. Приводятся данные об удельной поверхности порошка, форме частиц, распределении частиц по размерам, результаты фазового и структурного анализов.

Введение

В последние годы в связи с развитием технологий синтеза наноструктурированных объемных материалов с улучшенными механическим и новыми электромагнитными и оптическими свойствами [1,2] значительное внимание уделяется получению наноразмерных порошков. Существует достаточно большое количество методов получения наноразмерных частиц, их подробный анализ приведен, например, в работах [2,3]. Длительное время использование лазерного излучения для этих целей не находило значимого применения из-за низкой производительности и высоких энергозатрат. В то же время сам метод испарения вещества излучением лазера с последующей конденсацией пара известен давно [4] и всегда привлекал внимание благодаря чистоте и малым размерам получаемых частиц, дешевизне и разнообразию исходных материалов. Доказать его конкурентоспособность с другими методами удалось сравнительно недавно.

Так, при использовании постоянного излучения СО-лазера показано [3,5,6], что производительность Δm этого процесса существенно зависит от мощности P_u и интенсивности I излучения, а также от скорости V_M перемещения мишени относительно луча лазера. При $P_u = 3270$ W, $I = 4.2 \cdot 10^5$ W/cm² и $V_M = 28$ m/s для порошков ZrO₂ получены $\Delta m = 130$ g/hour, затраты энергии излучения $\Delta W = 25$ W · hour/g и размер частиц $d_{\text{ВЕТ}} = 60$ nm.

Для дальнейшего увеличения интенсивности (до 10^7 W/cm²) в [2,3] лазер с помощью механического прерывателя или интерферометра Фабри–Перо переводился в импульсный режим. При этом размер частиц снизился до $d_{\text{ВЕТ}} \approx 15$ nm, однако для равной средней мощности излучения $P = 600$ W были получены при длительности импульса $t_u = 25$ μs: $\Delta m = 11$ g/hour и $\Delta W = 54.5$ W · hour/g, а для $t_u = 100$ μs —

$\Delta m = 3.8$ g/hour и $\Delta W = 158$ W · hour/g, что существенно ниже, чем для приведенного выше режима постоянного излучения, на ту же долю мощности $P = 600$ W ($\Delta m = 23.8$ g/hour и $\Delta W = 25$ W · hour/g).

Однако, на наш взгляд, импульсный режим излучения должен обеспечивать не только снижение размера частиц за счет увеличения интенсивности излучения и более эффективного выноса паров из горячей зоны, но и по крайней мере не более высокие затраты энергии, чем режим постоянного излучения. Связано это с тем, что вероятность элементарного акта испарения экспоненциально увеличивается с ростом температуры расплава, а значит и пиковой плотности мощности излучения [4]. Такая ситуация сохраняется вплоть до развития оптического пробоя. Используемый в работе [3] импульсный режим, полученный за счет модуляции добротности оптического резонатора лазера, не позволяет из-за характерной для такой модуляции формы импульса излучения в полной мере выявить достоинства импульсно-периодического режима получения нанодисперсных порошков. Кроме того, такая модуляция излучения существенно снижает общий КПД лазера.

В настоящей работе сообщается о получении наноразмерных порошков с использованием СО₂-лазера, возбуждаемого импульсно-периодическим комбинированным разрядом [7].

Методика эксперимента

В экспериментах был использован лазер с возбуждением активной среды импульсно-периодическим комбинированным разрядом, плазма в разрядном промежутке которого создается кратковременным самостоятельным разрядом, а основная доля энергии (порядка 97–98%) поступает в течение длительного несамостоятельного разряда при пониженной напряженности поля, опти-

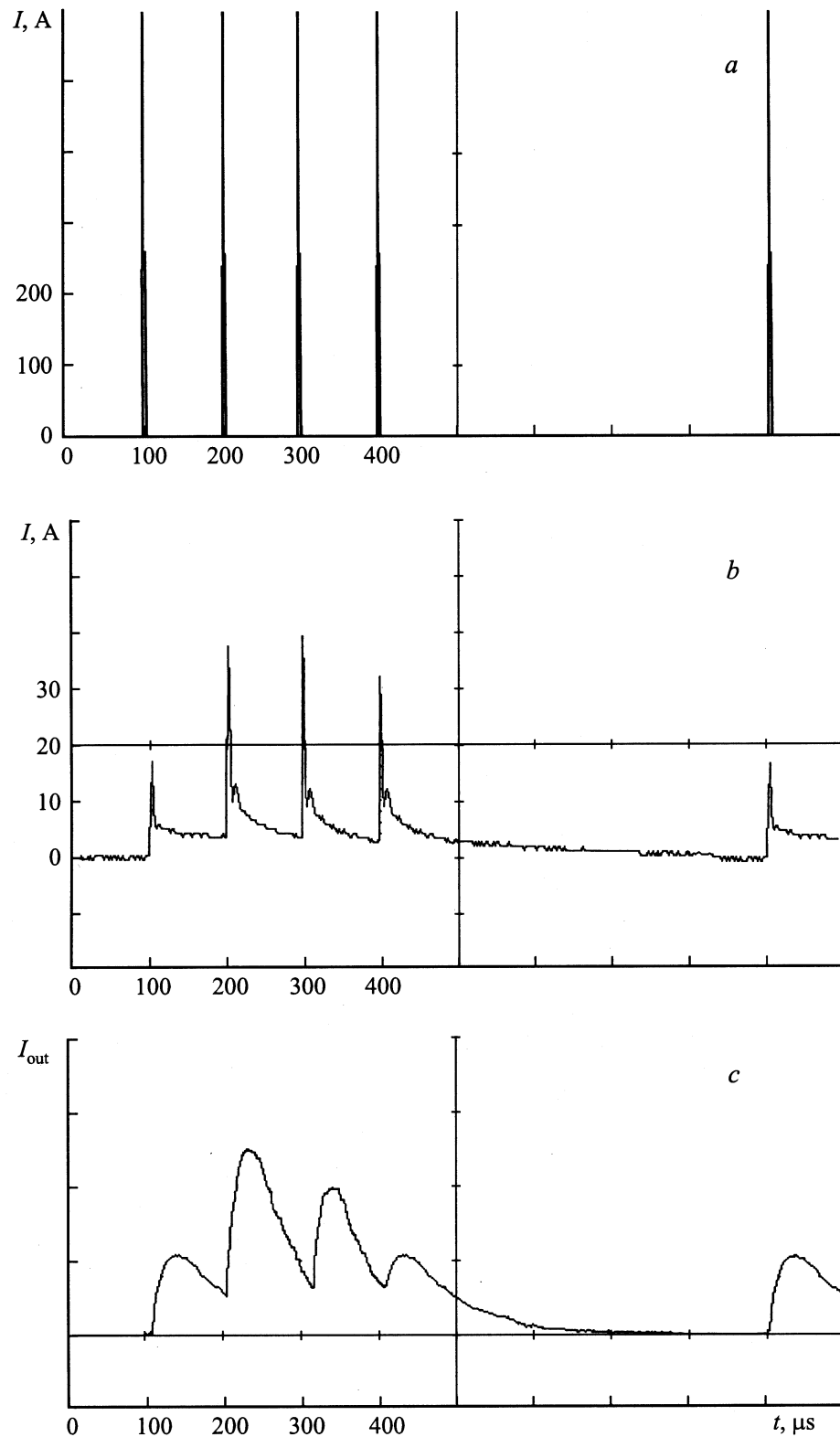


Рис. 1. Осциллограммы импульсов тока самостоятельного (a), несамостоятельного (b) разрядов и излучения (c).

мальной для возбуждения верхнего лазерного уровня [4]. Электрическая схема возбуждения позволяла разделить высоковольтную и низковольтную цепи питания без при-

менения элементов, ограничивающих ток разряда, что позволяло обеспечить последовательное возбуждение самостоятельного и несамостоятельного разрядов.

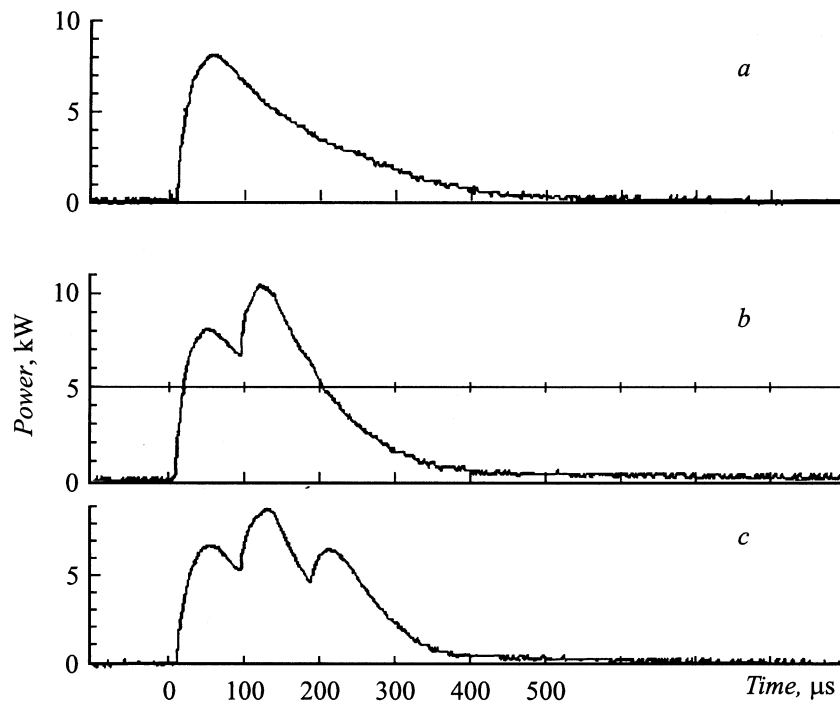


Рис. 2. Осциллограммы импульсов излучения при одном (а), двух (b) и трех (c) импульсах самостоятельного разряда в пакете.

Осциллограммы токовых импульсов обоих разрядов и излучения, поясняющие принцип работы лазера и возможности изменения длительности излучения, приведены на рис. 1. Самостоятельный разряд в двухэлектродном промежутке длительностью ~ 100 ns (рис. 1, a) возбуждался генератором Блюмлейна. После завершения самостоятельного разряда в промежутке поддерживался несамостоятельный разряд длительностью ~ 100 μ s (рис. 1, b), для которого напряжение горения было выбрано оптимальным для передачи энергии на верхний лазерный уровень. После того как ток несамостоятельного разряда в промежутке спадал до заданного уровня, на промежуток снова подавался высоковольтный импульс, и процесс повторялся.

Импульсы накачки активной среды лазера могли быть одиночными или объединенными в пакеты. Частота пакетов могла меняться от 50 до 1000 Hz, число импульсов в пакете — от 1 до 4, время между импульсами в пакете — от 50 до 200 μ s для различного числа импульсов накачки. Характерные осциллограммы импульсов излучения в пакете показаны на рис. 1 и 2. Видно, что если число импульсов в пакете не превышало трех, то длительность излучения практически не изменялась, а менялась только ее форма. Пиковая мощность излучения P_{\max} могла достигать 10 kW, хотя средняя мощность не превышала 1 kW (рис. 2, b).

Максимум мощности излучения находится на частоте 750–900 Hz для смесей без H_2 и CO и 400–600 Hz для смесей, содержащих H_2 или CO. В ходе экспериментов была найдена смесь газов $\text{CO}_2:\text{N}_2:\text{He} = 1:4:8$, давлением 80 Torr, для которой получен КПД 22%. Однако в процессе работы КПД резко уменьшался

из-за диссоциации CO_2 и появления в смеси газов электроотрицательных компонент. Поэтому поиск долговременных рабочих режимов проводился в смесях, содержащих CO, в которых возможно поддержание начального состава за счет процессов восстановления $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$, компенсирующих диссоциацию. В смеси $\text{CO}_2:\text{CO}:\text{N}_2:\text{He} = 1.5:1:10:20$ давлением 60 Torr была получена средняя мощность излучения 600–800 W (при КПД 10%), которая не снижалась в процессе работы.

Схема экспериментальной установки по получению нанопорошков показана на рис. 3. Излучение лазера с помощью линзы 8, служившей одновременно входным окном камеры 3, фокусировалось на мишень 2, специальным приводом 1 мишень 2 вращалась и перемещалась линейно в горизонтальной плоскости так, чтобы скорость перемещения лазерного луча по ее поверхности

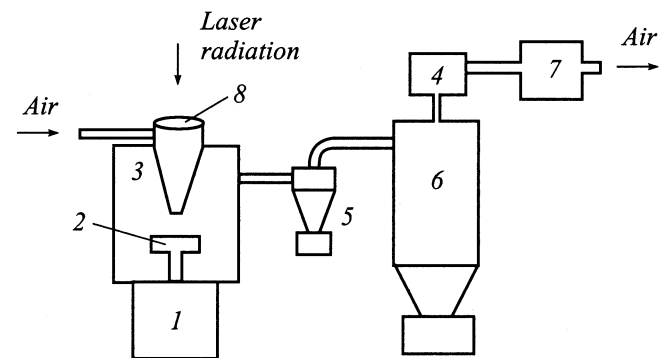


Рис. 3. Схема экспериментальной установки по получению нанопорошка.

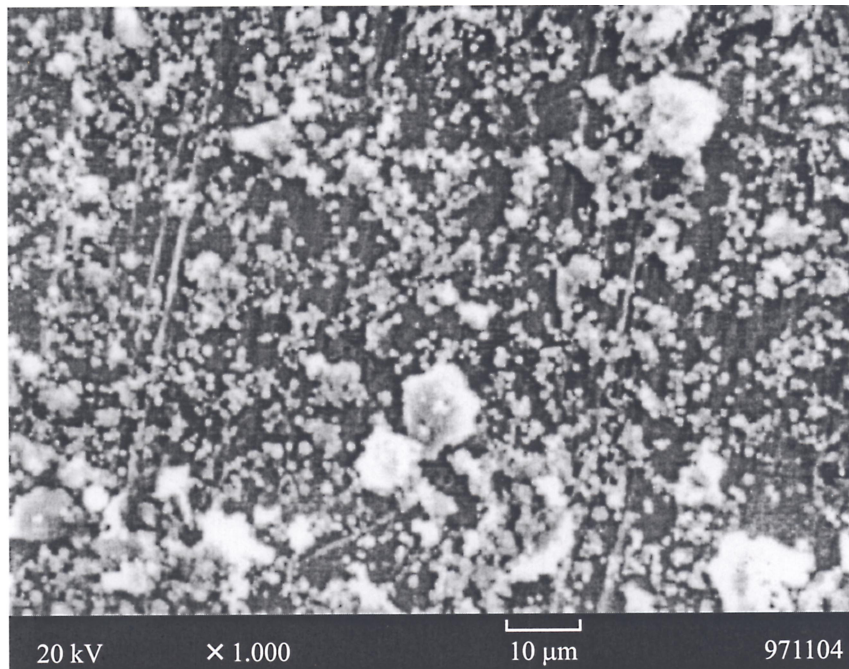


Рис. 4. Характерная фотография порошка, выпавшего в осадок при седиментации.

оставалась постоянной и обеспечивалась однородность срабатывания поверхности мишени. По мере срабатывания мишень перемещалась в осевом направлении таким образом, что ее поверхность оставалась в плоскости фокального пятна. Фокусное расстояние линзы из KCl равнялось 10 см. Диаметр пятна фокусировки составлял 0.45 мм.

Мишенью служили спрессованные в таблетку порошки YSZ (ZrO_2 , стабилизированный Y_2O_3) смеси порошков ZrO_2 и Y_2O_3 или YSZ и Al_2O_3 с размером до десятков микрон, с соответствующим соотношением этих окислов. Скорость перемещения луча по поверхности мишени была 20 см/с, что обеспечивало ее смещение на $D \approx 0.045$ см за время между импульсами. Рабочий газ (воздух или смесь N_2 и O_2 в соотношении 0.79:0.21 по объему) прокачивался вентилятором 4 через герметичную испарительную камеру 3 и переносил порошок в циклон 5 и электрофильтр 6, где порошок улавливался. Перед выбросом в атмосферу воздух дополнительно очищался механическим фильтром 7. В области поверхности мишени скорость газа была ~ 15 м/с.

Были получены порошки 2.8YSZ, 4.1YSZ, 8.6YSZ и 9.85YSZ (цифры означают мольный % Y_2O_3), а также смеси порошков: A41.1 + 1.45YSZ58.9 и A88.8 + 1.1YSZ11.2 (A— Al_2O_3 , а цифры после букв означают массовое содержание компоненты в процентах). Проводился анализ как исходного сырья, так и полученных порошков. Элементный состав определялся спектральным анализом (ICP) на приборе Jobin Yvon 48. Фазовый и структурный анализы проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4. Удельная поверхность определялась методом BET с использованием смеси аргона с гелием на хроматографе ГХ-1. Форма частиц и их

распределение по размерам изучались по фотографиям, полученным с помощью просвечивающего (JEM-200) и растрового (JSM-T220A) микроскопов, кроме того, фракционный состав изучался седиментационным анализом. Содержание влаги и летучих исследовалось с помощью термогравиметрии на приборе Q1500.

Предварительные эксперименты по выбору оптимального режима получения нанопорошка производились путем изменения длительности излучения за счет изменения от 1 до 4 числа импульсов в пакете (рис. 1,2); энергии и пиковой мощности импульса излучения — варьированием энергии импульса накачки. При этом пиковая мощность излучения менялась от 1 до 5.2 MW/cm². Максимальная производительность получения нанопорошка 20 g/hour при длительности непрерывной работы 4 h достигалась при двух импульсах в пакете (рис. 2, b) и максимальной плотности мощности 5.2 MW/cm². Результат не совсем очевидный, поскольку при плотностях мощности более $2 \cdot 10^6$ W/cm² развитие оптического пробоя при этих длительностях импульса излучения, согласно [8], неизбежно.

Результаты и обсуждение

Установлено, что для всех исследованных составов производительность составляла 15–20 g/hour, а затраты энергии — соответственно 40–30 W · hour/g, и эти цифры очень близки к лучшим значениям, полученным в [3]. Однако если учесть, что требуемая для испарения ZrO_2 энергия составляет около 2.7 W · hour/g, то полученные в [3] и в наших экспериментах значения свидетельствуют о низкой эффективности использования

Таблица 1.

№	Характеристики сырья мишени	Характеристика полученного порошка после седиментации
1	Смесь порошков: ZrO ₂ , $S = 20 \text{ m}^2/\text{g}$; 3.1Y ₂ O ₃ , $S = 4.5 \text{ m}^2/\text{g}$	2.8YSZ: $S = 68 \text{ m}^2/\text{g}$, $T: a = 5.106$ и $c = 5.1638 \text{ \AA}$, размер зерна $D = 19 \text{ nm}$, масса летучих $m(L) = 2.7\% \text{ mass}$. Осадок — 3.4YSZ: $T: a = 5.1084$ и $c = 5.1674$; $D = 26 \text{ nm}$. Имеется 6% <i>M</i> -фазы. Расплавленная корка мишени — 5.2YSZ
2	Смесь порошков: ZrO ₂ , $S = 20 \text{ m}^2/\text{g}$, $T = 45$ и $M = 55\% \text{ mass}$; 4.5Y ₂ O ₃ , $S = 4.5 \text{ m}^2/\text{g}$	4.15YSZ: $S = 64.4 \text{ m}^2/\text{g}$, $T: a = 5.115$ и $c = 5.161 \text{ \AA}$, $D = 17 \text{ nm}$, $m(L) = 2.6\% \text{ mass}$. Осадок — 4.35YSZ: $K-a = 5.13 \text{ \AA}$, $D = 25 \text{ nm}$. Имеется 7% <i>M</i> -фазы.
3	Смесь порошков: ZrO ₂ , $S = 51 \text{ m}^2/\text{g}$, $T = 60$ и $M = 40\% \text{ mass}$; 9.1Y ₂ O ₃ , $S = 4.5 \text{ m}^2/\text{g}$	8.6YSZ: $S = 86 \text{ m}^2/\text{g}$, $K: a = 5.1405 \text{ \AA}$ $D = 17 \text{ nm}$, $m(L) = 2.4\% \text{ mass}$. Осадок — 8.9YSZ: $K-a = 5.144 \text{ \AA}$, $D = 25 \text{ nm}$. Имеется 7% <i>M</i> -фазы.
4	Порошок 10.15YSZ, $S = 6.1 \text{ m}^2/\text{g}$, $K-a = 5.1448 \text{ \AA}$	9.85YSZ: $S = 79 \text{ m}^2/\text{g}$, $K-a = 5.1459 \text{ \AA}$, $D = 18 \text{ nm}$, $m(L) = 2.8\% \text{ mass}$. Осадок — 10.4YSZ: $K-a = 5.15 \text{ \AA}$, $D = 41 \text{ nm}$

Примечание. В смесях для сырья указан мольный % порошка Y₂O₃; *M*, *T* и *K* — моноклинная, тетрагональная и кубическая решетка YSZ соответственно.

Таблица 2.

Состав мишени	Характеристика материала мишени	Характеристика полученного порошка после седиментации
Смесь порошков A40 + 1.65YSZ60	Al ₂ O ₃ : $S = 74 \text{ m}^2/\text{g}$; $\gamma \approx 20\% \text{ mass}$; $\delta \approx 80\% \text{ mass}$ 1.65YSZ: $S = 7.76 \text{ m}^2/\text{g}$. $M = 58$ и $T = 42\% \text{ mass}$. Размер зерна $D = 70 \text{ nm}$.	A41.1 + 1.45YSZ58.9, $S = 80.6 \text{ m}^2/\text{g}$, $m(L) = 4.9\% \text{ mass}$. Состав и структура: 1.45YSZ: T — 31% mass: $a = 5.095$ и $c = 5.156 \text{ \AA}$, $D = 11 \text{ nm}$. K — 28% mass: $a = 4.924 \text{ \AA}$, $D = 6 \text{ nm}$. $\gamma = \text{Al}_2\text{O}_3$ — 20% mass, $D = 10 \text{ nm}$. Аморфный Al ₂ O ₃ — 21% mass
Смесь порошков A85 + 1.65YSZ15	— « —	A88.8 + 1.15YSZ11.2, $S = 86 \text{ m}^2/\text{g}$, $m(L) = 4.8\% \text{ mass}$. Состав и структура: имеется кубический и тетрагональный 1.15YSZ, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и аморфный Al ₂ O ₃ , расшифровка результатов анализов продолжается.

энергии излучения. Поэтому необходимы дальнейшие исследования причин столь высоких потерь и поиска путей их снижения.

Анализ полученных порошков показал, что порошки слабо агломерированы и состоят из двух резко отличающихся по размерам фракций. Первая фракция (рис. 4) — сферические частицы размером от 0.2 до 2 μm , составляет 3–7% mass. Она получается, видимо, рабрызгиванием жидкой фазы, так как состав этих частиц или близок к составу сырья, или обогащен компонентой с более высокой температурой кипения (Y₂O₃), тогда как нанодисперсия всегда имеет дефицит этой компоненты относительно сырья (табл. 1). В крупной фракции встречаются и бесформенные частицы с размером до 10 μm — видимо, осколки мишени.

Оставшаяся в суспензии фракция (рис. 5, *a*) имеет распределение частиц по размерам (рис. 5, *b*), которое показывает, что 98% частиц лежат в области размеров < 40 nm и только примерно 10 частиц на 4000 имеют размер от 65 до 100 nm. Эти части-

цы имеют форму, близкую к сферической со слабой огранкой.

При седиментации удельная поверхность частиц обычно снижается примерно на 10%, что свидетельствует о небольшой агломерации порошков. Однако после седиментации порошки имеют примерно на порядок больший насыпной вес, что делает их более технологичными в последующих применениях.

Исследования фазового состава и структуры порошков YSZ показали (табл. 1), что все они однофазные и их усредненный параметр ячейки хорошо описывается прямой (рис. 6), начало которой совпадает с данными для чистого ZrO₂ [9], полученного плазменно-химическим методом, в котором было 90% тетрагональной фазы. Наши данные для нанопорошков ZrO₂, полученных методом электрического взрыва и содержащих от 55 до 65% mass тетрагональной фазы [10], укладываются в диапазон, указанный на рис. 6.

Исследования элементного состава смесевых порошков показали (табл. 2), что при совместном испарении

в них более существенно, чем в порошках YSZ, снижается содержание высокотемпературной компоненты. Это снижение нарастает с увеличением содержания более низкотемпературного Al_2O_3 (температура кипения $T_{\text{к}} = 3800 \text{ K}$ и плавления $T_{\text{пл}} = 2320 \text{ K}$). Так, в смеси 1 содержание YSZ снизилось на $\sim 2\%$, содержание Y_2O_3 в YSZ — на 12%, а в смеси 2 — на 25 и 30% соответственно. Т.е. заложенное в мишени равенство объемов компонент (смесь 1) и масс (смесь 2), в полученных порошках не выдерживается. Фазовый состав этих порошков также оказался весьма необычным. Так, в смеси 1 около 40% mass 1.45YSZ оказалось в кубической фазе. Кроме того, параметр ячейки как кубической, так и тетрагональной фаз существенно ниже, чем это можно было бы ожидать из концентрационной зависимости (рис. 6). Моноклинная фаза вообще отсутствует.

Можно предположить, что в жидком состоянии часть Al_2O_3 пропитывает решетку YSZ, создавая твердый раствор. Если допустить, что параметр решетки YSZ

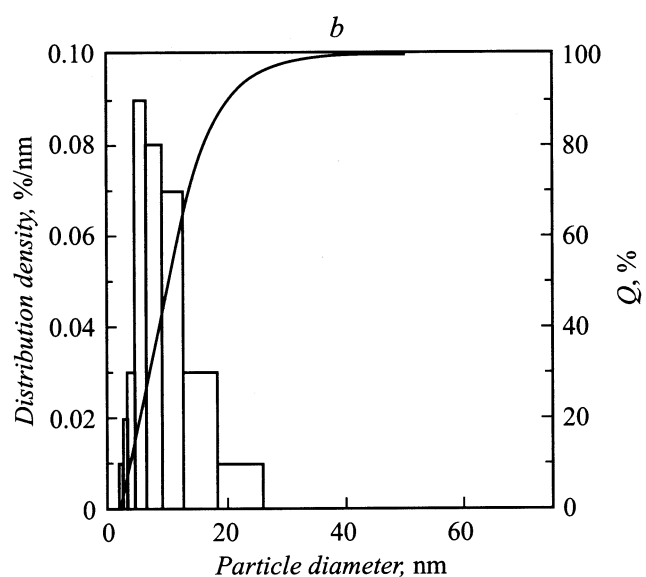
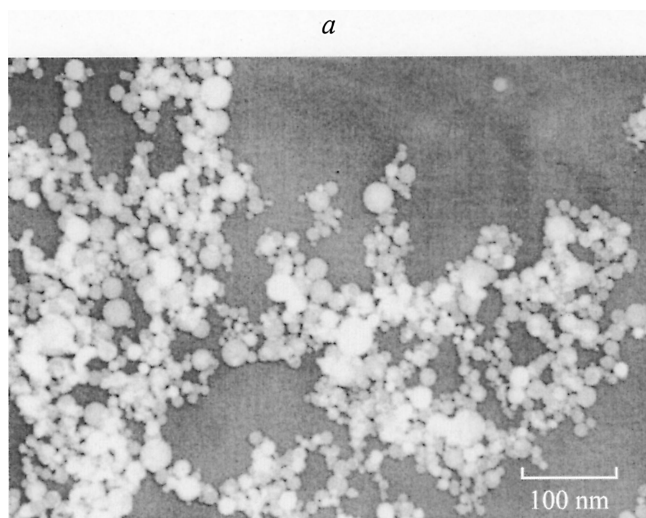


Рис. 5. Характерная фотография фракции порошка из суспензии (a) и распределение (b) частиц по размерам.

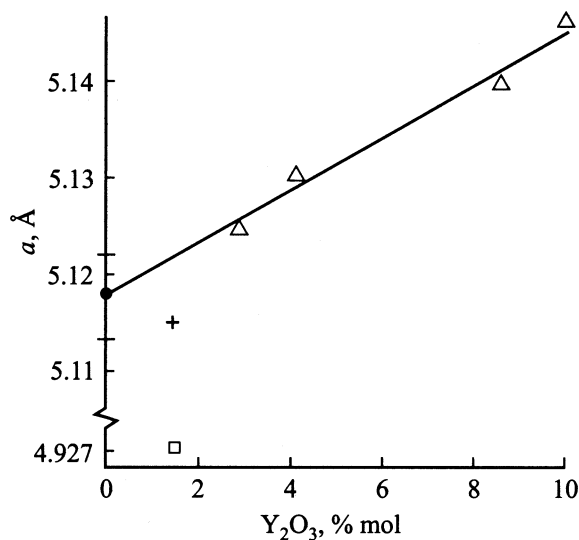


Рис. 6. Зависимость параметра решетки YSZ от содержания в нем Y_2O_3 . Δ — наши данные для YSZ порошка; \bullet — литературные данные для ZrO_2 с 90% mass тетрагональной фазы; $+$ — тетрагональная фаза смеси A40+1.45YSZ; \square — кубическая фаза смеси A40+1.45YSZ.

будет изменяться линейно от его значения 5.123 Å, соответствующего чистому 1.45YSZ, и в соответствии с соотношением радиусов циркония и алюминия, примерно равным 1.2, то можно оценить количество Al_2O_3 , растворившегося в решетке YSZ. Эти оценки показывают, что тетрагональная фаза содержит $\sim 0.7\%$ mass, а кубическая $\sim 19.4\%$ mass Al_2O_3 . Из дифрактограмм также видно, что часть Al_2O_3 находится в аморфном состоянии. Если предположить, что весь 1.45YSZ имеет кристаллическое состояние, то аморфного Al_2O_3 в рассматриваемом порошке $\sim 21\%$ mass.

Еще более сложно оказалось расшифровать порошок A88.8 + 1.15YSZ11.1, так как слишком велика асимметрия линий и уровень фона. Достоверно можно сказать, что увеличение содержания Al_2O_3 не приводит к увеличению доли кубической модификации относительно тетрагональной в порошке после лазерного синтеза. Но при седиментации значительная доля порошка в тетрагональной фазе уходит в осадок. Большая асимметрия линий особенно для тетрагональной фазы приводит к увеличению погрешностей в определении массового состава фаз и размера зерна. Это же, а также то, что тетрагональная фаза YSZ, имея размер зерна 6 nm, почти вся ушла в осадок, позволяют предположить, что на поверхности тетрагональных зерен YSZ имеется оксид алюминия и их реальный размер, видимо, больше, что и приводит к выпадению их в осадок при седиментации.

Таким образом, имеющиеся факты позволяют заключить, что полученные порошки представляют интересный объект для дальнейшего исследования их структуры, которая зависит от соотношения Al_2O_3 и YSZ в исходной смеси.

Выводы

1. Импульсный CO_2 лазер позволяет в 4 раза уменьшить размер частиц в воздухе с нормальными условиями при энергозатратах не выше, чем наиболее низкие значения, полученные для лазеров с постоянным излучением [1].

2. Эффективность использования излучения для получения нанопорошка составляет менее 10%, ее можно улучшить, а производительность увеличить даже при той же средней мощности за счет уменьшения длительности излучения и повышения частоты следования импульсов.

3. Разработанная технология и установка позволяют получать чистые нанопорошки сложных составов с достаточно узким распределением частиц по размерам при использовании мишеней из более грубых порошков как из уже готовых химических соединений, так и из механических смесей компонент. При этом для получения желаемого состава следует учитывать снижение содержания компоненты с более высокой температурой кипения в получаемом порошке относительно сырья.

4. Установлено, что при испарении мишеней из смеси порошков YSZ и Al_2O_3 , получаемый порошок содержит кристаллиты YSZ с существенно меньшим (на $\sim 4\%$) параметром решетки, чем это следует для чистых YSZ того же самого состава. Это уменьшение параметра решетки, видимо, является следствием образования твердого раствора Al_2O_3 в YSZ.

Авторы выражают свою признательность Т.М. Деминой, выполнявшей измерение удельной поверхности, и В.М. Тельновой, обеспечившей седиментацию порошков, Н.И. Москаленко, выполнившему элементный анализ, а также фонду INCO COPERNICUS (контракт № IC15-CT97-0713) и Миннауки России (проект № 30), поддержка которых помогла выполнить эту работу.

Список литературы

- [1] *Nanostructures materials*. 1999. Vol. 12.
- [2] Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. Екатеринбург; М., 2000. 222 с.
- [3] Muller E., Oestreich Ch., Popp U. et al. J. KONA — Powder and Particle. 1995. N 13. P. 79.
- [4] Анисимов С.И., Имис Я.А., Романов Г.С., Ходыко Ю.В. Действие излучения большой мощности на металлы. М., 1970. 272 с.
- [5] Muller E., Oestreich Ch., Popp U. // Proc. 4th EuroCeram. Conf./ Ed. Galassio. Itali, 1995. Vol. 1. P. 291.
- [6] Michel G., Staupendahl G., Eberhardt G. et al. // Proc. 5th EuroCeram Conf. Key Engineering Materials. France, 1995. Vol. 1. P. 161.
- [7] Осипов В.В., Иванов М.Г., Лисенков В.В. // Оптика атмосферы и океана. 1997. Т. 10. № 11. С. 1266–1269.
- [8] Басов Н.Г., Башенко В.В., Глотов Е.В. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1984. Т. 48. № 12. С. 2310–2319.
- [9] Троицкий В.Н. и др. // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 11. С. 1436–1439.
- [10] Kotov Y.A., Beketov I.V., Murzakaev A.M. et al. // Materials Science Forum. 1996. P. 913–916.