

05;07

## Лазерный синтез нанопорошков в стехиометрии иттрий-алюминиевого граната

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

Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург

E-mail: lisenkov@ier.uran.ru

Поступило в Редакцию 2 июля 2010 г.

Впервые получен нанопорошок из смеси оксидов иттрия и алюминия в стехиометрии иттрий-алюминиевого граната (YAG) методом лазерного испарения с помощью мощного CO<sub>2</sub>-лазера. Лазер с длительностью импульса > 200 μs, частотой следования 500 Hz и энергией импульса ≈ 1 J обеспечил высокую производительность процесса: 24 g/h. С использованием полученных нанопорошков приготовлена оптическая Nd<sup>3+</sup>:YAG-керамика в кубической фазе с пропусканием на длине волны 1.06 μm 77%. Успешному выполнению данной задачи способствовало проведение предварительного численного анализа процесса лазерного испарения мишени с помощью 3D-модели.

Получение нанопорошков заданного стехиометрического состава с помощью лазерной абляции является важной задачей для развития нанотехнологий. Основной трудностью в решении данной задачи является испарение мишени в заданной стехиометрии. Эта проблема известна давно. В частности, в 80-е годы прошлого столетия она возникла при напылении пленок высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) сложного состава. Тогда было установлено, что для решения поставленной задачи необходимо использовать короткие импульсы излучения длительностью ~ 10<sup>-8</sup> s [1]. Однако такие лазеры обладают невысокой средней мощностью излучения и, следовательно, не могут обеспечить высокую производительность процесса. Данный недостаток не является существенным для нанесения ВТСП-пленок в исследовательских целях. Поэтому более мощные, но обладающие более длительным импульсом CO<sub>2</sub>-лазеры либо вовсе не используются, либо играют вспомогательную роль для предварительного подогрева мишени или подложки (см., например, [2]). Однако для получения нанопорошка с целью синтеза новых материалов, в частности оптической керамики [3], производительность

маломощных короткоимпульсных лазеров не является удовлетворительной.

Поэтому в настоящей работе мы рассмотрели возможность получения нанопорошков сложного состава с заданной стехиометрией при непосредственном испарении мишени длительными импульсами излучения мощного  $\text{CO}_2$ -лазера.

Для теоретического анализа нами была создана трехмерная термодинамическая модель процессов взаимодействия лазерного излучения с веществом.

Основу модели составляет трехмерное уравнение теплопроводности

$$c(T)\frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\lambda(T)\nabla T) + Q_{in}, \quad (1)$$

дополненное уравнениями движения жидкого расплава [4]

$$\text{div}(\mathbf{v}) = 0, \quad (2)$$

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

где  $c$  — объемная теплоемкость,  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности,  $Q_{in}$  — внутренний источник тепловыделения,  $\rho$  — плотность,  $P$  — давление,  $\nu$  — кинематическая вязкость.

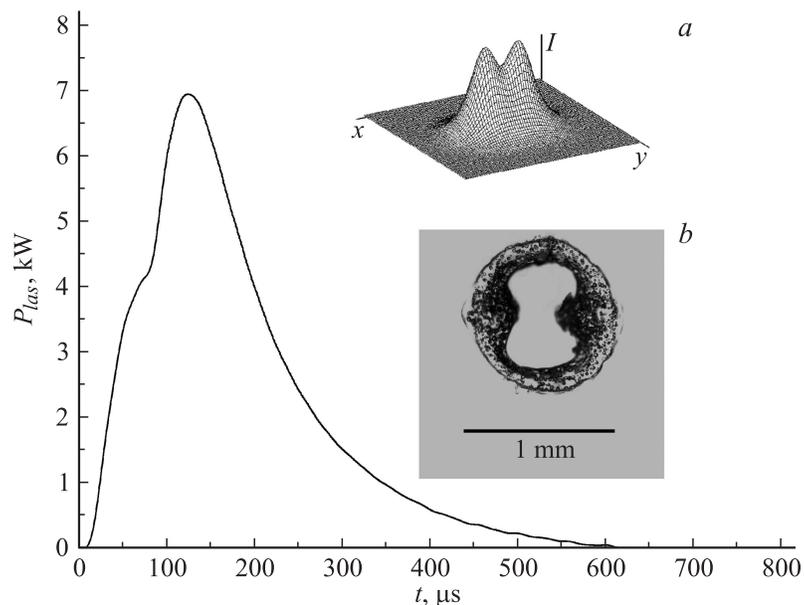
Лазерный пучок, распространяющийся вдоль оси  $z$  и падающий на поверхность  $xu$  вещества, создает объемный источник теплоты с плотностью мощности:

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

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

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

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. 1). В качестве начального условия принималась температура мишени, равная 300 К. Это же значение принималось в глубине мишени (при  $x, y$  и  $z \rightarrow \infty$ ) в качестве граничных условий.



**Рис. 1.** Форма импульса излучения импульсно-периодического  $\text{CO}_2$ -лазера „ЛАЭРТ“. На вставках: *a* — распределение интенсивности лазерного излучения в фокальном пятне, использованное в численных расчетах; *b* — след лазерного излучения на пленке.

Распределение интенсивности лазерного излучения в пятне фокусировки  $I_0(x, y)$  приведено на рис. 1 (верхняя вставка). Оно неплохо аппроксимирует экспериментальные данные (нижняя вставка). Экспериментально измеренный размер пятна фокусировки составлял  $0.5 \times 0.7 \text{ mm}$ . Коэффициент отражения излучения от поверхности мишени подбирался исходя из глубины и формы лазерного кратера, появляющегося в мишени при воздействии на нее 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. 1), энергия импульса в данном случае составляла 1 J.

Зависимость давления пара от температуры учитывалась с помощью уравнения Клапейрона–Клаузиуса [5].

Необходимые теплофизические константы были взяты из книг [6–8].

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.

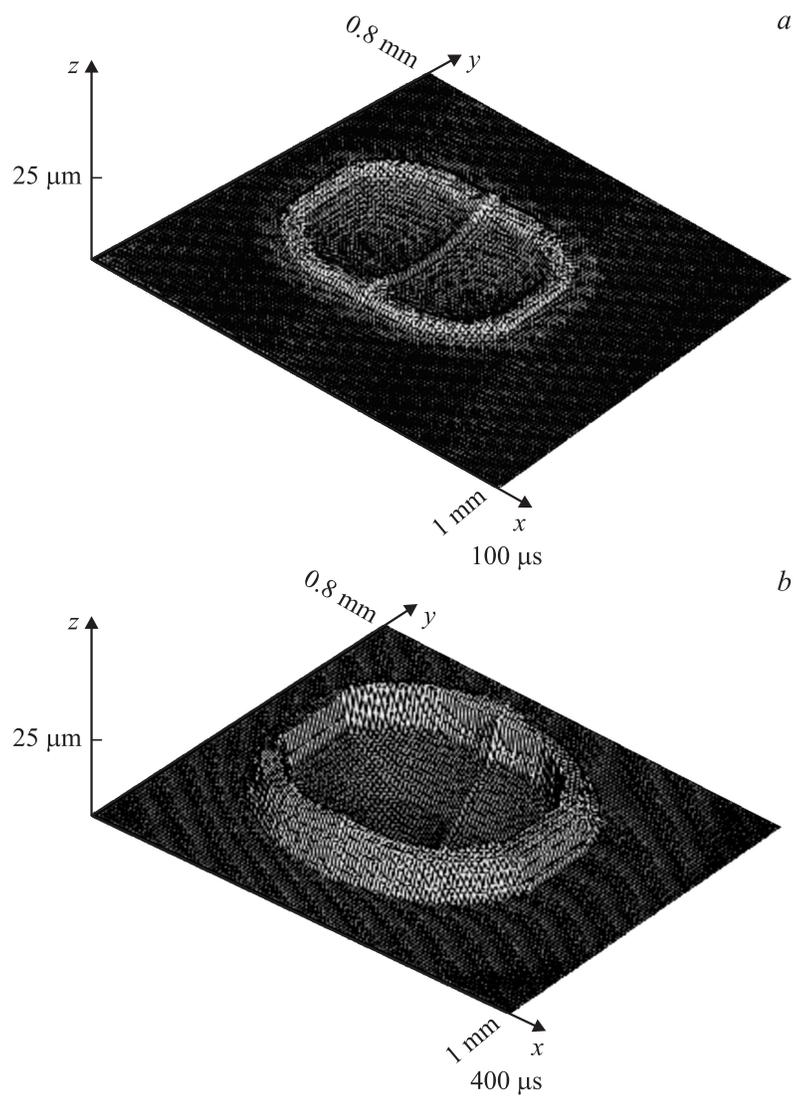
Видимым следствием вытеснения расплава является формирование бруствера над поверхностью мишени (рис. 2). Заметным бруствер становится примерно к моменту времени  $100 \mu\text{s}$  (рис. 2, *a*). Последующие  $100 \mu\text{s}$  происходят быстрый рост бруствера и углубление кратера благодаря как испарению, так и вытеснению жидкого расплава. По инерции движение расплава, формирующего бруствер, продолжается на спаде интенсивности лазерного импульса. Этот процесс заканчивается для YAG примерно к  $400 \mu\text{s}$  (рис. 2, *b*). Вытесненный расплав не успевает затечь обратно в кратер из-за кристаллизации, т.е. бруствер фиксируется на поверхности мишени. Качественным подтверждением проделанным расчетам может служить микрофотография кратера, образовавшегося при воздействии на мишень одного лазерного импульса (рис. 2, *c*). Данная фотография сделана с помощью оптического интерференционного микроскопа Zygo NewView 5000.

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, обедненного 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 сплаве на поверхности мишени — недостаток.

На рис. 3 показаны зависимости объемов испаренного материала и вытесненного расплава, а также степени нестехиометрии нанопорошка ( $\delta$ ) от энергии лазерного импульса. Величина  $\delta$  определялась следующим образом:

$$\delta = ([Y]/[Al])_m / ([Y]/[Al])_{np}, \quad (6)$$

где индексы *m* и *np* означают исходную мишень и нанопорошок соответственно. Форма импульса излучения поддерживалась постоянной, поэтому изменение энергии достигалось изменением максимума мощности излучения.



**Рис. 2.** Формы бруствера и кратера в YAG в различные моменты времени, полученные в результате расчета (*a*, *b*). Изображение кратера, полученное с помощью интерференционного оптического микроскопа (*c*).

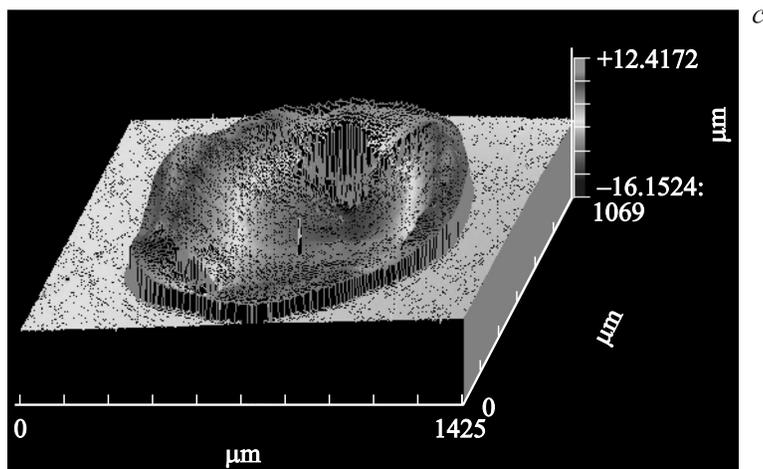


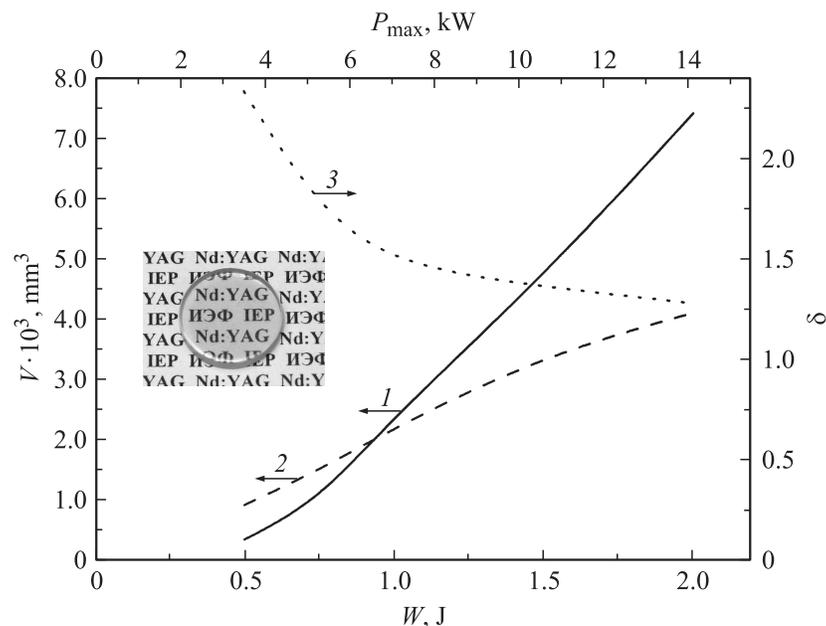
Рис. 2 (продолжение).

Видно, что степень нестехиометрии уменьшается с увеличением энергии лазерного импульса, что связано с ростом испаренного объема по отношению к вытесненному. Расчетные данные в целом неплохо согласуются с экспериментальными, что будет показано ниже.

Для получения нанопорошка использовался лазерный комплекс [9], состоящий из импульсно-периодического  $\text{CO}_2$ -лазера, испарительной камеры, системы сепарации и улавливания нанопорошка. Лазер был способен генерировать импульсы излучения ( $\lambda = 10.6 \text{ nm}$ ) с энергией до  $1.3 \text{ J}$ , пиковой мощностью до  $\sim 10 \text{ kW}$  при частоте следования  $500 \text{ Hz}$  [10]. Характерная форма импульса излучения приведена на рис. 1.

Мишени для лазерного испарения приготавливались из грубых порошков ( $1\text{--}10 \mu\text{m}$ ) оксидов иттрия и алюминия. С учетом ухода от стехиометрии (рис. 3) содержание оксида иттрия превышало в 1.5 раза его содержание в мишени со стехиометрией граната.

Исследование полученного нанопорошка с помощью просвечивающего электронного микроскопа показало, что частицы слабоагломерированы, имеют сферическую форму и средний размер порядка  $10 \text{ nm}$ . Рентгенофазовый анализ, выполненный на рентгеновском дифрактометре D/Max-2200V/PC, показал, что нанопорошок аморфен. Элементный анализ показал соотношение концентраций  $[\text{Y}]/[\text{Al}] = 3/5$ , которое соответствует YAG.



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

Производительность получения такого порошка составила 24 g/h.

Для формирования кристаллической структуры порошок был скомпактирован в таблетки диаметром 15 mm и толщиной 2.5 mm, которые имели относительную плотность 0.5. Компактирование порошка производилось с помощью статического прессы с ультразвуковым воздействием на наночастицы. Давление прессования составляло 200 МПа, мощность ультразвукового генератора — 1.5 kW. Полученные образцы отжигались на воздухе при температуре 1100°C в течение 3 h.

Рентгенофазовый анализ отожженных компактов показал, что кубическая фаза граната составляет 100%.

Однако точность РФА составляет порядка 3%. Более точное содержание граната было установлено после спекания компактов в вакуумной печи с вольфрамовым нагревателем при температуре 1700°C

в течение 20 h. Полученные керамические образцы после дополнительного отжига на воздухе, шлифовки и полировки были прозрачны. Фотография образца приведена на рис. 3 (вставка).

Анализ содержания центров рассеяния в керамике, выполненный с помощью оптического микроскопа OLYMPUS показал, что содержание фазы граната составляет более 99.9%.

Таким образом, теоретически и экспериментально исследован процесс испарения мишени сложного состава. Впервые при лазерной абляции мишеней импульсным излучением длительностью ( $> 200 \mu\text{s}$ ) получены нанопорошки с заданной стехиометрией  $\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$  и высокой производительностью 24 g/h. С использованием полученных нанопорошков приготовлена оптическая  $\text{Nd}^{3+} : \text{YAG}$ -керамика в кубической фазе с пропусканием на длине волны  $1.06 \mu\text{m}$  77%.

Авторы выражают благодарность С.В.Плаксину и Н.И. Москаленко за проведение рентгенофазового и элементного анализов соответственно, а также О.Ф. Ивановой за микрофотографию кратера.

Работа выполнена при поддержке программ президиумов РАН и УрО РАН.

## Список литературы

- [1] Жерихин А.Н. // Современные проблемы лазерной физики. Т. 1. Лазерная атомно-молекулярная технология и диагностика элементарных процессов. М.: ВИНТИ, 1990. С. 197–222.
- [2] Duer P.E. et al. // Supercond. Sci. Technol. 1990. V. 3. N 9. P. 472–475.
- [3] Багаев С.Н., Осипов В.В. и др. // Квантовая электроника. 2008. Т. 38. № 9. С. 840–844.
- [4] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Механика сплошных сред. М.: ГИТТЛ, 1954. 795 с.
- [5] Скрипов В.П., Файзуллин М.З. Фазовые переходы кристалл–жидкость–пар и термодинамическое подобие. М.: Физматлит, 2003. 160 с.
- [6] Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева и Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- [7] Балкевич В.Л. Техническая керамика. М.: Стройиздат, 1984. 256 с.
- [8] Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
- [9] Osipov V.V. et al. // Laser Physics. 2006. V. 16. N 1. P. 116–125.
- [10] Осипов В.В. и др. // Квантовая электроника. 2002. Т. 32. № 3. С. 253–259.