

## Исследование воздействия импульсов мощного волоконного иттербиевого лазера на вещество с неоднородным показателем поглощения. II. Получение и характеристики нанопорошков Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

© В.В. Осипов,<sup>1</sup> В.В. Лисенков,<sup>1,2</sup> В.В. Платонов,<sup>1</sup> А.Н. Орлов,<sup>1</sup> А.В. Подкин,<sup>1</sup>, И.А. Саввин<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт электрофизики УрО РАН,  
620016, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
620083, Екатеринбург, Россия  
e-mail: platonov@ier.uran.ru

(Поступило в Редакцию 23 апреля 2013 г.)

Показано, что при лазерной абляции мишени из Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с резко неоднородным показателем поглощения излучения ее поверхность приобретает иглообразный вид с высотой игл 6–8 мм. Найдено, что по мере увеличения скорости перемещения луча по мишени до 80 см/с и диаметра лазерного пучка в середине перетяжки до 430 мкм неоднородность рельефа поверхности мишени уменьшается, а массовый выход нанопорошка с одной мишени и производительность его получения увеличиваются до 22% и 23 г/ч соответственно. Эти же факторы позволили уменьшить превышение молярного содержания более легкоплавкого Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в нанопорошке по сравнению с мишенью с 174 до 11%. Показано, что при давлении воздуха в испарительной камере 0.8 бар средние размеры наночастиц равны 13–14 нм и практически не зависят от скорости перемещения луча по мишени (7–81 см/с) и скорости прокачки воздуха над ней (13–70 м/с), несмотря на существенно разную производительность получения нанопорошка.

### Введение

В работе [1] рассматривались процессы, имеющие место при испарении мишени Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> одиночными импульсами волоконного лазера длительностью 0.1–3.5 мс. Другими словами, в вышеупомянутых экспериментах исследовалась начальная стадия непрерывного режима испарения мишеней, спрессованных из микропорошков Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, смешанных в соответствующей пропорции. Эти результаты также важны и для получения нанопорошка Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при импульсно-периодическом режиме работы волоконного лазера. В то же время для реализации высокой производительности получения нанопорошка лазер должен генерировать в непрерывном режиме, при котором достигается наибольшая средняя мощность излучения. Представляет также интерес выяснить, как в ходе непрерывного испарения мишени могут проявиться вышеобнаруженные особенности, связанные с объемным характером поглощения лазерного излучения в средах с неоднородной прозрачностью, которые могут повлиять на эффективность получения нанопорошка. Эти особенности ранее не исследовались, хотя в работе [2] с помощью волоконного лазера были получены нанопорошки Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и YSZ. Кроме этого, следует учитывать, что ранее не производилась и оптимизация режима испарения в целях достижения наибольшего выхода нанопорошка. В этой связи целью настоящих исследований является установление оптимальных условий получения нанопорошков Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> излучением непрерывного волоконного иттербиевого лазера и их характеристик.

### Экспериментальная установка

Для испарения мишеней использовался непрерывный волоконный иттербиевый лазер ЛС-07Н с длиной волны излучения 1.07 мкм. На рис. 1 представлена блок-схема экспериментальной установки для получения нанопорошка. Излучение лазера 1 с помощью оптической головки 2 фокусировалось на мишень 4, расположенную внутри испарительной камеры 3 в алюминиевой чашке. Для обеспечения однородности испарения мишень вращалась и перемещалась поступательно с помощью специального привода. Перед началом испарения поверхность мишени устанавливалась в середину перетяжки лазерного луча. По мере испарения мишень поднималась так, чтобы в среднем ее поверхность оставалась в фокусе. В экспериментах на данной установке использовалась оптическая головка IPG с фокусным расстоянием коллиматора 60 мм, а для фокусирования лазерного излучения на мишень — кварцевая линза с фокусными расстояниями 200 или 400 мм. Диаметр фо-

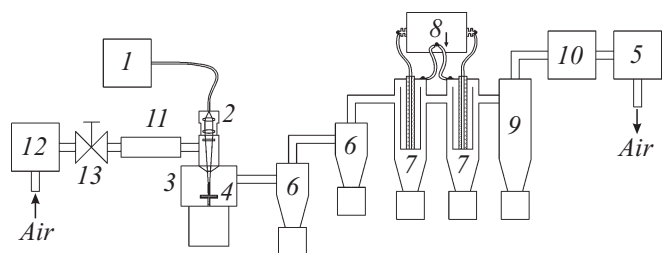
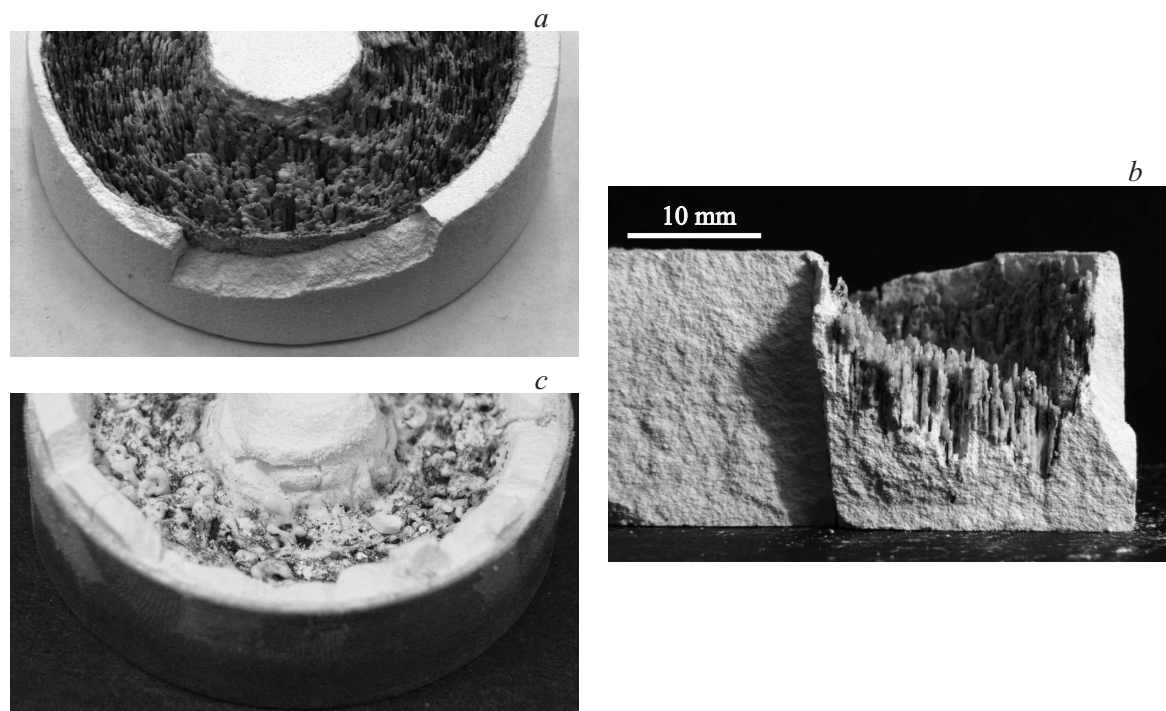


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки для получения нанопорошков с помощью лазера.



**Рис. 2.** Общий вид (*a*) и профиль (*b*) мишени  $0.8 \text{ mol.}\% \text{ Nd:Y}_2\text{O}_3$  после воздействия на нее излучения волоконного лазера (линза  $f = 200 \text{ mm}$ , скорость перемещения луча  $35 \text{ cm/s}$ ), а также фотография (*c*) мишени того же состава (в алюминиевой чашке) после испарения импульсно-периодическим  $\text{CO}_2$ -лазером при средней мощности излучения  $500 \text{ W}$ .

кального пятна составлял соответственно  $250$  и  $430 \mu\text{m}$ , а интенсивности излучения в них при выходной мощности  $600 \text{ W}$  достигали  $1.2$  или  $0.4 \text{ MW/cm}^2$ . Через испарительную камеру мембранным насосом  $5$  прокачивался воздух, его объемный расход измерялся ротаметром  $11$ . Образующиеся в лазерном факеле наночастицы переносились потоком воздуха в электрофильтры  $7$  и рукавный бумажный фильтр  $9$ , где они улавливались. Циклоны  $6$  служили для удаления из потока крупных капель и осколков мишени с размерами более  $1 \mu\text{m}$ . Для очистки воздуха от комнатной пыли на входе в испарительную камеру устанавливался фильтр  $12$ , а фильтр  $10$  служил для окончательной очистки воздуха перед выбросом в атмосферу. Объемный расход воздуха через испарительную камеру регулировался игольчатым вентилем  $13$ . Перед началом испарения давление воздуха в испарительной камере составляло  $0.75 \text{ bar}$ , а по мере запыления рукавного фильтра увеличивалось до  $0.85 \text{ bar}$ . В этот момент фильтры очищались, и давление воздуха в камере восстанавливалось. Скорость потока воздуха над мишенью при объемном расходе  $4.5 \text{ m}^3/\text{h}$  составляла  $45 \text{ m/s}$ . Проводились эксперименты, где при сохранении давления воздуха и его объемного расхода изменялась величина скорости потока воздуха над мишенью путем изменения диаметра отверстия в сопле, через которое на нее направлялся поток воздуха.

Мишени для испарения приготавливались из механической смеси коммерческих порошков  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  чистотой  $99.999\%$  с характерным размером ча-

стиц несколько микрометров. Такая порошковая смесь прессовалась одноосным прессом при усилии  $50 \text{ kN}$  в цилиндры диаметром  $65 \text{ mm}$  и высотой  $19 \text{ mm}$ , которые спекались на воздухе при температуре  $1350^\circ\text{C}$  в течение  $5 \text{ h}$ . Относительная плотность изготовленных мишеней составляла  $50\%$ .

## Результаты экспериментов

В ходе исследований основное внимание уделялось измерениям производительности получения нанопорошка  $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$  в зависимости от скорости перемещения мишени и размеров лазерного пятна на ее поверхности, изучению влияния режима испарения мишени и скорости потока воздуха над ней на удельную поверхность нанопорошков. Также исследовались морфология частиц в нанопорошке и их химический состав, который отличается от состава мишени.

На рис.  $2, a$  приведена фотография мишени из  $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$  после воздействия на нее излучения иттербиевого волоконного лазера мощностью  $600 \text{ W}$ , а также профиля ее поверхности (рис.  $2, b$ ). Фокусное расстояние линзы равнялось  $f = 200 \text{ mm}$ . Скорость перемещения луча по поверхности мишени составляла  $35 \text{ cm/s}$ , а плотность мощности излучения в фокальном пятне  $1.2 \text{ MW/cm}^2$ . Видно, что после воздействия излучения поверхность мишени становилась резко неоднородной. Она содержит в себе множество иглоподобных

образований высотой до 6–8 mm с отвесными боковыми стенками, между которыми наблюдаются ямы различной глубины. Эта поверхность была покрыта оплавленным слоем толщиной 150–400  $\mu\text{m}$ , который является полупрозрачным для излучения 1.07  $\mu\text{m}$ . В этих условиях производительность получения нанопорошка составляла 15–16 g/h.

По данным рентгенофазового анализа полученный нанопорошок имел моноклинную кристаллическую решетку. После удаления частиц крупной фракции путем седиментации в изопропиловом спирте его удельная поверхность составляла  $41 \pm 2 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Учитывая необычность полученных результатов (очень неровная поверхность мишени, малая производительность получения нанопорошка), для сравнения были выполнены аналогичные эксперименты, в которых испарение мишени того же состава производилось излучением импульсно-периодического  $\text{CO}_2$ -лазера „ЛАЭРТ“ [2], имеющимся в нашем распоряжении. При этом условия испарения мишени  $\text{CO}_2$ -лазером были по возможности близки к тем, которые были в случае волоконного лазера. Скорость перемещения лазерного пучка по мишени была также равна 35 cm/s. Излучение  $\text{CO}_2$  лазера фокусировалось на мишень KCl линзой с фокусным расстоянием 107 mm в эллиптическое пятно размерами 0.75  $\times$  0.9 mm. При пиковой мощности лазерного импульса 8 kW плотность мощности на мишени была равна 1.5 MW/cm<sup>2</sup>, т.е. была примерно такой же, как и в случае волоконного лазера. Средняя мощность лазерного излучения составляла 500 W при частоте следования импульсов 500 Hz. Длительность импульсов по уровню 0.1 составляла 370  $\mu\text{s}$ . После воздействия излучения  $\text{CO}_2$ -лазера поверхность мишени оказалась существенно более ровной, что хорошо видно на рис. 2, с. Оплавленный слой на поверхности мишени был гораздо тоньше, чем в случае волоконного лазера. Его толщина не превышала в среднем 40  $\mu\text{m}$ . Производительность получения нанопорошка оказалась примерно в 2 раза выше и составила 28–30 g/h. Несколько выше оказалась и удельная поверхность нанопорошка ( $48 \pm 2 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Полученный нанопорошок, так же как и в случае волоконного лазера, имел моноклинную кристаллическую решетку.

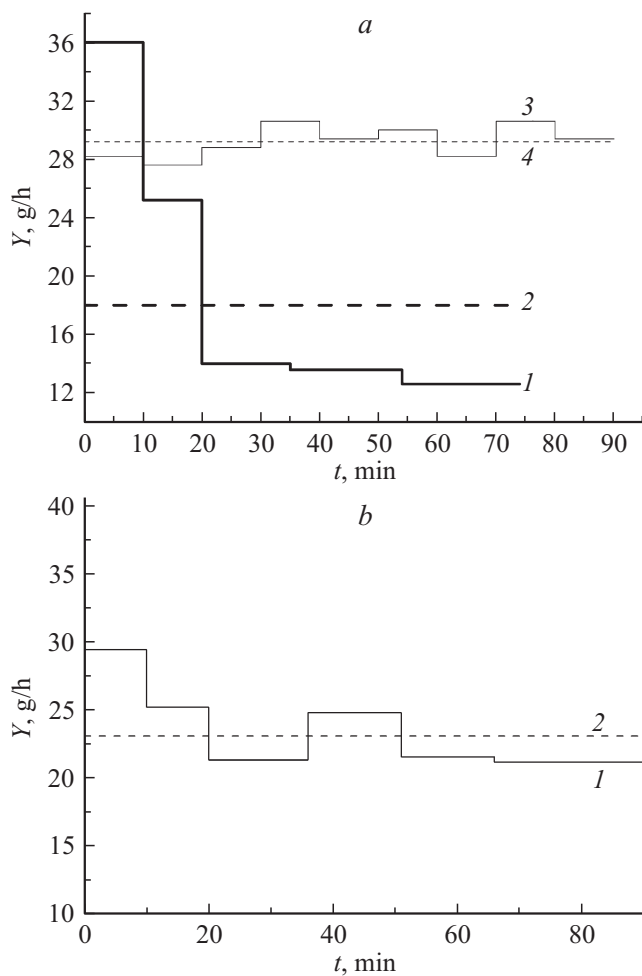
Столь существенные различия в характере образующейся в ходе испарения мишени поверхности и в производительности получения нанопорошков волоконным иттербиевым и  $\text{CO}_2$ -лазерами указывают, что реализующиеся при этом механизмы разрушения диэлектриков, подобных оксиду иттрия, также будут сильно отличаться. Эти различия, по-видимому, связаны с тем фактом, что излучение  $\text{CO}_2$ -лазера с длиной волны  $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$  является источником поверхностного нагрева мишени, так как глубина его проникновения в Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет  $\sim 3 \mu\text{m}$ . Тогда как характерная глубина поглощения излучения волоконного лазера ( $\lambda = 1.07 \mu\text{m}$ ) внутрь полупрозрачного оплавленного слоя на поверхности мишени оказывается гораздо больше и в пределе может

достигать  $\sim 30 \text{ cm}$  (для монокристалла). Поэтому поглощение излучения волоконного лазера в оплавленном слое мишени из оксида иттрия носит объемный характер, что ведет к увеличению потерь энергии лазерного излучения на нагрев и плавление мишени. Кроме того, из-за различной толщины оплавленного слоя (и, по всей видимости, различного показателя поглощения) условия испарения мишени будут несколько различными в разных участках мишени, что может стать причиной неодинаковой скорости их испарения и образования первоначальных неровностей на поверхности мишени.

Очевидно, что еще одной причиной снижения производительности получения нанопорошка является формирование вышеупомянутых иглоподобных образований на поверхности мишени. Их рост, с одной стороны, обусловлен оседанием на них крупных капель жидкого расплава. С другой стороны, плотность мощности излучения на отвесных боковых стенках иглоподобных образований из-за увеличения размеров пятна оказывается ниже, чем на их вершинах или впадинах между ними. Это означает, что по мере испарения мишени и увеличения высоты этих образований производительность получения нанопорошка должна снижаться.

На рис. 3, а (кривая 1) показано, как изменяется производительность получения нанопорошка по мере испарения мишени при мощности лазерного излучения 600 W и использовании линзы с фокусным расстоянием 200 mm. Общее время испарения мишени составило  $\sim 75 \text{ min}$ . Видно, что производительность действительно существенно падает со временем. Особенно быстро это происходит в течение первых 20 min (с 36 до 14 g/h), когда на более или менее плоской оплавленной поверхности мишени формируются иглоподобные образования. За оставшиеся 55 min спад производительности получения нанопорошка оказался незначительным и составил только  $\sim 1.5 \text{ g/h}$ . Таким образом, средняя производительность зависит от общего времени испарения мишени, и в данном случае она составила 18 g/h (рис. 3, а, кривая 2). В то же время производительность получения нанопорошка этого же состава с использованием импульсно-периодического  $\text{CO}_2$ -лазера „ЛАЭРТ“ при неизменной в течение всего времени испарения мишени средней мощности излучения 500 W незначительно колеблется от 27.5 до 30.5 g/h вокруг среднего значения 29 g/h (рис. 3, а, кривые 3 и 4). Меньшая производительность получения нанопорошка  $\text{CO}_2$ -лазером по сравнению с производительностью для волоконного лазера за первые 10 min испарения мишени объясняется несколько меньшей средней мощностью излучения.

Таким образом, очевидно, что производительность получения нанопорошка волоконным лазером можно повысить, уменьшив степень неровности мишени, например, за счет увеличения размеров пятна в перетяжке лазерного пучка с 230 до 450  $\mu\text{m}$  путем замены линзы с  $f = 200 \text{ mm}$  на линзу с  $f = 400 \text{ mm}$ . В этом случае при средней мощности излучения 600 W плотность мощности излучения в фокальном пятне уменьшается с 1.4



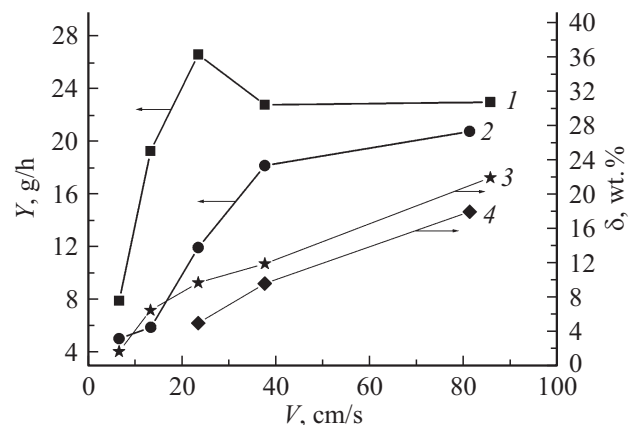
**Рис. 3.** Изменение производительности  $Y(t)$  получения нанопорошка  $\text{Nd}:\text{Y}_2\text{O}_3$  волоконным лазером по мере испарения мишени при скорости перемещения по ней лазерного пучка 80 см/с, фокусных расстояниях линз 200 (а) и 400 мм (б) и мощности излучения 600 Вт, а также с помощью импульсно-периодического  $\text{CO}_2$ -лазера „ЛАЭРТ“ при средней мощности излучения 500 Вт (а, кривые 3, 4). Кривые 1 и 3 —  $Y(t)$ , кривые 2 и 4 — средняя производительность  $Y_{\text{aver}}$ .

до  $0.4 \text{ MW/cm}^2$ . При данной скорости ( $\sim 80 \text{ cm/s}$ ) и мощности излучения это приводит к снижению характерной высоты иглоподобных образований с 6 до 2 мм, формирующихся к концу испарения мишени. Из-за меньшей плотности мощности излучения производительность получения нанопорошка в первые 10 мин испарения мишени оказалась 29 г/ч, т.е. несколько меньше, чем в случае линзы с  $f = 200 \text{ mm}$  (рис. 3). Однако в процессе дальнейшего испарения мишени в течение 85 мин она падает значительно меньше (до 21 г/ч), т.е. уменьшается только в 1.4 раза, а не в 2.7 раза, как в случае использования линзы с  $f = 200 \text{ mm}$ .

Другим способом уменьшения степени неровности поверхности является увеличение скорости перемещения лазерного луча по поверхности мишени. Это приводит к снижению энергии лазерного излучения, вводимой

в один и тот же участок мишени за единицу времени и соответственно глубины кратера. Как показано в работе [1], при диаметре пятна  $430 \mu\text{m}$  (линза с фокусом 400 мм) и плотности мощности излучения в нем  $0.44 \text{ MW/cm}^2$  при увеличении скорости луча с 11 до 107 см/с глубина кратера на поверхности вращающейся мишени снижается с 780 до  $75 \mu\text{m}$ . Аналогичная картина наблюдалась и при использовании линзы с более коротким фокусным расстоянием 200 мм.

Эти соображения хорошо подтвердились результатами серии экспериментов по получению нанопорошков оксида иттрия, приведенными на рис. 4 (кривые 1 и 2), где показаны данные об усредненной за все время испарения мишени производительности получения нанопорошка. Масса и высота мишеней были одинаковыми и равными 170 г и 21 мм соответственно. Испарение мишени производилось почти до полного ее разрушения, т.е. непосредственно до того момента, когда лазерный луч в каком-либо месте почти достигнет нижней поверхности мишени. Видно, что при фокусировании лазерного излучения линзой с  $f = 200 \text{ mm}$  по мере увеличения скорости перемещения луча по мишени с 7 до 81 см/с производительность получения нанопорошка все время увеличивается с 5 до 21 г/ч. При использовании линзы с  $f = 400 \text{ mm}$  производительность в этом диапазоне скоростей всегда оказывается выше, чем в предыдущем случае. Несколько меняется и характер зависимости. В интервале скоростей 7–23 см/с наблюдается резкий рост производительности до 27 г/ч, а при дальнейшем увеличении скорости сначала несколько снижается, а затем остается постоянной (23 г/ч). Скорее всего, это объясняется тем, что при скоростях более 23 см/с начинает уменьшаться скорость испарения мишени вследствие сокращения времени воздействия лазерного пучка на каждый участок мишени. При уменьшении фокусного



**Рис. 4.** Зависимость производительности получения нанопорошка  $\text{Nd}:\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $Y(V)$ ) и его массового выхода от одной мишени  $\delta(V)$  от скорости перемещения луча по мишени при средней мощности лазерного излучения 600 Вт и использовании кварцевых линз с фокусными расстояниями 200 и 400 мм: 1 —  $Y(V)$ ,  $f = 400 \text{ mm}$ ; 2 —  $Y(V)$ ,  $f = 200 \text{ mm}$ ; 3 —  $\delta(V)$ ,  $f = 400 \text{ mm}$ ; 4 —  $\delta(V)$ ,  $f = 200 \text{ mm}$ .

расстояния линзы до 200 mm и, как следствие, диаметра пучка в перетяжке плотность мощности излучения в пятне увеличивается до  $1.2 \text{ MW/cm}^2$ , и максимум производительности получения нанопорошка должен сдвинуться в область более высоких скоростей, что и наблюдалось в эксперименте. По техническим причинам нам не удалось реализовать скорость перемещения луча свыше  $85 \text{ cm/s}$ . Вероятно, в этом случае максимум данной зависимости должен достигаться в области более высоких скоростей.

На рис. 4 (кривые 3 и 4) также приведены данные о массовом выходе нанопорошка, полученного при испарении одной мишени. Несмотря на то что в экспериментах остатки мишени перемалывались и из них изготавливались новые мишени, эти данные достаточно важны, поскольку на смену мишеней и их изготовление требуются значительные временные и материальные затраты. Именно это в значительной степени ограничивает массу нанопорошка, получаемого в течение рабочего дня. Как видно из графиков, с ростом скорости перемещения лазерного пучка по мишени массовый выход монотонно растет. Наибольшая его величина (22%) была получена при фокусировании излучения волоконного лазера линзой с  $f = 400 \text{ mm}$  при скорости  $85 \text{ cm/s}$ . При использовании линзы с  $f = 200 \text{ mm}$  наибольший выход нанопорошка был получен приблизительно при той же скорости и оказался несколько меньше 18%. Для выяснения причин менее эффективного использования мишени было проанализировано, как распределяется по экспериментальной установке материал мишени после ее испарения излучением лазером с использованием линзы с  $f = 400 \text{ mm}$  и при скорости перемещения луча по ней  $85 \text{ cm/s}$ . Некоторая часть материала осаждается на стенках и дне испарительной камеры по большей части в виде капель и осколков (15%), а также в обоих циклонах (3%) в виде нанопорошка и частиц микронных размеров 22% улавливается фильтрами. Основную же часть материала составляют остатки расположенной в алюминиевой чашке разрушенной мишени (60%). По мере снижения скорости перемещения луча по мишени с  $85$  до  $13.5 \text{ cm/s}$  неровность поверхности мишени увеличивается, в месте с этим увеличивается и массовая доля остатков мишени до 78%. В то же время при испарении такой же мишени с помощью импульсно-периодического  $\text{CO}_2$ -лазера „ЛАЭРТ“ массовый выход нанопорошка при той же массе мишени был больше и достигал 30%, а остатки мишени составляли только 50%. Очевидно, что меньший по сравнению со случаем  $\text{CO}_2$ -лазера массовый выход нанопорошка при испарении одной мишени волоконным лазером объясняется ее меньшим испарением вследствие образования неровного рельефа.

Таким образом, наиболее выгодный для наших условий режим испарения мишени реализовывался при скорости движения лазерного пучка по мишени  $V \approx 80 \text{ cm/s}$  и использовании для фокусирования лазерного излучения линзы с фокусным расстоянием 400 mm. В этом случае при мощности излучения 600 W усредненная

производительность получения нанопорошка  $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$  составила  $23 \text{ g/h}$ , а его массовый выход с одной мишени 22%. Это несколько меньше, чем при использовании импульсно-периодического  $\text{CO}_2$ -лазера той же средней мощности излучения ( $28\text{--}30 \text{ g/h}$  и 30%).

Дальнейшие эксперименты были направлены на исследование характеристик получаемых нанопорошков: химический и фракционный составы, распределение наночастиц по размерам.

Ранее нами было показано [3], что нанопорошки  $\text{CeGdO}$  и  $\text{YSZ}$ , получаемые при испарении импульсно-периодическим  $\text{CO}_2$ -лазером мишеней из механической смеси простых оксидов, оказываются обогащенным оксидом, имеющим более низкую температуру плавления и кипения. Также нами [3] был предложен механизм испарения этим лазером мишени сложного состава на примере иттрий-алюминиевого граната и было теоретически показано, что с уменьшением энергии и пиковой мощности лазерного импульса, т.е. плотности мощности излучения, степень обогащения нанопорошка более легкоплавким оксидом ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) увеличивается. В конечном счете это связано с уменьшением отношения доли испаренного материала к доле жидкого расплава в лазерном кратере. Подобная ситуация должна иметь место и при испарении мишени из смеси порошков  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  непрерывным иттербиевым лазером. Действительно, температура кипения оксида неодима является намного меньшей ( $3000^\circ\text{C}$ ), чем у оксида иттрия ( $4300^\circ\text{C}$ ). Поэтому при испарении мишени из  $0.85 \text{ mol\% Nd:Y}_2\text{O}_3$  импульсно-периодическим  $\text{CO}_2$ -лазером „ЛАЭРТ“ содержание  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  в нанопорошке увеличивается на 15%.

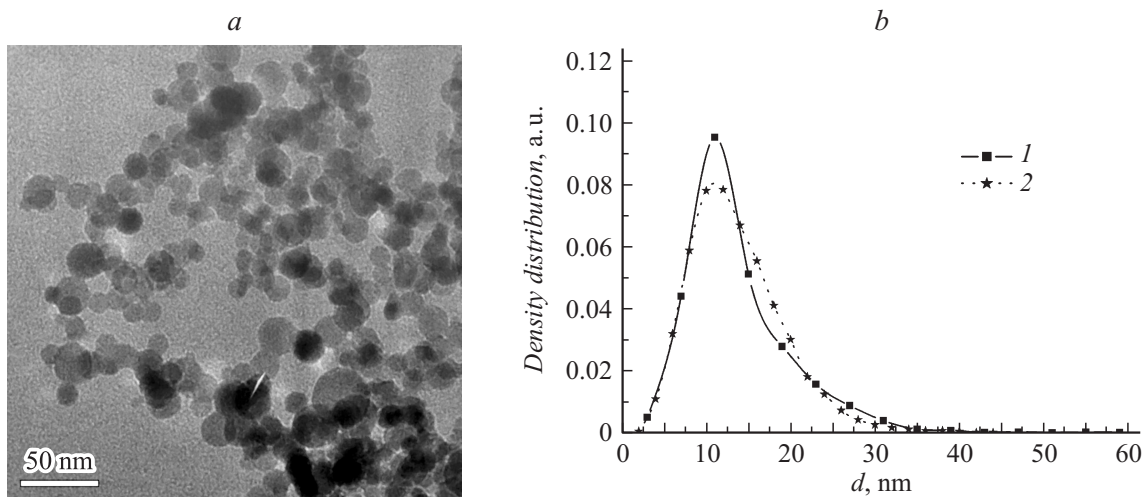
С учетом вышесказанного был проведен элементный анализ некоторых полученных волоконным лазером нанопорошков  $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$  с помощью спектрометра OPTIMA 2100 с индуктивно связанной плазмой (таблица). Из таблицы видно, что при использовании обеих линз и малой скорости движения мишени ( $\sim 7 \text{ cm/s}$ ) содержание  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  в нанопорошке по сравнению с его содержанием в мишени увеличивается в 2.5–3 раза, а при высоких скоростях ( $\sim 80 \text{ cm/s}$ ) только на 10–20%. Таким образом, так же как и в случае  $\text{CO}_2$ -лазера, наблюдается обогащение нанопорошка оксидом неодима. Однако увеличение изменения химического состава нанопорошка при уменьшении фокусного расстояния линзы, т.е. при увеличении плотности лазерной мощности в перетяжке лазерного пучка с  $0.4$  до  $1.2 \text{ MW/cm}^2$ , на первый взгляд противоречит обоснованному в [4] механизму. Очевидно, что здесь на соотношение долей испаренного и расплавленного вещества начинает влиять увеличение высоты образующихся на поверхности мишени иглоподобных образований, которое наблюдается при уменьшении фокусного расстояния линзы. Наблюдаемые факты можно объяснить следующим образом.

Очевидно, что с увеличением скорости движения луча по поверхности мишени снижается введенная в каждый участок мишени энергия лазерного излучения, что приводит к уменьшению глубины жидкой ванны в



Изменение химического состава нанопорошка Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> относительно состава мишени при ее испарении волоконным лазером в различных условиях

Условия испарения мишени		$\delta$ в (Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub><math>\delta</math></sub> :(Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>100-<math>\delta</math></sub> , mol.%		Изменение содержания Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %
фокус линзы, mm	скорость движения мишени, cm/s	мишень (смесь простых оксидов)	нанопорошок (твердый раствор Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	
400	85.6	0.81	0.90	11
400	6.7	0.78	1.81	132
200	81	0.78	0.93	19
200	6.7	0.78	2.14	174



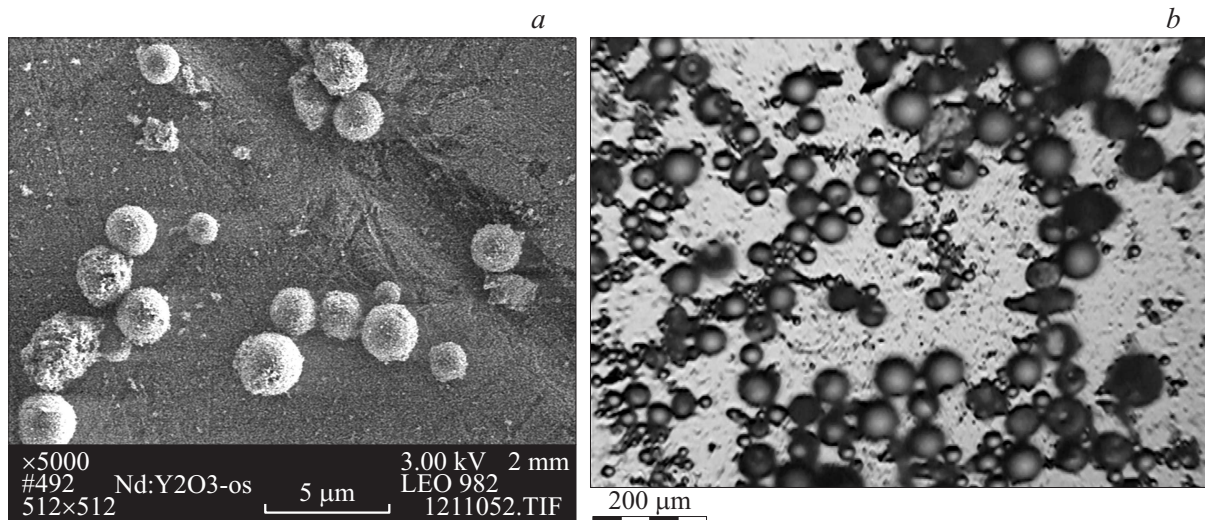
**Рис. 5.** Фотография наночастиц 0.9 mol% Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных волоконным лазером при давлении воздуха 0.75–0.85 bar и линзе с  $f = 400$  mm (a), а также их распределения по размерам (b, кривая 2) 0.9 mol% Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в сравнении с наночастицами 0.9 mol% Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученными импульсно-периодическим CO<sub>2</sub>-лазером „ЛАЭРТ“ при  $p = 1$  bar (b, кривая 1).

кратере (треке) и снижению доли выдавленного или разбрызганного расплава по отношению к массе испаренного вещества. Тем самым расплав будет обедняться более легкокипящим Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и его доля в потоке паров уменьшится. Однако по мере увеличения скорости перемещения луча и диаметра лазерного пучка в фокусе линзы рельеф поверхности мишени становится более ровным, лазерное пятно меньше „размазывается“ на неровностях, и плотность мощности излучения на поверхности в среднем все же оказывается выше, чем в случае линзы с  $f = 200$  mm или малой скорости передвижения луча. С одной стороны, это приводит к увеличению производительности получения нанопорошка, а с другой стороны, к дополнительному снижению содержания оксида неодима в оплавленном слое, что и приводит к уменьшению роста содержания оксида неодима в нанопорошке. Это и наблюдается в эксперименте при замене линзы с  $f = 200$  mm на линзу  $f = 400$  mm.

На рис. 5, a приведена типичная фотография полученных иттербиевым лазером наночастиц после удаления из нанопорошка частиц крупной фракции путем седиментации, а также их распределение по размерам (рис. 5, b, кривая 2). Для фотографирования наночастиц

использовался просвечивающий электронный микроскоп JEM2100 фирмы JEOL (Япония). В процессе седиментации из нанопорошка удаляются все наночастицы с размерами более  $\sim 200$  nm. Их доля во всем нанопорошке, собранном в рукавном фильтре и электрофильтрах, составила 0.2–0.3 wt.%. При седиментации нанопорошка из первого и второго циклонов в осадок выпало 4 и 0.4 wt.% соответственно. Это говорит о высокой эффективности улавливания ими крупных частиц. С учетом приведенных выше данных о величине сбора нанопорошка во всех этих устройствах общее содержание частиц крупной фракции в нем составляет 0.6 wt.%.

Для построения распределения по размерам наночастиц, полученных волоконным (рис. 5, b, кривая 2) и CO<sub>2</sub>-лазерами (рис. 5, b, кривая 1), были измерены диаметры около 6000 частиц в каждом случае. Видно, что, несмотря на небольшую разницу давления воздуха в испарительной камере, при синтезе нанопорошков излучением волоконного и импульсно-периодического CO<sub>2</sub>-лазеров функции распределения наночастиц по размерам оказываются достаточно близкими. Приблизительно одинаковыми оказались и средние арифметические размеры полученных обоими лазерами наночастиц ( $\sim 13.5$  nm).



**Рис. 6.** Типичные фотографии частиц крупной фракции из нанопорошков 0.9 mol.% Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, собранных в электрофилтре (а), а также в циклоне (б).

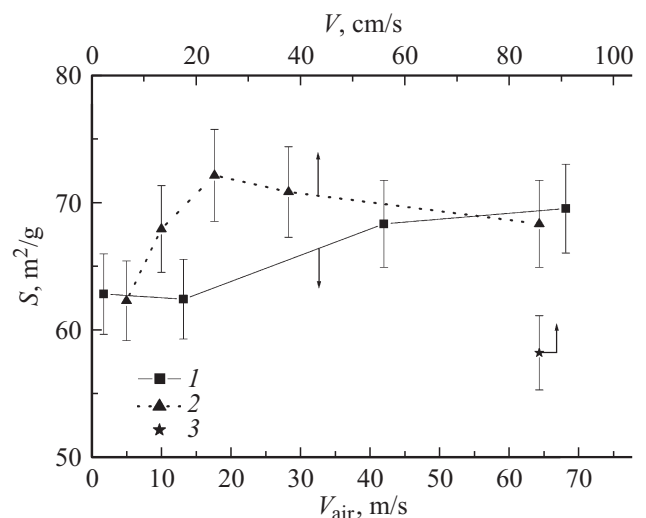
Исследование формы и размеров крупных частиц, содержащихся в нанопорошке, важно для установления природы их образования. На рис. 6, а приведены полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO982 фотографии частиц крупной фракции, выпавших в осадок при седиментации нанопорошка, собранного в рукавном фильтре и электрофилтрах. Как видно, часть крупных частиц являются сферическими каплями, а другие — бесформенными кусками. Из этого следует, что сферические капли образовались путем разбрызгивания жидкого расплава из лазерного кратера. Размеры большинства капель заключены в диапазоне 0.2–5 μm. Большинство частиц неправильной формы имеют размеры 0.5–15 μm. Однако присутствуют и отдельные частицы с размерами 30–50 μm. Частицы крупной фракции из порошка, собранного в циклоне (рис. 6, б), фотографировали с помощью оптического микроскопа Olympus BX51. Оказалось, что фракция крупных частиц из этого нанопорошка содержит в себе как капли с размерами до 100 μm, так и большое количество мелких капель и осколков с размерами менее 1 μm, точные размеры и форму которых очень часто не удавалось определить из-за меньшей разрешающей способности оптического микроскопа, по сравнению с электронным микроскопом.

Для прогнозирования среднего размера наночастиц важно знать, как этот параметр зависит от скорости перемещения луча по поверхности мишени и от скорости потока буферного газа над ней. Известно, что средний размер частиц можно оценить исходя из измерений удельной поверхности по следующей формуле:

$$d_{BET} = \frac{6}{\rho \cdot S}, \quad (1)$$

где  $\rho$  — плотность [g/cm<sup>3</sup>],  $S$  — удельная поверхность [cm<sup>2</sup>]. Определение удельной поверхности существенно

проще, чем построение функции распределения частиц по размерам и нахождение с помощью нее среднего размера. Поэтому в большинстве экспериментов измерялась именно удельная поверхность нанопорошков. На рис. 7 приведены зависимости удельной поверхности нанопорошков от скорости перемещения луча по поверхности мишени ( $V$ ) (кривые 2 и 3) и скорости прокачки воздуха над поверхностью мишени ( $V_{air}$ ) (кривая 1). Из них следует, что при  $V > 23$  cm/s удельная поверхность нанопорошка в пределах ошибки измерений остается одинаковой ( $\sim 70$  m<sup>2</sup>/g). С уменьшением  $V$  наблюдается слабая тенденция снижения удельной поверхности до 62 m<sup>2</sup>/g. Это может быть связано с тем, что при увеличении глубины кратера на поверхности мишени



**Рис. 7.** Зависимость удельной поверхности  $S$  нанопорошка Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от скорости перемещения луча по мишени  $V$  и скорости прокачки воздуха над ее поверхностью  $V_{air}$ . Фокусное расстояние линзы 400 mm. 1 —  $S(V_{air})$ ,  $p = 0.8$  bar; 2 —  $S(V)$ ,  $p = 0.8$  bar; 3 —  $S(V)$ ,  $p = 1$  bar.

конденсация паров может начинаться внутри лазерного кратера, где их давление несколько выше, чем в лазерном факеле снаружи мишени. Другой причиной может быть несколько большее содержание в нанопорошке разбрызганных из кратера крупных капель, а также осколков, образующихся при разрушении более толстого оплавленного слоя, снижающего эффективность испарения.

Удельная поверхность нанопорошка  $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$  слабо зависит также и от скорости потока воздуха над мишенью. В наших экспериментах она варьировалась от 13 до 70 м/с путем изменения диаметра отверстия в пределах 4–32 мм в конусе, через который поток направлялся на мишень. При этом удельная поверхность нанопорошка лишь незначительно менялась с 63 до 70 м<sup>2</sup>/г, что ненамного превышает ошибку измерений. Объясняется это тем, что на том расстоянии от мишени, где происходит образование наночастиц, скорость разлета лазерного факела значительно превышает скорость потока воздуха.

## Обсуждение результатов

Таким образом, результаты экспериментальных и теоретических исследований, изложенных в работах [1,2], позволяют утверждать, что воздействие излучения волоконного лазера с длиной волны 1.07 мкм на оксид иттрия с неоднородным показателем поглощения имеет объемный характер и отличается от воздействия на этот материал излучения  $\text{CO}_2$ -лазера ( $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ ), который носит поверхностный характер.

Исходная мишень, спрессованная из смеси микропорошков оксидов иттрия и неодима, является непрозрачной для излучения волоконного лазера, которое проникает в нее, согласно расчетам, на глубину  $\sim 6 \mu\text{m}$ . В течение первого прохода лазерного пучка по поверхности такой мишени она становится неровной и покрывается оплавленным слоем неодинаковой толщины. Этот слой является полупрозрачным и характерная глубина проникновения лазерного излучения внутрь него достигает десятки и сотни микрометров. Он имеет неоднородный показатель поглощения как по вертикали, так и по горизонтали. В этом случае излучение волоконного лазера поглощается на хаотически расположенных дефектах кристаллической структуры оплавленного слоя (поры, межкристаллитные границы, центры окраски и т.д.). Оно также может пройти сквозь оплавленный слой и поглотиться в нетронутых плавлением слоях мишени. Это обстоятельство существенным образом изменяет механизм дальнейшего разрушения мишени, т.е. проявляются процессы разрушения диэлектрика, показанные в работе [1]. А именно под действием лазерного излучения сначала нагревается непрозрачный дефект, а затем и окрестность вокруг него. При этом показатель поглощения нагретых областей увеличивается. Это приводит к тому, что лазерное излучение начинает поглощаться в слоях мишени, расположенных ближе к

поверхности, чем первоначальный дефект. Таким образом, формируется тепловая волна, которая распространяется к передней поверхности мишени. Температура на фронте этой волны увеличивается и в какой-то момент достигает температуры плавления мишени, что ведет к скачкообразному повышению давления в этом месте. Если это произойдет вблизи поверхности мишени, то вызовет ее механическое разрушение в виде откола. Если первоначальный дефект локализован достаточно глубоко в мишени, то температурная волна перейдет в волну плавления, а давление в ней будет повышаться до тех пор, пока не достигнет величины, достаточной для раскалывания мишени вдоль направлений наименьшей прочности. Образующаяся при плавлении и испарении материала внутри мишени паракапельная смесь вместе с осколками выбрасывается наружу. Если за время действия лазерного пучка на этот участок мишени плавления в тепловой волне не произойдет, то разрушения мишени в этом месте не будет, и лазерный факел на некоторое время исчезнет до появления его на соседнем участке.

Таким образом, выдавливание жидкого расплава на поверхность мишени давлением лазерного факела с формированием бруствера, механическое откалывание оплавленного слоя и неустойчивость его испарения вносят свой вклад в образование неровного рельефа поверхности мишени. Кроме того, часть особенно крупных жидких капель оседает на стенки кратера вблизи его устья или на близлежащую поверхность мишени. Со временем высота этих неровностей увеличивается, и на поверхности мишени формируются иглоподобные образования. Причем отвесные стенки этих образований имеют гораздо больший коэффициент отражения, чем их вершины или впадины между ними. По этой причине скорость испарения стенок оказывается меньше, чем вершин или впадин, что только ускоряет рост иглоподобных образований (рис. 2, б).

При примерно одинаковых для непрерывного волоконного и импульсно-периодического  $\text{CO}_2$ -лазеров средней мощности и пиковой плотности мощности излучения в перетяжке лазерного пучка (для волоконного лазера — 600 W и 1.2 MW/cm<sup>2</sup>, для  $\text{CO}_2$ -лазера — 500 W и 1.5 MW/cm<sup>2</sup>) и скорости перемещения луча по мишени (35 см/с) производительность получения нанопорошка  $\text{Nd:Y}_2\text{O}_3$  волоконным лазером оказалась равной 15 г/ч, т.е. в 2 раза меньше, чем  $\text{CO}_2$ -лазером. Соответственно массовый выход нанопорошка с одной мишени в случае волоконного лазера оказался в 3 раза меньше (9% вместо 30%). Причиной этого является формирование на поверхности мишени при ее испарении волоконным лазером очень неоднородного иглоподобного рельефа, в то время как при использовании  $\text{CO}_2$ -лазера поверхность мишени остается более или менее ровной. Однако при снижении степени неровности поверхности мишени за счет увеличения скорости передвижения пучка по ней до  $\sim 80$  см/с и размеров пятна в перетяжке лазерного пучка с 250 до 430 мкм (что снизило плотность мощности излучения до 0.4 MW/cm<sup>2</sup>) удалось одновременно



увеличить производительность получения нанопорошка и его массовый выход до 23 g/h и 22%, что составляет 80 и 73% от величины аналогичных параметров при использовании для испарения мишени  $\text{CO}_2$ -лазера приблизительно той же средней мощности излучения.

Практически полное отсутствие зависимости удельной поверхности нанопорошка, а значит, и средних размеров наночастиц от скорости перемещения луча по мишени (рис. 7), несмотря на различную производительность получения нанопорошка, обусловлено следующим. Лазерный факел под действием реактивной силы распространяется в буферный газ (воздух) только до тех пор, пока давление в нем не уравнивается давлением буферного газа [2]. В случае  $\text{CO}_2$ -лазера образование наночастиц (YSZ) в лазерном факеле начинается на расстоянии 4–8 мм от поверхности мишени [5]. По всей видимости, при испарении мишени волоконным лазером образование наночастиц при конденсации паров также происходит недалеко от поверхности мишени. Поскольку в этих экспериментах давление воздуха было одинаковым, то давление пара в лазерном факеле и его концентрация перед началом образования наночастиц были приблизительно одинаковыми, что и обусловило примерно одинаковую величину удельной поверхности нанопорошка 62–72 м<sup>2</sup>/г, несмотря на достаточно широкий диапазон изменения скорости перемещения луча (7–85 см/с). Увеличение давления воздуха до 1 бар лишь незначительно снижает удельную поверхность полученного нанопорошка до 58 м<sup>2</sup>/г, что и обуславливает равенство средних размеров полученных волоконным и  $\text{CO}_2$ -лазером наночастиц Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (~13 нм). Для более существенного изменения размеров наночастиц необходимо изменять давление воздуха в более широком диапазоне, как это показано в работах [6,7] для полученных с помощью импульсно-периодического  $\text{CO}_2$ -лазера „ЛАЭРТ“ нанопорошков Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>3-δ</sub>O<sub>4</sub>.

## Заключение

При воздействии непрерывного излучения мощного иттербиевого лазера на мишени из Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> установлено следующее. В процессе получения нанопорошка при мощности излучения 600 W и фокусном расстоянии линзы 200 мм, т.е. при плотности мощности излучения 1.2 MW/cm<sup>2</sup>, поверхность мишени приобретает иглообразный вид с высотой игл 6–8 мм. В этом случае производительность получения нанопорошка составляет 15 g/h, а массовый выход нанопорошка с одной мишени 9%. Эти величины соответственно в 2 и в 3 раза меньше, чем при использовании импульсно-периодического  $\text{CO}_2$ -лазера „ЛАЭРТ“. Производительность получения нанопорошка волоконным лазером и его массовый выход удалось одновременно повысить соответственно до 23 g/h и 22% за счет увеличения пятна фокусировки с 250 до 430 μm и скорости перемещения луча по поверхности мишени, образующиеся неровности на которой при этом резко уменьшились. Эти же факторы

позволили уменьшить превышение мольного содержания Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в нанопорошке по сравнению с химическим составом мишени с 174 до 11%. Показано, что скорость перемещения луча по поверхности мишени и скорость потока воздуха над ней при условии одинаковости давления воздуха в испарительной камере практически не влияет на удельную поверхность нанопорошка. Средние размеры полученных волоконным и  $\text{CO}_2$ -лазерами наночастиц оказались очень близкими и равными 13.5 нм, что объясняется близкой величиной давления воздуха в испарительной камере при использовании обоих лазеров (1 бар для  $\text{CO}_2$ -лазера и ~0.8 бар).

Значительные отличия, наблюдающиеся при получении нанопорошка Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с помощью волоконного и  $\text{CO}_2$ -лазеров, вызваны тем, что воздействие излучения волоконного лазера на оксид иттрия с неоднородным показателем поглощения сильно отличается от воздействия на этот материал излучения  $\text{CO}_2$ -лазера и носит объемный характер. Это и предопределило различия в механизмах разрушения оксида иттрия этими лазерами.

Авторы статьи выражают благодарность Т.М. Деминой за измерения удельной поверхности нанопорошков, к.ф.-м.н. А.М. Мурзакаеву и О.Р. Тимошенконой за фотографирование частиц нанопорошка электронными микроскопами LEO982 и JEM2100, к.х.н. Д.Г. Лисиенко за проведение элементного анализа нанопорошков, а также Е.Е. Захаровой за помощь в седиментации нанопорошка.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (проект № 12-П-2-1011), УрО РАН (проект № 12-С-2-1018) и РФФИ (гранты № 11-08-0005-а и № 13-08-00529-а).

## Список литературы

- [1] Осипов В.В., Лисенков В.В., Платонов В.В., Орлов А.Н., Подкин А.В., Саввин И.А. ЖТФ. 2014. Т. 84. Вып. 5. С. 88–96.
- [2] Ivanov M., Kotov Yu., Samatov O., Timoshenkova O., Demina T. // Adv. Sci. Tech. 2010. Vol. 62. P. 22–26.
- [3] Osipov V.V., Kotov Yu.A., Ivanov M.G., Samatov O.M., Lisenkov V.V., Platonov V.V., Murzakayev A.M., Medvedev A.I., Azarkevich E.I. // Laser Phys. 2006. Vol. 16. N 1. P. 116–125.
- [4] Осипов В.В., Лисенков В.В., Платонов В.В. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. Вып. 1. С. 103–110.
- [5] Osipov V.V., Solomonov V.V., Platonov V.V., Snigireva O.A., Lisenkov V.V., Ivanov M.G. // Laser Phys. 2006. Vol. 16. N 1. P. 134–145.
- [6] Osipov V.V., Lisenkov V.V., Platonov V.V. // Proc. SPIE. 2010. Vol. 7994. P. 66.
- [7] Осипов В.В., Платонов В.В., Уймин М.А., Подкин А.В. // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 4. С. 123–129.