

## Спектроскопия лазерного факела. 2. Мишени из графита и оксида циркония, стабилизированного иттрием

В.В.Осипов, В.И.Соломонов, В.В.Платонов, О.А.Снигирева, М.Г.Иванов, В.В.Лисенков

*Исследовались спектрально-кинетические характеристики факела, возникающего возле мишеней из графита и пресованного порошка оксида циркония, стабилизированного иттрием (YSZ), облучаемых в воздухе при комнатной температуре импульсным CO<sub>2</sub>-лазером ( $\lambda = 10.6$  мкм) с пиковой мощностью 1.5–9 кВт. Факел распространялся нормально к поверхности мишени и под углом 45° к лазерному излучению. Спектрально-кинетические характеристики его свечения измерялись дискретно по всей длине. Показано, что факел YSZ, как и факел графита, представляет собой поток неравновесной газообразной плазмы с температурой около 4.7–3.1 кК, в котором возбуждается свечение радикалов YO и ZrO.*

**Ключевые слова:** взаимодействие излучения с веществом, лазерный факел, графитовая мишень, мишень из оксида циркония, стабилизированного иттрием.

### 1. Введение

В настоящее время для получения нанопорошков используется лазерное испарение твердых мишеней исходного материала [1–10]. Однако, несмотря на многочисленные исследования плазмы, получаемой при лазерном испарении, до сих пор нет общепринятой модели лазерного факела и процессов конденсации плазмы факела в наночастицы. Наиболее исследованным является лазерный факел графитовой мишени. В частности, в предыдущей работе [10] нами показано, что при импульсной мощности CO<sub>2</sub>-лазера порядка 10 кВт столб лазерного факела графитовой мишени представляет собой поток слабо неравновесной плазмы, нагретой до 10 кК за счет экзотермической реакции образования молекул C<sub>2</sub>. На основе этого сделан вывод о том, что конденсация наночастиц углерода происходит не в столбе, а преимущественно в облаке факела, линейные размеры которого в случае графита сравнимы с размерами столба.

Лазерные факелы других твердых мишеней изучены в значительно меньшей степени. Целью настоящей работы является исследование спектрально-кинетических разрешенных в пространстве параметров свечения факела, возникающего под действием излучения импульсно-периодического CO<sub>2</sub>-лазера в воздухе на мишенях из оксида циркония, стабилизированного иттрием (YSZ).

### 2. Схема и методика эксперимента

Схема экспериментов и установка, на которой они проводились, описаны в работе [10]. Использовался многоимпульсный импульсно-периодический CO<sub>2</sub>-лазер «ЛАЭРТ» [3, 9, 10]. Его выходной пучок с поперечным сечением

3 × 4 см фокусировался с помощью КСЛ-линзы с фокусным расстоянием 10 см на плоскую мишень, образуя на ее поверхности эллипс с диаметрами 1.2 и 0.7 мм при угле падения излучения 45°. Облучение проводилось в воздухе при комнатной температуре. Для исключения попадания лазерного импульса в один и тот же кратер мишень механически перемещалась после каждого импульса (кроме специальных экспериментов).

Сканирование лазерного факела по длине проводилось с помощью кварцевого световода диаметром 1 мм, передающего световой поток на входную щель спектральных приборов. Световод устанавливался в фокальной плоскости кварцевой линзы, переносящей изображение факела с восьмикратным увеличением; при этом обеспечивалось пространственное разрешение не хуже 0.25 мм.

Спектр свечения факела в диапазоне 350–800 нм регистрировался за один импульс посредством дифракционного спектрографа и многоканального фотоприемника на базе ПЗС-линейки, сопряженного с компьютером. Измерялась интегральная по времени интенсивность  $I(\lambda) = \int_{t_0}^{T_{\text{exp}}} I(\lambda, t) dt$ , где  $T_{\text{exp}} = 10$  мс – экспозиция фотоприемника;  $t_0$  – начальный момент времени интегрирования, с погрешностью  $\pm 1$  мкс совпадающий с началом лазерного импульса. Спектральная информация усреднялась по 10 импульсам. Погрешность измерения длины волны была не больше 0.75 нм, полуширина аппаратной функции и разрешение составляли около 2 нм. Для градуировки спектра по длинам волн применялась спектральная ртутная дуговая лампа, а по интенсивности – эталонная лампа накаливания. Кинетика свечения  $I(\lambda, t)$  измерялась с помощью монохроматора МСД-1, фотоумножителя ФЭУ-100 и двухканального осциллографа Tektronix-520A с полосой пропускания 500 МГц. Погрешность установки длины волны на монохроматоре была равна 2 нм при такой же аппаратной функции. Для определения задержки появления полос излучения факела относительно начала лазерного импульса на второй канал осциллографа подавался сигнал с пироэлектрического датчика лазерного излучения и/или импульс ин-

В.В.Осипов, В.И.Соломонов, В.В.Платонов, О.А.Снигирева, М.Г.Иванов, В.В.Лисенков. Институт электрофизики УрО РАН, Россия, 620016 Екатеринбург, ул. Амурдсена, 106; e-mail: plasma@iep.uran.ru, max@iep.uran.ru

Поступила в редакцию 24 февраля 2005 г.

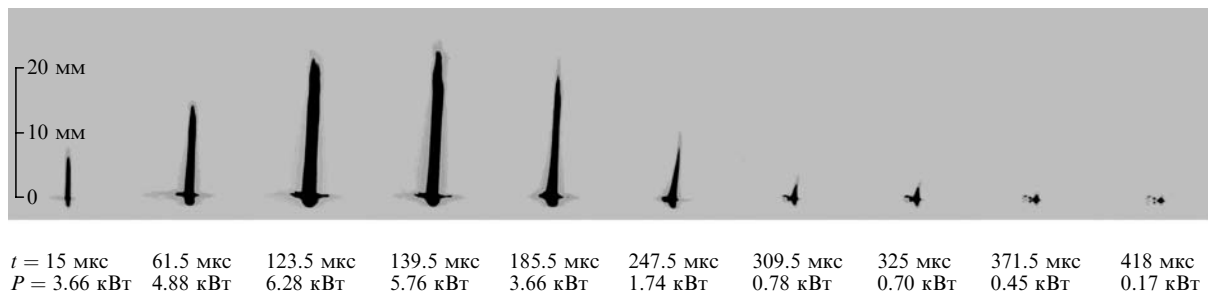


Рис.1. Фотография лазерного факела мишени из YSZ ( $t$  – момент времени регистрации,  $P$  – мгновенная мощность лазерного излучения).

тегрального излучения факела, регистрируемого с помощью ФЭК-22. Погрешность синхронизации составляла  $\pm 1$  мкс. Эти измерения проводились при тех же условиях, что и в [10], т.е. при облучении импульсом  $\text{CO}_2$ -лазера с энергией  $W_{\text{las}} = 1.4$  Дж, пиковой мощностью  $P_{\text{max}} \leq 9$  кВт и длительностью  $t_{\text{las}} = 330$  мкс по уровню 0.1 с главным максимумом при  $t_{\text{max}} \approx 130$  мкс.

Дополнительно скоростной кинокамерой ВФУ-1 фотографировался лазерный факел и исследовалась его кинетика для мишеней из графита и YSZ при изменении мощности лазерного импульса  $P_{\text{max}}$ , но при сохранении его формы и длительности.

### 3. Результаты эксперимента

Как и в случае графита [10], лазерный факел YSZ распространялся нормально к поверхности мишени (рис.1). Он состоял из столба (длиной около 18 мм при  $P_{\text{max}} = 9$  кВт) без облака. По мере удаления от мишени диаметр столба мало изменялся в пределах 0.8–1.0 мм в зависимости от мощности излучения  $P$ . После облучения на мишенях образовывались кратеры размером  $1.2 \times 0.6$  мм, глубина которых оценивается величиной 5–10 мкм с погрешностью, большей 100%. Эта погрешность обусловлена шероховатостью поверхности мишеней.

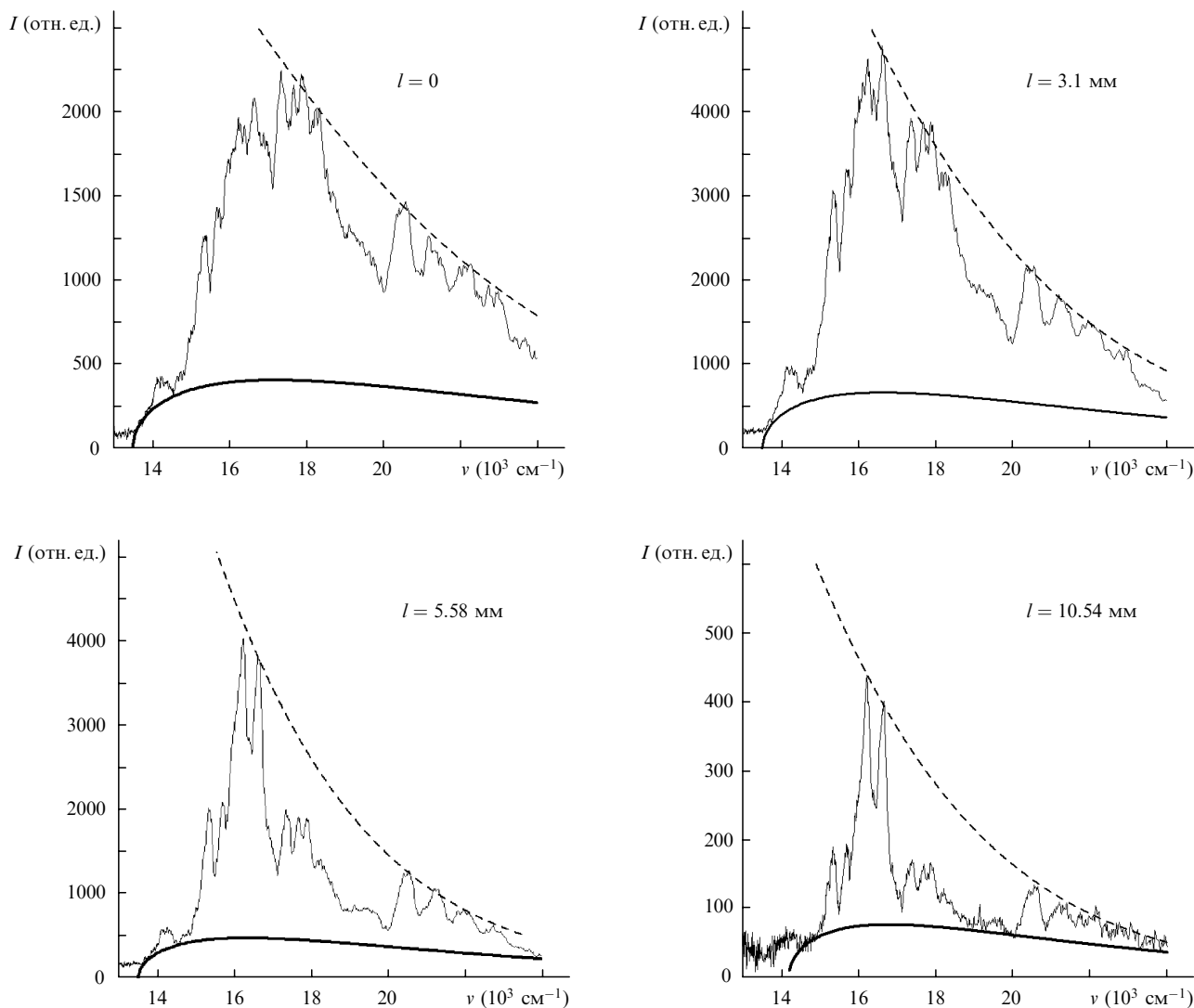


Рис.2. Спектры свечения факела на разном удалении от мишени  $l$  (сплошные кривые). Жирная кривая – аппроксимация рекомбинационного излучения, штриховая – кривая Вина.

### 3.1. Спектральные измерения

Спектры свечения факелов мишеней из керамики и прессованного микропорошка YSZ оказались подобными друг другу. Уже вблизи мишени (расстояние от поверхности мишени  $l < 0.25$  мм) в отличие от графита спектр хорошо структурирован (рис.2), но интенсивность свечения меньше, чем в столбе факела (рис.3). При удалении от мишени структура спектра становится более отчетливой: в ней доминируют три системы полос радикала ZrO и одна система полос радикала YO. В разных точках факела интенсивность всех полос изменяется одинаковым образом. В столбе она осциллирует (рис.3), и ее основные максимумы наблюдаются при  $l \approx 3.1, 6.8$  и  $11.8$  мм, а минимумы – при  $l \approx 5.6, 10.5$  и  $13.0$  мм.

В синей  $\alpha$ -системе на электронно-колебательном переходе  $C^3\Delta \rightarrow X'^3\Delta$  [11] радикала ZrO наблюдаются три полосы излучения: полоса главных обертонов ( $\Delta v = 0$ ) с центром при  $\lambda = 465$  нм ( $\nu = 21510$  см<sup>-1</sup>), стоксовых ( $\Delta v = -1$ ) компонент при  $\lambda = 486$  нм ( $20580$  см<sup>-1</sup>) и антистоксовых ( $\Delta v = 1$ ) компонент при  $\lambda = 455$  нм ( $21980$  см<sup>-1</sup>) [12]. В желтой  $\beta$ -системе на переходе  $V^3\Pi \rightarrow X'^3\Delta$  выделяются три полосы главных обертонов разных вращательных ветвей при  $\lambda = 559, 566$  и  $576$  нм ( $17890, 17670$  и  $17360$  см<sup>-1</sup>). Стоксовы компоненты при  $\lambda = 594, 596, 604$  и  $607$  нм ( $16840, 16780, 16560$  и  $16470$  см<sup>-1</sup>) накладываются на полосу радикала YO, образуя совместно локальный максимум при  $\lambda = 600.9$  нм ( $16640$  см<sup>-1</sup>). Антистоксова компонента представляет собой полосу с центром при  $\lambda = 548$  нм ( $18250$  см<sup>-1</sup>). В красной  $\gamma$ -системе на переходе  $A^3\Phi \rightarrow X'^3\Delta$  отдельно проявляются стоксовы компоненты при  $\lambda = 698$  и  $701$  нм ( $14330$  и  $14270$  см<sup>-1</sup>). Остальные компоненты системы накладываются на полосу излучения радикала YO: наиболее сильные главные обертоны при  $\lambda = 652, 648, 638$  и  $635$  нм ( $15340, 15430, 15670$  и  $15750$  см<sup>-1</sup>) и антистоксова компонента при  $\lambda = 602$  нм ( $16610$  см<sup>-1</sup>). Во всех полосах излучения радикала ZrO доминируют переходы с колебательных уровней с  $\nu > 1$ .

В регистрируемом спектральном диапазоне радикал YO излучает одну сильную полосу в желто-красной области на электронно-колебательном переходе  $A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma$  с силой осциллятора  $f = 0.331$  [11]. В этой полосе проявляются i- и ii-серии R и Q-ветвей [12]. Центр полосы образуется главными обертонами ( $\Delta v = 0$ ) при  $\lambda = 613.2$  (0–0),  $614.8$  (1–1) и  $616.5$  нм (2–2) ( $16310, 16270, 16220$  см<sup>-1</sup>) полосы iiQ и при  $\lambda = 609.7$  (0–0) и  $611.5$  нм (1–1) ( $16400$  и  $16350$  см<sup>-1</sup>) полосы iiR. Второй коротковолно-

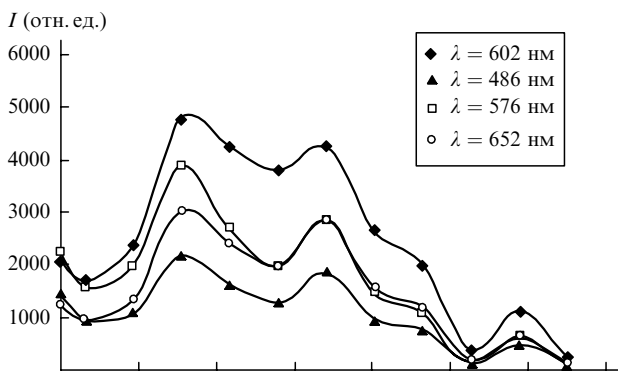


Рис.3. Зависимости интенсивностей  $I$  спектральных полос факела от расстояния до мишени  $l$ .

вый максимум образуется главными обертонами при  $\lambda = 597.2$  (0–0),  $598.8$  (1–1) и  $600.4$  нм (2–2) ( $16740, 16700$  и  $16660$  см<sup>-1</sup>) iQ-полосы, на который налагаются стоксовы компоненты  $\beta$ -системы полос ZrO. На длинноволновое крыло полосы YO накладываются компоненты  $\gamma$ -системы ZrO. В результате этих наложений и инструментального эффекта сложения гауссовых аппаратных контуров близко расположенных спектральных линий интенсивность всей полосы YO существенно увеличивается.

Слабые полосы с пиками при  $\lambda = 435$  и  $440$  нм ( $22990$  и  $22730$  см<sup>-1</sup>) и при  $\lambda = 519, 520$  и  $522$  нм ( $19270, 19230$  и  $19160$  см<sup>-1</sup>) нами точно не идентифицированы. Они могут являться высшими обертонами систем полос радикала ZrO, спектральными линиями атома Zr или ионов кислорода, соответствующими этим длинам волн. Для уточнения природы указанных полос излучения необходимо провести регистрацию спектра с повышенными точностью и спектральным разрешением.

### 3.2. Кинетические измерения

Время задержки отдельных спектральных полос  $t_d(l)$ , зарегистрированных с помощью монохроматора и ФЭУ-100 (рис.4), в пределах погрешности измерений совпадает с временем задержки интегрированного свечения факела (рис.5). В кинетике всех полос в точках факела, где  $t_d < t_{m1}$  ( $t_{m1}$  – время достижения первого максимума лазер-

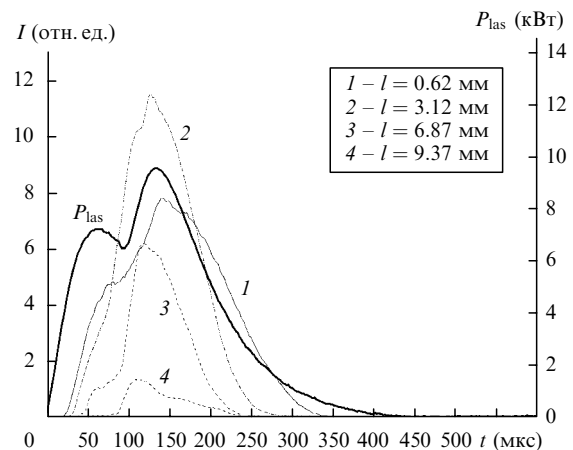


Рис.4. Кинетика интенсивностей спектральной полосы  $I(t)$  при  $\lambda = 576$  нм  $\beta$ -системы радикала ZrO на разных расстояниях от поверхности мишени  $l$  и мощности лазерного импульса  $P_{\text{las}}$  (жирная кривая).

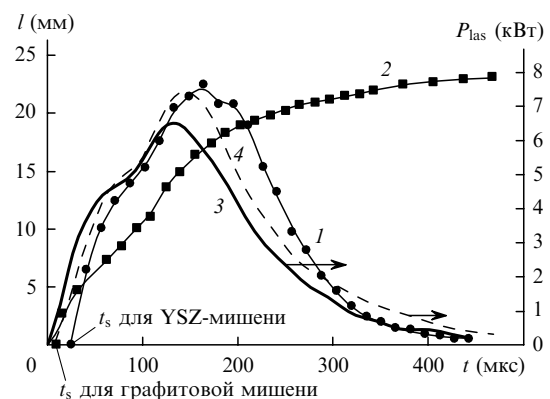


Рис.5. Пространственно-временное положение головки факелов (1, 2) и мощность лазерного импульса (3, 4) для мишеней из YSZ (1, 3) и графита (2, 4) ( $t_s$  – время появления свечения факела на поверхности мишени).

ного импульса), наблюдаются два максимума интенсивности свечения или перегиб. При  $t_d > t_{m1}$  (в удаленных от мишени точках факела) имеет место только один максимум интенсивности. Как и в случае графита, свечение факела заканчивается практически одновременно (раньше) с окончанием лазерного импульса, а характер спада интенсивности всех спектральных полос определяется характером спада интенсивности лазерного импульса, а не временем жизни верхних уровней оптических переходов.

При регистрации кинетики свечения факелов графита и YSZ с помощью ФЭУ-100 и скоростной кинокамерой ВФУ-1 обнаружено начальное (стартовое) запаздывание появления свечения факела при  $l = 0$  относительно начала лазерного импульса  $t_s$  (рис.4, 5). Время запаздывания, составляющее несколько десятков микросекунд, увеличивается с уменьшением импульсной мощности лазера, а произведение

$$P_s t_s \approx \text{const.} \quad (1)$$

Здесь  $P_s = P(t_s)$  – мощность лазерного излучения в момент времени  $t_s$ . Константа (1) равна  $(3.1 \pm 1.2) \times 10^{-3}$  и  $(7.5 \pm 0.2) \times 10^{-2}$  Дж для графита и YSZ соответственно. После появления свечения при  $l = 0$  происходит удлинение столба факела до критической длины  $l_{\text{max}}$ , после чего начинается образовываться облако. Зависимости скорости движения головки столба факела  $V = l/(t_1 - t_s)$  ( $t_1$  – время появления свечения головки столба, удаленной на расстояние  $l$  от мишени, относительно начала лазерного импульса) от импульсной мощности лазерного излучения  $P_{\text{max}}$  описывается выражением

$$V^2 = \frac{P_{\text{max}}}{a} b \quad (2)$$

с коэффициентом корреляции  $r^2 \geq 0.99$ , где  $a = 0.827$  и  $0.146$  кг/с,  $b = 1.647 \times 10^3$  и  $8.427 \times 10^3$  м<sup>2</sup>/с<sup>2</sup> – постоянные коэффициенты для графита и YSZ соответственно.

#### 4. Обсуждение результатов

В отличие от графита [10] спектр излучения лазерного факела YSZ сильно структурирован уже вблизи мишени при  $l < 0.25$  мм (рис.2), и максимум спектральной интенсивности свечения реализуется в столбе, а не возле поверхности (рис.3). При тех же параметрах лазерного импульса светящаяся часть факела YSZ имеет значительно меньшие размеры, чем в случае графитовой мишени. Температура свободных электронов оценивалась из аппроксимации сплошного фона (пьедестала) по предложенной в [10] формуле

$$I(\nu) = \frac{\alpha(hc\nu - \Delta E)^{1/2}}{(kT_e)^{3/2}} \exp\left(-\frac{hc\nu - \Delta E}{kT_e}\right), \quad (3)$$

описывающей интенсивность излучательной рекомбинации при максвелловском распределении электронов по энергиям, измеряемым в волновых числах  $\nu = 1/\lambda$  (рис.2, сплошная кривая). В приведенной формуле  $\alpha$  – нормировочный коэффициент;  $T_e$  – температура электронов;  $E$  – энергия свободного электрона;  $\Delta E$  – разность между потенциалом ионизации и эффективной энергией частицы, образующейся в результате рекомбинации. Оценка указывает (рис.6) на монотонное снижение  $T_e$  от 10 кК на мишени (на хвосте столба) до 7 кК в головке столба фа-

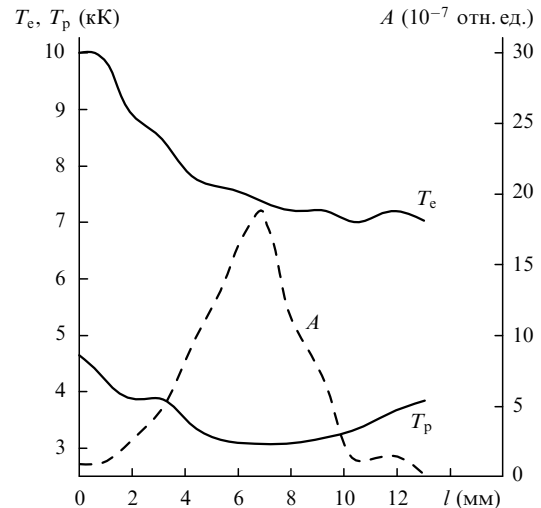


Рис.6. Зависимости аппроксимационных значений температур электронов  $T_e$  и плазмы  $T_p$ , а также параметра  $A$ , характеризующего концентрацию паров материала, в факеле YSZ от расстояния до мишени  $l$ .

кела YSZ. При этом разность энергий  $\Delta E$  на всей длине факела остается постоянной и равной  $\sim 13500$  см<sup>-1</sup>.

Для оценки температуры плазмы  $T_p$  во всех точках факела YSZ кривая, огибающая максимумы интенсивностей спектральных полос, аппроксимировалась кривой Вина (рис.2, штриховая кривая) в шкале волновых чисел  $\nu$ , описываемой выражением

$$I(\nu) = A\nu^3 \exp\left(-\frac{hc\nu}{kT_p}\right). \quad (4)$$

Аппроксимация проводилась по коротковолновому крылу спектра при варьировании параметров  $T_p$  и  $A$ . Для плазмы факела справедливо следующее выражение для параметра  $A$ , содержащее зависимость от плотности частиц  $N$ :

$$A = \frac{8\pi^2 e^2 h}{m} N \eta_0 \sum_i f_i, \quad (5)$$

где  $e$  и  $m$  – заряд и масса электрона;  $f_i$  – оптическая сила  $i$ -го осциллятора перехода, находящегося в спектральном интервале разрешения аппаратуры;  $\eta_0$  – коэффициент, характеризующий свойства оптического тракта. До  $l < 5$  мм коэффициент корреляции  $r^2$  достигал значения  $\sim 0.99$ , при  $5 < l < 8$  мм он составлял  $\sim 0.87$ , а при больших  $l$  снижался до 0.83. Результаты аппроксимации в виде зависимостей параметров  $T_p$  и  $A$  от расстояния до мишени  $l$  представлены на рис.6. Оценки показывают, что в факеле YSZ диапазон изменения температуры  $T_p$  значительно меньше, чем в графитовом факеле [10]. Максимальная температура наблюдается у поверхности мишени, где ее значение  $\sim 4.65$  кК близко к температуре кипения YSZ, равной 4.573 кК [13]. В столбе температура уменьшается от 4.4 кК в хвосте до минимальной температуры  $\sim 3.1$  кК, достигаемой при  $l \approx 6.8 - 7$  мм. Затем она возрастает до  $\sim 3.7$  кК при  $l \approx 12$  мм. При этом для параметра  $A$  имеется явно выраженный максимум при  $l \approx 6.8 - 7$  мм и слабый максимум при  $l \approx 11.7 - 12$  мм (в центре столба). Из проведенной аппроксимации и анализа спектров следует, что вещество в факеле YSZ находится в состоянии слабонравновесной газообразной плазмы, со-

стоящей преимущественно из молекулярных радикалов ZrO и YO. Из полученных экспериментальных данных трудно сделать однозначный вывод о механизмах образования молекулярных радикалов. Вполне возможно, что именно в таком виде вещество испаряется из мишени.

## 5. Заключение

Таким образом, лазерный факел, образующийся при воздействии на твердую мишень из YSZ излучения импульсного CO<sub>2</sub>-лазера мощностью 9 кВт, представляет собой поток слабонервновесной плазмы, состоящей преимущественно из радикалов ZrO и YO. Температура тяжелых частиц в факеле ниже температуры кипения YSZ. Небольшое превышение температуры кипения достигается только возле поверхности мишени.

Конденсация испаренного вещества мишени из YSZ в наночастицы начинается уже в столбе факела, однако дополнительный разогрев столба за счет выделения энергии кристаллизации тормозит данный процесс. Поэтому окончательная конденсация протекает, по-видимому, на достаточно большом (порядка 10 мм) удалении от мишени.

Предложена аппроксимационная формула для скорости движения лазерного факела в продольном направлении.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке фонда INTAS (project №03-51-3332) и Президиума

УрО РАН (проект «Разработка фундаментальных основ новых технологий с использованием мощных потоков когерентного излучения» в рамках программы интеграции Уральского и Сибирского отделений РАН).

1. Muller E., Oestreich Ch., Popp U., et al. *J. KONA – Powder and Particle*, №13, 79 (1995).
2. Popp U., Herbig R., Michel G., et al. *J. European Ceramic Soc.*, **18**, 1153 (1998).
3. Котов Ю.А., Осипов В.В., Иванов М.Г. и др. *ЖТФ*, **72** (11), 76 (2002).
4. Демьяненко А.В., Летохов В.С., Пурецкий А.А., Рябов Е.А. *Квантовая электроника*, **25** (1), 36 (1998).
5. Ageralli S., Scott C.D. *Chem. Phys. Lett.*, **302**, 139 (1999).
6. Липчак А.И., Соломонов В.И. Тельнов В.А., Осипов В.В. *Квантовая электроника*, **22** (4), 367 (1995).
7. Kokai F., Takahashi K., Kasuya D., et al. *Appl. Phys. A*, **73**, 401 (2001).
8. Nakajima K., Furusawa M., Yamamoto T., et al. *Diamond and Related Materials*, **11**, 953 (2002).
9. Месяц Г.А., Осипов В.В., Волков Н.Б. и др. *Письма в ЖТФ*, **29** (18), 54 (2003).
10. Осипов В.В., Соломонов В.И., Платонов В.В. и др. *Квантовая электроника*, **35** (5), 467 (2005).
11. Кузнецова Л.А., Кузьменко Н.Е., Кузяков Ю.Я., Пластинин Ю.А. *Вероятности оптических переходов двухатомных молекул* (М.: Наука. Главная ред. физ.-мат. лит-ры, 1980).
12. Пирс Р., Гейдон А. *Оттождествление молекулярных спектров* (М.: ИИЛ, 1949).
13. *Физические величины. Справочник*. Под ред. И.С.Григорьева, Е.З.Мейлихова (М.: Энергоатомиздат, 1991).