

# Динамика лазерного факела в процессе синтеза наночастиц

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

*В работе методами скоростной фоторегистрации свечения и тени исследуется динамика лазерного факела, возникающего с поверхности твердых мишеней (YSZ, YAG: Nd, графит) под действием импульса излучения CO<sub>2</sub>-лазера длительностью ~500 мкс (по уровню 0.03), энергией 1.0–1.3 Дж и пиковой мощностью 6–7 кВт. Указанные мишени использовались для синтеза нанопорошка методом лазерного испарения. В ходе исследований обнаружено, что в случае мишеней из YSZ и YAG: Nd спустя ~200 мкс после завершения лазерного импульса на фотографиях появляются темные прямолинейные треки от крупных частиц. Появление в нанопорошке крупных частиц (~10 мкм) связывается с растрескиванием области мишени, где произошла кристаллизация расплава вещества на дне кратера лазерного факела. Такое предположение подтверждается отсутствием крупных частиц при использовании лазерных мишеней из графита, который сублимируется без образования расплава. Дополнительное подтверждение этой гипотезы дали результаты трехмерных численных расчетов остывания кратера, образующегося под действием лазерных импульсов различной формы.*

**Ключевые слова:** лазерный факел, лазерная абляция, наночастицы.

## 1. Введение

В последние годы все большее внимание уделяется исследованиям, направленным на создание новых материалов с использованием нанотехнологий. Основой для таких материалов являются нанопорошки. Существует много физических и химических методов получения нанопорошков [1]. В этом ряду их синтез методом лазерного испарения твердых мишеней занимает особое место. Достоинства данного метода (называемого иногда для краткости лазерным синтезом нанопорошков) были сформулированы в работе [2]: это слабая агломерация наночастиц, возможность и сравнительная простота получения нанопорошков сложного состава, отсутствие в технологии загрязняющих процессов, малые размеры наночастиц и узкое распределение их основной доли по размерам. Однако кроме вышеназванных достоинств метод имеет и некоторые недостатки. В работе [3] было обнаружено, что синтезированные таким методом порошки состоят из трех групп частиц: сферические частицы с размерами 2–40 нм (массовое содержание 93 %–97 %), сферические частицы с размерами 0.2–2.0 мкм (массовое содержание 3 %–7 %), частицы произвольной формы с размерами 5–10 мкм. Причем, в отличие от наночастиц, крупные сферические и «бесформенные» частицы по химическому и фазовому составу совпадают между собой и с кристаллизовавшимся расплавом на поверхности мишени. Более того, на стенках испарительной камеры обнаружались более крупные (~100 мкм) частицы, которые не захватывались потоком газа над поверхностью ми-

шени, переносящего наночастицы в механический фильтр-накопитель.

При спекании Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-компактов из таких порошков [4] установлено, что сферические частицы не препятствуют образованию однородных кристаллитов, формирующих прозрачную поликерамику, а вокруг бесформенных крупных частиц, на поверхности которых давление Лапласа резко снижено, образуются ухудшающие прозрачность керамики поры.

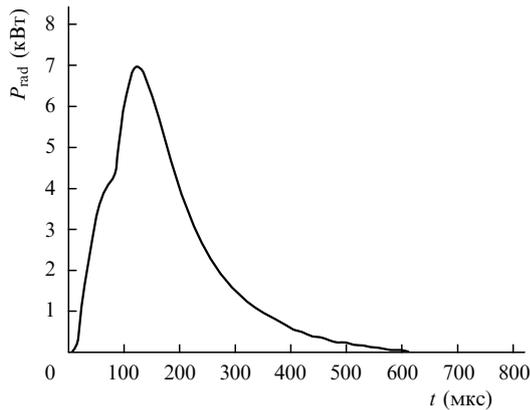
Для того чтобы избавиться от крупных частиц, необходимо включать в технологию дополнительный дорогостоящий процесс седиментации, при котором из нанопорошка удаляются все частицы с размерами более 200 нм. Поэтому целью настоящей работы является установление причин появления в нанопорошке крупных бесформенных частиц. Для решения поставленной задачи привлекались методы скоростной прямой и теневой фоторегистрации лазерного факела, которые в состоянии дать ответ на вопрос о времени и месте появления крупных частиц. Для установления возможных процессов их образования решалось трехмерное уравнение теплопроводности.

## 2. Схема экспериментальной установки

Эксперименты по скоростной фоторегистрации свечения и тени лазерного факела проводились в воздухе при атмосферном давлении и комнатной температуре. В качестве источника лазерного излучения использовался импульсно-периодический CO<sub>2</sub>-лазер ЛАЭРТ, способный генерировать импульсы излучения ( $\lambda = 10.6$  мкм) с энергией до 1.3 Дж, пиковой мощностью до ~10 кВт при частоте следования 500 Гц [5]. В наших экспериментах лазер работал в режиме одиночных импульсов с энергией 1.0–1.3 Дж и пиковой мощностью 6–7 кВт. Типичная осциллограмма импульса излучения приведена на рис. 1. Мишени для абляции прессовались из порошка оксида цир-

В.В.Осипов, В.В.Платонов, В.В.Лисенков. Институт электрофизики УрО РАН, Россия, 620016 Екатеринбург, ул. Амурдсена, 106; e-mail: osipov@ier.uran.ru, max@ier.uran.ru, lisenkov@ier.uran.ru

Поступила в редакцию 20 июля 2008 г., после доработки – 10 февраля 2009 г.

Рис.1. Форма импульса излучения СО<sub>2</sub>-лазера ЛАЭРТ.

кония, стабилизированного иттрием, (YSZ) и из шихты YAG:Nd, а затем спекались при температуре 1300 °С в течение 8 ч. Кроме того, в качестве мишени также использовался пироэлектрический графит.

Выбор материалов мишени обусловлен тем, что YSZ находит широкое применение для создания топливных элементов на твердых растворах, а YAG:Nd – для создания прозрачных керамик, используемых в качестве активных элементов твердотельных лазеров. Испарение обоих материалов происходит из расплава. Выбор пироэлектрического графита обусловлен тем, что этот материал сублимируется без образования жидкой фазы. Подробнее причины выбора последнего материала поясним далее.

Во всех экспериментах лазерный пучок направлялся на мишень под углом 45° к нормали и фокусировался на ее поверхности с помощью линзы из хлористого калия с фокусным расстоянием 107 мм в пятно в виде эллипсоида с размерами осей 0.9 и 0.75 мм. Пиковая плотность мощности лазерного излучения на мишени была 1–1.3 МВт/см<sup>2</sup>. Для того чтобы исключить попадание лазерного импульса в один и тот же кратер, мишень механически перемещалась после каждого импульса.

Форму светящейся области лазерного факела и развитие ее во времени мы исследовали с помощью скоростной кинокамеры ВФУ-1. При этом за один импульс излучения СО<sub>2</sub>-лазера получался ряд изображений факела с интервалом между кадрами 15.5 мкс и временем экспозиции кадра ~ 1 мкс.

Для исследования поведения лазерного факела во времени и пространстве после того, как лазерная плазма остынет и перестанет светиться, использовался теневой метод. Теневая фотосъемка проводилась на установке (рис.2), которая состояла из системы кварцевых линз, диафрагмы с диаметром отверстия 1 мм, источника когерентного излучения с  $\lambda = 337$  нм (азотного лазера АИЛ-0.5) и ПЗС-камеры SensiCam FASTSHUTTER VGA b/w. Установка позволяла получать один кадр с регулируем

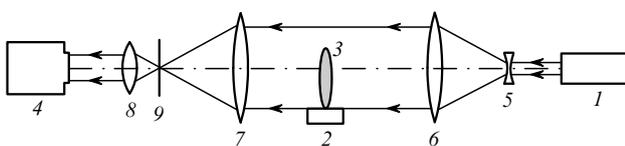


Рис.2. Схема экспериментальной установки для теневого фотографирования лазерного факела:  
1 – ПЗС-камера; 2 – мишень; 3 – лазерный факел; 4 – ПЗС-камера; 5 – 8 – кварцевые линзы; 9 – диафрагма.

мой задержкой относительно появления факела на мишени от 0 до 100 мс за один импульс излучения СО<sub>2</sub>-лазера. Время экспозиции определялось длительностью импульса излучения азотного лазера (5 нс на полувысоте импульса). Для обеспечения повторяемости результатов и определения момента появления факела дополнительно контролировалось интегральное свечение лазерной плазмы с помощью фотоумножителя ФЭК-22. Отбирались только те теневые фотографии, которым соответствовали одинаковые сигналы с ФЭК-22.

### 3. Результаты эксперимента и их обсуждение

При абляции мишеней из всех опробованных нами материалов факел распространялся по нормали к мишени, несмотря на то что излучение падало на мишень под углом в 45°. Это говорит об отсутствии оптического пробоя в парах материала.

Лазерный факел от YSZ-мишени появляется с задержкой 25 мкс относительно момента появления лазерного импульса, которая связана с необходимостью расплавить вещество мишени, а затем довести расплав до состояния кипения. Светящаяся часть лазерного факела (рис.3) имеет форму иглы, причем ее начальный диаметр (0.5 мм) меньше пятна фокусировки, а максимальный (~ 2 мм) реализуется спустя 130 мкс после начала испарения мишени. Высота светящейся зоны достаточно хорошо коррелирует с мгновенной мощностью лазерного импульса излучения. Вблизи пика лазерного импульса факел достигает максимальной длины 22 мм. На заднем фронте лазерного импульса его длина уменьшается, а затем светящаяся область факела исчезает совсем.

Ранее нами было установлено [6], что светящаяся область лазерного факела состоит в основном из радикалов YO и ZrO. Температура ионов и нейтральных молекул вблизи поверхности мишени равнялась 4.6 кК и была близка к температуре кипения YSZ (4.57 кК). При удалении от мишени на расстояние 7 мм молекулярная температура факела падала до 3.1 кК. Однако при дальнейшем удалении от поверхности мишени наблюдался рост температуры до 3.7 кК на расстоянии 12 мм от поверхности мишени. Этот локальный рост температуры был связан с начинающейся конденсацией пара в наночастицы и сопутствующим ей выделением энергии.

Теневые фотографии, характерные для конкретных моментов времени, приведены на рис.3. Они позволяют проследить динамику всех зон факела, в том числе и несветящихся. На переднем фронте лазерного импульса факел так же, как и его светящаяся область, имеет форму простого столба. Передний край лазерного факела распространяется в воздухе со скоростью ~ 220 м/с. Перед ним образуется слой сжатого воздуха, что приводит к образованию слабой ударной волны. Через 200 мкс после начала разлета, на спаде импульса лазера, факел начинает приобретать грибовидную форму. На расстоянии 4–6 мм от поверхности мишени начинает формироваться состоящая из множества вихревых образований «шляпка гриба», которая постепенно отдаляется от мишени. Расстояние, на котором наблюдается интенсивное вихреобразование, неплохо согласуется со спектроскопическими данными о начале конденсации. По всей видимости, эти вихревые образования состоят из смеси конденсирующегося пара, наночастиц и воздуха. Как показал анализ фотографий, полученных с помощью просвечи-

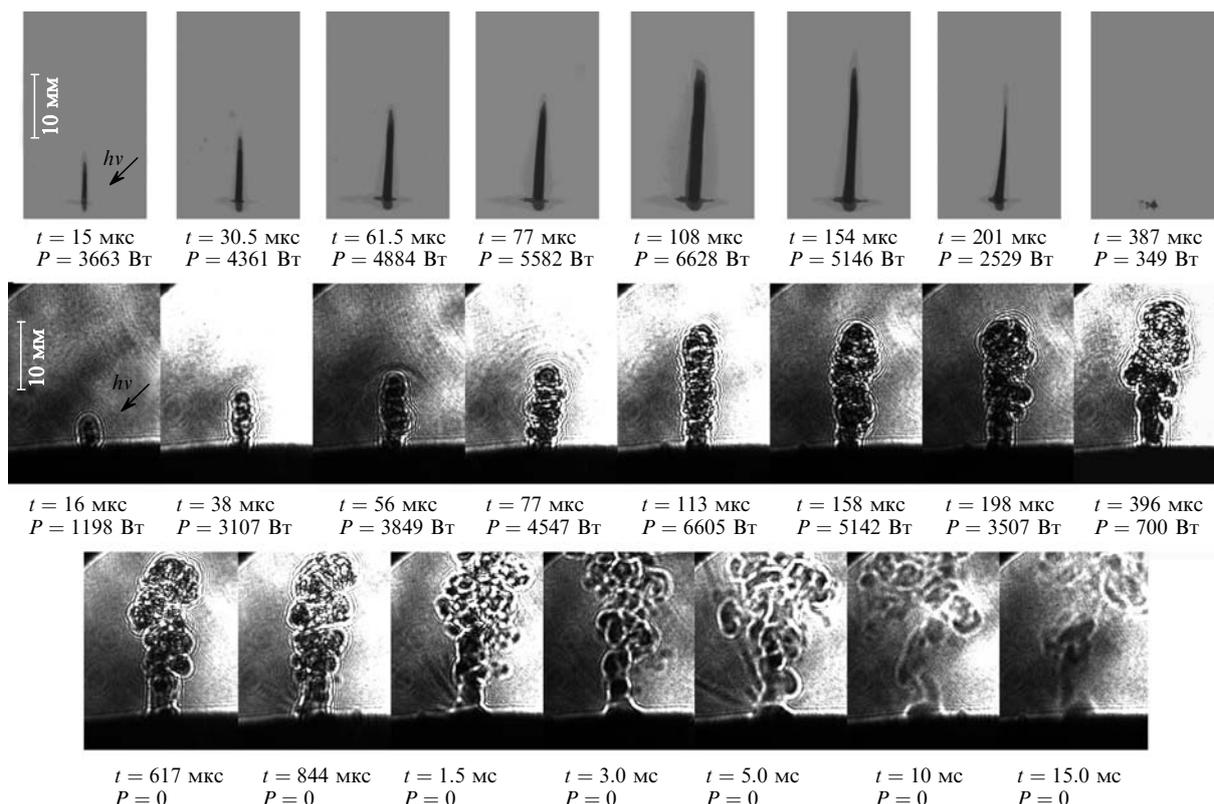


Рис.3. Кинограмма собственного свечения лазерного факела от YSZ-мишени (верхний ряд снимков) и его теньевые изображения (два нижних ряда). Время отсчитывается от момента появления факела, для каждого снимка указано мгновенное значение мощности излучения CO<sub>2</sub>-лазера.

вающего электронного микроскопа, 93%–97% удаленного из лазерного кратера материала конденсируется в виде сферических частиц со средним размером  $\sim 10$  нм, что хорошо согласуется с результатами работы [3].

Начиная с момента времени 844 мкс (т.е. примерно через 200 мкс после окончания лазерного импульса) и вплоть до 5 мс на фотографиях видны прямолинейные полосы, начинающиеся в устье лазерного кратера. По нашему мнению, такие темные полосы являются треками крупных частиц, вылетающих из устья кратера. Используя вышеперечисленные данные, можно грубо оценить скорость разлета этих частиц, которая составляет десятки метров в секунду. Характерно, что все крупные частицы, образующие треки, вылетают под разными углами в полуплоскость пространства, противоположную той, в которой падает на мишень лазерное излучение. Причины такого разлета частиц остаются пока неизвестными.

Маловероятно, что наблюдаемые на тневых фотографиях треки образуются в результате разбрызгивания жидкой фазы. Треки появлялись уже после окончания лазерного импульса, когда испарение мишени не происходит и давление пара в кратере невелико. Ни на одной полученной в период действия импульса лазерного излучения тневой фотографии треков нет. На фотографиях собственного свечения лазерного факела никаких разлетающихся частиц также не наблюдается.

Возможная причина их появления следующая. Поскольку плотности жидкой и твердой фаз, как правило, различаются, при кристаллизации в мишени будут появляться значительные напряжения, приводящие к растрескиванию, а вследствие неоднородности дна кратера будут возникать составляющие силы, которые выбрасы-

вают кусочки кристаллизовавшегося материала из кратера в поток несущего газа.

Если это предположение верно, то крупные частицы должны всегда появляться при использовании мишеней из материалов, в которых образуется расплав, и отсутствовать при абляции мишеней из материалов, сублимирующихся без образования расплава. Для проверки этой гипотезы были исследованы YAG: Nd и пироэлектрический графит, у которого при температуре  $\sim 4800$  К, соответствующей тройной точке на диаграмме состояния, фазовый переход твердое тело–пар происходит без образования расплава.

Тневые фотографии лазерного факела от мишени, спрессованной из шихты YAG: Nd (рис.4,а), показывают качественно ту же динамику разлета факела от YAG: Nd, что и от YSZ-мишени. В этом случае также наблюдается вылет крупных осколков из области кратера. Как и для YSZ-мишени, на тневых фотографиях хорошо видна ударная волна. Ее скорость в первые 17 мкс составляет  $\sim 450$  м/с, затем в течение следующих 20 мкс она падает до 375 м/с. Более того, здесь удалось зарегистрировать трек от достаточно крупной частицы, которая скорее всего преодолела поток несущего газа и оказалась не в фильтре, а на стенке испарительной камеры.

Совсем иная картина наблюдается при абляции пироэлектрического графита. Ни на одной из фотографий не наблюдалось треков крупных частиц (при этом обработке подверглось также значительное количество кадров, не приведенных на рис.4,б). Учитывая важность полученного результата для последующего анализа, проводилась дополнительная проверка данного факта. Для этого углеродный нанопорошок собирался механическим фильтром и анализировался с помощью просвечиваю-

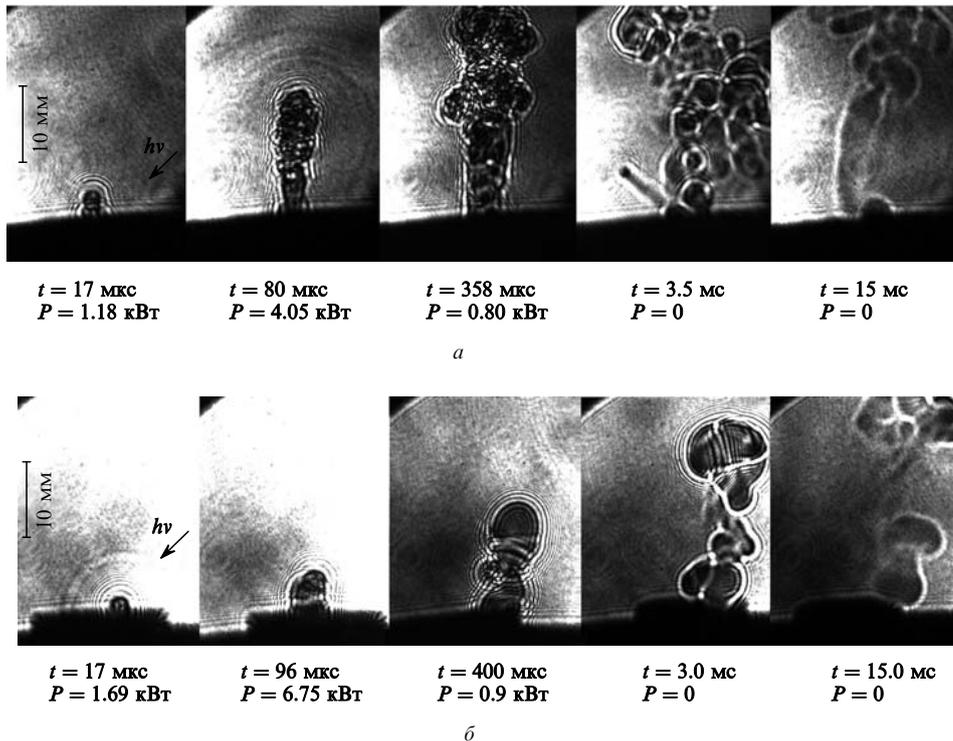


Рис.4. Теневые изображения лазерного факела, возникающего при лазерной абляции мишеней из YAG:Nd (а) и графита (б). Время отсчитывается с момента появления факела.

щего электронного микроскопа. Одна из фотографий нанопорошка приведена на рис.5,а. Видно, что порошок сильно агломерирован, а частицы имеют близкую к сферической форму. На рис.5,б показано распределение частиц по размерам. Оно достаточно узкое и его ширина со-

ставляет ~40 нм по основанию. Средний геометрический размер наночастиц равен 11.7 нм. Удельная поверхность углеродного нанопорошка, полученная с помощью анализа ВЕТ-методом, составляет 439 м<sup>2</sup>/г, крупные частицы в нанопорошке отсутствуют.

Таким образом, все вышеперечисленные данные, хотя и косвенно, указывают на то, что появление в нанопорошке крупных бесформенных частиц связано с растрескиванием области кристаллизовавшегося расплава. Дополнительные сведения о причинах появления этих частиц можно получить путем численного анализа процессов плавления, испарения и кристаллизации в лазерном пятне на поверхности мишени.

Для анализа данных процессов решалось трехмерное уравнение теплопроводности

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

где  $c$  и  $\kappa$  – объемная теплоемкость и коэффициент теплопроводности мишени,  $Q_{in}$  – внутреннее тепловыделение. Для упрощения задачи  $\kappa$  считалось независимым от  $T$ , что позволяет несколько упростить уравнение:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi(T) \Delta T + \frac{Q_{in}}{c(T)}, \tag{2}$$

где  $\chi$  – коэффициент температуропроводности.

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

$$Q_{in} = \alpha I(x, y, z, t), \tag{3}$$

где  $\alpha$  – показатель поглощения света;

$$I(x, y, z, t) = (1 - R) I_0(x, y) f(t) \exp(-\alpha z) \tag{4}$$

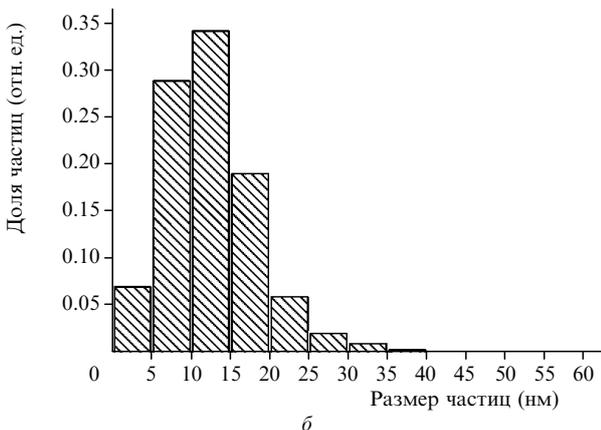
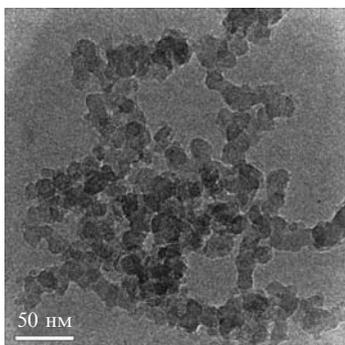


Рис.5. Фотография полученных при абляции графита углеродных наночастиц (а) и распределение их по размерам (б).

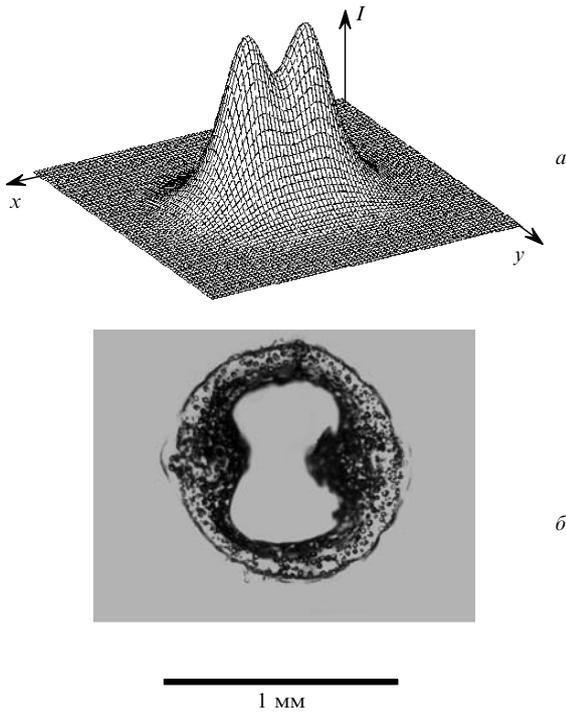


Рис.6. Распределение интенсивности лазерного излучения в фокусном пятне, использованное в расчетной модели (а), и отпечаток лазерного пятна в фокальной плоскости при нормальном падении пучка (б).

– распределение интенсивности лазерного излучения в среде;  $I_0(x, y)$  – распределение интенсивности излучения в фокусном пятне;  $R$  – коэффициент отражения света мишенью;  $f(t)$  – форм-фактор, учитывающий изменение интенсивности излучения от времени.

Распределение интенсивности лазерного излучения в пятне фокусировки  $I_0(x, y)$  приведено на рис.6,а. Оно не-

плохо аппроксимирует экспериментальные данные (рис.6,б). Коэффициент отражения излучения от поверхности мишени подбирался исходя из глубины лазерного кратера, появляющегося в мишени при воздействии на неё одного импульса сфокусированного излучения, и из количества испаренного при этом материала. Форма импульса и пиковая мощность излучения в расчетах также соответствовали аналогичным параметрам в проведенном эксперименте (см. рис.1). В целом, модель соответствует общепринятому подходу, который в разных вариантах описан в известных книгах [7–9]. Упрощением является то, что мы не учитывали вытеснение расплава избыточным давлением паров мишени, формирующих лазерный факел. В нашем случае это оправдано тем, что в отличие от известного режима «кинжального проплавления» при наших интенсивностях лазерного излучения значительная часть расплава успевает испариться прежде, чем вытеснится из области фокусного пятна. Поэтому, как установлено в ряде экспериментов [3, 4], основная масса вещества выносится из кратера в виде пара, а не жидкости. Кроме того, по данным атомно-силовой микроскопии глубина кратера составляет 10–15 мкм, т. е. она намного меньше его поперечных размеров ( $\sim 0.9 \times 0.7$  мм). Отметим, что основной интерес для нас представляет завершающая стадия лазерного импульса, когда избыточное давление близко к нулю и вытеснения расплава не происходит.

С помощью данной модели мы рассчитали динамику изменения температурного поля в мишени, в зоне пятна фокусировки. При этом для упрощения считалось, что процесс плавления или кристаллизации происходит мгновенно при нагреве или остывании до температуры плавления. Для мишени из YSZ эта температура принималась равной 3173 К (такой же как для  $ZrO_2$ ). Удельная теплота плавления была включена в теплоемкость и равномерно распределена в температурном интервале 300–3173 К.

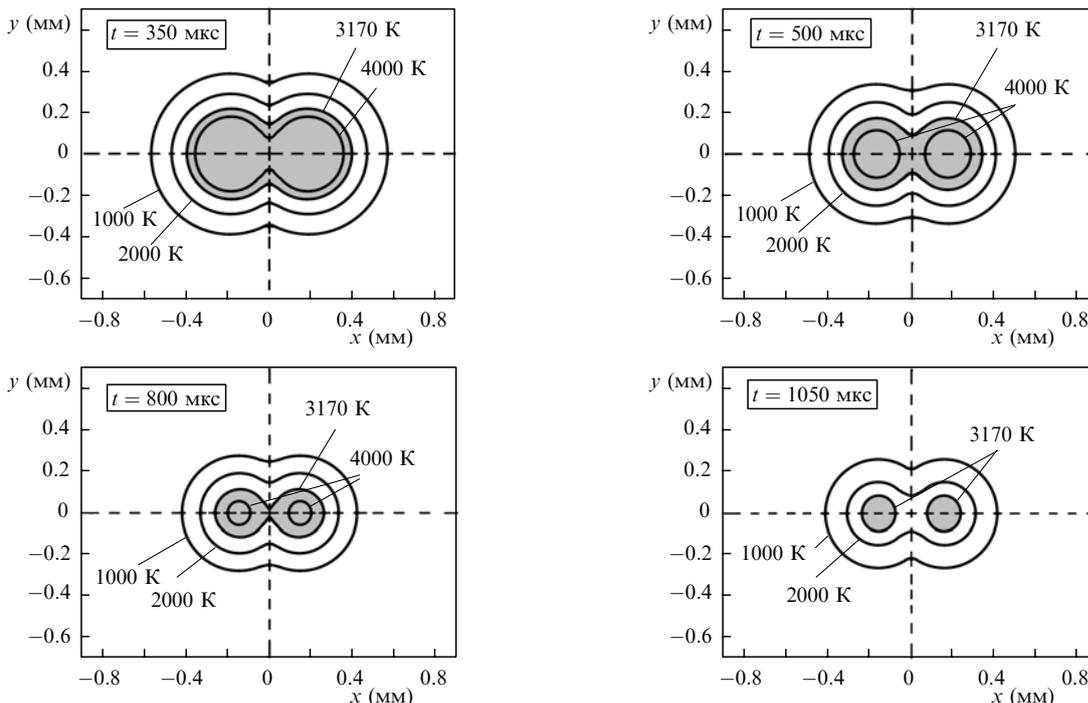


Рис.7. Распределения температуры по поверхности мишени в различные моменты времени для экспериментального импульса излучения; области расплава выделены серым цветом.

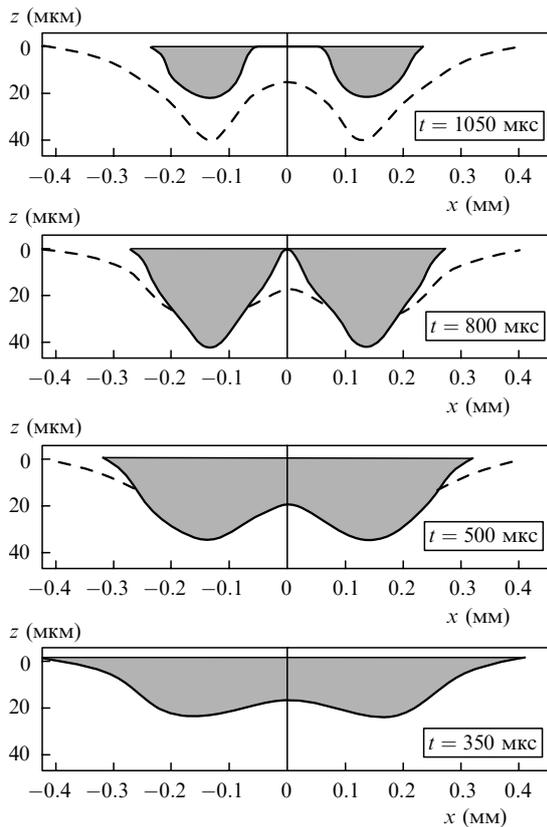


Рис.8. Профили расплава мишени в различные моменты времени для экспериментального импульса излучения; области расплава выделены серым цветом, штриховыми кривыми обозначены границы области расплава, кристаллизовавшегося к данному моменту времени.

Эти данные приведены в виде изотерм в различные моменты времени на рис.7 и в виде профилей расплава на рис.8. Области, выделенные серым цветом, соответствуют зонам расплава мишени. Поскольку нас интересовало только поведение расплава, за нулевое значение на оси  $z$  (по глубине мишени) принималась поверхность расплава после окончания испарения. Максимальной площади поверхности расплав достигает к моменту времени  $t = 350$  мкс (см. рис.7,8). В дальнейшем одновременно с кристаллизацией периферийных областей расплава, ведущей к уменьшению его объема, продолжается рост глубины проплавления в областях максимумов интенсивности лазерного излучения. Кристаллизация начинается также в центральной области мишени, и к моменту времени  $t = 800$  мкс происходит разделение объема расплава на две несообщающиеся области. Далее начинается всестороннее сокращение обеих зон расплава, т.е. происходит уменьшение как их объема, так и глубины.

Таким образом, расчеты показывают, что кристаллизация расплава начинается спустя примерно 350 мкс после начала воздействия лазерного излучения на мишень.

Однако в эксперименте наиболее раннее появление осколков мишени в факеле обнаружено спустя 800 мкс после начала испарения мишени, т.е. через  $\sim 200$  мкс после окончания лазерного импульса. Согласно расчетам именно в этот момент времени происходит разделение зоны расплава, при котором наиболее сильны искажения изотерм, соответствующие неоднородному распределению как температурного поля, так и его градиента. Возможно, эти причины оказывают решающее влияние на появление первых по времени осколков мишени в факеле. В дальнейшем, поскольку испарения мишени не происходит, толщина и площадь кристаллизовавшейся области нарастают, а следовательно, увеличивается вероятность её растрескивания в других местах кратера. Очевидно, что для уменьшения количества осколков важно иметь однородное распределение интенсивности лазерного излучения на мишени, которое приведёт к уменьшению площади и глубины расплава.

#### 4. Заключение

После воздействия лазерного импульса на мишень в факеле испарённого вещества обнаружены крупные частицы (5–100 мкм), что на теневых фотографиях проявляется в виде тёмных прямолинейных треков, начинающихся в устье кратера. Они появляются спустя  $\sim 200$  мкс после окончания лазерного импульса (наиболее раннее появление), и этот процесс продолжается в течение нескольких миллисекунд.

Предполагается, что образование крупных частиц связано с растрескиванием кристаллизовавшегося расплава на дне лазерного кратера. Это подтверждается результатами эксперимента с мишенью из графита, который сублимируется без расплава, и данными численных расчетов динамики расплава, выполненных с использованием 3D-модели.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 08-02-99056 р\_офи) и программ Президиума УрО РАН.

1. Гусев А.И. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии* (М.: Физматлит, 2005).
2. Muller E., Ostereich Ch., Popp U., et al. *J. KONA – Powder and Particle*, (13), 79 (1995).
3. Osipov V.V., Kotov Yu.A., Ivanov M.G., et al. *Laser Phys.*, **16**, 116 (2006).
4. Osipov V.V., Ivanov V.V. *Proc. XI Int. Conf. Methods Aerophys. Research* (Novosibirsk: Parallel', 2007, part II).
5. Осипов В.В., Иванов М.Г., Лисенков В.В., Платонов В.В. *Квантовая электроника*, **32**, 253 (2002).
6. Осипов В.В., Соломонов В.И., Платонов В.В. и др. *Квантовая электроника*, **35**, 633 (2005).
7. Веденов А.А., Гладуш Г.Г. *Физические процессы при лазерной обработке материалов* (М.: Энергоатомиздат, 1985).
8. Дьюли У. *Лазерная технология и анализ материалов* (М.: Мир, 1986).
9. Прохоров А.М., Конов В.И., Урсу И., Михэйлеску И.Н. *Взаимодействие лазерного излучения с металлами* (М.: Наука, 1988).