

УДК 535.211

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПУТЕМ ИСПАРЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МИШЕНЕЙ ИЗЛУЧЕНИЕМ НЕПРЕРЫВНОГО СО<sub>2</sub>-ЛАЗЕРА УМЕРЕННОЙ МОЩНОСТИ

В. Н. Снытников, Вл. Н. Снытников, Д. А. Дубов,  
В. И. Зайковский, А. С. Иванова, В. О. Стояновский, В. Н. Пармон

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск  
E-mail: snyt@catalysis.nsk.su

На основе математической модели взаимодействия лазерного излучения с веществом оценена эффективность использования энергии СО<sub>2</sub>-лазера при испарении керамики из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Показано, что расчетная эффективность использования энергии излучения составляет не более 15 % при плотности мощности излучения на мишени 10<sup>5</sup> Вт/см<sup>2</sup>. На созданной экспериментальной установке для синтеза нанопорошков достигнута скорость испарения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 г/ч, что соответствует эффективности использования энергии излучения 3 %. Изучена зависимость характерного размера частиц нанопорошка оксида циркония от давления гелия в диапазоне значений 0,01 ÷ 1,00 атм. Приведены результаты экспериментов по испарению многокомпонентных материалов (LaNiO<sub>3</sub> и метеорит “Царев”).

Ключевые слова: лазерное испарение, синтез наноматериалов, наночастицы, нанопорошок.

**Введение.** Исследование наноматериалов является приоритетным направлением в современной науке и технике. Одно из наиболее востребованных применений этих материалов — каталитические технологии. С целью ускорения синтеза и испытания образцов для выбора оптимального состава катализаторов в “комбинаторном катализе” предложено использовать методы полупроводниковых технологий — одновременное тестирование большого набора материалов в параллельно функционирующих каталитических микрореакторах [1]. Очевидно, что методы синтеза таких материалов должны быть достаточно универсальными и эффективными, а также малочувствительными к природе тестируемых материалов: металлов, их оксидов, карбидов и т. д. При создании катализаторов особый интерес представляют многокомпонентные и тугоплавкие материалы на основе оксидов алюминия, циркония, кремния и некоторых других элементов с внедренными в них атомами, кластерами и (или) наночастицами металлов. Размеры частиц каталитически активных фаз, как правило, должны находиться в диапазоне 1 ÷ 10 нм и иметь узкое регулируемое фракционное распределение по размерам. С учетом требований, предъявляемых к количеству вещества, необходимому для проверки его функциональных характеристик, производительность установки, на которой проводился синтез наноматериала, должна составлять порядка 1 г/ч.

Работа выполнена в рамках программы Президиума РАН по наноматериалам и Интеграционного проекта СО РАН № 148.

Указанным требованиям удовлетворяют электронно-лучевые и лазерные методы (методы PVD в англоязычной терминологии) испарения предшественников в контролируемой атмосфере. Очевидно, что типичные промышленные ускорители [2] из-за их высокой мощности, стоимости и затрат на эксплуатацию нецелесообразно использовать в качестве лабораторных установок для решения поисковых задач. В то же время исследования взаимодействия лазерного излучения с веществом в основном были ориентированы на развитие технологий упрочнения поверхности, резки или гравировки и в ряде случаев — нанесения покрытий [2]. В работе [2] показано, что для испарения металлов необходима плотность мощности излучения более  $10^6 \div 10^7$  Вт/см<sup>2</sup> (в зависимости от длины волны). Диэлектрики и полупроводники испаряются при меньших плотностях мощности. С использованием мощных промышленных CO<sub>2</sub>- и Nd:YAG-лазеров, малоприспособных в лабораторных условиях, получены нанопорошки оксида алюминия [3, 4] и оксида железа [5].

Целью данной работы является исследование процессов формирования наночастиц при воздействии излучения непрерывного CO<sub>2</sub>-лазера умеренной мощности (до 100 Вт) на керамические материалы и достижение производительности, достаточной для синтеза наноматериалов для “комбинаторного катализа”.

В ходе исследований предстояло найти оптимальные режимы взаимодействия излучения с веществом, отработать технологию приготовления испаряемого материала и выявить факторы, влияющие на параметры CO<sub>2</sub>-лазера при синтезе наноматериалов в лабораторных условиях. Теоретические и экспериментальные результаты взаимодействия лазерного излучения с веществом, полученные ранее, представлены в работах [6–8].

В задаче лазерного синтеза наноматериалов можно выделить пять подзадач: 1) выбор материала и приготовление исходных образцов (мишеней); 2) испарение вещества лазерным излучением в атмосфере инертного или химически активного газа; 3) формирование и вынос продуктов из зоны испарения; 4) улавливание полученных наночастиц и сепарация их по размерам; 5) анализ продуктов физико-химическими методами.

В данной работе основное внимание уделено исследованию процесса испарения материала под действием излучения лазера.

**1. Нагрев диэлектрического материала лазерным излучением.** В соответствии со сложившимися представлениями [6–8] о тепловом характере воздействия на вещество излучения CO<sub>2</sub>-лазеров рассмотрим трехмерную осесимметричную задачу о нагреве среды излучением (рис. 1). Нижняя часть рис. 1 соответствует испаряемому материалу, лазерное излучение падает сверху, направление потока газа совпадает с направлением распространения излучения. Наночастицы синтезируются вследствие конденсации и коагуляции паров вещества в потоке газа, который выносит частицы из высокотемпературной зоны. В этой зоне находятся прогретое излучением вещество, его расплав и область испарения, характерная глубина которой близка к длине поглощения излучения в материале. Будем полагать, что фронт испарения отстает от фронта плавления, но за счет низкой теплопроводности керамических материалов по сравнению с металлами поглощаемая энергия излучения остается вблизи зоны расплава. Поле температур в образце показано изотермами, разделяющими зоны кипения и плавления материала. В зоне кипения поглощается часть потока энергии излучения  $W_a$ , расходуемой на нагрев образца ( $W_h$ ), переизлучение по закону серого тела ( $W_r$ ) и испарение материала ( $W_e$ ). Значение  $W_e$  определяется по формуле

$$W_e = W_a - W_h - W_r. \quad (1)$$

Для оценки  $W_e$  используем решение уравнения теплопроводности с учетом поглощения излучения в материале по закону Бугера — Ламберта  $I = I_0 \exp(-\alpha z)$ . В результате

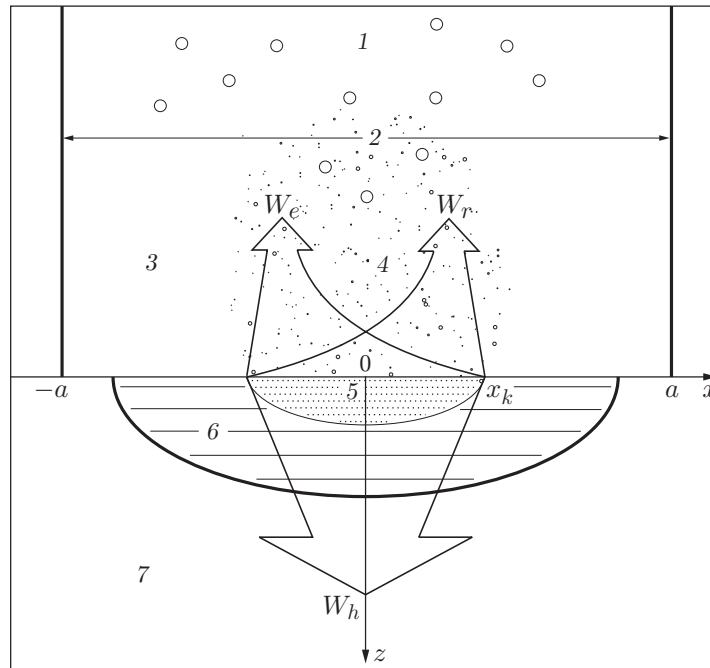


Рис. 1. Модель процесса лазерного испарения:

1 — наночастицы; 2 — луч лазера; 3 — газ; 4 — пар; 5 — зона испарения; 6 — расплав; 7 — керамика

получаем распределение температуры  $T$  в мишени [8]

$$T(x, z, t) = \frac{\alpha(1-R)P}{2c_p(2a)^2\rho} \int_0^t \left( \frac{\exp(-x^2/(a^2 + 4\chi\tau) + \alpha^2\chi\tau)}{1 + 4a^{-2}\chi\tau} F(z, \tau) \right) d\tau + T_0,$$

$$F(z, \tau) = \exp(\alpha z) \operatorname{erfc}(\alpha\sqrt{\chi\tau} + z/\sqrt{4\chi\tau}) + \exp(-\alpha z) \operatorname{erfc}(\alpha\sqrt{\chi\tau} - z/\sqrt{4\chi\tau}).$$

Здесь  $x, z$  — координаты;  $t, \tau$  — время;  $a$  — радиус гауссова пучка излучения при заданной фокусировке;  $P$  — мощность падающего излучения;  $R$  — коэффициент отражения излучения от поверхности мишени;  $\alpha$  — коэффициент поглощения излучения;  $\rho$  — плотность материала мишени;  $c_p$  — удельная теплоемкость материала;  $\chi$  — температуропроводность материала;  $T_0$  — начальная температура. Предполагается, что поле температур обладает аксиальной симметрией, излучение непрерывно во времени и падает по нормали к поверхности. Нагреваемый материал считается однородным. Зависимость параметров материала  $R, \alpha, \rho, c_p, \chi$  от температуры не учитывается. Воздействие излучения начинается в момент  $t = 0$ .

С помощью полученного решения найдем время  $t_\alpha$ , за которое произойдет нагрев образца до температуры  $T_k$  в центре пучка на глубину поглощения ( $x = 0, z = \alpha^{-1}$ ), из соотношения

$$T(0, \alpha^{-1}, t_\alpha) - T_k = 0. \quad (2)$$

Здесь  $T_k$  — температура, при которой давление насыщенных паров испаряемого вещества равно давлению окружающего газа (температура кипения). При этом поглощаемая энергия расходуется на нагрев образца. Если температура вещества при каких-либо значениях параметров не достигает температуры кипения, то уравнение (2) решения не имеет.

Определим радиус зоны кипения  $x_k$  на поверхности мишени в момент  $t_\alpha$  из уравнения

$$T(x_k, 0, t_\alpha) - T_k = 0.$$

Радиус  $x_k$  меньше радиуса пятна фокусировки излучения, но больше длины поглощения излучения  $\alpha^{-1}$ . В этом случае зона кипения может быть представлена в виде цилиндра. Найдем полный поток энергии через его торцы. Поток через боковую поверхность не учитывается, так как высота цилиндра значительно меньше радиуса его основания. Поток поглощаемой энергии  $W_a$  равен произведению поглощательной способности  $1 - R$ , мощности излучения и геометрической эффективности энерговклада в испарение  $\eta$ , определяемой как доля мощности, заключенная в той части гауссова пучка, которая попадает в зону кипения:

$$\eta = 1 - \exp(-x_k^2/a^2).$$

Поток энергии  $W_r$ , переизлучаемой кипящей площадкой, определяется по закону излучения серого тела  $W_r = \varepsilon \pi x_k^2 \sigma T_k^4$ , где  $\varepsilon$  — степень черноты тела;  $\sigma$  — постоянная Стефана — Больцмана. Поток через нижнее основание  $W_h$ , идущий на нагрев образца, будем считать равным произведению площади основания и плотности потока в центре основания:  $W_h = -\pi x_k^2 k \partial T / \partial z$  ( $k$  — теплопроводность; значение производной вычисляется в точке  $x = 0$ ,  $z = \alpha^{-1}$  в момент  $t = t_\alpha$ ). Поток энергии, расходуемой на испарение, вычисляется по формуле (1).

Найдем эффективность использования энергии излучения, определяемую для момента времени  $t_\alpha$  в виде

$$\xi = W_e / P.$$

На рис. 2 приведены расчетные зависимости геометрической эффективности энерговклада  $\eta$  и эффективности использования энергии излучения  $\xi$  от интенсивности лазерного излучения  $I$  для образца из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Использовались следующие значения параметров:  $P = 85$  Вт,  $R = 0,05$ ,  $\alpha = 10^3$  см $^{-1}$ ,  $\varepsilon = 0,4$ ,  $\rho = 1,5$  г/см $^3$ ,  $c_p = 1,4$  Дж/(г·К),  $\chi = 5 \cdot 10^{-3}$  см $^2$ /с,  $T_0 = 300$  К,  $T_k = 2800$  К (значение  $T_k$  соответствует давлению среды, равному 0,05 атм [9]). Из графика зависимости  $\eta(I)$  следует, что при указанных выше условиях расчета в области кипения поглощается не более 30 % мощности падающего излучения. Из рис. 2 также следует, что доля используемой для испарения энергии, являющаяся оценкой сверху, с ростом интенсивности излучения  $\text{CO}_2$ -лазера на поверхности увеличивается приблизительно с 5 до 15 %. Следует отметить, что в расчете пренебрегалось

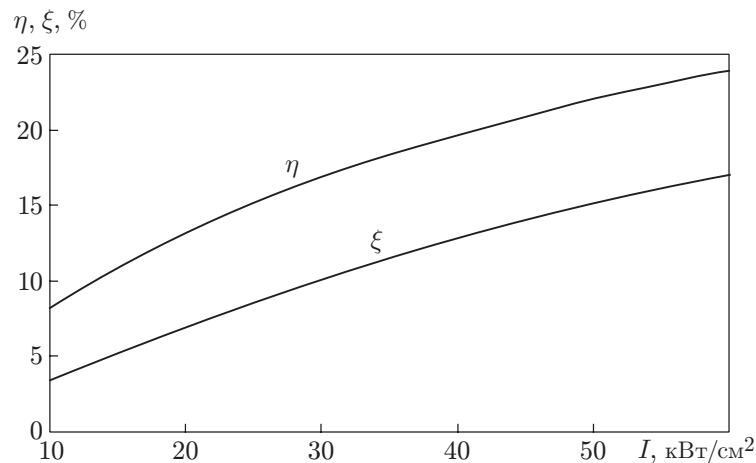


Рис. 2. Зависимости геометрической эффективности энерговклада в испарение  $\eta$  и эффективности использования энергии излучения  $\xi$  от интенсивности излучения  $I$  на поверхности мишени

теплотой испарения вещества, от которой зависит масса испаряемого вещества. Однако, несмотря на увеличение доли используемой на испарение энергии, увеличения массы испаряемого вещества может не произойти, так как в расчете не учитывались недостаточно изученные в области высоких температур изменения теплофизических параметров среды и коэффициента поглощения, а также реальная трехмерная геометрия взаимодействия излучения со средой и конечная скорость сканирования.

При  $\xi = 10\%$ ,  $P = 85$  Вт, теплоте испарения и нагреве до температуры кипения  $10$  кДж/г производительность составляет  $3$  г/ч. Эта оценка показывает возможность испарения оксидных материалов излучением  $\text{CO}_2$ -лазера мощностью до  $100$  Вт с плотностью мощности  $10^4 \div 10^5$  Вт/см<sup>2</sup>, что на два порядка меньше граничных значений для металлов [2]. Для того чтобы получить указанную плотность мощности в дальней зоне,  $\text{CO}_2$ -лазер с выходной апертурой  $1$  см должен иметь дифракционную расходимость и стабильное во времени излучение. Отраженное от мишени излучение не должно существенно влиять на условия генерации лазера из-за наличия обратных связей. Установка должна допускать проведение экспериментов в широком диапазоне давлений газа-носителя.

**2. Экспериментальная техника и образцы.** Схема экспериментальной установки для получения наноматериалов путем испарения мишеней лазерным излучением приведена на рис. 3. Непрерывный  $\text{CO}_2$ -лазер, спроектированный и собранный авторами данной

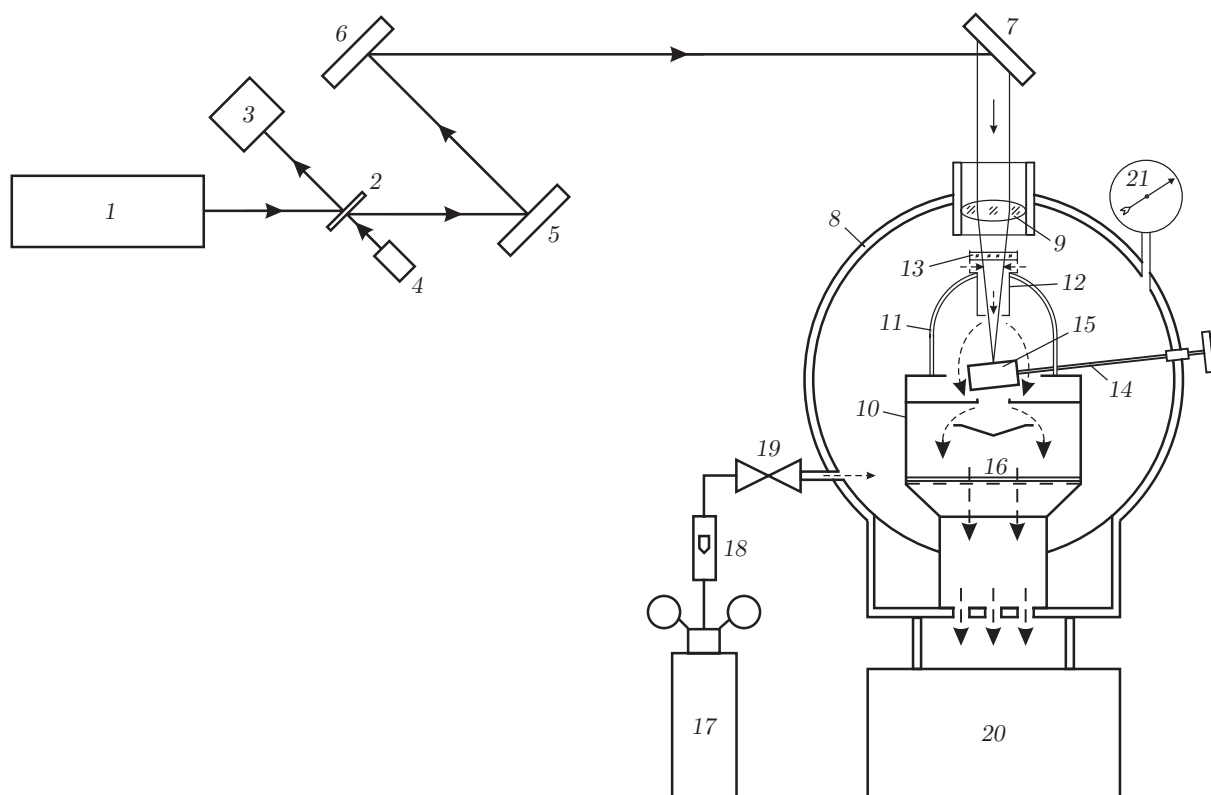


Рис. 3. Схема экспериментальной установки:

1 —  $\text{CO}_2$ -лазер; 2 — делительная пластина; 3 — калориметр; 4 — трассирующий полупроводниковый лазер; 5–7 — зеркала оптической трассы; 8 — вакуумная камера; 9 — объектив; 10 — испарительная камера; 11 — стеклянный колпак; 12 — сопловая насадка; 13 — защитная пластина (KCl); 14 — шток для крепления и сканирования мишени; 15 — мишень; 16 — бумажный фильтр; 17 — баллон с газом; 18 — ротаметр; 19 — вентиль; 20 — система прокачки газа; 21 — вакуумметр; сплошные стрелки — направление распространения излучения лазера; штриховые — направление движения потока газа

работы, имеет следующие характеристики: длина волны излучения 10,6 мкм, мощность генерации до 120 Вт на одной поперечной моде  $TEM_{00}$ , диаметр пучка на выходе 8 мм, расходимость в дальней зоне  $3 \cdot 10^{-3}$  рад. Мощность регулируется в диапазоне  $P = 10 \div 120$  Вт. Контроль мощности производится с помощью калиброванной схемы, состоящей из делительной пластины (выполненной из ZnSe с просветляющим покрытием) и калориметра LM-2 (“Karl Zeiss Jena”, Германия).

Испарение проводилось в вакуумной камере, оснащенной объективом для фокусировки излучения (линза из KCl, фокусное расстояние 135 мм) и штоком, выведенным наружу, для крепления и сканирования цилиндрической мишени путем вращения с одновременным перемещением вдоль оси вращения. В некоторых случаях образец помещался в медный тигель, закрепленный на штоке. На выходе газового потока из камеры устанавливался сменный бумажный фильтр ФО со средней пористостью (“Синяя лента”, диаметр пор  $3,0 \div 3,5$  мкм). Для сепарации осколков, образующихся при воздействии лазерного излучения на мишень, была организована лабиринтная система прокачки газа. Откачка камеры и прокачка газа, подаваемого из баллона, осуществлялись двумя форвакуумными насосами 2НВР-5ДМ (Россия) общей производительностью 10 л/с. Для контроля давления использовался вакуумметр ВО-11201 (Россия).

Испаряемые мишени были выполнены в виде полых цилиндров различной высоты с наружным диаметром 14 мм и внутренним диаметром 6 мм. Мишени из  $ZrO_2$  получены двумя способами:

- 1) сухим прессованием порошка марки “Ч” при давлении 10 МПа с последующим прокаливанием при температуре 800 °С в течение 4 ч (плотность полученных образцов составляла  $2,4 \div 2,6$  г/см<sup>3</sup>);

- 2) осаждением гидроксида циркония с последующим смешиванием с уже высушенным порошком гидроксида в определенном соотношении и экструзионным формованием пасты (полученные гранулы были высушены сначала на воздухе, затем при температуре 110 °С в течение 12–14 ч, после чего прокалены при температуре 1200 °С в течение 4 ч).

Мишени из  $Al_2O_3$  получены вторым способом. Температура прокаливания для ряда мишеней поддерживалась в диапазоне от 800 до 1250 °С. Образцы из  $LaNiO_3$  были приготовлены методом сухого прессования порошка при давлении 12 МПа с последующим прокаливанием при температуре 300 °С в течение 1 ч. Плотность образцов составляла 3,7 г/см<sup>3</sup>.

В качестве многокомпонентного материала использовался хорошо изученный образец — метеорит “Царев” [10]. В экспериментах определялась каталитическая активность наночастиц его материала.

В качестве рабочих газов использовались аргон и гелий, давление в камере в большинстве экспериментов задавалось в диапазоне  $0,01 \div 0,10$  атм. Мощность излучения лазера на поверхности мишени составляла  $75 \div 85$  Вт, плотность мощности — до  $5 \cdot 10^4$  Вт/см<sup>2</sup>. Скорость движения поверхности мишени относительно пучка регулировалась в диапазоне  $0,1 \div 10,0$  см/с.

Масса полученных наноматериалов измерялась на электронных весах ВЛТ-150-П (Россия). Рентгенофазовый анализ проводился на приборе HZG-4 (Германия). Электронно-микроскопическое исследование осуществлялось на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2010 (“JEOL”, Япония) и растровом электронном микроскопе BS-350 (“Tesla”, Чехословакия). Определение удельной площади поверхности выполнено на приборе “SORBI” (Россия) методом Брунауэра — Эммета — Теллера (БЭТ) с использованием азота. Элементный состав определялся на рентгенофлуориметре VRA-30 (Германия) с Сг-анодом. Спектры лазерно-индуцированной люминесценции получены с использованием импульсно-периодического ArF-лазера с длиной волны 193 нм на стенде спектроскопических исследований Института катализа СО РАН [11].

**3. Результаты экспериментов.** Параметры процесса испарения образцов из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{LaNiO}_3$  в атмосфере гелия и массы собранных наноматериалов приведены в табл. 1.

На рис. 4 представлена микрофотография порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученная с помощью электронного микроскопа. На рис. 5 приведена фотография среза бумажного фильтра, на котором осажден светлый порошок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Дифракционная картина порошка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  соответствовала рентгеноаморфной фазе вещества — высокодисперсному разупорядоченному состоянию оксида алюминия. Размер области когерентного рассеяния, определенный по линии, соответствующей линии 440 структуры  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , составил 15 Å.

На рис. 6 представлена микрофотография полученного порошка  $\text{ZrO}_2$ . Зависимость характерного размера частиц нанопорошка  $\text{ZrO}_2$  от давления в камере, при котором он получен, приведена на рис. 7. Гистограммы распределений по размерам частиц нанопорошков  $\text{ZrO}_2$ , полученных при различных давлениях, представлены на рис. 8 ( $m$  — масса частиц определенной фракции;  $M$  — общая масса образца). На дифракционной картине нанопорошка  $\text{ZrO}_2$  обнаружено не менее двух фаз: 1) моноклинная; 2) тетрагональная либо орторомбическая. Различить последние две фазы из-за малых размеров частиц и близости параметров фаз, а также из-за присутствия моноклинной фазы не представляется возможным. Другие окристаллизованные фазы не обнаружены. Размер области когерентного рассеяния составил 30 Å.

Таблица 1

Режимы испарения образцов

Материал образца	$\tau$ , мин	$p$ , атм	$P$ , Вт	$D$ , мм	$v$ , см/с	$M_*$ , г
$\text{Al}_2\text{O}_3$	20	0,030	85	1,8	4,0	0,29
$\text{ZrO}_2$	60	0,040	75	0,6	0,1	0,89
$\text{LaNiO}_3$	30	0,006	75	2,0	0,1	1,50

Примечание.  $\tau$  — длительность эксперимента,  $p$  — давление газа,  $P$  — мощность излучения,  $D$  — диаметр пятна излучения на мишени,  $v$  — скорость сканирования,  $M_*$  — масса собранного наноматериала.

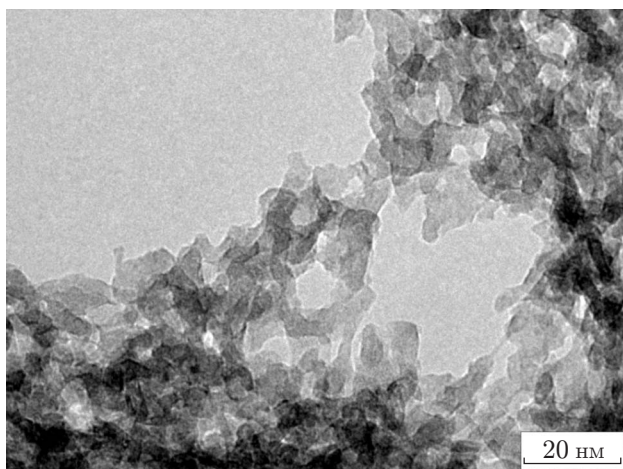


Рис. 4

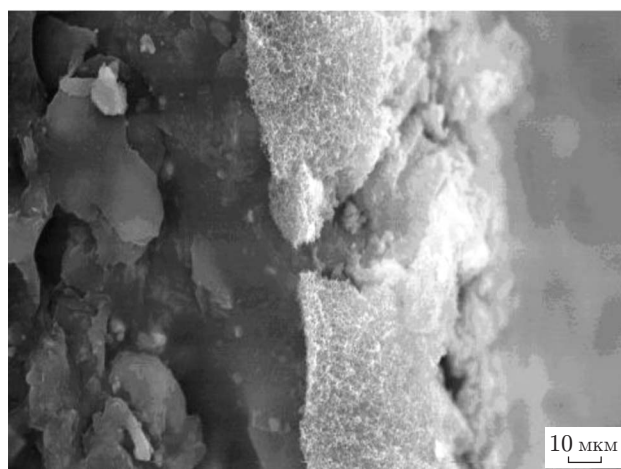


Рис. 5

Рис. 4. Нанопорошок оксида алюминия

Рис. 5. Срез фильтра (слева) с осажденным нанопорошком (справа)

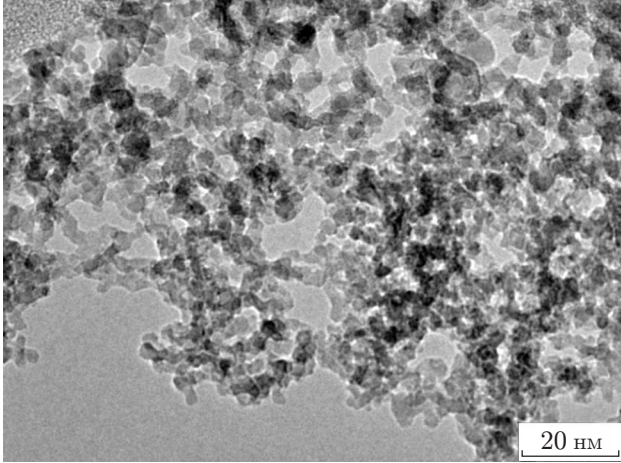


Рис. 6

Рис. 6. Нанопорошок оксида циркония

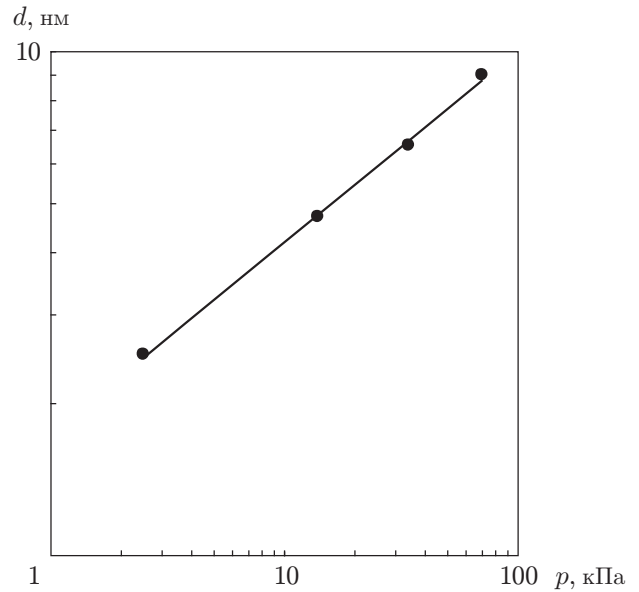


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость характерного размера  $d$  частиц нанопорошка  $ZrO_2$  от давления

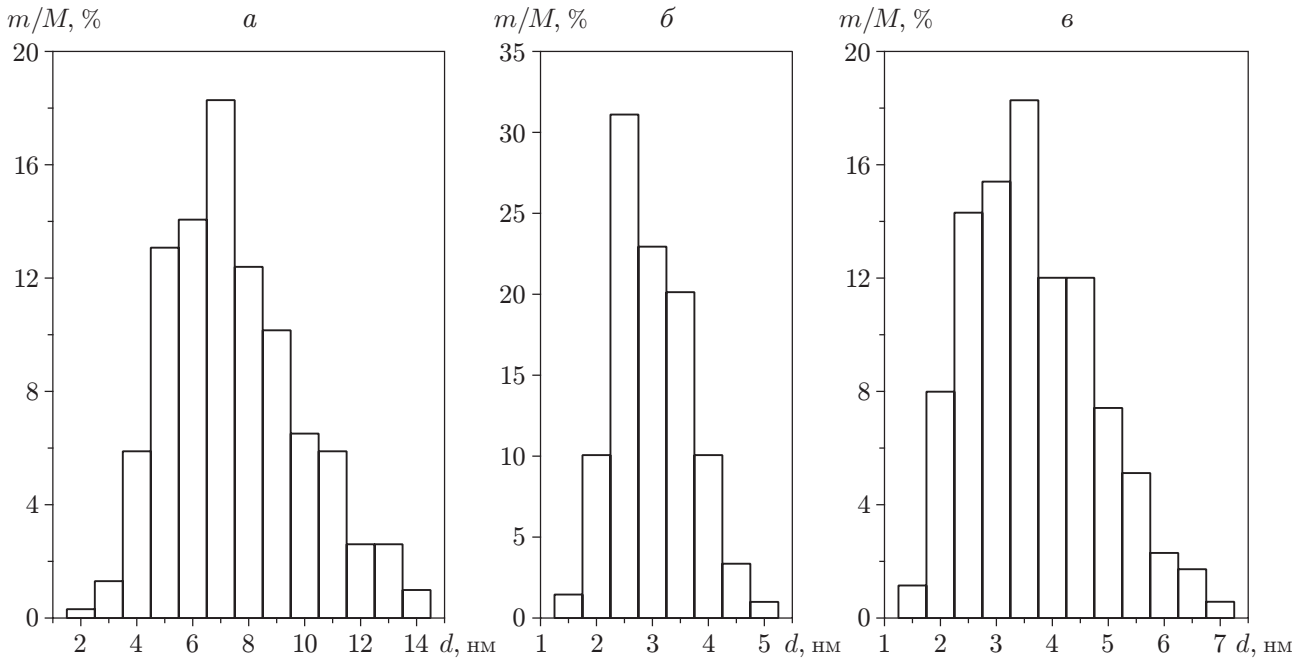


Рис. 8. Распределения по размерам частиц нанопорошков  $ZrO_2$ , полученных при различном давлении:

$a$  —  $p = 35$  кПа;  $б$  —  $p = 2,5$  кПа;  $в$  —  $p = 0,1$  кПа



Таблица 2

Удельная площадь поверхности исследованных образцов		
Материал образца	$p$ , атм	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,030	290
	0,060	404
	0,150	320
ZrO <sub>2</sub>	0,001	427
	0,025	307
	0,040	336

Таблица 3

Элементный состав мишени из LaNiO <sub>3</sub> до и после испарения		
Анализируемая проба	$g_{Ni}$ , %	$g_{La}$ , %
Исходный образец (мишень)	24,0	56,5
Остаток мишени после испарения	3,5	47,0

Примечание.  $g_{Ni}$ ,  $g_{La}$  — массовая доля Ni и La.

Значения удельной площади поверхности  $S_{уд}$  образцов из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub>, полученных в атмосфере гелия при различных давлениях  $p$ , приведены в табл. 2.

Результаты анализа исходного образца из LaNiO<sub>3</sub> (мишени) и остатка мишени после испарения рентгеноспектральным флуоресцентным методом приведены в табл. 3.

На рис. 9 показаны спектры лазерно-индуцированной люминесценции массивного и нанодисперсного (с характерным размером частиц 5 нм) образцов природного многокомпонентного материала (метеорита “Царев”). Элементный состав исходного образца приведен в табл. 4.

**4. Обсуждение результатов.** Процесс испарения мишени под действием излучения лазера зависит от свойств материала, на которые влияет режим его приготовления. В некоторых экспериментах с мишенями из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> под действием излучения формировались видимые брызги и осколки. Наименьшее количество осколков образовывалось при использовании наиболее плотных мишеней ( $\rho = 1,6$  г/см<sup>3</sup>), прокаленных при температуре 1250 °С. Другая часть мишеней, имеющих пониженную плотность, разрушалась даже при низкой интенсивности излучения (примерно 10<sup>3</sup> Вт/см<sup>2</sup>). Такое разрушение может быть обусловлено наличием адсорбированной в порах атмосферной влаги при хранении мишеней и ее испарением под действием излучения. Разрушение происходит, когда давление паров в порах достигает предела прочности образца. В экспериментах с образцами, имеющими пониженную плотность, требовалась высокая скорость сканирования, что приводило к существенному снижению производительности используемой установки.

Проведение экспериментов в два этапа с предварительным оплавлением поверхности мишени расфокусированным излучением позволяло производить последующее испарение при пониженных скоростях сканирования мишени, избегая глубокого прожигания образца.

Для образцов из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub> максимальная производительность установки, на которой проводился синтез наночастиц, составила 1 г/ч. Наименьшие значения удельных затрат энергии излучения для данных образцов составляли приблизительно 80 Вт·ч/г. В экспериментах эффективность использования энергии лазерного излучения определялась как отношение затраченной энергии излучения к энергии, необходимой для нагрева и испарения полученного наноматериала. Так, для испарения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при необходимой энергии 10 кДж/г было затрачено до 300 кДж/г, т. е. эффективность составила 3 %. Это значение оставалось постоянным в диапазоне значений интенсивности  $I = 10 \div 57$  кВт/см<sup>2</sup> при постоянной скорости движения мишени относительно луча лазера. Высокая плотность мощности излучения, в свою очередь, требует высокой скорости сканирования поверхности мишени и определенных характеристик образца, которые должны обеспечивать стойкость к разрушению под действием лазерного излучения.

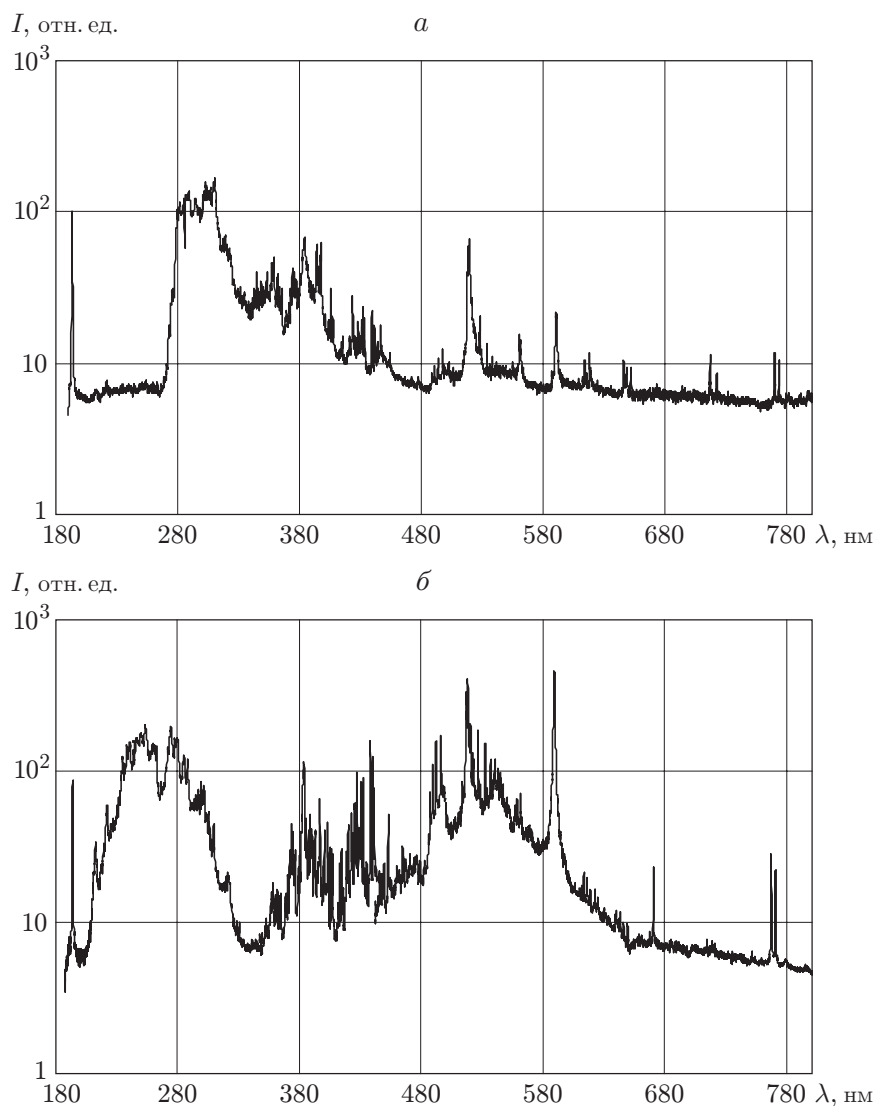


Рис. 9. Спектры лазерно-индуцированной люминесценции материала метеорита “Царев”:

*a* — исходный материал; *б* — наноматериал

Таблица 4

Элементный состав метеорита “Царев” [10]

Элементный состав	<i>g</i> , %	Элементный состав	<i>g</i> , %	Элементный состав	<i>g</i> , %
SiO <sub>2</sub>	40,58	MnO	0,34	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,30
TiO <sub>2</sub>	0,12	MgO	25,20	Co	0,048
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,48	CaO	1,95	Ni	1,08
Cu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,53	Na <sub>2</sub> O	0,67	Cu	0,013
FeO	13,98	K <sub>2</sub> O	0,096	S	1,92

Испарение из тигля приводило к снижению производительности в 2–3 раза по сравнению с результатами, полученными для вращающейся цилиндрической мишени, что объясняется невозможностью поддержания стабильных условий эксперимента. В атмосфере аргона достигнуты производительности, близкие к значениям, полученным в атмосфере гелия. Однако в аргоне характерный размер частиц наноматериала увеличивался в несколько раз по сравнению с экспериментами в гелии и сопровождался уширением распределения частиц по размерам.

Испарение ряда многокомпонентных монокристаллических образцов минералов и метеорита производилось из тигля в атмосфере гелия при давлении примерно 0,05 атм, мощности 80 Вт и плотности мощности  $10^3$  Вт/см<sup>2</sup>. Для большинства образцов производительность составляла  $0,5 \div 1,0$  г/ч. Из результатов сравнения спектров лазерно-индуцированной люминесценции исходного вещества и полученного наноматериала следует, что характеристические узкие линии возбужденных атомов присутствуют в обоих спектрах (см. рис. 9), поэтому в целом элементный состав при испарении сохранялся. Кроме того, для нанодисперсного образца на длинах волн  $\lambda = 260, 530$  нм наблюдаются широкие полосы люминесценции, которые, по-видимому, соответствуют наночастицам SiO<sub>2</sub>. Из результатов рентгенофлуоресцентного анализа следует, что в продукте массовая доля металлов меньше, чем в исходном материале (см. табл. 3). Аналогичные результаты получены в работе [3].

Результаты экспериментов, проведенных при различных давлениях, показали, что характерным размером частиц и их распределением по размерам можно управлять. Однако было отмечено, что уменьшение давления газа до  $10^{-3}$  атм и одновременное уменьшение расхода до 10 л/ч не приводят к дальнейшему уменьшению размеров получаемых частиц (см. рис. 8). Средний диаметр полученных частиц составлял 2–3 нм. Определенную долю составляли частицы меньшего размера. Такие размеры частиц полученного порошка удовлетворяют основным требованиям каталитических технологий.

Следует отметить, что при уменьшении давления газа одновременно с уменьшением размеров получаемых частиц и сужением распределения по размерам уменьшается удельная энергоемкость процесса. Это происходит за счет того, что при уменьшении давления окружающего газа равное ему давление насыщенных паров испаряемого материала устанавливается при меньшем значении температуры. Для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> уменьшение давления с 1 до  $10^{-2}$  атм приводит к изменению температуры, при которой устанавливается соответствующее давление паров, с 3250 до 2620 К [9].

Количество собранного наноматериала на фильтре зависело от расхода газа через испарительную камеру. При значениях расхода порядка 10 л/ч и давлении  $10^{-3}$  атм почти весь аэрозоль осаждался на стенках испарительной камеры, т. е. поток газа был недостаточным для обеспечения эффективного переноса частиц и их осаждения на фильтре. С увеличением расхода газа доля материала, осажденного на фильтре, возрастала. В качестве рабочих диапазонов были выбраны диапазоны значений расхода  $150 \div 200$  л/ч и давления  $0,01 \div 0,05$  атм. В таком режиме на фильтре осаждалось до 70 % общей массы испарившегося материала. Таким образом, в указанных условиях перенос наночастиц из потока газа на стенки происходит, по-видимому, по диффузионному механизму.

Для наночастиц существует возможность прохождения сквозь фильтр с порами, размер которых во много раз превышает диаметр наночастиц. Однако, как следует из проведенных экспериментов, доля незадержанных частиц незначительна. Частицы могут проходить сквозь фильтр только на начальном этапе испарения. Подтверждением этому служит то, что, во-первых, разность массы исходной мишени и суммарной массы остатка мишени после испарения и собранного наноматериала обычно не превышает 1 % общей массы полученного наноматериала; во-вторых, нанопорошок, осаждающийся на бумажном фильтре,

образует “шубу” (см. рис. 5), которая, постепенно нарастая, также начинает улавливать наночастицы.

Таким образом, для эффективного испарения образцов необходимы предварительная подготовка материала и создание образца с оптимальным соотношением плотности (пористости) и теплопроводности. Средний размер частиц нанопорошка можно регулировать как за счет изменения давления газа, в атмосфере которого проводится испарение, так и за счет использования газов с различными молекулярными массами. Вынос продуктов испарения из высокотемпературной зоны эффективно обеспечивается продувкой газа над поверхностью мишени. Для получения нанопорошков, не содержащих крупных частиц, образующихся в результате разрушения мишеней, необходимо использовать эффективную систему сепарации. Фильтрация газового потока с наночастицами через преграду с размерами пор порядка 3 мкм обеспечивает эффективный сбор наночастиц в условиях экспериментов.

**Заключение.** Путем расчетов показано, что при облучении керамических мишеней излучением непрерывного CO<sub>2</sub>-лазера умеренной мощности (до 100 Вт) на испарение вещества может быть израсходовано не более 15 % энергии лазерного излучения при плотности мощности на мишени до 10<sup>5</sup> Вт/см<sup>2</sup>. Оставшаяся часть энергии лазерного излучения с гауссовым распределением интенсивности по сечению идет на нагрев мишени вне центра фокусировки. Экспериментально определено, что непосредственно на синтез наночастиц при испарении керамики оксида алюминия затрачивалось 3 % всей энергии излучения. Производительность экспериментальной установки, на которой проводился синтез нанодисперсных порошков тугоплавких оксидов, приближенно равна 1 г/ч. Характерные размеры частиц составляют единицы нанометров, что приемлемо для решения ряда современных задач по созданию и исследованию новых наноматериалов.

Авторы выражают благодарность Н. А. Рудиной за проведение электронно-микроскопических исследований, В. А. Ушакову за рентгенофазовое изучение образцов, часть которых была предоставлена В. А. Садыковым и Н. М. Подгорных (вещество метеорита “Царев”).

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Pescarmona P. P., van der Waal J. C., Maxwell I. E., et al.** Combinatorial chemistry, high-speed screening and catalysis // *Catalys. Lett.* 1999. V. 63, N 1/2. P. 1–11.
2. **Солоненко О. П., Алхимов А. П., Марусин В. В. и др.** Высокоэнергетические процессы обработки материалов. Новосибирск: Наука. Сиб. издат. фирма, 2000. (Низкотемпературная плазма; Т. 18).
3. **Котов Ю. А., Осипов В. В., Иванов М. Г. и др.** Исследование характеристик оксидных нанопорошков, получаемых при испарении мишени импульсно-периодическим CO<sub>2</sub>-лазером // *Журн. техн. физики.* 2002. Т. 72, № 11. С. 76–82.
4. **Pulsed laser deposition of thin films** / Ed. by D. B. Christy, G. K. Hubler. N. Y.: John Wiley and Sons, inc., 1994.
5. **Пат. 2158228 RU, С 01 G 49/00.** Способ получения железосодержащих оксидных материалов / В. Н. Снытников, А. С. Иванова, Э. М. Мороз и др. Опубл. 27.10.2000.
6. **Анисимов С. А., Прохоров А. М., Фортон В. Е. и др.** Применение мощных лазеров для исследования вещества при сверхвысоких давлениях // *Успехи физ. наук.* 1984. Т. 142, № 3. С. 395–434.
7. **Ready J. F.** Effects of high-power laser radiation. N. Y.: Acad. Press, 1971.

8. **Коротеев Н. И.** Физика мощного лазерного излучения / Н. И. Коротеев, И. Л. Шумай. М.: Наука. Физматлит, 1991.
9. **Таблицы физических величин:** Справ. / Под ред. И. К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976.
10. **Барсукова Л. Д., Харитонова В. Я., Банных Л. Н.** Химический состав метеорита “Царев” // Метеоритика. 1982. Вып. 41. С. 41–43.
11. **Снытников В. Н., Стояновский В. О., Распопин К. С., Пармон В. Н.** Лазерно-индуцированная люминесценция оксидных катализаторов, возбуждаемая излучением ArF-лазера // Докл. РАН. 2003. Т. 392, № 4. С. 501–505.

*Поступила в редакцию 22/VI 2005 г.,  
в окончательном варианте — 29/V 2006 г.*

---