

УДК 621.373.826.038.823

## ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРОШКА CeGdO С ПОМОЩЬЮ ИЗЛУЧЕНИЯ ЭКСИМЕРНОГО ЛАЗЕРА

В.В. Дударев, Ю.А. Котов\*, В.Ф. Лосев, Ю.Н. Панченко, О.М. Саматов\*

Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск

E-mail: losev@ogl.hcei.tsc.ru

\*Институт электрофизики УрО РАН, г. Екатеринбург

E-mail: kotov@iep.uran.ru

*Исследуется эффективность получения нанопорошка CeGdO при воздействии излучением XeCl лазера на твердотельный образец CeO<sub>2</sub>/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Показывается, что при увеличении плотности энергии накачки выше оптимальной эффективность образования нанопорошка снижается за счет повышения экранирующих свойств лазерной плазмы. Определен оптимальный диапазон плотностей энергии излучения для взаимодействия с поверхностью образца, который составил 40...90 Дж/см<sup>2</sup>.*

### Введение

Мощные лазерные источники находят все большее применение для различных технологий. Одно из новых направлений по применению лазеров в последние годы связано с изучением возможности получения нанопорошков различных материалов с помощью лазерного излучения. Среди исследуемых способов получения нанопорошков сложных соединений можно выделить лазерное испарение материала с последующей конденсацией частиц в остывающем паре. При этом материалы могут быть самые различные, в том числе и тугоплавкие керамики, например для топливных элементов водородной энергетики.

Одним из перспективных материалов для создания твердого электролита топливного элемента с кислородной проводимостью является диоксид церия (CeO<sub>2</sub>), для появления вакансий в структуру которого вводят гадолиний, имеющий меньшую валентность. В настоящее время ведутся интенсивные исследования по улучшению свойств данного материала. В частности показано, что с уменьшением размеров зерна материала CeGdO до десятка нм существенно увеличивается электропроводимость и механическая прочность образца [1]. В работе [2] в качестве источника излучения использовался импульсно-периодический CO<sub>2</sub> лазер, при этом производительность получения порошка CeGdO составляла до 40 мкг/импульс с характерным размером частиц ~10 нм. Применение для получения порошка излучения эксимерного лазера, работающего в ультрафиолетовой области спектра, может открыть новые возможности для получения наночастиц с размерами менее 10 нм. В работе [3] представлены результаты исследования абляционного метода формирования нанопорошка NbAl<sub>3</sub> при использовании излучения KrF лазера (длина волны 248 нм). Полученный порошок NbAl<sub>3</sub>, без проведения седиментации, имел средний размер частиц ~5 нм.

Целью настоящей работы являлось исследование возможности получения нанопорошка CeGdO с помощью излучения эксимерного лазера, определение параметров получаемых наночастиц и оптимальных условий для их производства.

### Экспериментальная установка и методики измерений

В экспериментах использовался коммерческий электроразрядный XeCl лазер EL-500-100, разработанный в ИСЭ СО РАН. Внешний вид лазера приведен на рис. 1 [4]. Лазер позволял работать с небольшими перерывами в течение всего рабочего дня. Остановимся кратко на принципе его работы и его элементах.



Рис. 1. Внешний вид лазера EL-500-100

Для накачки лазера используется импульсный поперечный объемный разряд в лазерной смеси. Зажигание разряда осуществляется двухконтурной схемой, в которой энергия запасается в одной емкости (накопительная), затем передается в другую (разрядная), и от нее осуществляется накачка. Накопительная емкость  $C_1=106,2$  нФ (конденсаторы TDK UHV-6A, 2700 пФ, 30 кВ) заряжалась от источника постоянного напряжения до  $U_0=24$  кВ. В качестве коммутатора применяется тиратрон ТПИ-10к/25. Оптимальное значение индуктивности первого контура  $L_1=100$  нГн позволяло обеспечить эффективную перезарядку накопительной емкости  $C_1$  на разрядную емкость  $C_2=71,8$  нФ. Перезарядка происходила через искровые промежутки, которые обеспечивали предыонизацию газа в разрядном промежутке для последующего зажигания объемного разряда. После зарядки емкости  $C_2$  наступал пробой разрядного промежутка. Разрядка емкости  $C_2$  (накачка лазера) происходила через конструктивную индуктивность  $L_2=3,7$  нГн.

Размер активного объема лазера составлял  $0,8 \times 2,5 \times 64$  см. В лазере использовалась смесь Ne:Xe:HCl=880:8:1 с полным давлением 3,8 атм. В режиме свободной генерации максимальная энер-

гия в импульсе излучения лазера на длине волны 308 нм достигала 570 мДж, длительность импульса на полувысоте интенсивности составляла 35 нс. При частоте повторения импульсов 100 Гц средняя мощность лазера составляла 50 Вт.

Измерение временной формы лазерного пучка проводилось с помощью фотодиода ФЭК-22\_СПУ и осциллографа TDS-3032. Энергия излучения регистрировалась калориметром Gentec-Е. Размер зоны взаимодействия излучения с мишенью определялся по отпечатку на ней с помощью оптического микроскопа МБС-1. Удельная поверхность порошка определялась ВЕТ-методом в смеси аргона и гелия на хроматографе ГХ-1. Форма частиц и их распределение по размерам изучалась с помощью растрового (JSM-T220A) и просвечивающего (JEM-200) электронных микроскопов. Элементный состав порошка определялся с помощью эмиссионного спектрометра (ICP-Jobin Yvon 48). Структура частиц определялась на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М.

Эксперименты по получению нанопорошка проводились на установке, принципиальная схема которой представлена на рис. 2. Образец  $\text{CeO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$  готовился из смеси порошков  $\text{CeO}_2$  и  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , имеющих удельную поверхность 3 и 2 м<sup>2</sup>/г, содержащих 0,25 и 0,97 мас. % адсорбентов, десорбция которых заканчивалась при 600 и 700 °С, соответственно. Дополнительных примесей в порошках обнаружено не было. Частицы данных порошков не имели определенной формы и имели размеры до 10 мкм. Далее порошки с массовым соотношением компонент  $\text{CeO}_2 : \text{Gd}_2\text{O}_3 = 0,654 : 0,346$  перемешивались в дисковой мельнице ЛДИ-65. Полученная смесь прессовалась в матрице винтовым прессом до плотности 0,46 от плотности смеси компонент в кристаллическом состоянии. Мишень имела форму цилиндра с диаметром 60 мм и высотой 80 мм.

Для формирования однородного распределения интенсивности излучения на поверхности образца оптический тракт лазерного пучка устанавливалась проекционная система, состоящая из телескопа с увеличением  $\times 5$  и положительной линзы с фокусным расстоянием 150 мм. Линза одновременно являлась окном камеры, в которой помещался образец  $\text{CeO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$ . С целью дополнительной пространственной фильтрации излучения между телескопом и линзой устанавливалась прямоугольная диафрагма. Лазерное излучение на мишени имело форму прямоугольника с соотношением сторон 1:3. Распределение интенсивности излучения внутри прямоугольника было близко к однородному. В экспериментах площадь лазерного пучка  $S$  на мишени изменялась от 0,2 до 0,06 мм<sup>2</sup>, а энергия лазерного пучка – от 20 до 170 мДж. Основные эксперименты проводились при частоте работы лазера 100 Гц.

В процессе взаимодействия излучения с образцом и получения пара мишени происходила откачка газа из камеры вместе с порошком через мелкоячеистый многослойный фильтр (материал нержавеющей сталь 12Х18Н9Т, размер ячейки 10 мкм), на

который оседал полученный порошок. При этом одновременно этот газ без порошка напускался в камеру с другой стороны, так что производство порошка производилось при атмосферном давлении воздуха, либо He. Для более эффективного использования мишени, образец вращался вокруг оси и совершал поступательное движение вверх и вниз.

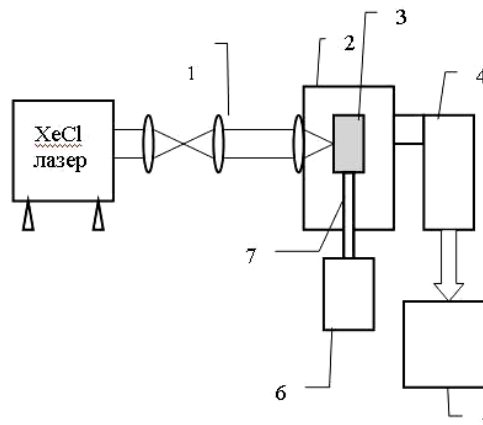
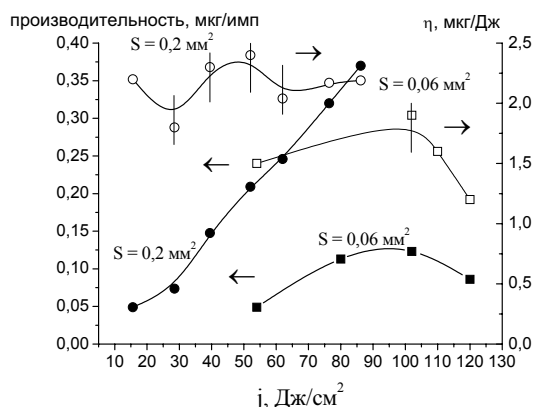


Рис. 2. Принципиальная схема установки для получения нанопорошка: 1) оптическая система, 2) камера, 3) образец  $\text{CeO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$ , 4) мелкоячеистый фильтр, 5) насос 2НВР-5Д, 6) двигатель, 7) привод от двигателя к основанию мишени

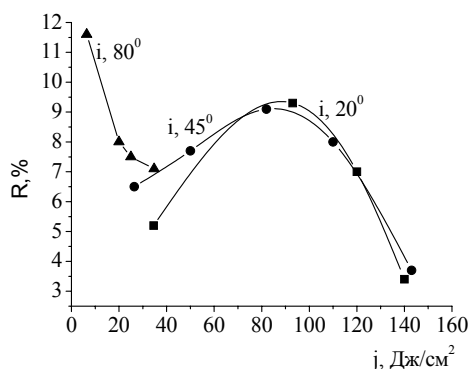
## Результаты и обсуждение

Основное внимание в наших экспериментах уделялось поиску оптимальных условий для получения высокой эффективности  $\eta$  и производительности при наработке нанопорошка. Элементный анализ наработанного порошка показал, что он имеет состав  $\text{CeGdO}$  с массовым соотношением компонент  $\text{CeO}_2 : \text{Gd}_2\text{O}_3 = 0,78 : 0,22$ . Эффективность получения порошка  $\eta$  рассчитывалась как отношение количества порошка к затраченной энергии излучения, а производительность – как количество порошка, полученного за один импульс лазерного излучения. В экспериментах было обнаружено, что эффективность и производительность наработки нанопорошка зависят от плотности энергии излучения  $j$  и площади взаимодействия  $S$ . На рис. 3 приведены зависимости этих параметров от плотности энергии на образце для двух площадей. Для большей площади пучка на мишени  $S=0,2$  мм<sup>2</sup> наблюдался практически линейный рост производительности порошка при сохранении эффективности. При меньшей площади  $S=0,06$  мм<sup>2</sup> начиная с плотности энергии  $j=90\text{...}100$  Дж/см<sup>2</sup> производительность и эффективность производства порошка начинала уменьшаться.

Важным параметром при воздействии на мишень лазерного пучка является интенсивность излучения. Для большей площади  $S=0,2$  мм<sup>2</sup> рабочий диапазон интенсивности излучения составлял от 0,2 до 2,6 ГВт/см<sup>2</sup>, а с уменьшением площади до 0,06 мм<sup>2</sup> интенсивность повышалась более чем в 3 раза. Понятно, что более высокая интенсивность излучения на образце способствует более эффективному образованию плазмы в парах материала.



**Рис. 3.** Зависимость производительности и эффективности получения нанопорошка от плотности энергии падающего излучения для разной площади пятна излучения на мишени



**Рис. 4.** Доля излучения, отраженного от поверхности образца (относительно отраженного излучения без плазмы), после двойного прохода через плотную плазму, образованную на его поверхности, в зависимости от плотности энергии падающего излучения для различных углов

С нашей точки зрения наиболее вероятным фактором снижения производительности и эффективности при высокой плотности энергии излучения может являться поглощение излучения в парах и плазме образованного факела (далее просто плазма). С увеличением интенсивности падающего пучка до уровня 0,5...1,0 ГВт/см<sup>2</sup> на поверхности образца в плазменном облаке появляется плотная плазма с более яркой интенсивностью свечения. Для проверки нашего предположения были проведены дополнительные исследования по изучению влияния образованного плазменного факела на прохождение через него лазерного излучения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Осипов В.В., Котов Ю.А., Иванов М.Г. и др. Применение мощного импульсно-периодического CO<sub>2</sub>-лазера с высоким КПД для получения наноразмерных порошков // Известия РАН. Сер. Физическая. – 1999. – Т. 63. – № 10. – С. 1968–1971.
- Котов Ю.А., Осипов В.В., Саматов О.М. и др. Характеристики нанопорошков, получаемых при испарении CeO<sub>2</sub>/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> мишеней излучением импульсно-периодического CO<sub>2</sub>-лазера // Журнал технической физики. – 2004. – Т. 74. – Вып. 3. – С. 72–77.
- Yamamoto T., Mazumder J. Synthesis of nanocrystalline NbAl<sub>3</sub> by laser ablation technique // NanoStructured Materials. – 1996. – V. 7. – № 3. – P. 305–312.

На рис. 4 показана процентная доля излучения (относительно отраженного излучения без плазмы) после двойного прохода через образовавшуюся плазму на поверхности образца (отражение от поверхности образца), где  $i$  – угол падения излучения.

Видно, что плазма эффективно поглощает излучение практически при всех углах падения лазерного пучка. Аналогичные зависимости наблюдались и при более короткой длительности импульса излучения: 0,2 и 3 нс (короткие импульсы были получены за счет усечения 35 нс импульса при вынужденном рассеянии Мандельштама-Бриллюэна [5]). Это означает, что появление поглощения наступает очень быстро – на фронте лазерного импульса. Из рисунка видно, что после увеличения плотности накачки более 100 Дж/см<sup>2</sup> резко возрастает поглощение в плазме, которое и приводит к снижению эффективности производства порошка в наших экспериментах.

В оптимальном диапазоне плотностей накачки 40...90 Дж/см<sup>2</sup> эффективность производства порошка CeGdO сохраняется на уровне  $\eta=2,25$  мг/Дж, а производительность порошка при  $j=90$  Дж/см<sup>2</sup> близка к 0,4 мг/импульс. Эксперименты, проведенные по наработке нанопорошка в зависимости от частоты следования импульсов, показали линейное повышение количества материала с ростом частоты от 100 до 150 Гц. Удельная поверхность наработанного порошка составляла 95 м<sup>2</sup>/г и оставалась практически постоянной в рабочей области накачки  $j=40...90$  Дж/см<sup>2</sup>. Данная величина соответствует среднему размеру зерна  $\leq 5$  нм.

#### Заключение

Приводятся результаты экспериментальных исследований эффективности получения нанопорошка CeGdO при воздействии на твердотельный образец CeO<sub>2</sub>/Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> излучением XeCl лазера. Определен оптимальный диапазон плотностей энергии излучения для взаимодействия с поверхностью образца 40...90 Дж/см<sup>2</sup>. Показано, что при увеличении плотности энергии накачки свыше 90...100 Дж/см<sup>2</sup> эффективность и производительность образования нанопорошка снижается за счет повышения экранирующих свойств лазерной плазмы. Получен керамический нанопорошок CeGdO со средним размером частиц ~5 нм и удельной поверхностью 95 м<sup>2</sup>/г.

*Работа доложена на VIII Международной конференции «Atomic and Molecular Pulsed lasers», Tomsk, 10–14 September, 2007.*

- Bychkov Yu.I., Balbonenko E.F., Ivanov N.G., Losev V.F., Panchenko Yu.N., Yastremsky A.G. Discharge pulse-repetition XeCl laser with high efficiency and intensity of radiation // Conference Digest of XII Intern. Conf. on Laser Optics. – St. Petersburg, Russia, June 26–30, 2006. – P. 45.
- Losev V.F., Panchenko Yu.N. Generation of a high quality short pulse in excimer laser at use of SBS mirror // Proceedings of SPIE. – 2007. – V. 6735. – P. 35–39.

Поступила 16.01.2008 г.