

05;06;07;12

Диспергирование диоксида циркония импульсным лазерным излучением

© М.А. Пугачевский,¹ В.Г. Заводинский,¹ А.П. Кузьменко²¹ Институт материаловедения ДВО РАН,
680042 Хабаровск, Россия² Курский государственный технический университет,
305040 Курск, Россия
e-mail: pmaximal@mail.ru

(Поступило в Редакцию 12 февраля 2010 г. В окончательной редакции 6 июля 2010 г.)

Разработана методика получения наночастиц диоксида циркония под действием импульсного лазерного излучения. Методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа показано, что в процессе лазерной абляции формируется высокотемпературная кубическая фаза ZrO_2 . Выявлена зависимость размеров диспергированных частиц ZrO_2 от интенсивности лазерного излучения. Рассмотрена термодинамическая одномерная модель лазерной абляции диоксида циркония. Результаты аналитических расчетов абляции частиц ZrO_2 подтверждаются экспериментальными данными.

Введение

Диоксид циркония обладает хорошими прочностными, теплоизоляционными и диэлектрическими свойствами в широком интервале температур, что позволяет рассматривать его в качестве перспективного материала как для производства конструкционных материалов, так и для применения в микроэлектронике [1]. Однако сильная зависимость коэффициента линейного расширения материала от температуры, связанная с полиморфностью ZrO_2 (моноклинная фаза стабильна ниже 1170°C , тетрагональная — от 1170 до 2370°C , кубическая — выше 2370°C), значительно ограничивает его применение. На сегодняшний день широко распространенным методом стабилизации в нормальных условиях кубической фазы ZrO_2 является легирование чистого диоксида циркония примесями MgO , CaO , Y_2O_3 и т.д. Однако это приводит к возникновению большого числа кислородных вакансий в объеме материала, в результате стабилизированный диоксид циркония ухудшает свои диэлектрические характеристики и при температуре выше 1000°C проводит электрический ток. В связи с этим становится актуальной разработка метода формирования кубической фазы ZrO_2 без введения дополнительных примесей. Известно, что вещества с наноразмерной структурой обладают особыми свойствами [2]. Так, в работах [3–5] теоретически и экспериментально было показано, что наночастицы ZrO_2 могут иметь кубическую структуру в нормальных условиях. Наши предварительные исследования [6] показывают, что наночастицы кубической фазы ZrO_2 можно также получать методом лазерной абляции.

Целью настоящей работы является экспериментальное и теоретическое исследование процесса диспергирования диоксида циркония под действием импульсного лазерного излучения.

1. Эксперимент

Эксперименты по диспергированию ZrO_2 проводились с использованием твердотельного импульсного лазера $YAG : Nd^{3+}$ на базе лазерного комплекса „СКАТ-301“. Схема эксперимента представлена на рис. 1.

В качестве мишени для лазерной абляции был использован образец диоксида циркония, полученный путем переплавления химически чистого порошка ZrO_2 под действием непрерывного излучения оптоволоконного иттербиевого лазера ЛС-06. Рентгенографические исследования показали, что диоксид циркония после переплавления обладает моноклинной структурой [6]. Импульсное лазерное излучение вызывает абляцию диоксида циркония, в процессе которой диспергированные частицы ZrO_2 осаждаются на подложку монокристалла.

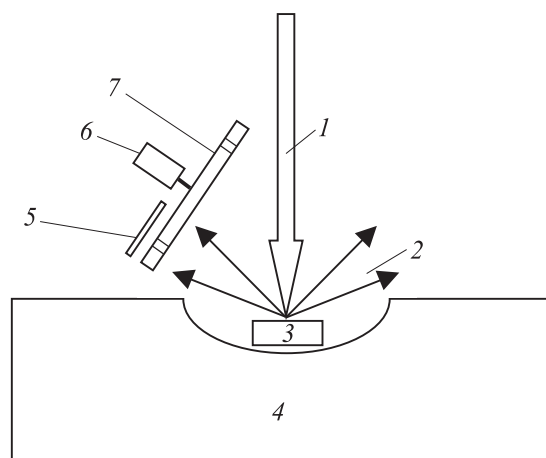


Рис. 1. Схема эксперимента: 1 — импульсное лазерное излучение; 2 — диспергированные частицы ZrO_2 ; 3 — мишень переплавленного ZrO_2 ; 4 — графитовая кювета; 5 — пластина монокристаллического кремния; 6 — электродвигатель фильтра; 7 — фильтр диспергированных частиц.

лического кремния (100), расположенную на расстоянии 10 mm от мишени. Перед подложкой установлен фильтр диспергированных частиц, представляющий собой пластину с отверстиями, вращающуюся с помощью электродвигателя с заданной угловой скоростью. Варьируя скорость вращения фильтра частиц, можно ограничивать осаждение на подложку крупных частиц ZrO_2 диаметром 0.1–1 μm .

Эксперименты по диспергированию ZrO_2 проводились при различных режимах лазерного воздействия: как в режиме однократных импульсов — для модельных экспериментов, в которых интенсивность лазерного излучения варьировалась в диапазоне 10^8 – 10^{10} W/m^2 , длительность импульса 0.1–1 ms, так и в режиме многократных импульсов с частотой следования от 50 до 100 Hz, общим временем распыления 10 min.

Полученные слои наночастиц на кремнии исследовались в металлографический микроскоп МИМ-10 и сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-6490LV. Элементный состав частиц — на микрозондовой приставке к сканирующему микроскопу INCA Penta FETx3. Морфология и размеры частиц ZrO_2 изучались на атомно-силовых микроскопах (АСМ) Ntegra Prima и AIST-NT Smart. Фазовый состав диспергированного материала определялся с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-7. Структура наночастиц ZrO_2 изучалась также в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Libra-120. Идентифицирование дифракционных картин осуществлялось по данным картотеки АСТМ.

2. Результаты

В результате исследований оптической и сканирующей электронной микроскопии было определено, что диоксид циркония под действием импульсного лазерного излучения диспергирует (аблирует) частицами размером от 10 до 500 nm.

На рис. 2 представлены результаты АСМ-исследований поверхности частиц, диспергированных при длительности импульсов 150 μs , интенсивности лазерного излучения $6 \cdot 10^9$ W/m^2 . Из рисунка видно, что частицы обладают сферической формой, что позволяет говорить о том, что диоксид циркония диспергирует в жидкой фазе.

На рис. 3 представлен гранулометрический состав частиц, определенный с помощью программного пакета Gwyddion к атомно-силовому микроскопу AIST-NT Smart. Согласно гранулометрическим данным, средний количественный размер частиц, диспергированных при данной интенсивности излучения, составляет порядка 45 nm.

Как показали исследования фазового состава, частицы ZrO_2 , диспергированные под действием импульсного лазерного излучения, обладают кубической структурой, которая обычно устойчива лишь при высоких температурах [6]. На рис. 4 представлены рентгеновские

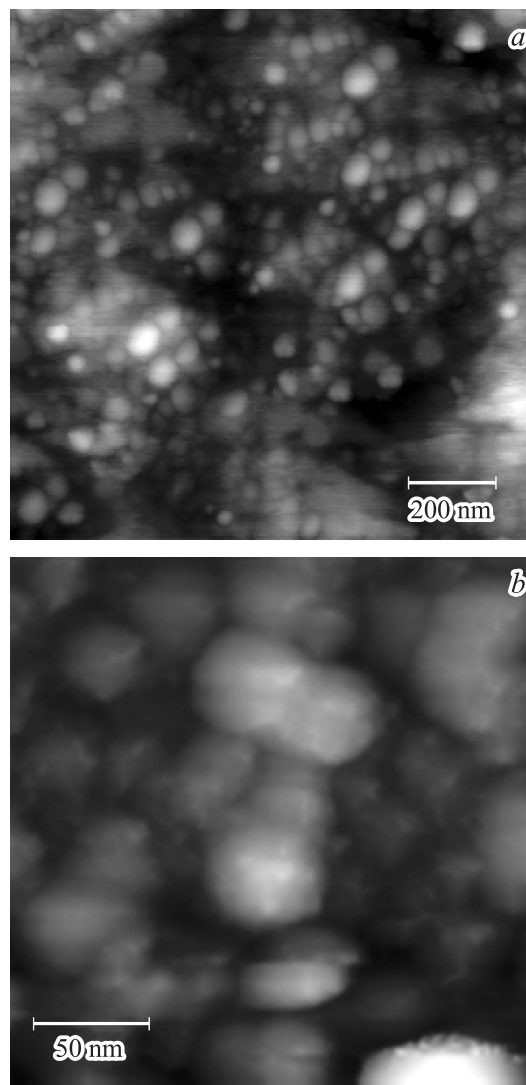


Рис. 2. АСМ-изображение наночастиц, диспергированных при интенсивности излучения $6 \cdot 10^9$ W/m^2 : *a* — увеличение 50 000 \times ; *b* — 230 000 \times .

дифрактограммы от исходного образца ZrO_2 (рис. 4, *a*) и от слоя диспергированных под действием лазера наночастиц ZrO_2 (рис. 4, *b*). Из рисунка видно, что

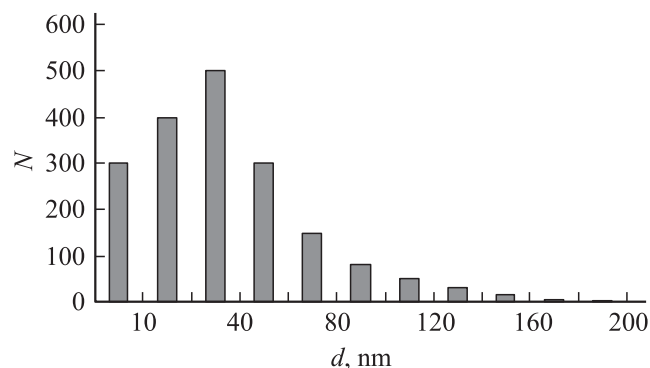


Рис. 3. Гранулометрический состав наночастиц ZrO_2 , диспергированных при интенсивности излучения $6 \cdot 10^9$ W/m^2 .

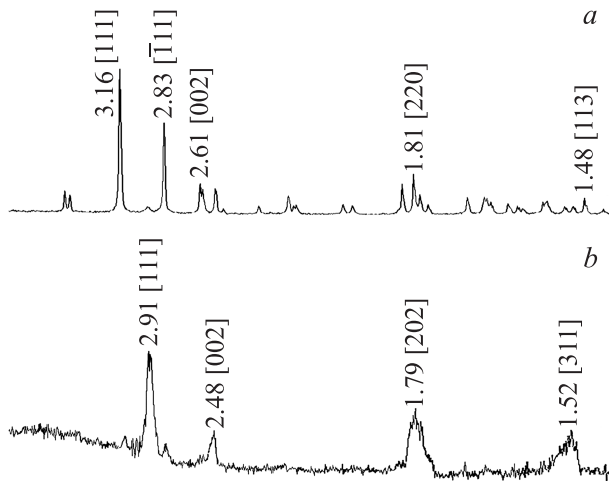


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы: *a* — исходный образец диоксида циркония; *b* — слой диспергированных частиц ZrO_2 .

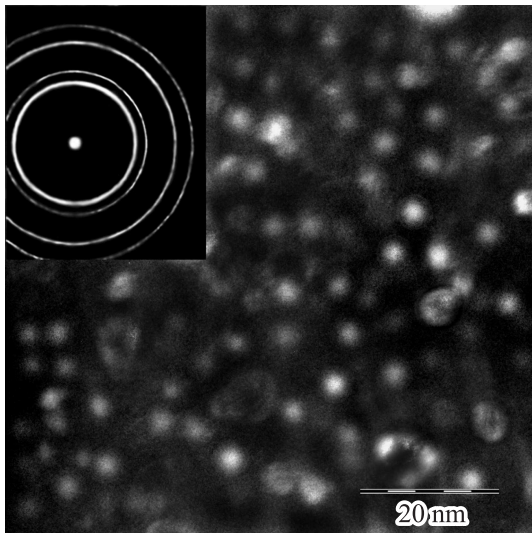


Рис. 5. ПЭМ-изображение диспергированных частиц ZrO_2 при интенсивности излучения 10^{10} W/m^2 ; на вставке — электронограмма.

на дифрактограмме, соответствующей исходному ZrO_2 , присутствуют дифракционные максимумы: 3.16, 2.83, 2.61, 1.81, 1.48 Å, совпадающие как по интенсивности, так и по межплоскостным расстояниям с рефлексами моноклинной структуры ZrO_2 [7]. На дифрактограмме от аблированных частиц обнаруживаются основные максимумы: 2.90 Å (100%) для [111], 2.47 Å (37%) для [002], 1.79 Å (55%) для [202], 1.52 Å (34%) для [311], соответствующие рефлексам кубической структуры ZrO_2 [8].

Результаты исследований просвечивающей электронной микроскопии также свидетельствуют о формировании кубической фазы. На рис. 5 представлено электронно-микроскопическое изображение частиц ZrO_2 , диспергированных при длительности импульса

$150 \mu\text{s}$, интенсивности лазерного излучения 10^{10} W/m^2 . По гранулометрическим данным, средний размер частиц диоксида циркония составляет порядка 20 nm. На вставке к рисунку также показана электронограмма с дифракционными кольцами, период которых соответствует 2.901 Å для [111], 2.49 Å для [002], 1.77 Å для [202], 1.49 Å для [311]. Эти значения также принадлежат кубической фазе диоксида циркония [8].

Формирование высокотемпературной кубической фазы ZrO_2 на поверхности подложки можно объяснить механизмом термостабилизации, суть которого заключается в развитии стабилизирующих термоупругих сил на поверхности частиц в результате быстрой кристаллизации. Высокие скорости охлаждения возникают в результате малых размеров аблированных частиц, согласно численным оценкам [9] скорость охлаждения достигает 10^9 K/s .

Электронно-микроскопические и АСМ-исследования показали, что средний размер частиц, диспергирующихся с поверхности мишени ZrO_2 , зависит от интенсивности лазерного излучения и не зависит от длительности лазерных импульсов. Из рис. 6 видно, что с увеличением интенсивности излучения размер диспергированных частиц ZrO_2 уменьшается.

Изучение сил адгезии аблированных частиц диоксида циркония на кремнии с помощью зонда атомно-силового микроскопа с постепенно увеличивающейся нагрузкой в диапазоне $10 \mu\text{N}$ до 100 mN показало, что отслоение частиц диоксида циркония друг от друга происходит уже при нагрузке порядка 20 mN, а отслоение частиц ZrO_2 от кремниевой подложки — при нагрузке 10 mN. Эти данные свидетельствуют о слабом сцеплении частиц между собой и с подложкой, что позволяет использовать диспергированные частицы ZrO_2 в качестве нанопорошка.

Анализ эрозионных следов воздействия однократных лазерных импульсов на мишени ZrO_2 показал, что под действием лазерного излучения образуются радиальные кратеры, размер которых зависит от параметров воздействия. Согласно исследованиям атомно-силовой микроскопии, глубина кратеров линейно увеличивается

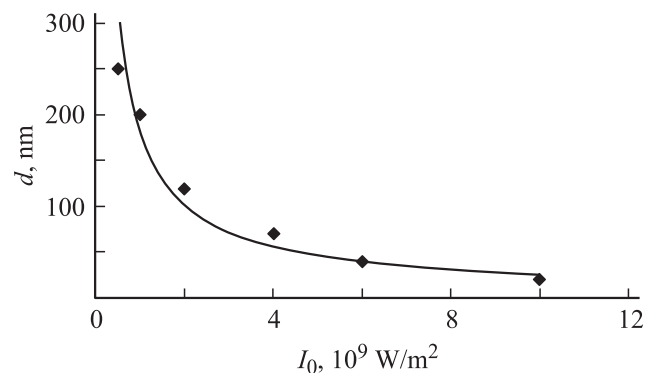


Рис. 6. Зависимость среднего размера частиц d , аблирующих с поверхности мишени ZrO_2 , от интенсивности лазерного излучения I_0 . Кривая — аппроксимация.

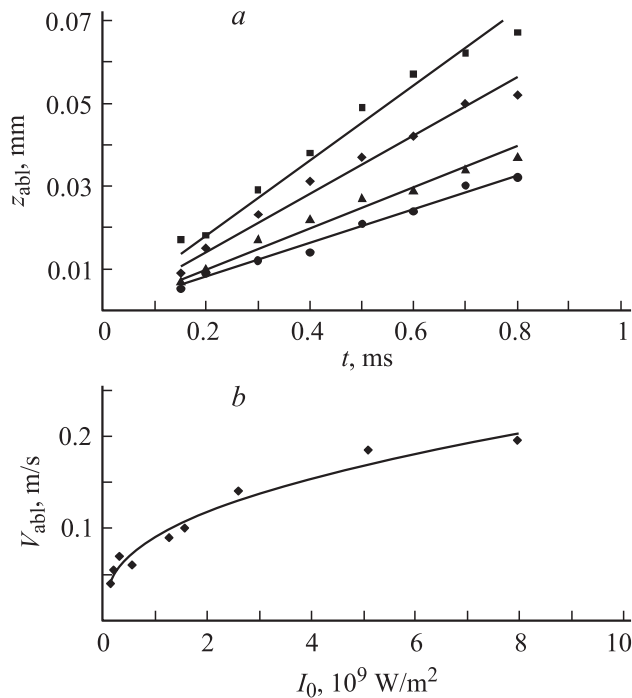


Рис. 7. *a* — зависимость положения фронта лазерной абляции z_{abl} в режиме однократного воздействия от длительности импульса t при интенсивности излучения I_0 : ● — $1.5 \cdot 10^8$; ▲ — $2 \cdot 10^8$; ◆ — $5.6 \cdot 10^8$; ■ — $1.3 \cdot 10^9$ W/m²; *b* — зависимость скорости фронта абляции V_{abl} от интенсивности излучения I_0 .

в зависимости от длительности импульсов (рис. 7, *a*), что свидетельствует о развитии стационарного режима во время лазерной абляции вещества. Под действием лазерного излучения фронт абляции движется в глубь материала с постоянной скоростью. Согласно экспериментальным данным, скорость фронта абляции (m/s) находится в степенной зависимости $V_{abl} = \gamma(\kappa I_0)^{0.39}$ от интенсивности лазерного излучения (рис. 7, *b*), где γ и κ — размерные коэффициенты — соответственно $2.8 \cdot 10^{-5}$ m/s и 1 m²/W.

3. Расчеты и обсуждение

Одним из механизмов абляции материала под воздействием лазерного излучения может являться развитие упругих волн в объеме материала, индуцированных этим излучением. В литературе описаны случаи лазерной абляции вещества в атомарном состоянии [10], в то время как абляция вещества частицами размером 1–100 nm практически не рассматривается. Причиной удаления материала не отдельными атомами, а кластерами (частицами) под действием концентрированного потока энергии может являться большая энергия связи атомов между собой, которая обуславливает энергию активации их удаления с поверхности материала. Энергия связи ZrO₂ в объеме материала достаточно велика и составляет ≈ 26.2 eV [11]. Однако, как показывают

расчеты, энергия связи, приходящаяся на частицу из группы атомов ZrO₂, значительно меньше, что может обуславливать абляцию диоксида циркония не отдельными атомами, а кластерами (наночастицами). С помощью программного пакета FN196MD [12], основанного на теории функционала электронной плотности, была определена зависимость энергии активации E_a от размера частицы d , которая с удовлетворительной точностью описывается простым выражением:

$$E_a = \frac{\beta}{d}, \quad (1)$$

где β — размерный коэффициент $1.51 \cdot 10^{-8}$ eV · m.

Рассмотрим одномерную термодинамическую модель лазерной абляции исходного материала мишени под действием импульсного лазерного излучения. Предположим, что лазерное излучение оказывает тепловое воздействие на диоксид циркония в виде объемного источника, под действием которого материал ZrO₂ нагревается и удаляется (аблирует) с поверхности частицами определенного размера. Поскольку время воздействия лазерного импульса достаточно большое (свыше 100 μs), можно ограничиться рассмотрением стационарного режима лазерной абляции. Развитие стационарного режима абляции под действием лазерного импульса подтверждают также экспериментальные данные (рис. 7, *a*). В этом случае дифференциальное уравнение теплопроводности в движущейся системе координат, привязанной к фронту абляции [13–15], будет выглядеть следующим образом:

$$V_{abl} \frac{\partial T}{\partial z} + \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{AI}{\rho c} = 0, \quad (2)$$

$$I = I_0(1 - R)e^{-az}. \quad (3)$$

Граничные условия:

$$T(z = \infty) = T_0; \quad -\lambda \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = \rho \Delta H V_{abl}. \quad (4)$$

В уравнениях (2)–(4) приняты следующие обозначения: ρ , c , λ , α — соответственно плотность, теплоемкость, теплопроводность и температуропроводность ZrO₂; I , I_0 — интенсивность лазерного излучения в объеме и на поверхности мишени; A — коэффициент поглощения лазерного излучения; R — коэффициент отражения; T_0 — начальная температура ZrO₂; ΔH — энтальпия абляции частицы ZrO₂ с поверхности [15], V_{abl} — скорость фронта абляции, определяемая уравнением:

$$V_{abl} = V_0 e^{-\frac{E_a}{kT_s}}, \quad (5)$$

где V_0 — скорость звука в диоксиде циркония; E_a — энергия активации удаления частицы с поверхности; k — константа Больцмана, T_s — температура на поверхности.

В модели для простоты не учтены: зависимости констант материала от температуры; поглощение излучения продуктами лазерной абляции.

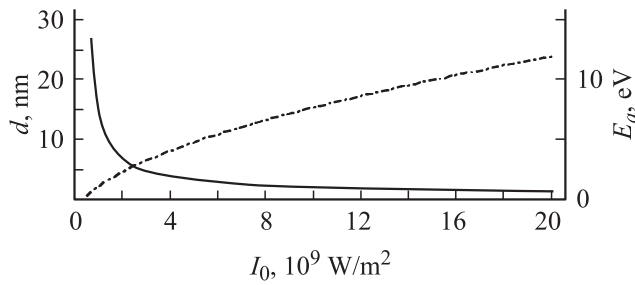


Рис. 8. Зависимость размера частиц d и энергии активации E_a от интенсивности лазерного излучения I_0 .

Решением уравнения (2) является:

$$T(z) = \left(\frac{A\alpha(1-R)I_0}{\rho c(A\alpha - V_{abl})V_{abl}} - \frac{\Delta H}{c} \right) e^{-\frac{V_{abl}}{\alpha}z} - \frac{(1-R)I_0}{\rho c(A\alpha - V_{abl})} e^{-Az} + T_0. \quad (6)$$

Температура на поверхности (при $z = 0$):

$$T_s = \frac{(1-R)I_0}{\rho c V_{abl}} - \frac{\Delta H}{c} + T_0. \quad (7)$$

Зная из эксперимента зависимость скорости фронта абляции V_{abl} от интенсивности лазерного излучения I_0 (рис. 7, б), можно определить с учетом (5), (7) выражение для энергии активации частиц, аблируемых с поверхности материала мишени:

$$E_a = k \left(\frac{(1-R)I_0}{\rho c V_{abl}} - \frac{\Delta H}{c} + T_0 \right) \ln \frac{V_0}{V_{abl}}. \quad (8)$$

Учитывая (1), (8), можно определить зависимость размера частиц d , диспергированных с мишени ZrO_2 от интенсивности лазерного излучения I_0 (рис. 8):

$$d = \frac{\beta}{k \left(\frac{(1-R)I_0}{\rho c V_{abl}} - \frac{\Delta H}{c} + T_0 \right) \ln \frac{V_0}{V_{abl}}}. \quad (9)$$

Результаты расчетов по (9) показывают качественное совпадение с экспериментальными данными (рис. 6). Количественное отличие можно объяснить наличием дефектов и пор в исходном материале, которые понижают энергию активации крупных частиц. Однако, согласно расчетам и экспериментальным данным, заметна общая тенденция к уменьшению размеров аблируемых наночастиц ZrO_2 при увеличении интенсивности лазерного излучения.

Выводы

Под действием импульсного лазерного излучения диоксид циркония аблирует с поверхности наночастицами, размер которых зависит от интенсивности излучения. С увеличением интенсивности размер частиц ZrO_2

уменьшается. Осаждаясь на кремниевую подложку, наночастицы ZrO_2 кристаллизуются, сохраняя высокотемпературную кубическую фазу. Процесс диспергирования диоксида циркония удовлетворительно описывается в рамках термодинамической модели лазерной абляции.

Авторы выражают глубокую признательность Штаре-ву Д.С. и Тимакову Д.И. за помощь, оказанную в процессе выполнения работы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-08-99150-р_офи).

Список литературы

- [1] Science and Technology of Zirconia V., by S.P.S. Badwal, M.J. Bannister, R.H.J. Hannink, Lancaster: Technomic Publishing Co., 1993. 880 p.
- [2] Бардаханов С.П., Лысенко В.И., Номоев А.В., Труфанов Д.Ю. // Стекло и керамика. 2008. № 12. С. 10–13.
- [3] Tsunekawa S., Ito S., Kawazoe Y., Wang J.-T. // Nano Lett. 2003. Vol. 3. N 7. P. 871–875.
- [4] Roy S., Ghose J. // Mater. Res. Bull. 2000. Vol. 35. P. 1195–1203.
- [5] Martin U., Boysen H., Frey F. // Acta Cryst. Sect. B. 1993. Vol. 49. P. 403–413.
- [6] Кузьменко А.П., Петерсон М.В., Кузьменко Н.А. и др. // Вестн. ДВО РАН. 2005. № 6. С. 150–157.
- [7] Smith G.S. et al. // ICDD Grant-in-Aid. 1973.
- [8] Katz G. // J. Am. Ceram. Soc. 1971. Vol. 54. P. 531.
- [9] Пугачевский М.А. // Сб. тез. VI Росс. ежегодной конф. молодых научных сотрудников и аспирантов. М., 2009. С. 522–524.
- [10] Миркин Л.И. Физические основы обработки материалов лучами лазера. М.: Изд-во Московского университета, 1975. 162 с.
- [11] Заводинский В.Г., Чибисов А.Н. // ФТТ. 2006. Т. 48. Вып. 2. С. 343–347.
- [12] Bockstedte M., Kley A., Neugebauer J., Scheffler M. // Comp. Phys. Commun. 1997. Vol. 107. P. 187–222.
- [13] Анисимов С.И., Лукьянчук Б.С. // УФН. 2002. Т. 172. № 3. С. 301–333.
- [14] Рыкалин Н.Н. Воздействие концентрированных потоков энергии на материалы. М.: Наука, 1985. 246 с.
- [15] Arnold N., Buerle D. // J. Appl. Phys. A. 1999. Vol. 68. P. 363–367.