

08

Исследование влияния условий испарения ZnSe с помощью иттербиевого лазера на получение этим путем наночастиц и на их свойства

© В.В. Осипов,¹ В.В. Платонов,¹ В.В. Лисенков,¹ К.И. Демидова,¹ С.В. Заяц,¹ М.П. Зыкова²

¹ Институт электрофизики УрО РАН,
620016 Екатеринбург, Россия

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047 Москва, Россия
e-mail: platonov@ier.uran.ru

Поступило в Редакцию 12 мая 2023 г.

В окончательной редакции 27 июля 2023 г.

Принято к публикации 31 июля 2023 г.

Методом лазерного испарения мишени с последующей конденсацией в потоке буферного газа (Ar или He) исследовано получение нанопорошков ZnSe, Fe:ZnSe, Cu:ZnSe и их свойства. Показано, что при одинаковом давлении газа (100 кПа) наночастицы ZnSe, полученные в гелии, имеют меньший средний размер (11 nm), чем в аргоне (18 nm). Увеличение давления Ar со 100 до 300 кПа привело к росту размеров наночастиц еще в 2 раза. Исследовано влияние параметров лазерного излучения и параметров газа на производительность процесса получения нанопорошков. Нанопорошки имели кубическую и гексагональную кристаллические фазы ZnSe, содержание которых в зависимости от параметров газа изменялось в определенных пределах. Сопоставление теоретических и экспериментальных данных говорит о том, что значительная часть наночастиц образовалась путем десублимации пара сразу в твердую фазу. Приведены результаты первых исследований прессования и спекания нанопорошков ZnSe, полученных лазерным методом.

Ключевые слова: нанопорошок, газозольный метод синтеза наночастиц, лазерная абляция, селенид цинка, волоконный иттербиевый лазер.

DOI: 10.61011/JTF.2023.10.56287.124-23

Введение

Селенид цинка является популярным и зачастую незаменимым оптическим материалом для элементов инфракрасной оптики [1,2]. В последние годы был достигнут значительный прогресс в его использовании в качестве матрицы для активных элементов твердотельных лазеров, излучающих на длине волны $\lambda = 3.77-5.05 \mu\text{m}$ ($\text{Fe}^{2+}:\text{ZnSe}$) [3,4] и $\lambda = 1.88-3.10 \mu\text{m}$ ($\text{Cr}^{2+}:\text{ZnSe}$) [5]. Наиболее трудным моментом создания таких лазеров является технология изготовления самого активного элемента, в частности, допирование ZnSe ионами Fe или Cr. Поэтому сейчас имеется большой интерес к керамическим методам их создания, в том числе к методу горячего прессования [6]. Это позволит изготавливать однородные элементы большого объема, в том числе с композитной структурой. При этом допировать селенид цинка ионами Fe или Cr лучше всего на стадии получения порошка. Для изготовления прозрачной керамики необходимо использовать высокочистые порошки, содержащие слабоагломерированные частицы правильной формы с размерами 100 nm или меньше [7]. В этой связи актуальной задачей является развитие методов получения нанопорошков Fe(Cr):ZnSe, а сами эти методы должны иметь достаточно высокую производительность.

Одним из перспективных методов получения наночастиц с перечисленными выше свойствами является

метод лазерного синтеза, который заключается в испарении мишени соответствующего состава с помощью лазерного излучения с высокой средней мощностью и в последующей конденсации паров в потоке буферного газа. Наиболее хорошо исследовано получение нанопорошков простых и сложных оксидов (Al_2O_3 , ZrO_2 , YSZ ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2$), $\text{Nd}:\text{Y}_2\text{O}_3$, TiO_2 и т.п.) с помощью мощного непрерывного или импульсно-периодического CO_2 лазера [8–10], а также непрерывного волоконного иттербиевого лазера [9,11]. Получение нанопорошков селенида цинка этим методом изучено гораздо меньше. В работе [12] с помощью фемтосекундного Ti:сапфирового лазера были получены наночастицы ZnSe со средним размером 16–22 nm, но из-за низкой средней мощности излучения (0.8–1.3 W) производительность составила только 38 mg/h. При использовании непрерывного волоконного иттербиевого лазера [13], генерирующего импульсно-периодическое излучение со средней мощностью 300 W, производительность получения наночастиц ZnSe достигла $\sim 100 \text{g/h}$, а их средний размер составил 18 nm.

Необходимо отметить, что при лазерном получении наночастиц происходит много физических процессов: первоначальное воздействие излучения на мишень, удаление вещества из мишени в виде пара, капель расплава и осколков мишени, распространение лазерного факела

в газ, образование наночастиц при конденсации пара и формирование у них кристаллической решетки. Иначе говоря, производительность получения наночастиц, их размеры и кристаллическое строение зависят от свойств материала, параметров лазерного излучения и буферного газа.

Монокристалл ZnSe хорошего качества, как и многие тугоплавкие оксиды, имеет на длине волны излучения иттербиевого лазера (1.065 nm) очень высокую прозрачность. Для его испарения нужно на первоначальной стадии воздействия излучения на мишень преодолеть порог лучевого разрушения. При воздействии непрерывного или квазинепрерывного излучения иттербиевого лазера с интенсивностью $I \sim 1 \text{ MW/cm}^2$ на монокристаллы оксидов с хорошим оптическим качеством этот порог не преодолевается. Однако при получении нанопорошков используются спеченные из микрочастиц мишени с высокой пористостью. В приповерхностном слое мишени излучение лазера рассеивается и в некоторых местах концентрируется, что способствует лучевому разрушению материала и делает возможным его дальнейшее плавление и испарение [9,13]. При интенсивности излучения $\sim 1 \text{ MW/cm}^2$ испарение тугоплавких оксидов происходит путем квазистационарного испарения жидкого расплава из кратера [14], что в случае сложных оксидов (YAG, Nd:Y₂O₃ и т.п.) приводит к обогащению полученных нанопорошков более легкокипящей компонентой [9,15]. Нужно заметить, что этого не происходит при воздействии на мишень наносекундных или более коротких импульсов излучения, когда удаление вещества происходит в зависимости от длительности импульса путем взрывного кипения расплава, фазового или кулоновского взрыва [14].

После начала испарения мишени пары мишени в виде лазерного факела распространяются в буферный газ, при этом они охлаждаются и конденсируются с образованием наночастиц. Этот процесс происходит за достаточно короткое время ($\approx 1 \text{ ms}$) и сопровождается вихревым перемешиванием лазерного факела с буферным газом [9,16], что влияет на размеры наночастиц и формирование у них кристаллической решетки. Однако теоретических исследований на эту тему мало. В то же время имеется достаточно много экспериментальных данных о влиянии параметров буферного газа на размеры наночастиц оксидов, получаемых с помощью мощного CO₂-лазера. В работах [9,17] показано, что снижение давления буферного газа, а также замена аргона или воздуха гелием, приводит к снижению среднего размера наночастиц Al₂O₃, ZrO₂ и Nd:Y₂O₃.

Немногим лучше изучено формирование кристаллической решетки у наночастиц оксидов в процессе их лазерного синтеза. Здесь важными факторами также являются свойства материала наночастиц, быстрое охлаждение наночастиц в буферном газе, а также сорт и параметры этого газа. Например, у нанопорошков оксида иттрия, полученных с помощью CO₂-лазера или волоконного

иттербиевого лазера, формируется моноклинная решетка, которая является метастабильной [9,18,19]. Ее образование связали с очень малым временем охлаждения пара и образующихся наночастиц в лазерном факеле ($\approx 1 \text{ ms}$), в течение которого пар сначала конденсируется в жидкие расплавленные наночастицы. Эти наночастицы после кристаллизации формируют моноклинную решетку, а стабильная кубическая фаза сформироваться не успевает [18]. При испарении с помощью импульсно-периодического CO₂-лазера гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) были получены нанопорошки, которые в зависимости от давления и сорта газа (Ar, воздух) могли содержать разное количество метастабильных ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$), и стабильных (Fe_{3-x}O₄, FeO) фаз [18,20]. Образование этих фаз с разным содержанием кислорода обусловлено не только быстрым охлаждением наночастиц, но и разным протеканием окислительно-восстановительных реакций. В то же время полученный с помощью этого лазера нанопорошок 2.7 mol.% Y₂O₃:ZrO₂ имел тетрагональную фазу, а нанопорошок 9.85 mol.% Y₂O₃:ZrO₂ — уже кубическую решетку [21]. В этом случае проявилась та же закономерность, что и при выращивании монокристаллов YSZ из расплава [22].

Таким образом, образование в лазерном факеле кристаллической решетки у наночастиц происходит индивидуально для каждого вещества и во многом зависит от условий синтеза. Это справедливо и в случае селенида цинка. При его испарении в воздухе с помощью фемтосекундного лазера были получены наночастицы ZnSe только в гексагональной фазе [12]. При использовании непрерывного волоконного иттербиевого лазера [13] нанопорошок ZnSe содержал в себе уже две кристаллические фазы: стабильную кубическую решетку типа $F\bar{4}3m$ (структурный тип сфалерит, 40 wt.%) и метастабильную гексагональную решетку типа $P6_3mc$ (структурный тип вюрцит, 60 wt.%).

Целью настоящей работы является исследование влияния условий синтеза наночастиц селенида цинка с помощью непрерывного волоконного иттербиевого лазера (сорт и давление буферного газа, режим генерации лазера) на производительность их получения, на их размеры и кристаллическое строение, а также первоначальное исследование их прессования и спекания.

1. Описание экспериментальной установки и методик

Для экспериментов установка для получения нанопорошков с помощью волоконного иттербиевого лазера ЛС-9Н ($\lambda = 1.06 \mu\text{m}$, НТО „ИРЭ Полюс“) [13] была доработана так, чтобы можно было изменять давление буферного газа в испарительной камере (рис. 1). В испарительную камеру 1 устанавливалась мишень 2, на поверхность которой кварцевая линза 4 фокусировала излучение лазера 3. При фокусном расстоянии

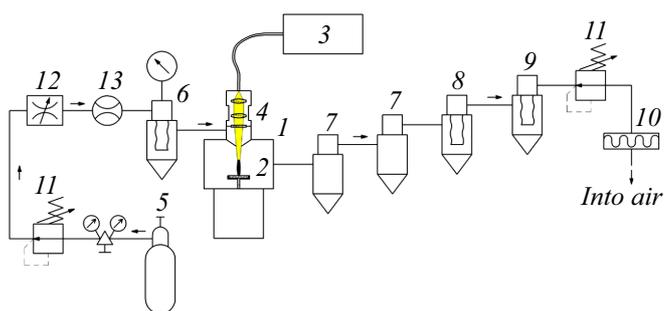


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки для получения нанопорошков селенида цинка.

линзы 600 mm лазерное пятно в середине перетяжки пучка имело круглую форму и диаметр 650 μm . Мишень с помощью специального механизма вращалась и перемещалась радиально и, по мере выработки, поднималась вверх, чтобы ее поверхность в среднем оставалась в середине перетяжки лазерного пучка. При получении нанопорошка лазер генерировал или непрерывное лазерное излучение мощностью $P_{\text{cont}} = 600 \text{ W}$, или периодические прямоугольные импульсы излучения длительностью 120 μs и мощностью $P_{\text{imp}} = 600 \text{ W}$. При периоде следования импульсов 240 μs средняя мощность излучения в этом случае составляла 300 W. В обоих режимах мгновенная интенсивность излучения I в лазерном пятне составила 0.18 MW/cm². Получение нанопорошка происходило в потоке Ar (чистота 99.993 vol.%) или He (99.995 vol.%). Подаваемый из баллона 5 газ предварительно очищался в фильтре 6 от посторонних частиц и далее пропусклся через всю установку. Продукты лазерной абляции (наночастицы, микронные капли и осколки мишени) вместе с потоком газа сначала попадали в циклоны 7 для улавливания капель и осколков мишени с размерами более нескольких микрометров. Подавляющее число наночастиц улавливалось на поверхности фильтровального рукава в рукавном фильтре 8. Собранный именно в этом устройстве материал учитывался для расчета производительности получения нанопорошка и его массового выхода при испарении одной мишени. Наконец, после дополнительной очистки фильтрами 9, 10 газ выбрасывался в воздух. Абсолютное давление газа в испарительной камере регулировалось с помощью редукторов давления 11 и дросселя 12 в диапазоне от 100 до 300 kPa. По мере накопления порошка в рукавном фильтре давление газа в камере увеличивалось на 10–15 kPa, после чего фильтр очищался, и давление газа снижалось до первоначального уровня. Объемный расход газа измерялся ротаметром 13.

Рентгенофазовый анализ полученных нанопорошков выполнялся на дифрактометре D8 DISCOVER в излучении Cu ($K_{\alpha_{1,2}}$, $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) с использованием программы TOPAS 3. Морфология наночастиц изучалась с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM 2100 с катодом из LaB₆. Удель-

ная поверхность полученных нанопорошков измерялась с помощью прибора TriStar 3000 V6.03A согласно БЭТ-методу, основанному на теории адсорбции газа Брунауэра–Эммета–Теллера [23].

Для изготовления мишеней, как правило, использовался порошок ZnSe (квалификация „Ч для оптической керамики“), а в одном эксперименте использовались выращенные методом CVD поликристаллы ZnSe. После их размолва в планетарной шаровой мельнице с шарами из WC были получены порошки, содержащие частицы с размерами 0.3–20 μm . Чтобы определить отклонение исходного ZnSe от стехиометрического состава, использовался метод „извлечения“ [24], позволяющий обнаружить в селениде цинка даже очень малое содержание избыточного компонента (Zn или Se). Измерения показали, что и микропорошок, и поликристалл селенида цинка имеют достаточно хорошую степень стехиометрии. Порошок селенида цинка содержал в себе только очень малое количество избыточного Zn ($1.1 \cdot 10^{-7} \pm 6 \cdot 10^{-8} \text{ mol[Zn]/mol[ZnSe]}$), а поликристалл ZnSe–CVD, наоборот, имел очень небольшой избыток Se ($3.2 \cdot 10^{-7} \pm 2.4 \cdot 10^{-8} \text{ mol[Zn]/mol[ZnSe]}$). Полученные после размолва порошки прессовались в компакты, которые затем спекались в атмосфере H₂ при температуре 930°C в течение 6 h. Приготовленные мишени имели плотность $\approx 70\%$ от теоретической плотности селенида цинка и состояли из припеченных друг к другу зерен. Для получения нанопорошков Fe:ZnSe и Cu:ZnSe также использовались микропорошки селенида железа (квалификация „ХЧ“) или меди (квалификация „Ч“). Их химический состав был определен на спектрометре Optima 2100 эмиссионно-спектральным методом с индуктивно-связанной плазмой (ICP-AES) с относительной точностью измерения 1–3% и соответствовал FeSe_{1.03} и Cu_{1.76}Se. В этом случае для изготовления мишеней готовились механические смеси из порошков простых селенидов, взятых в необходимой пропорции, которые перемешивались с помощью смесителя с наклонной осью вращения типа „пьяная бочка“ в течение 24 h.

2. Получение нанопорошков селенида цинка с помощью лазера

В ходе экспериментов исследовалось влияние сорта (Ar, He) и давления инертного газа на получение наночастиц селенида цинка, на их размеры и кристаллическое строение. Исходя из нашего опыта, параметры буферного газа и режим генерации иттербиевого лазера выбирались такими, чтобы полученные нанопорошки селенида цинка имели максимально разные свойства. Одновременно исследовалось влияние условий синтеза на производительность получения нанопорошка и его массовый выход, что также позволяет судить о физических процессах испарения ZnSe.



Рис. 2. Фотография остатков мишеней после получения нанопорошков ZnSe в Ar атмосферного давления ($p = 100$ kPa, (a, b)) и избыточного давления ($p = 300$ kPa, (c)). Режим генерации лазерного излучения — импульсно-периодический (a) и непрерывный (b, c).

Таблица 1. Данные о производительности получения нанопорошков и их массовом выходе при испарении одной мишени, а также об удельной поверхности полученных нанопорошков в зависимости от условий испарения мишени ZnSe с помощью иттербиевого лазера

№	Условия получения нанопорошка ZnSe	Производительность получения нанопорошка, g/h	Массовый выход нанопорошка, wt.%	Удельная поверхность нанопорошка, m ² /g
1	Ar, $p = 100$ kPa, импульсно-периодическое излучение	100	34	47
2	Ar, $p = 100$ kPa, непрерывное излучение	190	24	38
3	Ar, $p = 300$ kPa, непрерывное излучение	77–82	20–21	16–18
4	He, $p = 100$ kPa, импульсно-периодическое излучение	95	26	66

В табл. 1 представлены данные о производительности получения нанопорошка ZnSe и его массовом выходе при испарении мишеней примерно одной и той же массы (190–200 g) в различных условиях. Наибольший массовый выход нанопорошка (26–34% от веса мишени) реализовался в случае испарения мишени периодическими импульсами излучения длительностью 120 μ s в Ar или He атмосферного давления. Это было ожидаемо, поскольку при такой продолжительности воздействия излучения из образующегося в мишени кратера не успевает начаться разбрызгивание большого количества капель расплава с размерами в десятки микрометров [13]. Поэтому в мишени не образуются слишком глубокие кратеры, и после многократного испарения ее поверхность остается сравнительно ровной (рис. 2, a). Это и позволило в данном случае испарить мишень достаточно полным образом. Следует заметить, что величина массового выхода нанопорошка оказалась примерно той же, что и при испарении мишени тех же размеров из Nd:Y₂O₃ [9]. Однако производительность получения нанопорошков селенида цинка (≈ 100 g/h) оказалась в 6 раз больше, чем при испарении оксида иттрия импульсно-периодическим излучением с той же средней мощностью 300 W. Это объясняется тем, что Y₂O₃ имеет достаточно высокие температуры плавления (2430°C) и кипения (4300°C) [25]. В то же время

селенид цинка является веществом с достаточно низкой температурой плавления 1520°C, а возгоняться он начинает уже при температуре $\sim 900^\circ\text{C}$ [26]. Заметим, что возгонка ZnSe при этой температуре наблюдалась и в наших экспериментах по спеканию прессованных нанопорошков селенида цинка в атмосфере H₂. При испарении мишени непрерывным излучением производительность получения нанопорошка увеличилась почти в 2 раза (до 190 g/h), поскольку мощность излучения (600 W) была в два раза выше средней мощности импульсно-периодического излучения. Однако при испарении мишени непрерывным излучением разбрызгивается гораздо больше капель с размерами более 10 μ m [13], и поверхность мишени после многократного испарения становится более неровной (рис. 2, a, b). В этом случае максимальная глубина неровностей на мишени составила ~ 5 mm, а при импульсно-периодическом режиме работы лазера глубина была только ~ 2.5 mm. Поэтому испарение мишени с помощью непрерывного излучения приходится останавливать раньше, чем в случае импульсно-периодического излучения. Это и явилось причиной снижения массового выхода нанопорошка с 34 до 24 wt.%.

Увеличение давления Ar в испарительной камере с 100 до 300 kPa при испарении мишени с помощью непрерывного лазерного излучения привело к снижению

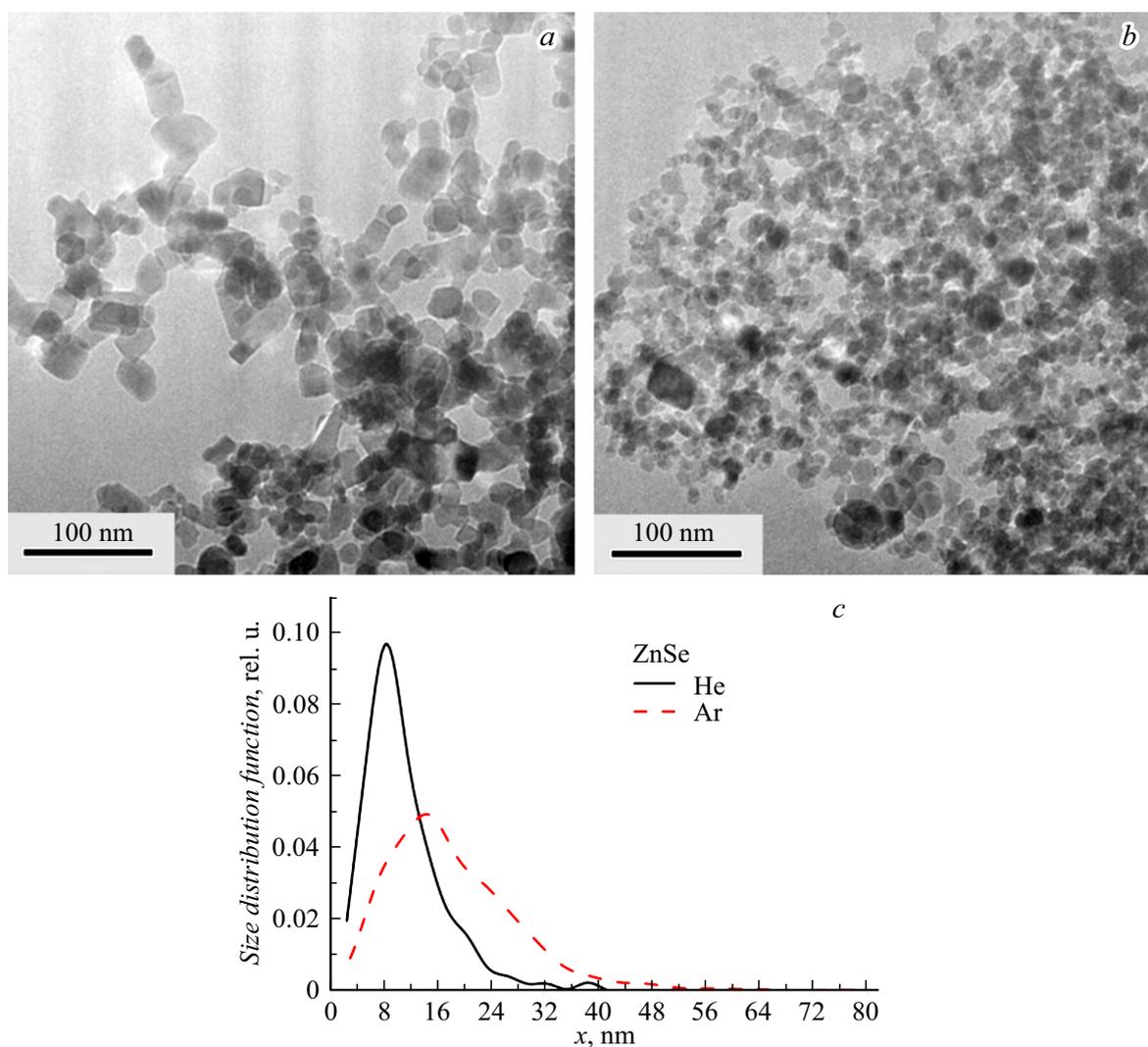


Рис. 3. Фотографии наночастиц ZnSe, полученных в Ar (*a*) и He (*b*) атмосферного давления, а также их распределение по размерам (*c*). Режим генерации лазерного излучения — импульсно-периодический.

как производительности получения нанопорошка, так и его массового выхода до минимальных в этих экспериментах величин ~ 80 g/h и 21 wt.% соответственно. При этом максимальная глубина между неровностями увеличилась до 6 mm, а сами неровности приобрели форму частых иглообразных выступов (рис. 2, *c*). Образование подобного иглообразного рельефа на мишени наблюдалось нами ранее при испарении Nd:Y₂O₃ [19]. Сопоставление этих фактов косвенно может свидетельствовать о том, что рост давления буферного газа вызывает увеличение разбрызгивания расплава из кратера. Однако требуются дополнительные, более детальные исследования того, как сорт и давление буферного газа влияют на динамику расплескивания расплава в процессе воздействия лазерного излучения на селенид цинка. Влияние сорта и давления буферного газа на производительность получения нанопорошка селенида цинка качественно будет обсуждаться ниже.

Фотографии наночастиц ZnSe, полученных в Ar и He атмосферного давления при импульсно-периодическом режиме излучения, приведены на рис. 3, *a, b*, а их функции распределения по размерам — на рис. 3, *c*. Хорошо видна слабая агломерация частиц в обоих нанопорошках, что характерно для этого метода синтеза нанопорошков. Полученные в Ar наночастицы, как правило, имеют форму правильных и неправильных многогранников (рис. 3, *a*), их функция распределения по размерам имеет логнормальную форму. В этом случае средний арифметический размер наночастиц составил 18 nm. При испарении мишени в гелии образуются частицы чаще всего сферической формы, но отдельные крупные частицы все равно являются многогранниками. Функция распределения этих наночастиц по размерам оказалась сдвинута в сторону меньших размеров, соответственно их средний размер уменьшился до 11 nm. С этими данными коррелируют результаты измерений удельной

поверхности полученных нанопорошков (табл. 1). Для нанопорошка, синтезированного в гелии, ее величина составляет $66 \text{ m}^2/\text{g}$, что в 1.4 раза больше, чем у нанопорошка, полученного в аргоне. Переход от импульсно-периодического к непрерывному режиму испарения мишени в атмосфере Ar, наоборот, привел к некоторому снижению удельной поверхности полученного нанопорошка, что говорит об увеличении размеров наночастиц. При том же режиме работы лазера увеличение давления аргона в испарительной камере с 100 до 300 кПа привело к дальнейшему двукратному снижению удельной поверхности нанопорошка (до $18 \text{ m}^2/\text{g}$), что говорит об увеличении среднего размера наночастиц примерно в 2 раза. Нанопорошок с более крупными частицами будет меньше адсорбировать из атмосферного воздуха летучие вещества, в том числе кислород, что может быть важно при изготовлении прозрачной керамики из ZnSe [2].

Изменение размеров наночастиц ZnSe, полученных в разных условиях, можно объяснить только тем, что буферный газ ограничивает разлет лазерного факела и тем самым влияет на охлаждение пара и образование наночастиц. Фактически газ контролирует максимальный объем лазерного факела, т.е. концентрацию пара в зоне конденсации. Гелий по сравнению с аргонем гораздо более легкий и теплопроводный газ, он меньше ограничивает распространение лазерного факела и лучше способствует охлаждению пара. Поэтому распространяющийся в гелий лазерный факел визуально имел больший объем, чем при разлете в аргон того же давления. Соответственно при сопоставимой скорости испарения мишени в этих газах концентрация пара в лазерном факеле при его разлете в гелий оказывается меньше. По этой причине полученные в гелии наночастицы имеют меньшие размеры, чем в случае аргона. Увеличение давления буферного газа приводит к снижению размеров лазерного факела и к росту давления и концентрации пара в нем. При этом увеличивается поток пара обратно на мишень, т.е. растет давление насыщенного пара. Это объясняет, почему увеличение давления аргона с 100 до 300 кПа привело к уменьшению удельной поверхности полученного нанопорошка ZnSe в ~ 2 раза и к некоторому снижению производительности (табл. 1). Наоборот, переход от непрерывного режима испарения мишени к импульсно-периодическому привел к некоторому увеличению удельной поверхности наночастиц ZnSe. Вероятно, это вызвано тем, что при испарении мишени импульсами излучения пар в зону конденсации поступает порциями, и наночастицы не имеют возможности вырасти до больших размеров.

Вышеприведенные рассуждения не учитывают вихреобразное перемешивание пара в лазерном факеле с буферным газом, что ускоряет образование и охлаждение наночастиц. Образование вихрей ранее было уже обнаружено при теневой съемке процесса испарения мишени из YSZ ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2$) в воздухе при воздействии импульса излучения CO_2 лазера [16]. По нашему

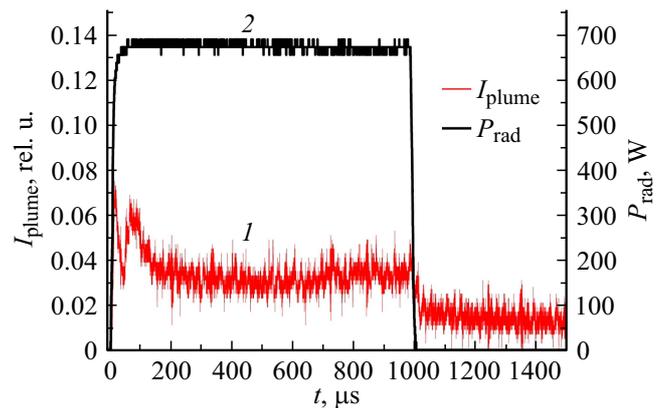


Рис. 4. Осциллограммы формы лазерного импульса с интенсивностью на мишени из ZnSe $0.46 \text{ MW}/\text{cm}^2$ (кривая 2) и свечения, образующегося при ее испарении лазерного факела (кривая 1) [13].

мнению, именно неучет вихреобразного перемешивания лазерного факела с воздухом стал причиной того, что сделанная в работе [18,21] теоретическая оценка средних размеров образующихся в этих условиях наночастиц YSZ оказалась примерно в 5 раз больше экспериментально определенной величины. Динамика свечения лазерного факела, образующегося при испарении мишени из ZnSe в воздухе с помощью импульса излучения волоконного лазера ($I = 0.46 \text{ MW}/\text{cm}^2$), исследовалась в [13]. Осциллограммы свечения лазерного факела (кривая 1) лазерного импульса (кривая 2) приведены на рис. 4. На заднем фронте импульса излучения яркость свечения лазерного факела резко падает, а после окончания лазерного импульса послесвечение факела быстро пропадает. Конечно, на свечение лазерного факела в данном эксперименте может влиять окисление ZnSe кислородом из воздуха. Тем не менее можно ожидать, что образование наночастиц селенида цинка в лазерном факеле происходит очень быстро, в течение времени не более 1 ms. Высокая скорость охлаждения и конденсации пара, охлаждения образующихся наночастиц должны влиять не только на размеры наночастиц, но и способствовать „замораживанию“ у них метастабильной кристаллической решетки. Ниже будут изложены результаты экспериментальных и теоретических исследований влияния параметров буферного газа и режима работы иттербиевого лазера на кристаллическое строение полученных наночастиц селенида цинка.

Полученные в различных условиях с помощью иттербиевого лазера нанопорошки ZnSe, Cu:ZnSe и Fe:ZnSe содержат в себе и гексагональную фазу структурного типа вюрцит, и кубическую фазу структурного типа сфалерит (табл. 2, рис. 5). При изменении условий синтеза изменяется соотношение между содержанием этих фаз, а также величина их областей когерентного рассеяния (ОКР). При этом исходные мишени ZnSe практически полностью имеют кубическую кристаллическую решетку

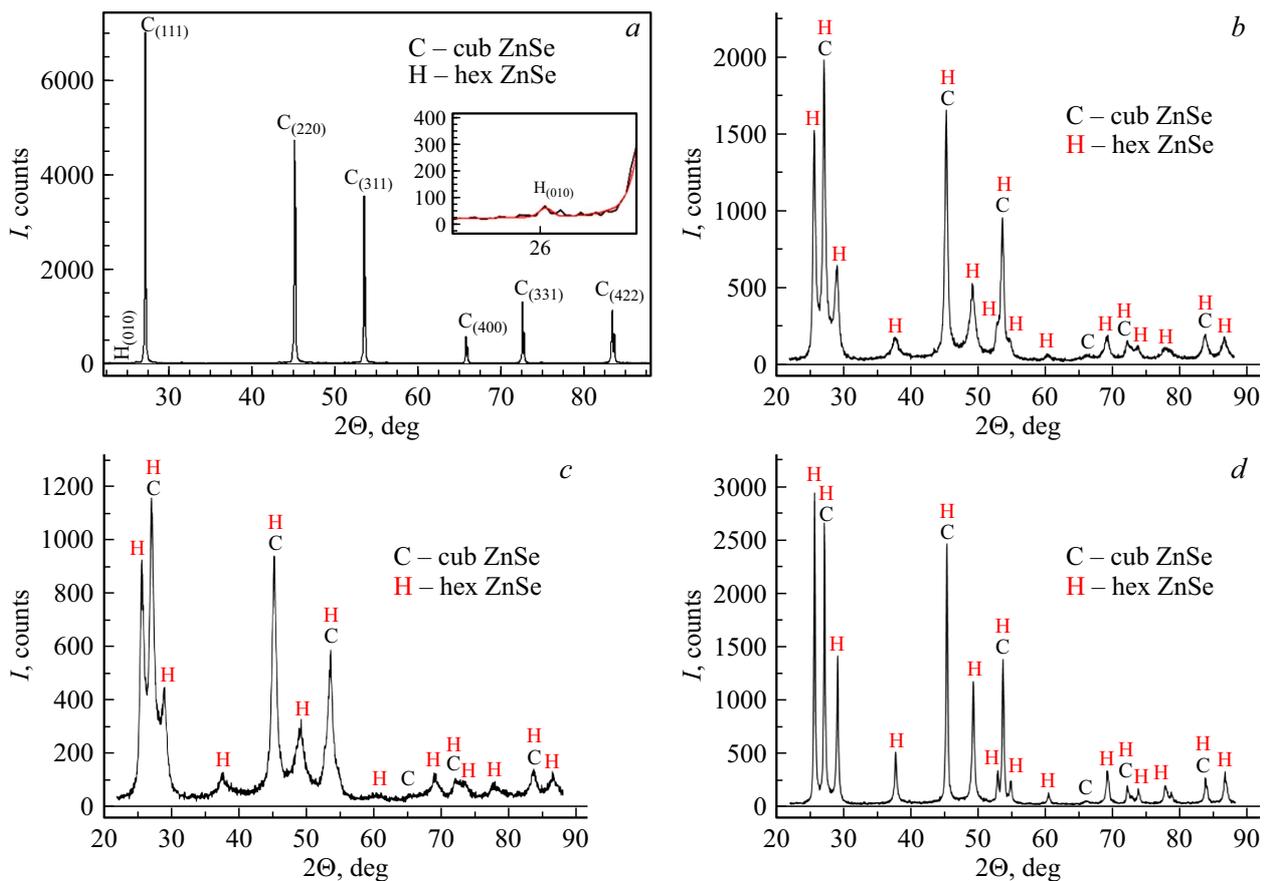


Рис. 5. Рентгенограммы исходной мишени из ZnSe (a) и нанопорошков ZnSe, полученных в Ar (b, d) и He (c) давлением 100 кПа (b, c) и 300 кПа (d) при импульсно-периодическом (b, c) и непрерывном (d) режиме генерации волоконного иттербиевого лазера.

ку, а гексагональная фаза присутствует только в виде следов (≈ 1 wt.%). Из этого следует, что образование у нанопорошков селенида цинка метастабильной гексагональной решетки связано именно с особенностями формирования наночастиц в лазерном факеле. При испарении мишеней из ZnSe, Cu:ZnSe и Fe:ZnSe в аргоне атмосферного давления ($p = 100$ кПа) с помощью импульсно-периодического излучения лазера содержание в полученных нанопорошках гексагональной фазы составляет 60–66 wt.%, а остальной порошок имеет кубическую решетку. Средние размеры кристаллитов у этих фаз ($ОКР = 17–25$ nm) хорошо совпадают со средним арифметическим размером наночастиц селенида цинка (18 nm), который был вычислен по данным электронной микроскопии. При испарении мишени ZnSe в гелии того же давления и при тех же параметрах излучения величина ОКР кубической и гексагональной фаз у полученных нанопорошков снизились до 9–11 nm, что также совпадает со средним размером содержащихся в них наночастиц (11 nm). Содержание метастабильной гексагональной фазы у нанопорошка ZnSe, полученного в He, составило 69 wt.%, что несколько больше, чем при испарении мишени в атмосфере Ar.

Переход от импульсно-периодического лазерного излучения к непрерывному режиму работы лазера при тех же параметрах буферного газа мало изменил кристаллическое строение наночастиц ZnSe. В то же время увеличение давления аргона до $p = 300$ кПа привело к росту содержания гексагональной фазы (до 81–83 wt.%), а также к значительному увеличению среднего размера кристаллитов у обеих фаз (до 32–40 nm).

Обсуждая результаты экспериментов, можно резюмировать следующее. Поскольку испарение ZnSe происходит практически конгруэнтно [26], образование у наночастиц ZnSe гексагональной или кубической кристаллической решетки связано только с условиями их образования при конденсации пара в лазерном факеле. Режим генерации волоконного иттербиевого лазера (непрерывный или импульсно-периодический) слабо влияет на размеры и кристаллическое строение образующихся наночастиц ZnSe. Это влияние сводится к некоторому увеличению размеров наночастиц при непрерывном режиме испарения мишени, так как испаренное вещество поступает в зону конденсации пара непрерывно, а не порциями. В гораздо большей степени на строение наночастиц влияет изменение параметров

Таблица 2. Результаты рентгенофазового анализа мишеней из ZnSe и нанопорошков ZnSe, Cu:ZnSe и Fe:ZnSe, полученных в различных условиях

Образец (условия получения)	Кубическая ZnSe ($F-43m$, PDF № 00-037-1463, $a=5.6688 \text{ \AA}$)			Гексагональная ZnSe ($P6_3mc$, PDF № 01-089-2940, $a=3.996 \text{ \AA}$, $c=6.626 \text{ \AA}$)		
	Параметры решетки, \AA	ОКР, nm	Содержание, wt.%	Параметры решетки, \AA	ОКР, nm	Содержание, wt.%
Мишень ZnSe	$a = 5.6696$	> 200	≈ 99	$a = 3.95, c = 6.64$	—	≈ 1
Мишень ZnSe (из ZnSe-CVD)	$a = 5.670$	> 200	100	—	—	—
Нанопорошок ZnSe (Ar, 100 кПа, импульсно- периодический)	$a = 5.669$	21	40	$a = 3.999, c = 6.579$	17	60
Нанопорошок Cu:ZnSe (Ar, 100 кПа, импульсно- периодический)	$a = 5.669$	24	34	$a = 3.998, c = 6.578$	18	66
Нанопорошок Fe:ZnSe (Ar, 100 кПа, импульсно- периодический)	$a = 5.670$	22	34	$a = 4.001, c = 6.578$	18	66
Нанопорошок ZnSe (He, 100 кПа, импульсно- периодический)	$a = 5.672$	9	31	$a = 4.003, c = 6.588$	11	69
Нанопорошок ZnSe (Ar, 100 кПа, непрерывный)	$a = 5.669$	23	34	$a = 4.001, c = 6.578$	18	66
Нанопорошок ZnSe (Ar, 300 кПа, непрерывный)	$a = 5.670$	40	19	$a = 4.003, c = 6.572$	38	81
Нанопорошок ZnSe (из ZnSe-CVD, Ar, 300 кПа, непрерывный)	$a = 5.668$	32	17	$a = 4.002, c = 6.571$	40	83

буферного газа, от которых в большей степени зависит динамика распространения и охлаждения лазерного факела. Гелий меньше, чем аргон ограничивает разлет лазерного факела, а за счет более высокой теплопроводности быстрее охлаждает пар, что ускоряет образование и охлаждение наночастиц. С одной стороны, полученный в гелии нанопорошок ZnSe действительно содержит в себе наночастицы с меньшим средним размером. С другой стороны, содержание в нем метастабильной гексагональной фазы оказалось несколько выше, чем при использовании аргона. В то же время увеличение давления Ar приводит к увеличению концентрации пара в лазерном факеле и размеров образующихся наночастиц. Можно было бы ожидать, что при этом уменьшится скорость охлаждения лазерного факела и соответственно содержание в нанопорошке гексагональной фазы. Однако по экспериментальным данным увеличение давления Ar с 100 до 300 кПа, наоборот, привело к росту содержания гексагональной фазы с 66 до ~ 80 wt.%. Это противоречие говорит о более сложном характере процессов образования наночастиц в лазерном факеле, чем представляется. Напримр, следует учитывать влия-

ние образования вихрей на границе лазерного факела, что ускоряет охлаждение пара в лазерном факеле и образование наночастиц. Возможно, что на образование кристаллической решетки у наночастиц влияет и какой-то другой фактор.

В вышеприведенных рассуждениях по аналогии с работой [18] предполагалась следующая последовательность образования кристаллических наночастиц в лазерном факеле. Распространяющийся в буферный газ пар быстро переохлаждается, что приводит к образованию центров конденсации — зародышей будущих наночастиц. Образующиеся таким образом наночастицы первоначально находятся в расплавленном состоянии, а их кристаллизация происходит при их дальнейшем остывании. При этом вначале образуется высокотемпературная, метастабильная кристаллическая решетка, которая в случае Y_2O_3 является моноклинной, а в случае ZnSe — гексагональной. Стабильная решетка может сформироваться при дальнейшем охлаждении наночастиц в результате полиморфного фазового перехода. Однако из-за быстрого охлаждения наночастиц в лазерном факеле и в газе такой фазовый переход может и не

успеть произойти. Именно это происходит при получении наночастиц Y_2O_3 , у которых „замораживается“ моноклинная фаза [18,19]. Наличие в нанопорошке ZnSe сразу метастабильной (гексагональной) и стабильной (кубической) фаз по аналогии можно было бы объяснить незавершенностью полиморфного фазового перехода. Чтобы проверить эту гипотезу, была сделана теоретическая оценка характерного времени превращения гексагональной решетки ZnSe в кубическую решетку.

Для расчета перехода наночастиц ZnSe из гексагональной фазы в кубическую была использована методика, развитая нами ранее в работе [27]. Характерное время перехода рассчитывалось по формуле

$$\tau = \left(A \sqrt{kT} \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \right)^{-1}, \quad (1)$$

где T — температура, k — постоянная Больцмана, A — коэффициент пропорциональности, Q — энергия активации фазового перехода.

Для определения величины коэффициента пропорциональности A и энергии активации фазового перехода Q были проведены специальные эксперименты по прокаливанию нанопорошка ZnSe в атмосфере водорода при разных температурах в течение 4 h со скоростью нагрева и охлаждения $3^\circ\text{C}/\text{min}$. Для этого использовался нанопорошок, полученный в Ar ($p = 100$ kPa) при испарении мишени импульсно-периодическим излучением лазера, который для прокаливания насыпался в корундовую лодочку без всякой подпрессовки. Другими словами, температурной обработке подвергались те же самые наночастицы, которые образовались в лазерном факеле. На рис. 6, а приведены данные о содержании кубической фазы в нанопорошках, прокаленных при разных температурах.

Используя выражение (1), можно получить формулу для расчета концентрации кубической фазы в прокаленных нанопорошках:

$$\delta_c = 1 - \delta_h = 1 - \delta_{h0} \exp\left(-\int A \sqrt{kT(t)} \exp\left(-\frac{Q}{kT(t)}\right) dt\right), \quad (2)$$

где δ_c и δ_h — доли соответственно кубической и гексагональной фазы после отжига, δ_{h0} — доля гексагональной фазы до отжига.

Интегрирование в формуле (2) проводилось по всей реализованной в эксперименте циклограмме прокаливания. Начальное содержание кубической фазы в нанопорошке при расчетах было принято равным 40 wt.%. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных позволило найти величины искомых параметров: $A = 2.15 \cdot 10^{13} \text{ J}^{-1/2}/\text{s}$, $Q = 1.5 \text{ eV}$. Расчетная и экспериментальная зависимости содержания кубической фазы в нанопорошках от температуры прокаливания в пределах ошибки измерений хорошо совпадают (рис. 6, а), что говорит об адекватности в целом модели фазового перехода при прокаливании нанопорошка ZnSe, полученного

лазером. Обращает на себя внимание, что гексагональная фаза полностью превращается в кубическую при температуре прокаливания $\approx 900^\circ\text{C}$. Эта температура оказалась значительно меньше температуры данного фазового перехода ($\approx 1410^\circ\text{C}$) для массивных образцов ZnSe, выращенных из расплава [28] или методом CVD [29]. Столь существенную разницу температур фазового перехода для наночастиц ZnSe и объемного материала ZnSe можно объяснить тем, что наночастицы имеют более высокую поверхностную энергию. Соответственно энергия активации и температура фазового перехода у наночастиц ZnSe оказывается меньше, чем у объемного материала.

Описанная выше модель была использована для оценки характерного времени, необходимого для формирования кубической фазы у наночастиц в лазерном факеле, первоначально имеющих гексагональную решетку. На рис. 6, б показана рассчитанная по формуле (1) зависимость этого времени от температуры наночастиц. У нас нет конкретных данных о том, какая максимальная температура пара и наночастиц реализуется в лазерном факеле. Очевидно, что в момент кристаллизации температура наночастиц не может превышать температуру плавления ZnSe ($T = 1520^\circ\text{C}$). Однако даже при такой температуре расчетное время фазового превращения гексагональной решетки в кубическую решетку составляет ~ 5 s, а при снижении температуры оно экспоненциально увеличивается. Это на несколько порядков больше измеренного в эксперименте времени спада свечения лазерного факела после окончания лазерного импульса ($\sim 200 \mu\text{s}$). Во всяком случае, время пребывания наночастиц в горячей зоне лазерного факела вряд ли превышает величину ~ 1 ms, что также явно недостаточно для осуществления фазового перехода. В то же время значительная доля полученного нанопорошка ZnSe (19–40 wt.%), согласно данным анализа, имеет кубическую решетку. Из этого следует очевидная неверность предположения о том, что образующиеся в лазерном факеле расплавленные наночастицы ZnSe после кристаллизации сначала имеют гексагональную фазу, которая при их остывании превращается в кубическую фазу. Логично предположить следующее. Если при нагреве мишени лазерным излучением селенид цинка начинает возгоняться уже при температуре $\sim 900^\circ\text{C}$, то и конденсация пара из атомов Zn и молекул Se_2 может хотя бы частично происходить путем десублимации с образованием сразу твердых наночастиц, у которых формируется или кубическая, или гексагональная решетка. Содержание этих фаз в нанопорошках ZnSe, полученных с помощью лазера, должно коррелировать со статистикой их образования у твердых зародышей наночастиц.

Необходимо еще раз подчеркнуть, что процесс образования наночастиц происходит быстро, за время не более чем 1 ms. По этой причине у некоторых наночастиц могут возникать различные дефекты кристаллической

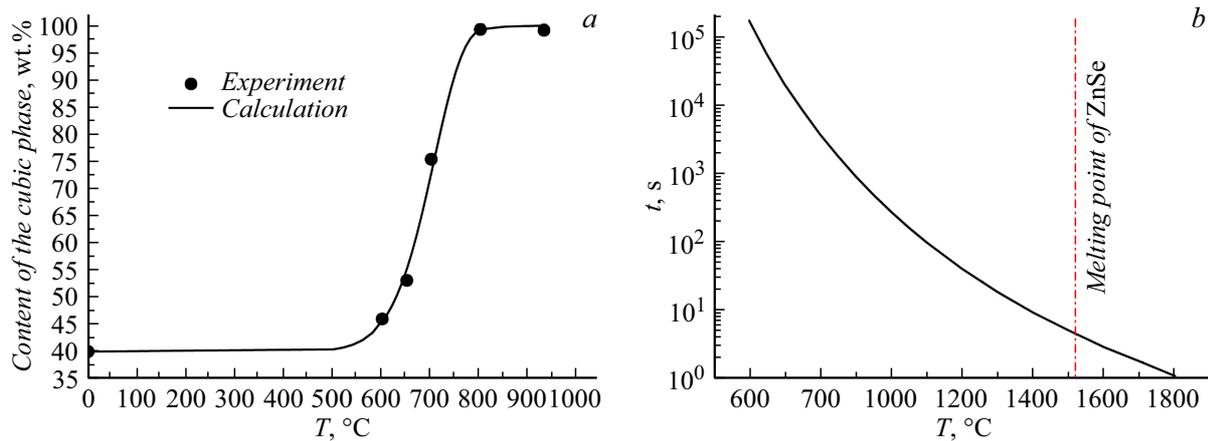


Рис. 6. Содержание кубической фазы в нанопорошке ZnSe после его прокалики при разной температуре в течение 4 h и скоростями нагрева и остывания $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ((a), эксперимент и расчет), и расчетная зависимость от температуры характерного времени фазового перехода из гексагональной фазы в кубическую (b).

структуры. Например, в работе [30] отмечалось образование у наночастиц ZnSe, полученных с помощью волоконного иттербиевого лазера, дефектов структуры типа кристаллографического сдвига (фазы Магнели и дефекты Уодсли), а многие наночастицы с размерами менее 5 nm имели аморфную структуру. Поскольку десублимация пара, образование и охлаждение наночастиц происходит в условиях вихревого перемешивания лазерного факела с буферным газом, эти процессы должны зависеть от параметров потока буферного газа. Изменение условий синтеза нанопорошков ZnSe в эксперименте, действительно, приводит к некоторому изменению содержания в них кубической и гексагональной фаз. Ясно, что процесс образования наночастиц ZnSe при распространении лазерного факела в буферный газ имеет достаточно сложный характер и требует дальнейшего исследования.

3. Прессование и спекание нанопорошков селенида цинка

В ходе настоящей работы были проведены первоначальные исследования компактирования полученных нанопорошков селенида цинка и дальнейшего их спекания. Для этого использовались нанопорошки ZnSe, Cu:ZnSe, Fe:ZnSe, синтезированные в Ar атмосферного давления путем испарения мишени импульсно-периодическим лазерным излучением. Прессование нанопорошков осуществлялось с помощью одноосного гидравлического пресса при давлении 133 МПа, а также методом магнитно-импульсного прессования (МИП) [31]. В случае МИП компактирование нанопорошка происходило в разборной пресс-форме с диаметром канала 15 mm. После засыпки в пресс-форму нанопорошок дополнительно не подпрессовывался, чтобы его дегазация перед прессованием проходила более интенсивно, что положительно сказывалось на конечной плотности спрессо-

ванного образца. Дегазация проводилась при температурах 300 и 430°C и вакуумировании до остаточного давления ~ 10 Па. После этого проводилось магнитно-импульсное прессование наночастиц за счет разгоняемого в магнитном поле концентратора, который безударно воздействует на пуансон в течение короткого времени (300–500 μs) и при большом давлении (порядка 1 GPa), что позволило достичь значительно большей плотности прессовки, чем при использовании одноосного гидравлического пресса.

На первом этапе исследовалась потеря массы прессовок ZnSe при спекании в атмосфере H_2 в течение 2 h при различной температуре. Для этого использовались полученные с помощью одноосного пресса компакты диаметром 15 mm и толщиной 2.4–2.6 mm с относительной плотностью 49–54% от теоретической плотности ZnSe. Было обнаружено, что при спекании они сильно теряли в массе, причем с ростом температуры спекания с 700 до 1000°C потеря массы нелинейно увеличилась с ~ 2 до 30–35 wt.% (рис. 7, a). Ход этой кривой качественно повторяет температурную зависимость давления насыщенного пара над твердым ZnSe в условиях вакуума от температуры, которая была рассчитана по следующей формуле [26]:

$$\lg(p_{\text{over solid}} [\text{mm Hg}]) = 9.436 + \frac{12140}{T[^{\circ}\text{C}] + 273},$$

где

$$T = 679 - 936^{\circ}\text{C}. \quad (3)$$

Сопоставление этих данных говорит о том, что снижение массы образцов из прессованного нанопорошка селенида цинка при их спекании связано именно с испарением этого материала, что нужно учитывать при разработке технологии изготовления прозрачной керамики.

Далее исследовалось уплотнение компактов при их спекании в зависимости от способа компактирова-

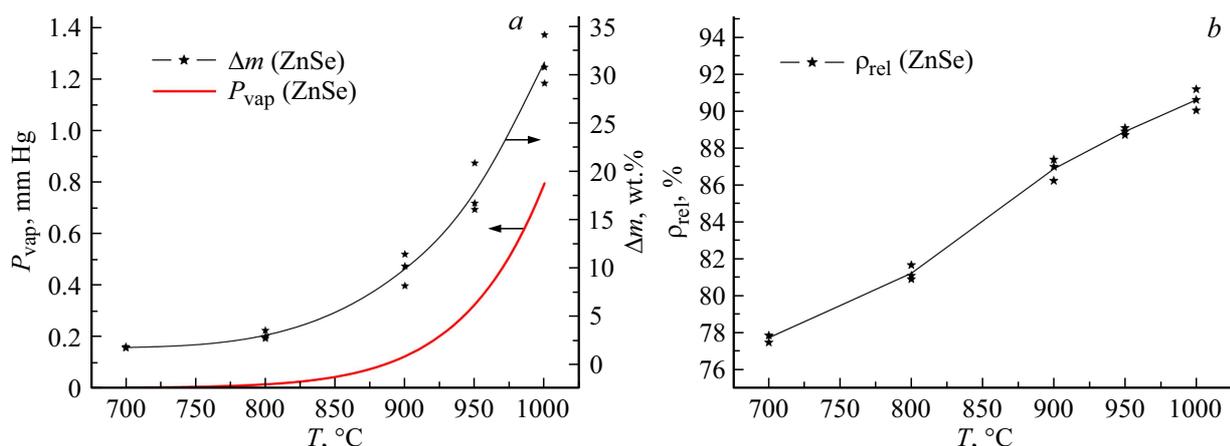


Рис. 7. Зависимости давления насыщенного пара ZnSe (P_{vap}) и уноса массы (Δm) прессовок из нанопорошка ZnSe в процессе их спекания в атмосфере водорода от температуры (а), а также зависимость относительной плотности (ρ_{rel}) изготовленных из нанопорошков керамик ZnSe от температуры их спекания (б).

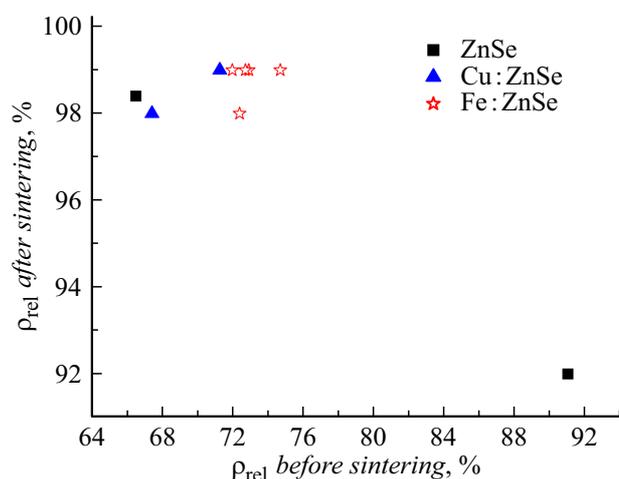


Рис. 8. Относительная плотность керамик ZnSe, Cu:ZnSe, Fe:ZnSe в зависимости от относительной плотности исходных прессовок из соответствующих нанопорошков, полученных с помощью лазера. Спекание керамик проводилось при температуре 950°C в течение 2 (ZnSe и Cu:ZnSe) и 3 h (Fe:ZnSe).

ния нанопорошка, температуры и времени спекания. На рис. 7, б показаны результаты спекания компактов ZnSe, полученных с помощью гидравлического пресса и имеющих плотность 49–54% от теоретической плотности монокристалла. После спекания в течение 2 h при температуре 700°C относительная плотность компактов выросла до 78%, а при росте температуры спекания до 1000°C она увеличилась до ~90%.

Компакты, полученные магнитно-импульсным прессованием нанопорошков ZnSe, Cu:ZnSe, Fe:ZnSe при сравнимых размерах имели гораздо большую плотность, чем в случае одноосного статического прессования. Эти образцы спекали при температуре 950°C в течение 2 или 3 h. Из прессовок, первоначально имевших плотность 66–74%, были изготовлены керамики с относи-

тельной плотностью до 99% (рис. 8), не имевшие, впрочем, прозрачности. Интересно, что при спекании компактов с относительной плотностью 91% практически не произошла их усадка: плотность у спекенной керамики составила только 92% от теоретической плотности. Кроме того, прессовки с такой высокой относительной плотностью при спекании часто растрескивались из-за слишком больших механических напряжений, которые возникают при магнитно-импульсном прессовании. Таким образом, начальная плотность компактов является важнейшим параметром, от которого зависит динамика процесса спекания прессованного нанопорошка. Относительная плотность прессовки ~70%, по-видимому, является оптимальной при изготовлении керамик этим методом.

В целом нужно отметить, что для получения прозрачных керамик из селенида цинка необходимо провести дополнительные исследования прессования нанопорошка и его дальнейшего спекания.

Заключение

Результаты выполненных исследований получения с помощью волоконного иттербиевого лазера слабоагломерированных нанопорошков селенида цинка и экспериментов по их прессованию и спеканию позволяют сделать следующие выводы.

1. Средний размер полученных наночастиц селенида цинка в первую очередь зависит от давления и сорта (Ar, He) буферного газа, который, ограничивая распространение лазерного факела, влияет на динамику пара и образования наночастиц. Например, при испарении мишени периодическими импульсами лазера длительностью 120 μs замена Ar на более легкий и теплопроводный He того же давления ($p \approx 100 \text{ kPa}$) привела к снижению среднего размера наночастиц с 18

до 11 nm. Увеличение давления Ar до $p = 300$ kPa, наоборот, привело к увеличению среднего размера наночастиц в ~ 2 раза. Переход от импульсно-периодического режима излучения лазера к непрерывному также привел к некоторому увеличению размеров наночастиц.

2. Производительность получения нанопорошков ZnSe и его массовый выход при испарении одной мишени зависит от параметров лазерного излучения и буферного газа. Наибольшая производительность получения нанопорошка (190 g/h) была реализована при испарении ZnSe в атмосфере Ar нормального давления ($p \approx 100$ kPa) непрерывным излучением мощностью 600 W. Испарение мишени периодическими импульсами длительностью $t_{\text{imp}} = 120 \mu\text{s}$ и с той же мощностью (600 W) позволило уменьшить разбрызгивание капель расплава и увеличить выход нанопорошка до ~ 30 wt.%, однако из-за снижения средней мощности излучения до 300 W производительность получения нанопорошка уменьшилась до 100 g/h. Рост давления Ar до 300 kPa привел к снижению производительности получения нанопорошка при непрерывном режиме работы лазера со 190 до 80 g/h, что объясняется увеличением давления насыщенных паров селенида цинка в лазерном факеле.

3. Полученные нанопорошки ZnSe содержат в себе и стабильную кубическую кристаллическую решетку (структурный тип сфалерит), и метастабильную гексагональную решетку (структурный тип вюрцит). Величина ОКР этих фаз хорошо совпадает со средним арифметическим размером наночастиц. Содержание кубической фазы в нанопорошке в зависимости от давления ($p = 100\text{--}300$ kPa) и сорта (Ar или He) буферного газа изменяется в пределах 17–40 wt.%.

4. Из совокупности теоретических и экспериментальных данных следует, что многие или все наночастицы ZnSe образуются в лазерном факеле путем десублимации пара сразу в твердые наночастицы, а не путем его конденсации через фазу расплава. В этом случае соотношение между содержанием в нанопорошках кубической и гексагональной фаз должно отражать статистику их образования у кристаллических зародышей наночастиц.

5. Первые эксперименты по изготовлению керамики из ZnSe показали, что прессование полученных нанопорошков с помощью одноосного гидравлического или магнитно-импульсного пресса с последующим спеканием прессовок в атмосфере водорода 950°C позволяет получить только непрозрачные керамики с плотностью до $\sim 99\%$ от теоретической плотности селенида цинка. Возгонка ZnSe при температуре выше 900°C является одним из важнейших факторов, который нужно учитывать при разработке технологии изготовления прозрачной керамики.

Благодарности

Авторы благодарят к.ф.-м.н. А.М. Мурзакаева и м.н.с. О.Р. Тимошенко за фотографирование наночастиц с

помощью просвечивающего электронного микроскопа, к.х.н. Д.Г. Лисиенко (Физико-технологический институт УрФУ) за анализ нанопорошков методом ICP-AES, к.х.н. А.В. Абрамова (Физико-технологический институт УрФУ) и В.А. Шитова (ИЭФ УрО РАН) за помощь при изготовлении мишеней для испарения. Фотографирование наночастиц, рентгенофазовый анализ и анализ удельной поверхности проводились на оборудовании ЦКП ИЭФ УрО РАН.

Финансирование работы

Настоящая работа выполнена за счет средств Российского научного фонда и правительства Свердловской области (грант № 22-29-20039, <https://rscf.ru/project/22-29-20039/>).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Н.А. Кульчицкий, А.В. Наумов, В.В. Старцев. Успехи прикладной физики, **7** (4), 374 (2019).
- [2] Е.М. Гавришук. Неорганические материалы, **39** (9), 1031 (2003). [E.M. Gavrushchuk. Inorganic Mater., **39** (9), 883 (2003). DOI: 10.1023/A:1025529017192]
- [3] С.Д. Великанов, Е.М. Гавришук, Н.А. Зарецкий, А.В. Захряпа, В.Б. Иконников, С.Ю. Казанцев, И.Г. Кононов, А.А. Манешкин, Д.А. Машковский, Е.В. Салтыков, К.Н. Фирсов, Р.С. Чуваткин, И.М. Юткин. Квант. электрон., **47** (4), 303 (2017). [S.D. Velikanov, N.A. Zaretsky, A.V. Zakhryapa, A.A. Maneshkin, E.V. Saltykov, R.S. Chuvatkin, I.M. Yutkin, E.M. Gavrishchuk, V.B. Ikonnikov, S.Yu. Kazantsev, I.G. Kononov, D.A. Mashkovskii, K.N. Firsov. Quant. Electron., **47** (4), 303 (2017). DOI: 10.1070/QEL16324]
- [4] V.I. Kozlovsky, Y.V. Korostelin, Y.P. Podmar'kov, Y.K. Skasyrsky, M.P. Frolov. J. Phys.: Conf. Series, **740**, 012006 (2016). DOI: 10.1088/1742-6596/740/1/012006
- [5] I. Moskalev, S. Mirov, M. Mirov, S. Vasilyev, V. Smolski, A. Zakrevskiy, V. Gapontsev. Optics Express, **24** (18), 21090 (2016). DOI: 10.1088/1742-6596/740/1/012006
- [6] K. Karki, Sh. Yu, V. Fedorov, D. Martyshkin, Sh. Subedi, Y. Wu, S. Mirov. Opt. Mater. Express, **10** (12), 3417 (2020). DOI: 10.1364/OME.410941
- [7] С.Г. Гаранин, А.В. Дмитриук, А.А. Жилин, М.Д. Михайлов, Н.Н. Рукавишников. Оптич. журн., **77** (9), 52 (2010). [S.G. Garanin, N.N. Rukavishnikov, A.V. Dmitriyuk, A.A. Zhilin, M.D. Mikhälov. J. Opt. Technol., **77** (9), 565 (2010). DOI: 10.1364/JOT.77.000565]
- [8] H.-D. Kurland, J. Grabow, F.A. Müller. J. Europ. Ceramic Society, **31** (14), 2559 (2011). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.01.010

- [9] В.В. Осипов, В.В. Платонов, В.В. Лисенков, Е.В. Тихонов. *Физика и химия обработки материалов*, **5**, 5 (2021). DOI: 10.30791/0015-3214-2021-5-5-21 [V.V. Osipov, V.V. Platonov, V.V. Lisenkov, E.V. Tikhonov. *Inorganic Mater.: Appl. Res.*, **13** (3), 674 (2022). DOI: 10.1134/S2075113322030285]
- [10] M. Kato. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **15** (5), 757 (1976). DOI: 10.1143/JJAP.15.757
- [11] Ю.А. Котов, О.М. Саматов, М.Г. Иванов, А.М. Мурзакаев, А.И. Медведев, О.Р. Тимошенкова, Т.М. Демина, И.В. Вьюхина. *ЖТФ*, **81** (5), 65 (2011). [Y.A. Kotov, O.M. Samatov, M.G. Ivanov, A.M. Murzakaev, A.I. Medvedev, O.R. Timoshenkova, T.M. Demina, I.V. V'yukhina. *Tech. Phys.*, **56** (5), 652 (2011). DOI: 10.1134/S1063784211050173]
- [12] H.I. Wang, W.T. Tang, L.W. Liao, P.Sh. Tseng, Ch.W. Luo, Ch.Sh. Yang, T. Kobayashi. *J. Nanomater.*, **2012**, ID 278364 (2012). DOI: 10.1155/2012/278364
- [13] В.В. Осипов, В.В. Платонов, А.М. Мурзакаев, Е.В. Тихонов, А.И. Медведев. *Квант. электрон.*, **52** (8), 739 (2022). [V.V. Osipov, V.V. Platonov, A.M. Murzakaev, E.V. Tikhonov, A.I. Medvedev. *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*, **49** (Supplement Issue 1), S78 (2022) DOI: 10.3103/S1068335622130085]
- [14] А.В. Булгаков, Н.М. Булгакова, И.М. Бураков, Н.Ю. Быков, А.Н. Волков, Б.Дж. Гаррисон, К. Гури, Л.В. Жигилей, Д.С. Иванов, Т.Е. Итина, Н.И. Кускова, М. Кьеллберг, Е.Е.Б. Кэмпбелл, П.Р. Левашов, Э. Левегль, Ж. Лин, Г.А. Лукьянов, В. Марин, И. Озеров, А.Е. Перекос, М.Е. Поварницын, А.Д. Рудь, В.С. Седой, К. Хансен, М. Хеден, К.В. Хищенко. *Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество* (Ин-т теплофизики СО РАН, Новосибирск, 2009)
- [15] В.В. Осипов, В.В. Лисенков, В.В. Платонов. *Письма в ЖТФ*, **37** (1), 103 (2011). [V.V. Osipov, V.V. Lisenkov, V.V. Platonov. *Tech. Phys. Lett.*, **37** (1), 49 (2011).]
- [16] В.В. Осипов, В.В. Платонов, В.В. Лисенков. *Квант. электрон.*, **39** (6), 541 (2009). [V.V. Osipov, V.V. Platonov, V.V. Lisenkov. *Quant. Electron.*, **39** (6), 541 (2009). DOI: 10.1070/QE2009v039n06ABEH013981]
- [17] В.Н. Снытников, Вл. Н. Снытников, Д.А. Дубов, В.И. Зайковский, А.С. Иванова, В.О. Стояновский, В.Н. Пармон. *Прикладная механика и техническая физика*, **48** (2), 172 (2007). [V.N. Snytnikov, Vl.N. Snytnikov, D.A. Dubov, V.I. Zaikovskii, A.S. Ivanova, V.O. Stoyanovskii, V.N. Parmon. *J. Appl. Mech. Tech. Phys.*, **48** (2), 292 (2007). DOI: 10.1007/s10808-007-0038-3]
- [18] V.V. Osipov, V.V. Platonov, V.V. Lisenkov. In: *Handbook of Nanoparticles*, Vol. 2), ed. by M. Aliofkhaezrai (Springer International Publishing, Switzerland, 2015), p. 1. DOI: 10.1007/978-3-319-13188-7_8-1
- [19] V.V. Osipov, V.V. Platonov, V.V. Lisenkov, E.V. Tikhonov, A.V. Podkin. *Appl. Phys. A*, **124**, Article number 3 (2018). DOI: 10.1007/s00339-017-1348-9
- [20] В.В. Осипов, В.В. Платонов, М.А. Уймин, А.В. Подкин. *ЖТФ*, **82** (4), 123 (2012). [V.V. Osipov, V.V. Platonov, M.A. Uimin, A.V. Podkin. *Tech. Phys.*, **57** (4), 543 (2012).]
- [21] V.V. Osipov, Yu.A. Kotov, M.G. Ivanov, O.M. Samatov, V.V. Lisenkov, V.V. Platonov, A.M. Murzakaev, A.I. Medvedev, E.I. Azarkevich. *Laser Phys.*, **16** (1), 116 (2006). DOI: 10.1134/S1054660X06010105
- [22] Ю.С. Кузьминов, В.В. Осико. *Фианиты. Основы технологии, свойства, применение* (Наука, М., 2001)
- [23] А.П. Карнаузов. *Текстура дисперсных и пористых материалов* (Наука. Сиб. предприятие РАН, Новосибирск, 1999)
- [24] I. Avetissov, E. Mozhevitina, A. Khomyakov, T. Khanh. *Crystal Res. Technol.*, **50** (1), 93 (2015). DOI: 10.1002/crat.201400201
- [25] А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский, М.Е. Бродов, М.В. Быстров, Б.В. Виноградов, Л.И. Винокурова, Э.Б. Гельман, А.П. Геппе, И.С. Григорьев, К.Г. Гуртовой, В.С. Егоров, А.В. Елецкий, Л.К. Зарембо, В.Ю. Иванов, В.Л. Ивашинцева, В.В. Игнатъев, Р.М. Имамов, А.В. Инюшкин, Н.В. Кадобнова, И.И. Карасик, К.А. Кикоин, В.А. Криворучко, В.М. Кулаков, С.Д. Лазарев, Т.М. Лифшиц, Ю.Э. Любарский, С.В. Марин, И.А. Маслов, Е.З. Мейлихов, А.И. Мигачев, С.А. Миронов, А.Л. Мусатов, Ю.П. Никитин, Л.А. Новицкий, А.И. Обухов, В.И. Ожогин, Р.В. Писарев, Ю.В. Писаревский, В.С. Птускин, А.А. Радциг, В.П. Рудаков, Б.Д. Сумм, Р.А. Сюняев, М.Н. Хлопкин, И.Н. Хлюстиков, В.М. Черепанов, А.Г. Чертов, В.Г. Шапиро, В.М. Шустряков, С.С. Якимов, В.П. Яновский. *Физические величины: Справочник*. Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова (Энергоатомиздат, М., 1991), с. 298.
- [26] В.Н. Володин, С.А. Требухов. *Дистилляционные процессы извлечения и рафинирования селена* (Алматы, 2017)
- [27] В.В. Осипов, В.И. Соломонов, В.А. Шитов, В.В. Лисенков, А.В. Спирина, К.Е. Лукьяшин. *Огнеупоры и техническая керамика*, **1–2**, 56 (2010).
- [28] Л.В. Агрошенко, С.Н. Галкин, И.А. Рыбалка, А.Г. Федоров, Е.Ф. Воронкин, А.И. Лалаянц, В.Д. Рыжиков. *Известия вуз. Материалы электронной техники*, **2**, 60 (2006).
- [29] H. Okada, T. Kawanaka, S. Ohmoto. *J. Crystal Growth*, **165** (1–2), 31 (1996). DOI: 10.1016/0022-0248(96)00166-2
- [30] А.М. Мурзакаев, В.В. Осипов, В.В. Платонов. *ФТТ*, **64** (11), 1664 (2022). DOI: 10.21883/FTT.2022.11.53318.375 [A.M. Murzakaev, V.V. Osipov, V.V. Platonov. *Physics of the Solid State*, **64** (11), 1641 (2022). DOI: 10.21883/PSS.2022.11.54185.375]
- [31] E.A. Olevsky, A.A. Bokov, G.Sh. Boltachev, N.B. Volkov, S.V. Zayats, A.M. Ilyina, A.A. Nozdrin, S.N. Parandin. *Acta Mech.*, **224** (12), 3177 (2013). DOI: 10.1007/s00707-013-0939-6