Теоретическое и экспериментальное исследование обработки мелкодисперсного порошка оксида эрбия в высокочастотной плазменной струе для получения светоизлучающих микросфер

© В.А. Сергеев [1], С.Г. Зверев [1], С.Ю. Грачев [1], А.В. Медведев [2], Д.В. Иванов [1], А.А. Машигин [1]

[1] Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия
[2] ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
E-mail: d.ivanov@spbstu.ru

Поступило в Редакцию 5 мая 2025 г.
В окончательной редакции 27 июня 2025 г.
Принято к публикации 7 июля 2025 г.

Описано математическое моделирование процессов в высокочастотном индукционном плазмотроне. Полученные распределения температуры и скорости плазмы использовались в качестве исходных данных для расчета движения порошка оксида эрбия в плазменной струе. В результате получены параметры технологического процесса, обеспечивающие эффективную обработку. Эти рабочие параметры использовались для экспериментальных исследований. Полученные микросферы оксида эрбия оказались на порядок больше исходного порошка. Представлены гипотезы, объясняющие этот результат. Оптические исследования полученных микросфер показали интенсивную фотолюминесценцию в видимой и ближней инфракрасной области спектра.

Ключевые слова: оксид эрбия, светоизлучающие микросферы, плазменная обработка, высокочастотный индукционный плазмотрон.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.23.61671.8053

Оксиды редкоземельных металлов, к которым относится оксид эрбия (Er_2O_3), привлекают внимание из-за таких свойств, как высокая прозрачность в широкой спектральной области (от УФ- до ИК-диапазона) и достаточно большой показатель преломления. Материалы на основе Er_2O_3 применяются в оптоэлектронных устройствах в качестве преобразователей ИК-излучения в видимое благодаря ап-конверсии [1], а также для создания цветных дисплеев [2] и др. Свойства такого материала тесно связаны с размером и формой.

В частности, шарообразная форма частиц Er_2O_3 способствует уменьшению потерь излучения из-за рассеяния света и может быть использована в качестве активного ядра в сферических брэгговских отражателях [3,4]. Такие структуры применимы для управления спонтанной эмиссией [5] и создания низкопороговых всенаправленных микролазеров [6,7]. Однако получение микросфер необходимого для достижения лазерного эффекта размера (порядка $100\,\mu$m) сопряжено с технологическими трудностями. Например, в работе [8] полученные химическим способом микросферы имеют диаметр лишь $0.2-0.3\,\mu$m, а в работе [9] размер квазимикросфер неправильной формы достигал только $3\,\mu$m. При этом качество поверхности таких микросфер часто бывает очень низким, так как их структура может быть пронизана отверстиями и полостями, а их поверхность неровная. Кроме того, могут образовываться агломераты из слипшихся микросфер.

Поэтому задача синтеза достаточно крупных (до $100\,\mu$m) микросфер оксида эрбия остается актуальной. Условиями получения такого порошка являются химическая чистота и высокая температура рабочей среды, поскольку оксид эрбия является тугоплавким материалом.

В настоящей работе было предложено синтезировать микросферы Er_2O_3 в плазменной струе, создаваемой высокочастотным индукционным (ВЧИ) плазмотроном [10–12]. При этом в качестве исходного материала использовался мелкодисперсный порошок Er_2O_3 из частиц со средним диаметром порядка $1\,\mu$m, образующих крупные агломерации до $200\,\mu$m.

ВЧИ-плазмотрон в качестве источника высокотемпературной струи широко применяется благодаря следующим особенностям: химической чистоте плазмы из-за отсутствия электродов; возможности создания плазмы из газа любого состава, что позволяет избежать нежелательных химических реакций; большому объему и малой скорости плазменной струи, что повышает производительность обработки порошка.

Внутри ВЧИ-плазмотрона происходят электромагнитные, термические и газодинамические процессы. Подобно тому как это происходит при работе трансформатора и при индукционном нагреве металла, по индуктору проходит переменный ток, который создает в окружающем пространстве переменное магнитное поле. Это поле индуцирует в ядре плазмы, находящейся в трубке плазмотрона, кольцевой ток, за счет чего в ней выделяется тепловая мощность, необходимая для ее поддержания. Холодный газ поступает внутрь плазмотрона, нагревается от ядра плазмы, переходя в плазменное состояние, ускоряется и истекает через выходное сечение плазмотрона, формируя плазменную

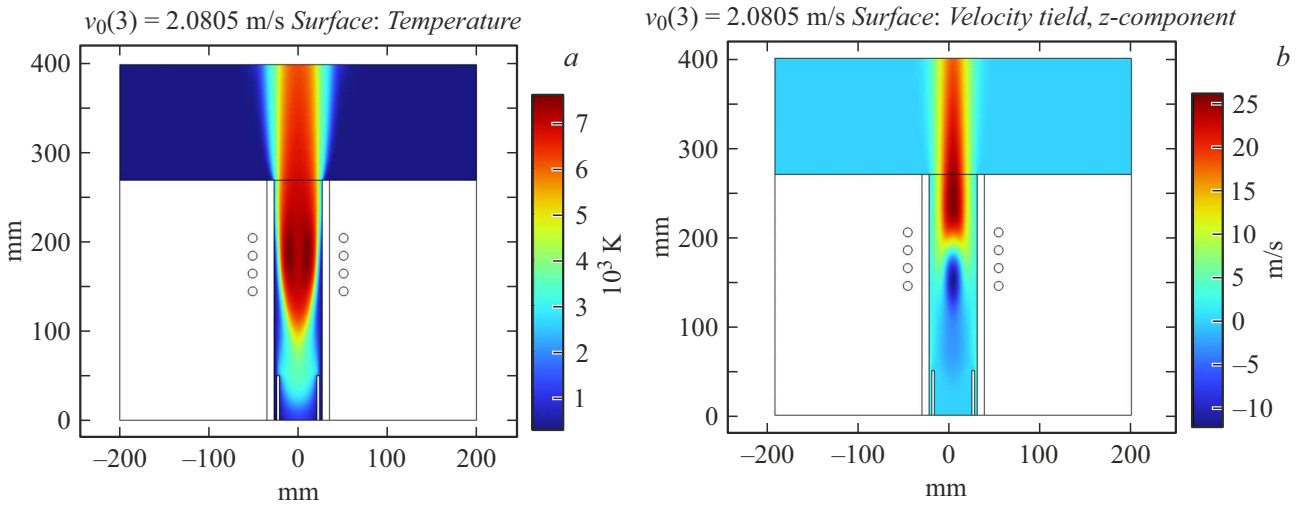

Рис. 1. Результаты математического моделирования плазменных процессов в ВЧИ-плазмотроне. *a* — распределение температуры плазмы, *b* — распределение осевой скорости плазмы.

струю. Все эти процессы описываются моделью, которая приведена в работах [13–16]. Задача решалась в двумерной осесимметричной постановке в программе COMSOL Multiphysics. В результате расчета определяются распределения температуры, скорости, давления, напряженности электрического и магнитного поля и других электромагнитных величин, что позволяет судить об эффективности заданного режима работы плазмотрона. Кроме того, полученные в результате расчета распределения температуры и скорости плазмы в выходном сечении плазмотрона использовались в качестве исходных данных для расчета движения порошка оксида эрбия в плазменной струе.

Подробно расчет движения частиц в плазменной струе описан в работе [13]. Задача решалась в трехмерной нестационарной постановке в программе COMSOL Multiphysics.

Для исследований использовался ВЧИ-плазмотрон с внутренним диаметром трубки 54 mm, работающий на частоте 5.28 MHz. Вкладываемая в плазму мощность может меняться в пределах 20–40 kW, при расчетах и экспериментах мощность в плазме составляла 30 kW. Индуктор имеет четыре витка, внутренний диаметр 92 mm, высоту 70 mm. Подробно геометрия представлена в работе [17]. Плазмообразующий газ — воздух, его расход 60 l/min. Плазмотрон имеет угол наклона к горизонту 20° (в расчетах это не учитывалось).

На расстоянии 30 mm от выходного сечения плазмотрона расположена трубка питателя, через которую сверху вниз подавался порошок оксида эрбия с расходом 0.1 kg/h.

Для экспериментов использовался описанный выше ВЧИ-плазмотрон, который вместе с источником питания расположен в лаборатории высокочастотных плазменных технологий СПбПУ.

Целью экспериментов было установить возможность получения светоизлучающих микросфер оксида эрбия из исходного мелкодисперсного порошка.

Дополнительно для визуального наблюдения процесса обработки была выполнена видеосъемка с помощью высокоскоростной камеры EVERCAM 2000-16-C [18].

На рис. 1 показаны распределения температуры и скорости плазмы внутри ВЧИ-плазмотрона, полученные в результате расчета.

Максимальная температура плазмы составляет 7606 K. Видно, что область максимальной температуры смещена от оси, что характерно для устройств индукционного нагрева. Максимальное значение осевой скорости плазмы составляет 26.3 m/s. Такая небольшая скорость (по сравнению с дуговой плазмой, где скорости обычно как минимум на порядок больше) приводит к тому, что резидентное время порошка, поданного в плазменную струю, оказывается достаточно велико (десятки миллисекунд). Это в свою очередь приводит к более эффективному нагреву порошка.

На рис. 2 показаны траектории движения частиц порошка оксида эрбия в плазменной струе. Для эффективной обработки необходимо, чтобы частицы порошка (в расчете средний диаметр порошка задавался 80 μm) двигались в приосевой области плазменной струи, где имеется наибольшая температура. Такой режим был подобран, он имеет место при начальной скорости частиц 5 m/s.

На рис. 3, *a*, *b* показаны кадры скоростной съемки обработки порошка оксида эрбия в высокочастотной плазменной струе. Режим работы при этом следующий: мощность в плазме 30 kW, расход плазмообразующего газа 60 l/min, расход порошка 0.1 kg/h, расход транспортирующего газа 5 l/min. Режим скоростной съемки: 4000 fps, экспозиция 1/4000 s. Съемка проводилась через ослабляющий нейтральный фильтр K&F Concept

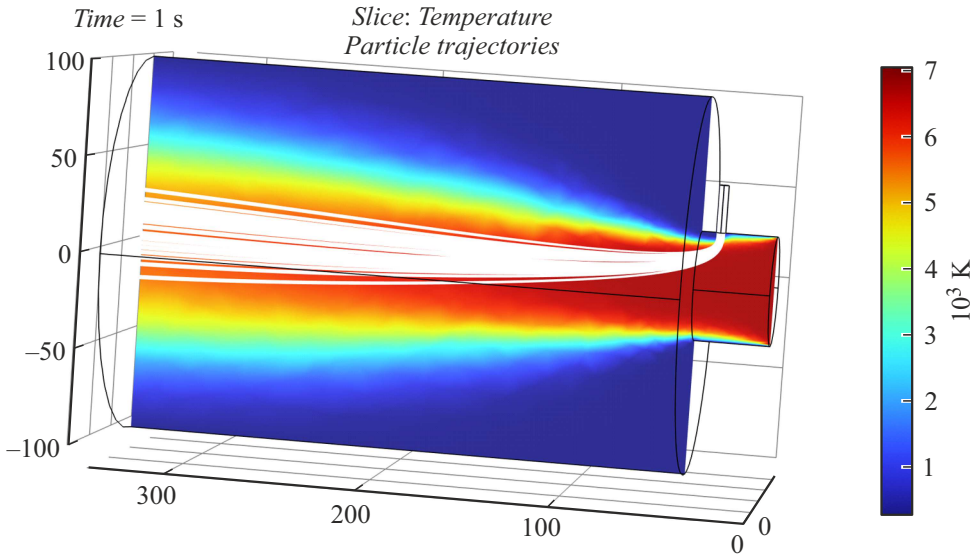

Рис. 2. Результаты расчета движения мелкодисперсного порошка оксида эрбия в плазменной струе.

Variable MC ND8-ND2000 при максимальной степени ослабления (2000). В правом нижнем углу видна плазменная струя *1*, в верхнем правом углу — кварцевая трубка *2* для подачи порошка. Нагретые до высокой температуры частицы светятся более ярко, чем плазма, поэтому наблюдаемые на кадрах скоростной съемки яркие точки *3* и есть обрабатываемые частицы. Также, если частицы находятся под действием высокой температуры достаточно длительное время, вокруг них появляется ярко светящееся облако *4*, относимое от частиц плазменной струей. Это пар оксида эрбия (частицы частично испаряются).

На рис. 3, *c*, *d* показаны оптические фотографии порошка оксида эрбия. Средний диаметр до обработки $1\,\mu$m (агломерации частиц до $200\,\mu$m), а после обработки — $20-80\,\mu$m (гранулометрический состав: $20-80\,\mu$m — 60 %, менее $20\,\mu$m — 25 %, более $80\,\mu$m — 15 %; полых микросфер не наблюдается; на фотографии можно также видеть незначительное по массе содержание исходных частиц диаметром $\sim 1\,\mu$m), т. е. полученные микросферы оксида эрбия оказались на порядок больше исходного порошка. Причина такого результата не до конца ясна. Перечислим возможные гипотезы.

1. Исходные частицы поступают в плазму в агломерированной форме, плавятся и сливаются в жидкой фазе под действием сил поверхностного натяжения в более крупную частицу, которая затем при вылете из плазменной струи затвердевает в виде микросферы. При этом известно, что в определенных условиях при плазменной обработке агломерированных частиц получаются полые микросферы [19,20], для которых характерны малые толщины стенок по сравнению с диаметром частиц, и в продукте имеется некоторое количество расколотых оболочек. Этого на сделанных фотографиях (рис. 3, *d*) не наблюдается, поэтому можно сделать вывод, что получаемые микросферы плотные.

2. Исходные частицы поступают в плазму и вследствие малого размера испаряются. Далее пар оксида эрбия перемещается в плазменной струе и после выхода из нее охлаждается. При этом сферические микросферы образуются путем конденсации пара оксида эрбия. В некоторой степени этот процесс похож на синтез нанопорошков путем конденсации из газовой фазы [21], для которого характерны проведение синтеза при пониженном давлении и закалка (резкое охлаждение) плазменной струи. Эти особенности направлены на ограничение размера синтезируемого нанопорошка. Пониженное давление приводит к пониженным концентрациям пара, а закалка — к резкому охлаждению и затвердеванию конденсируемых частиц, за счет чего не допускается их чрезмерный рост. Отличия процесса, рассматриваемого в настоящей работе: плазменная струя выходит в открытое пространство при атмосферном давлении (следовательно, концентрация пара больше); закалка отсутствует. Эти особенности увеличивают размеры синтезируемых частиц по сравнению с размерами при синтезе нанопорошков.

Эти гипотезы требуют дальнейших исследований.

Также были выполнены оптические исследования полученных микросфер. Фотолюминесценция (ФЛ) ионов эрбия Er^{3+} в микросферах возбуждалась через микрообъектив с фокусным расстоянием 5 mm диодным инфракрасным лазером с длиной волны 980 nm и плотностью мощности до 100 kW/cm^2. Микросферы демонстрировали интенсивную ФЛ в видимой и ближней инфракрасной области спектра. Спектры ФЛ измерялись на аппаратуре, описанной в [3,4]. Полученные спектры ФЛ представлены на рис. 4. На спектре ФЛ видны линии в областях 530–550, 660, 800, 1540 nm, обуслов-

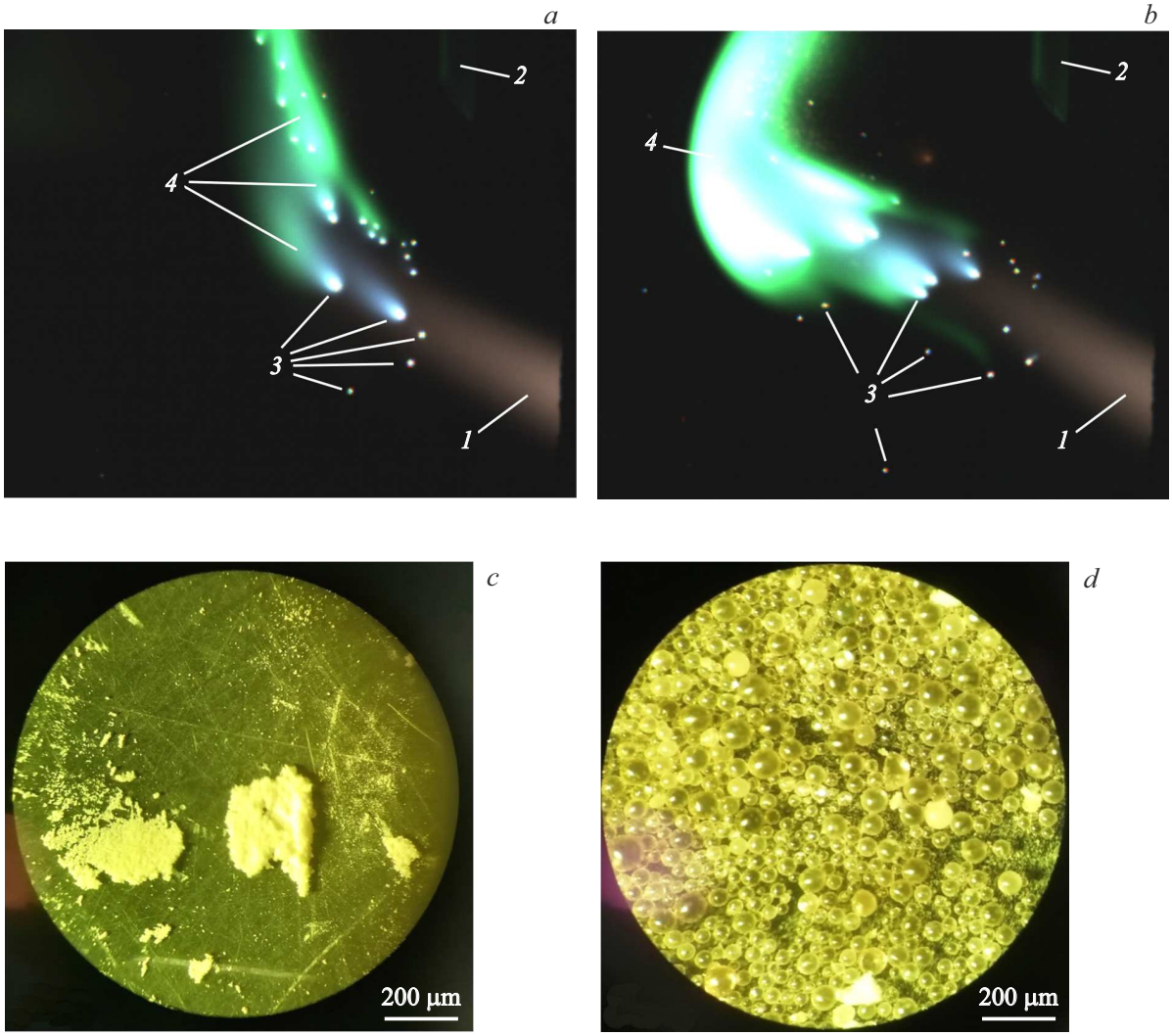

Рис. 3. Экспериментальные исследования обработки порошка оксида эрбия в плазменной струе. *a*, *b* — кадры скоростной съемки обработки порошка оксида эрбия в высокочастотной плазменной струе. *1* — плазменная струя, *2* — кварцевая трубка для подачи порошка, *3* — частицы порошка, *4* — пар оксида эрбия. *c*, *d* — фотографии порошка оксида эрбия под микроскопом до и после обработки соответственно.

ленные внутрицентровыми переходами в $4f^{11}$-оболочке ионов Er^3. Пунктиром обозначен спектр ФЛ отдельной частички оксида эрбия, нормированный на спектр ФЛ микросферы. Тонкая структура этих линий связана с переходами между подуровнями штарковских мультиплетов, что может указывать на наличие кристаллической фазы оксида эрбия как в отдельной частичке, так и в микросферах [22]. Линии в областях 530, 550, 660, 800 nm формируются за счет механизма апконверсии [1], в результате которой происходит последовательное поглощение двух фотонов на длине волны 980 nm с последующим излучательным переходом с уровней $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$, $^4F_{9/2}$ и $^4I_{9/2}$ на уровень $^4I_{15/2}$. Возможна также резонансная передача энергии возбужденному центру от другого излучательного центра при их большой концентрации [23]. Это демонстрирует применимость микросфер в качестве источника излучения в видимой области спектра. Широкая полоса излучения 1455–1585 nm (соответствующая основному переходу $^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) совпадает с диапазоном длин волн, используемым в волоконно-оптических линиях связи [24].

Отсутствие полостей в микросферах является достоинством рассматриваемого процесса. Наличие полостей в микросферах резко ухудшит их оптические свойства, так как на них возникнет дополнительное неконтролируемое рассеяние света. Кроме того, уменьшится объем излучающего оксида эрбия. Особенно негативно это скажется в случае, если полость возникнет в самом центре микрошарика, так как нашей дальнейшей целью будет получение радиального излучения из их центров, где концентрируется основная доля энергии электромагнитного поля сферического брэгговского микрорезонатора.

Изготовленные микросферы могут служить основой для микроскопических точечных источников некогерент-

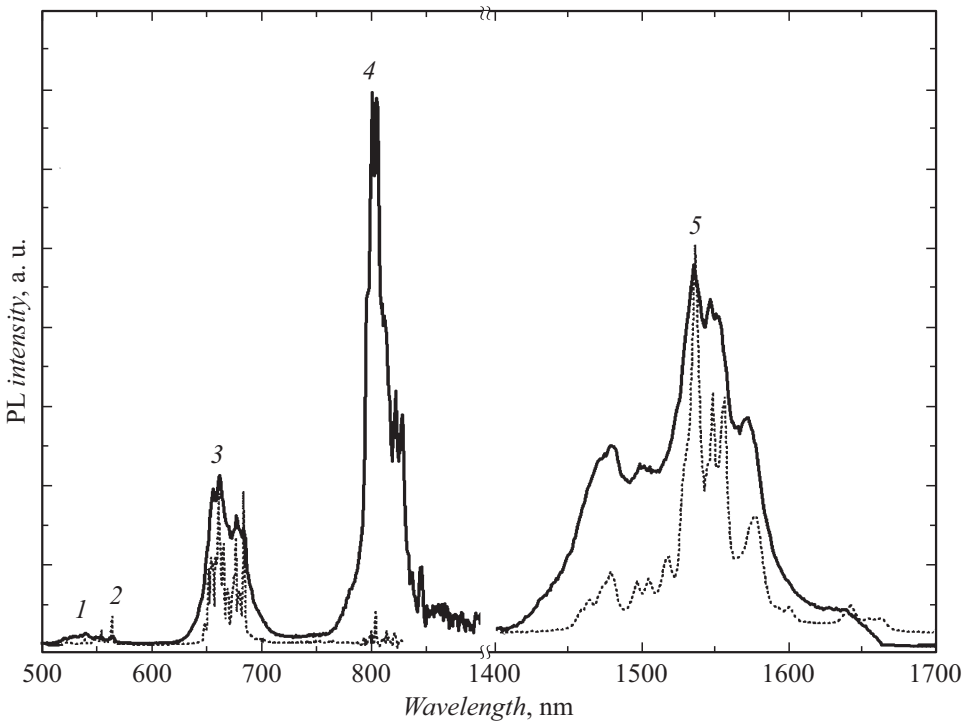

Рис. 4. Полученные спектры ФЛ порошка оксида эрбия после обработки. Пунктирной линией обозначены спектры ФЛ отдельной частички оксида эрбия, сплошной — спектры ФЛ микросферы. Цифрами обозначены переходы: *1* и *2* — $^2H_{11/2} \to 4I_{15/2}$ и $^4S_{3/2} \to 4I_{15/2}$ (530, 550 nm), *3* — $^4F_{9/2} \to {}^4I_{15/2}$ (660 nm), *4* — $^4I_{9/2} \to {}^4I_{15/2}$ (800 nm), *5* — $^4I_{13/2} \to {}^4I_{15/2}$ (1540 nm).

ного и когерентного излучения видимого и ближнего ИК-диапазонов, включая длину волны волоконно-оптических линий связи 1.5 μm, а также могут быть использованы в качестве преобразователей тепловой энергии в узкополосное селективное излучение в видимой и ИК-области спектра.

Таким образом, выполнено теоретическое и экспериментальное исследование обработки мелкодисперсного порошка оксида эрбия в высокочастотной плазменной струе для получения светоизлучающих микросфер.

Проведены расчеты плазменных процессов внутри ВЧИ-плазмотрона, а также расчеты движения порошка оксида эрбия в плазменной струе. В результате получены параметры технологического процесса, обеспечивающие эффективную обработку порошка.

Экспериментальные исследования показали, что полученные микросферы оксида эрбия оказались на порядок больше исходного порошка. Причина такого результата не до конца ясна, требуется продолжение исследований.

Оптические исследования полученных микросфер показали интенсивную фотолюминесценцию в видимой и ближней инфракрасной области спектра.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках исследований по государственному заданию Министерства науки и высшего образования РФ (тема FSEG-2023-0012).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] H. Guo, Y.M. Qiao, Opt. Mater., **31**, 583 (2009). DOI: 10.1016/j.optmat.2008.06.011

[2] A. Rapaport, J. Milliez, M. Bass, A. Cassanho, H. Jenssen, J. Display Technol., **2** (1), 68 (2006). DOI: 10.1109/JDT.2005.863781

[3] А.В. Медведев, А.А. Дукин, Н.А. Феоктистов, В.Г. Голубев, Письма в ЖТФ, **43** (19), 35 (2017). DOI: 10.21883/PJTF.2017.19.45079.16911 [A.V. Medvedev, A.A. Dukin, N.A. Feoktistov, V.G. Golubev, Tech. Phys. Lett., **43** (10), 885 (2017). DOI: 10.1134/S106378501710008X].

[4] А.В. Медведев, А.А. Дукин, Н.А. Феоктистов, В.Г. Голубев, ФТП, **53** (7), 917 (2019). DOI: 10.21883/FTP.2019.07.47867.9077 [A.V. Medvedev, A.A. Dukin, N.A. Feoktistov, V.G. Golubev, Semiconductors, **53** (7), 901 (2019). DOI: 10.1134/S1063782619070170].

[5] K. Imakita, H. Shibata, M. Fujii, S. Hayashi, Opt. Express, **21** (9), 10651 (2013). DOI: 10.1364/OE.21.010651

[6] M. Humar, I. Musevic, Opt. Express, **18** (26), 26995 (2010). DOI: 10.1364/OE.18.026995

[7] Y. Xu, W. Liang, A. Yariv, J.G. Fleming, S.-Y. Lin, Opt. Lett., **29** (5), 424 (2004). DOI: 10.1364/OL.29.000424

[8] K. Han, Y. Zhang, Z. Fang, T. Cheng, M. Gao, Chem. Lett., **36** (9), 1124 (2007). DOI: 10.1246/cl.2007.1124

[9] T.D. Nguyen, C.D. Dinh, T. Do, ACS Nano, **4** (4), 2263 (2010). DOI: 10.1021/nn100292s

[10] С.В. Дресвин, А.В. Донской, В.М. Гольдфарб, В.С. Клубникин, *Физика и техника низкотемпературной плазмы* (Атомиздат, М., 1972). [S.V. Dresvin, A.V. Donskoy, V.M. Goldfarb, V.S. Klubnikin, *Physics and technology of low-temperature plasmas* (Iowa State University Press, Ames, USA, 1977).
[11] С.В. Дресвин, С.Г. Зверев, *Плазмотроны: конструкции, параметры, технологии* (Изд-во Политехн. ун-та, СПб., 2007).
[12] M.I. Boulos, P.L. Fauchais, E. Pfender, *Handbook of thermal plasmas* (Springer International Publ., 2023). DOI: 10.1007/978-3-030-84936-8
[13] С.В. Дресвин, С.Г. Зверев, *Теплообмен в плазме* (Изд-во Политехн. ун-та, СПб., 2008).
[14] D.V. Ivanov, S.G. Zverev, IEEE Trans. Plasma Sci., **45** (12), 3125 (2017). DOI: 10.1109/TPS.2017.2773140
[15] D.V. Ivanov, S.G. Zverev, IEEE Trans. Plasma Sci., **48** (2), 338 (2020). DOI: 10.1109/TPS.2019.2957676
[16] D.V. Ivanov, S.G. Zverev, IEEE Trans. Plasma Sci., **50** (6), 1700 (2022). DOI: 10.1109/TPS.2022.3175741
[17] D.V. Ivanov, S.G. Zverev, Вестн. Башкир. ун-та, **28** (3), 222 (2023). DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2023.3.2
[18] *Высокоскоростная камера Evercam HR 2000-16-C* [Электронный ресурс]. https://evercam.ru/produktsiya/52/945/
[19] И.П. Гуляев, О.П. Солоненко, Теплофизика и аэромеханика, **20** (6), 789 (2013). [I.P. Gulyaev, O.P. Solonenko, Thermophys. Aeromech., **20** (6), 769 (2013). DOI: 10.1134/S0869864313060140].
[20] О.П. Солоненко, Теплофизика и аэромеханика, **21** (6), 767 (2014). [O.P. Solonenko, Thermophys. Aeromech., **21** (6), 735 (2014). DOI: 10.1134/S0869864314060080].
[21] В.Я. Фролов, Д.В. Иванов, М.А. Шибаев, Письма в ЖТФ, **40** (16), 1 (2014). [V.Ya. Frolov, D.V. Ivanov, M.A. Shibaev, Tech. Phys. Lett., **40** (8), 676 (2014). DOI: 10.1134/S1063785014080185].
[22] Г.Н. Алиев, В.Г. Голубев, А.А. Дукин, Д.А. Курдюков, А.В. Медведев, А.Б. Певцов, Л.М. Сорокин, Д. Хатчисон, ФТТ, **44** (12), 2125 (2002). [G.N. Aliev, V.G. Golubev, A.A. Dukin, D.A. Kurdyukov, A.V. Medvedev, A.B. Pevtsov, L.M. Sorokin, J.L. Hutchison, Phys. Solid State, **44** (12), 2224 (2002). DOI: 10.1134/1.1529915].
[23] В.В. Овсянкин, П.П. Феофилов, Изв. АН СССР. Сер. физ., **37**, 262 (1973).
[24] P.J. Winzer, D.T. Neilson, A.R. Chraplyvy, Opt. Express, **26** (18), 24190 (2018). DOI: 10.1364/OE.26.024190