

ПОВРЕЖДЕНИЕ НЕПРЕРЫВНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ОПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ЧАСТИЦАМИ УГЛЕРОДА

Д. С. Тимаев, Ю. А. Адаменков, С. А. Буйко, Е. А. Кудряшов, В. А. Мазанов, Е. Н. Макейкин, С. В. Маркин, А. С. Мелехин, В. Г. Рогачев, А. В. Сиренко

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров Нижегородской обл.

Введение

Поведение частиц пыли в поле мощного лазерного излучения представляет большой научный и практический интерес, так как при нагреве частиц до высокой температуры в сотни и тысячи градусов появляется возможность для интенсивного протекания различных физико-химических процессов.

В данной работе проведено исследование динамики превращения одиночных частиц графита субмиллиметрового размера, предварительно нанесенных на прозрачную кварцевую подложку, в поле непрерывного лазерного излучения. Исследования проводились в бескислородной среде азота или аргона, когда отсутствовало горение углерода в кислороде воздуха. Такой экспериментальный подход показал, что в этих условиях высокотемпературный нагрев частицы углерода, находящейся в контакте с поверхностью кварца, приводит к образованию пленки полупроводникового карбида кремния (SiC) и сопровождается резким изменением оптических свойств поверхности кварцевой подложки. При этом поверхность подложки повреждается практически по всей зоне лазерного пятна с образованием глубокого кратера, центр которого совпадает с центром частицы.

Описание эксперимента

Исследование нагрева частицы углерода, находящейся на прозрачной кварцевой подложке в инертной газовой среде, проводилось по схеме, представленной на рис. 1. Лазерное излучение (ЛИ) направлялось на кварцевую подложку диаметром 2,5 см и высотой 1,0 см, в центре которой размещалась исследуемая частица субмиллиметрового размера.

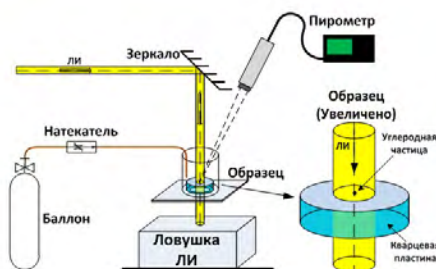


Рис. 1. Схема исследования нагрева углеродных частиц на кварцевой подложке в поле лазерного излучения

Непрерывное излучение длиной волны 1,07 мкм генерировалось промышленным волоконным лазером. Выходной пучок ЛИ, имеющий гауссово распределение интенсивности, проходил через телескопическую систему линз, расширялся до необходимых размеров, отражался от зеркала и падал на образец с частицей. Эффективный радиус лазерного пятна на образце по уровню 0,86 в экспериментах составлял $r_{эфф} = 5$ мм и $r_{эфф} = 6$ мм. Максимальная плотность мощности ЛИ в центре пятна менялась от 0,35 кВт/см² до 3,5 кВт/см². Время воздействия ЛИ на образец $t_{ли}$ составляло 30 с или 120 с в зависимости от постановки эксперимента.

Пространственное распределение интенсивности в пятне ЛИ измерялось при видеосъемке пятна воздействия на рассеивающем экране с помощью видеокамеры. Погрешность измерения распределения интенсивности ЛИ составляла $\pm 13\%$.

Исследуемые частицы углерода, по форме близкой к сферической, выбирались из измельченного порошка графита с характерным размером ~ 500 мкм. С каждой кварцевой подложкой проводилось по 5–7 экспериментов, помещая каждую последующую частицу на свободное от лазерного воздействия место. Перед установкой частицы поверхность кварцевой подложки очищалась мыльным раствором и этиловым спиртом.

Для проведения экспериментов в инертной газовой среде, исследуемый образец помещался на дно полузамкнутого объема, который создавался кварцевой трубой диаметром 75 мм и высотой 120 мм. При проведении опыта осуществлялась постоянная продувка этого объема азотом или аргоном с контролем отсутствия в объеме кислорода воздуха.

Перед экспериментами для определения фактического размера частицы поверхность образца с частицей фотографировались при помощи микроскопа. После лазерного разрушения частицы таким же способом фотографировалась зона повреждений на кварцевой подложке.

Яркостная температура частицы на подложке определялась с помощью пирометра на рабочей длине волны 0,67 мкм. Диаметр фокусировки измерительного пятна равнялся ~ 1 мм. Спектроскопическая температура частицы определялась с помощью матричного спектрометра в диапазоне длин волн от 0,2 мкм до 1,1 мкм. Особенности применяемой пирометрической и спектрометрической методики измерения температуры твердых тел изложены в [1, 2]. Погрешность измерения температуры составляла $\pm 5\%$.

Так как в расчетах и при сопоставлении с результатами экспериментов использовалась термодинамическая (реальная) температура, то определение реальной температуры по экспериментальной яркостной температуре осуществлялось с использованием уравнения яркостной пирометрии [3, 4]:

$$\frac{1}{T_{\text{я}}} = \frac{1}{T} - \frac{\lambda}{C_2} \ln \varepsilon(\lambda, T), \quad (1)$$

где $T_{\text{я}}$ – яркостная температура реального тела, К, T – термодинамическая (реальная) температура, К, $\varepsilon(\lambda, T)$ – спектральная степень черноты, λ – длина волны излучения.

Согласование данных сильно зависело от степени черноты объекта, температура которого определялась пирометрическим способом: чем меньше степень черноты, тем сильнее истинная температура отличалась от яркостной. Если для графита степень черноты не сильно отличалась от 1 и слабо менялась с ростом температуры, то для полупроводника SiC, который образовывался при лазерном нагреве частицы углерода находящейся на кварцевой подложке, степень черноты заметно меньше 1 и сильно зависела от температуры. Поэтому в разделе 2 сравнивались между собой экспериментально полученные яркостные температуры, а разделе 3 расчетные температуры сравнивались с экспериментальными реальными температурами, полученные по формуле (1) с учетом экспериментально определенной степени черноты по спектроскопическим измерениям.

Идентификация продукта синтеза лазерного нагрева частиц графита на кварцевой подложке проводилась с использованием фотолюминисцентной спектроскопии. Для этого исследуемый образец облучался ЛИ длиной волны 325 нм от непрерывного гелий-кадмиевого лазера с одновременной регистрацией спектров фотолюминисценции с помощью матричного спектрометра в диапазоне длин волн от 350 нм до 650 нм.

Экспериментальные результаты

Зависимости яркостной температуры от времени частиц графита на кварцевой подложке при воздействии ЛИ в среде азота и аргона приведены на рис. 2. Из рис. 2, а и 2, б видно что при интенсивностях ЛИ, воздействующего на частицу графита, менее $1,5 \text{ кВт/см}^2$ как в азоте так и в аргоне температура частицы монотонно увеличивалась до стационарной, величина которой пропорцио-

нальна интенсивности ЛИ. Такой ход температуры характерен при лазерном нагреве химически инертных частиц, когда частица и подложка не претерпевают никаких фазовых изменений.

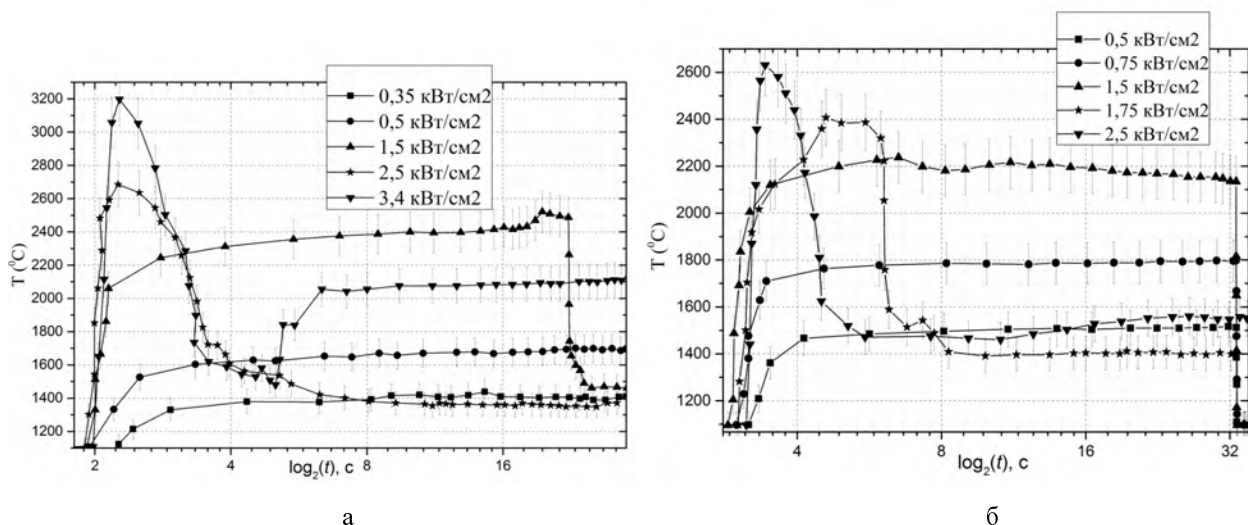


Рис. 2. Экспериментальные зависимости яркостной температуры от времени частиц графита на кварцевой подложке при воздействии ЛИ в среде азота (а) и аргона (б)

При увеличении интенсивности воздействующего ЛИ свыше 1,5 кВт/см² как в азоте, так и в аргоне ход временных зависимостей яркостной температуры частицы изменялся. Вначале температура за 1–2 с. резко повышалась до максимальной, а затем быстро уменьшалась в 2–2,5 раза до стационарной. Визуальные наблюдения после опыта показывали, что частица исчезала, а на кварцевой подложке по всему сечению лазерного пучка возникала зона заметных повреждений в виде кратера и оплавления поверхности, как это видно из рис. 3, 4. При повторном воздействии по этому месту ЛИ такой же интенсивности температура зоны монотонно возрастала до стационарной и не менялась в течение всего времени воздействия.

Очевидно, это вызвано резким изменением оптических и других свойств материала в зоне воздействия вследствие химической реакции между углеродом и кварцем. Это является свидетельством протекания химической реакции с образованием нового вещества. Укажем, что граничная температура (2400–2500 °С), при которой меняется динамика лазерного нагрева, совпадает с температурой синтеза промышленного карбида кремния (карборунда) по методу Ачесона [5].

На рис. 3 и 4 представлены фото одной из кварцевых подложек после серии опытов и схема зоны воздействия ЛИ на частицу углерода, расположенную на кварцевой подложке в увеличенном масштабе. Из рис. 3 видно, что при интенсивности ЛИ $\sim 0,5$ кВт/см² заметные повреждения поверхности кварцевого элемента отсутствуют. При дальнейшем увеличении интенсивности ЛИ до 1,75 кВт/см² и выше эти повреждения принимают характерный вид с концентрическими зонами повреждения.

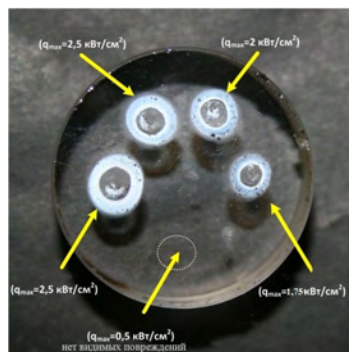


Рис. 3. Кварцевая подложка после серии опытов с частицами графита

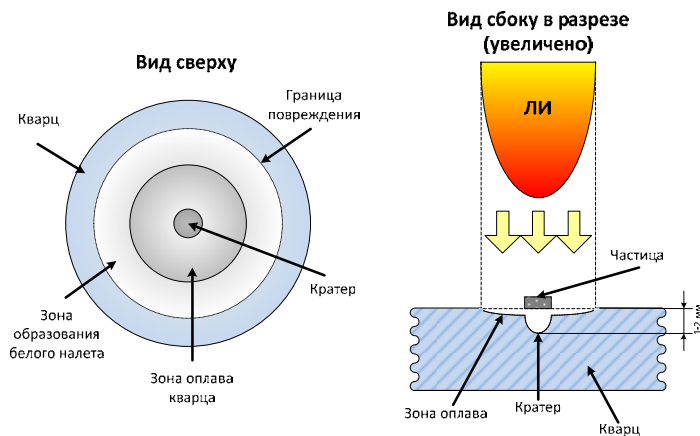
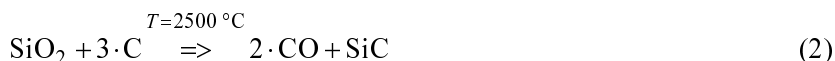


Рис. 4. Схема зоны воздействия ЛИ на частицу углерода, расположенную на кварцевой подложке

Из рис. 3 и 4 видно, что при нагревании частицы углерода лазерным излучением интенсивностью свыше $1,75 \text{ кВт/см}^2$ на поверхности образца в области под частицей образуется кратер, размер которого соизмерим с исходными размерами частицы. Размеры зоны химического травления и оплавления кварца вокруг частицы практически на порядок больше и близки к диаметру воздействующего лазерного пучка.

Таким образом, из сопоставления временной зависимости температур, фактов исчезновения частицы, образования кратера и зоны повреждения, граничной температуры начала реакции и учета химического состава исходных веществ (углерод и оксид кремния) можно прийти к выводу, что при лазерном нагреве частиц углерода, находящихся на кварцевой подложке при температуре свыше $2400\text{--}2500 \text{ }^\circ\text{C}$ протекает химическая реакция образования карбида кремния [6]:



Уточнение химической природы соединения, синтезированного после лазерного нагрева частицы графита на кварцевой подложке, было проведено по спектрам фотолюминесценции (ФЛ). На рис. 5 приведены ФЛ-спектры в центре кратера, где первоначально находилась частица графита, самой кварцевой подложки и промышленного карборунда. Из рис. 5 видно, что в диапазоне длин волн от 385 нм до 550 нм , соответствующих политипам SiC [7], наблюдаются три интенсивных пика на длинах волн $\lambda_1 = 441 \text{ нм}$, $\lambda_2 = 472 \text{ нм}$ и $\lambda_3 = 504 \text{ нм}$.

В целом, спектры ФЛ синтезированного продукта и промышленного карборунда, состоящего из смеси политипов SiC, практически идентичны между собой, тогда как спектры ФЛ исходных продуктов значительно отличаются.

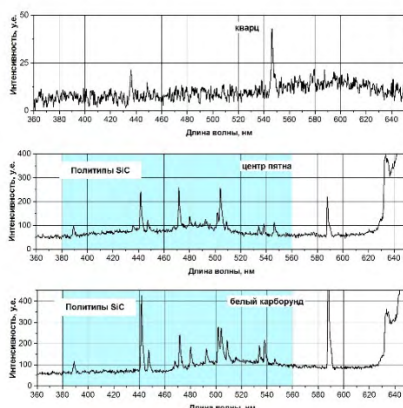


Рис. 5. Спектры фотолюминесценции кварца, карборунда и продукта синтеза графита с кварцем

Таким образом, проведенные измерения температуры и спектров фотолюминесценции однозначно показывают, что при лазерном нагреве частиц углерода (графита), размещенных на кварцевой подложке в инертной газовой среде, образуется карбид кремния. Образование карбида кремния обусловлено реакцией нагретого до высокой температуры углерода (графита) с оксидом кремния [6].

Численное моделирование

По условиям эксперимента, подложка с частицей углерода, через которую проходило непрерывное лазерное излучение, представляла собой диск с плоскопараллельными торцами, изготовленный из кварца с малым коэффициентом поглощения. На рис. 6 представлена геометрия задачи и фрагмент расчетной сетки.

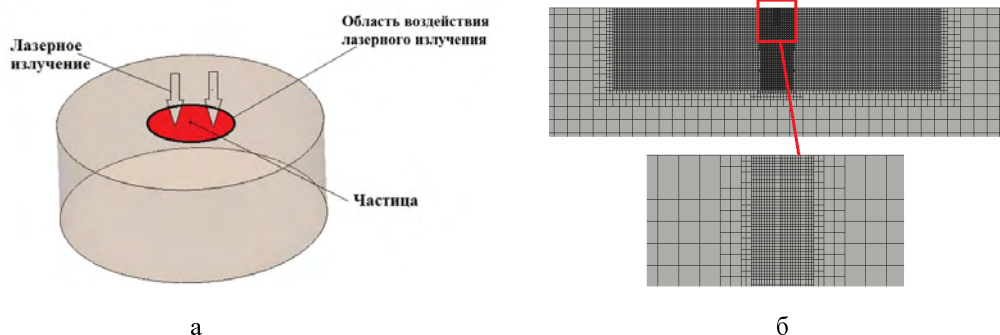


Рис. 6. Геометрическая модель исследуемого образца (а) и фрагмент расчетной сетки (б)

Кварцевая подложка имела радиус $R = 1,25$ см и толщину $L = 1$ см. В расчетах использовались теплофизические характеристики кварца, графита и карбида кремния приведенные в [8]. Частица моделировалась диском заданного радиуса. Такая постановка была принята для упрощения построения расчетной модели и соответствующей ей сетки. Частица располагалась в центре кварцевой подложки. Расчетный радиус частицы выбирался из условия равенства площадей частицы из эксперимента и моделируемой частицы в виде круга или эллипса. Так как реальная частица моделировалась диском бесконечно малой толщины, то в расчетах учитывалось только поверхностное поглощение, тогда как в действительности присутствует объемное поглощение из-за конечной толщины реальной частицы. В силу этого приближения результаты расчетов и экспериментов могут отличаться при малых значениях плотности мощности ЛИ. При больших плотностях мощности данный факт играет меньшую роль, так как из-за высоких градиентов температура быстрее выравнивается по объему.

Для получения температурных полей в расчетах моделировались различные варианты расчетных схем, выбранных с учетом особенностей проводимых экспериментов. В силу существенного различия размеров кварцевой подложки и моделируемых частиц выбиралась соответствующая расчетная сетка. В области частицы она была более подробной для повышения точности расчета.

С помощью пакета программ «ЛОГОС» [9] были рассчитаны два варианта лазерного нагрева одиночной инертной частицы, находящейся на прозрачной подложке, без учета фазовых переходов и протекания химической реакции между частицей и подложкой.

Для моделирования были выбраны опыты с графитовой частицей, находящейся в аргоне при плотностях мощности ЛИ, равные $q = 500, 1000$ и 1500 Вт/см². Во всех расчетах коэффициент поверхностного поглощения принимался постоянным и равным $\xi_f = 0,9$. Эквивалентный радиус частицы равнялся $r_{\text{ЭКВ}} = 240$ мкм. В первом варианте расчетов принимался идеальный тепловой контакт между частицей и кварцевой подложкой с коэффициентом термического сопротивления равным нулю. В соответствие с [10] под коэффициентом термического сопротивления понимается величина обратная коэффициенту теплоотдачи газового зазора между частицей и кварцевой подложкой, т. е.:

$$\alpha = \frac{h}{\lambda}, \quad R = \frac{1}{\alpha}, \quad (4)$$

где h – усредненная толщина зазора между частицей и кварцевой подложкой, м, λ – коэффициент теплопроводности среды в зазоре, Вт/м·К, R – коэффициент термического сопротивления, К·м²/Вт

В пакете программ «ЛОГОС» термическое сопротивление учитывается скачком температур между контактирующими средами, а зазор в явном виде не моделируется. Данный феноменологический подход позволяет получить хорошее согласие расчета с экспериментом.

Результаты проведенных расчетов и их сравнение с экспериментами для условий без учета протекания химической реакции образования SiC, приведены на рис. 7.

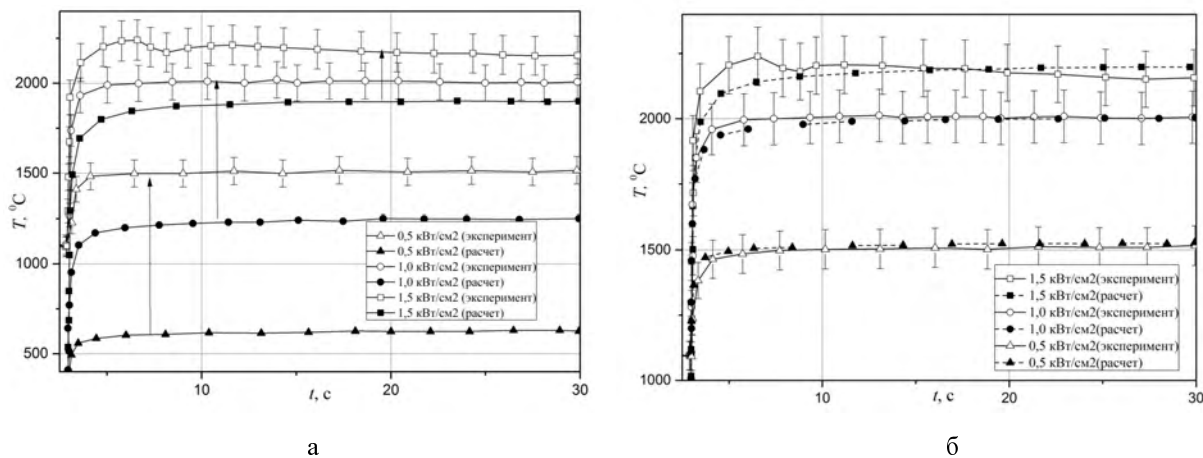


Рис. 7. Зависимости температуры частицы от времени в экспериментах и расчетах при идеальном тепловом контакте частицы с подложкой (а) и с учетом термического сопротивления (б)

Из рис. 7, а видно, что общий характер экспериментальных и расчетных зависимостей температуры от времени согласуются между собой: температура быстро выходит на стационарный уровень, когда приход лазерной энергии в частицу компенсируется кондуктивным, конвективным и лучистым отводом тепла. Однако значения стационарных экспериментальных и расчетных температур при большом времени лазерного облучения различались в 2 с лишним раза при одной и той же интенсивности ЛИ. Это различие было максимальным при малых интенсивностях ЛИ. Такая разница связана с не идеальностью теплового контакта между частицей и подложкой в выбранной нами расчетной модели. В реальных условиях эксперимента, когда частица графита с произвольной шероховатостью поверхности находилась на поверхности кварцевой подложки, идеальный тепловой контакт между ними, конечно же, отсутствовал. Из рис. 7, б видно, что учет термического сопротивления между областями расчетной сетки, моделирующей частицу и подложку, позволил согласовать результаты расчетов и экспериментов по значениям температур в центре частицы. Отметим, что в этом варианте тепловые потоки на границе между частицей и кварцем различались примерно на 10 %.

Таким образом, проведенные с помощью пакета программ «ЛОГОС» численные расчеты лазерного нагрева одиночной инертной частицы на кварцевой подложке с учетом неидеальности теплового контакта между ними и отсутствия фазовых переходов и химических реакций показали неплохое согласие с результатами экспериментов в диапазоне исследованных интенсивностях ЛИ до 1,5 кВт/см².

Для расчетного описания результатов экспериментов по лазерному нагреву частицы углерода на кварцевой подложке при плотностях мощности ЛИ выше 1,5 кВт/см², было принято, что при температуре $T \sim 2300\text{--}2500$ °С между углеродом и кварцем происходит реакция образования карбида кремния по реакции (2). В результате этой реакции на поверхности кварцевой подложки образуется слой карбида кремния, который будучи политипическим полупроводником с шириной запрещенной зоны в диапазоне от 2,2 эВ до 3,3 эВ [11, 12], имеет коэффициент поглощения, сильно от-

личающийся от коэффициента поглощения исходной частицы графита. Толщина этого слоя в условиях проводимых экспериментов может достигать нескольких микрометров.

При моделировании, принималось, что на первой стадии поглощения лазерного излучения в области частицы графита происходит с коэффициентом поглощения $\xi_f = 0,9$. При нагреве частицы до температуры 2300–2500 °С протекает химическая реакция образования карбида кремния и коэффициент поглощения в области частицы значительно уменьшается. Кроме того, экспериментальные исследования показали, что во всем сечении лазерного пучка, проходящего через кварцевую подложку, возникает область с коэффициентом поглощения, отличным от поглощения кварцевой подложки. Поэтому при численном моделировании лазерного нагрева графитовой частицы инертной газовой среде варьировались размеры областей поглощения и коэффициенты поверхностного поглощения. Эквивалентный радиус частицы принимался равным $r_{\text{ЭКВ}} = 259$ мкм. Коэффициент поверхностного поглощения для исходной частицы графита составлял так же, как и ранее $\xi_f = 0,9$. В данном варианте модели термическое сопротивление не учитывалось, так как предполагалось, что карбид кремния с подложкой имел идеальный тепловой контакт.

В расчетах было рассмотрено 2 варианта размеров областей поглощения лазерного излучения, образующихся в ходе реакции:

– область поглощения SiC соответствует размерам частицы $r = r_{\text{ЭКВ}}$, и дополнительная область радиусом $r = 1$ мм;

– область поглощения SiC радиусом $r = 500$ мкм, и дополнительная область поглощения радиусом $r = 3$ мм.

При моделировании второй стадии лазерного нагрева осуществлялась расчетная подгонка коэффициента поглощения SiC, т. к. он не был известен. Коэффициент поглощения варьировался в диапазоне от 0,1 до 0,45. В результате наилучшее согласие было получено при следующих параметрах:

– вариант 1: область, где образуется SiC, соответствует размерам частицы, то есть $r_{\text{ЭКВ}}$, и $\xi_f = 0,45$ при $q = 2,5$ кВт/см², $\xi_f = 0,60$ при $q = 1,75$ кВт/см², область радиусом $r = 1$ мм $\xi_f = 0,02$ для всех вариантов расчета;

– вариант 2: область, где образуется SiC, радиусом $r = 500$ мкм и $\xi_f = 0,15$ при $q = 2,5$ кВт/см², $\xi_f = 0,21$ при $q = 1,75$ кВт/см², и дополнительная область поглощения радиусом $r = 3$ мм и $\xi_f = 0,02$ для всех вариантов расчета.

Характерное время протекание реакции выбиралось по результатам экспериментов в пределах 0,7–2,5 секунд. В частности, для значения плотности мощности ЛИ $q = 1,75$ кВт/см² время реакции равнялось $t_p \approx 2,7$ с, а для $q = 2,5$ кВт/см² и больше время реакции составляло $t_p \approx 0,7$ с.

На рис. 8 сравниваются результаты расчетов с экспериментальными данными.

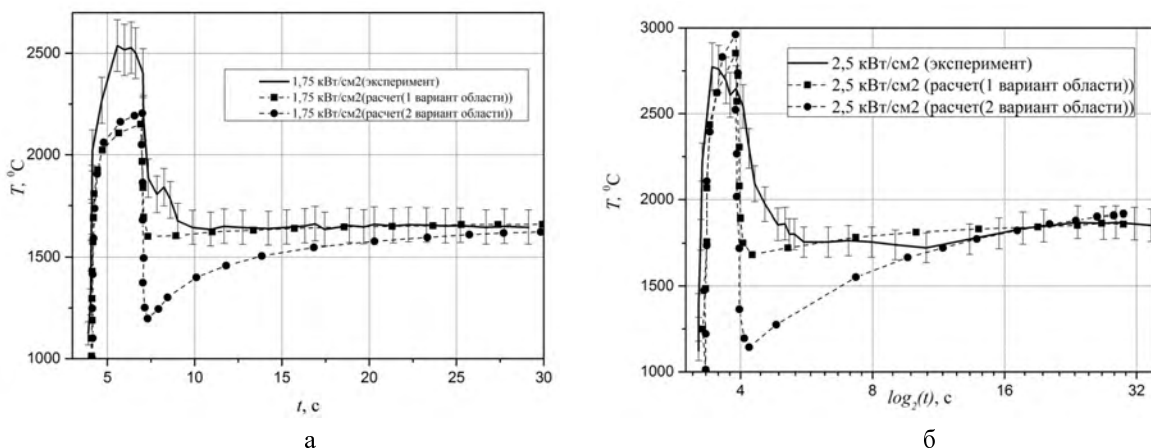


Рис. 8. Зависимость температуры частицы от времени при $q = 1,75$ кВт/см² (а) и $q = 2,5$ кВт/см² (б)

Из сравнения результатов, приведенных на рис. 8 видно, что как характер зависимости, так и значения температур, полученные в ходе расчетов и эксперимента, находятся в удовлетворительном согласии с экспериментом для 1 варианта расчетной области. При использовании 2 варианта расчетной области расчетные данные отличаются от эксперимента на стадии химической реакции. Это может быть связано с учетом всех особенностей протекания химической реакции.

Заключение

Проведено расчетно-экспериментальное исследование теплофизических, оптических и химических процессов, происходящих с углеродными частицами, находящимися на поверхности кварцевой подложки в инертной газовой среде и облучаемых непрерывным лазерным излучением интенсивностью в диапазоне от 0,35 до 3,5 кВт/см².

При лазерном облучении плотностью мощности менее 1,5–1,75 кВт/см² частицы углерода на кварце монотонно нагреваются до стационарной температуры как химически инертные объекты. Повреждения поверхности кварцевой подложки при этом не происходит. При плотности мощности в исследованном диапазоне от 1,75 до 3,5 кВт/см² наблюдалось двустадийное изменение температуры углеродной частицы. На начальной стадии процесса температура частицы за время 1–3 с достигала 2200–3000 °С, затем резко уменьшалась до стационарного уровня ~1400–1600 °С и держалась такой в течение всего оставшегося времени облучения. Сама частица исчезала, а на подложке образовывалась зона повреждения практически по всей зоне лазерного пятна с образованием кратера, центр которого совпадал с центром частицы.

Обнаруженный эффект резкого уменьшения температуры частицы углерода после ее лазерного нагрева свыше 2200–2400 °С объясняется образованием на кварцевой подложке карбида кремния SiC. Карбид кремния, являясь полупроводником, обладает существенно меньшим коэффициентом поглощения и нагревается в поле лазерного излучения до меньшей температуры. Синтез карбида кремния при лазерном нагреве углерода на кремниевой подложке подтверждается совпадением спектров фотолюминисценции образовавшегося продукта (карбида кремния) и промышленного карборунда.

С использованием программного модуля комплекса «ЛОГОС» – «ЛОГОС-Тепло» проведено численное моделирование процесса взаимодействия лазерного излучения с частицей углерода, находящейся на прозрачной подложке из кварца. Разработанная расчетная модель учитывает изменение теплофизических и оптических параметров среды вследствие химической реакции между углеродом и кварцем посредством изменения размеров областей поглощения, коэффициентов поверхностного поглощения и времени реакции образования карбида кремния. Получено удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных результатов.

Полученные результаты могут быть полезны для понимания механизма повреждения запяленных оптических элементов в поле мощного лазерного излучения.

Список литературы

1. Мазанов В. А., Макейкин Е. Н., Русин С. А. и др. Многоканальная спектрально-пирометрическая методика определения яркостной температуры поверхности тел // V Всероссийская школа для студентов, аспирантов, молодых ученых и специалистов по лазерной физике и лазерным технологиям. Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2011. С. 211–218.
2. Мазанов В. А., Макейкин Е. Н., Маркин С. В. и др. Взаимодействие излучения ХКИЛ с углеродными материалами // V Всероссийская школа для студентов, аспирантов, молодых ученых и специалистов по лазерной физике и лазерным технологиям. Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2011. С. 218–226.
3. Свет Д. Я. Объективные методы высокотемпературной пирометрии при непрерывном спектре излучения. М.: Наука, 1968. С. 385.
4. Брамсон М. А. Инфракрасное излучение нагретых тел, М.: Наука, 1964. С. 223.
5. Klinger N., Strauss E. L., Komarek K. L. Reactions between silica and graphite // J. Amer. Ceram. Soc., 1966. Vol. 49. P. 369–374.

6. Глинка Р. Л. Общая химия, М.: Химия, 1976. С. 711.
7. Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Майский С. М. и др. Таблицы спектральных линий. М.: Наука, 1977. С. 798.
8. Григорьева И. С., Мейлихова Е. З. Физические величины / Справочник под ред. М., Энергоиздат, 1991 г. С. 1232.
9. Пакет программ «ЛОГОС», версия 5. Свидетельство № 2017612306 от 20.02.2017.
10. Кутателадзе С. С., Боришанский В. М. Справочник по теплопередаче, М.: Государственное энергетическое издательство, 1958. С. 320–340.
11. Kahar S. M., Voon C. H., Lee C.C. et al. Synthesis of SiC nanowhiskers from graphite and silica by microwave heating // Materials Science. Poland, 2016. Vol. 34(4). P. 770–779.
12. Vix-Guterl C., Alix I., Ehrburger P. Synthesis of tubular silicon carbide (SiC) from a carbon–silica material by using a reactive replica technique mechanism of formation of SiC // Acta Materialia, 2004. Vol. 52. P. 1639–1651.