

# СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ОКСИДИНИРОВАННЫХ НАНОПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА АЛЮМИНИЙ КОРОТКИМИ СЕРИЯМИ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Х. Баззал<sup>1</sup>, Н. А. Алексеенко<sup>2</sup>, Е. С. Воропай<sup>1</sup>, М. Н. Коваленко<sup>1</sup>,  
Чинь Н. Х.<sup>1</sup>, А. П. Зажогин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Белорусский государственный университет, пр-т Независимости, 4, 220030, Минск, Беларусь  
e-mail: zajogin\_an@mail.ru

<sup>2</sup> Государственное научное учреждение «Институт порошковой металлургии  
имени академика О. В. Романа», ул. Платонова, 41, 220005, Минск, Беларусь  
e-mail: alekseenkon@rambler.ru

Изучено влияние количества сдвоенных лазерных импульсов на целенаправленное формирование компонентного и зарядового состава лазерной плазмы методом лазерной искровой спектроскопии (спектрометр LSS-1). При проведении экспериментальных исследований установлено, что наибольшая интенсивность линий ионов Al III наблюдается при малом количестве, порядка 15 импульсов, последовательных сдвоенных импульсов в серии. С использованием интервала 10 мкс проведено исследование процесса образования оксидированных нанопорошков Al от энергии импульсов. Для получения аэрозолей Al и продуктов, образующихся при взаимодействии ионов алюминия с кислородом и азотом воздуха, использовался закрытый стеклянный бюкс, куда помещалась мишень из алюминия. Размер первичных частиц, оцененный с помощью электронной микроскопии высокого разрешения преимущественно составил 50–60 нм, частицы собраны в агломераты.

**Ключевые слова:** оксидированные нанопорошки Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; субоксиды AlO; импульсное лазерное распыление; лазерная плазма; лазерная искровая спектроскопия; многозарядные ионы; сдвоенные лазерные импульсы.

## SPECTRAL STUDIES OF THE PROCESSES OF FORMATION OF OXYGENATED ALUMINUM NANOPOWDERS WHEN EXPOSED TO ALUMINUM BY SHORT SERIES OF TWIN LASER PULSES IN THE AIR ATMOSPHERE

Kh. Bazzal<sup>1</sup>, N. A. Alekseenko<sup>2</sup>, E. S. Voropay<sup>1</sup>, M. N. Kovalenko<sup>1</sup>,  
Trinh N. H.<sup>1</sup>, A. P. Zazhogin<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Belarusian state University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Belarus

<sup>2</sup> State scientific institution "Institute of powder metallurgy named after academician  
O. V. Roman" 41 Platonov str., 220005, Minsk, Belarus  
Corresponding author: A. P. Zazhogin (zajogin\_an@mail.ru)

The influence of the number of dual laser pulses on the targeted formation of the component and charge composition of laser plasma by laser spark spectrometry (LSS-1 spectrometer) was studied. During experimental studies, it was found that the highest intensity of the lines of Al III ions is observed at a small number, about 15 pulses, of successive

double pulses in a series. Using an interval of 10 mks, the process of formation of oxidized Al nanopowders from the energy of pulses was studied. To produce Al aerosols and products formed by the interaction of aluminum ions with oxygen and nitrogen in the air, a closed glass box was used, where an aluminum target was placed. The size of the primary particles measured by electron microscopy high resolution mostly made up of 50–60 nm, the particles are collected in agglomerates.

**Key words:** oxidized nanopowders Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; AlO suboxides; pulsed laser sputtering; laser plasma; laser spark spectrometry; multicharged ions; dual laser pulses.

## ВВЕДЕНИЕ

Одним из потенциально эффективных способов аккумуляции энергии является использование промежуточных энергоносителей, которые позволят также уменьшить затраты на экологию при распределении энергии. Удельные экономические показатели источников энергии на основе альтернативных в настоящее время значительно уступают аналогичным показателям традиционной энергетики. Это побуждает искать новые пути решения задач повышения эффективности, экономичности, надежности нетрадиционных источников энергии, снижения капитальных и эксплуатационных затрат и т.п. Не вызывает сомнения, что уже в ближайшей перспективе человечество будет вынуждено во всевозрастающих объемах использовать энергию возобновляемых источников энергии (ВИЭ), которые, как правило, расположены на значительном удалении от традиционных мест обитания людей и от мест потребления энергии. Эффективное освоение ВИЭ требует разработки технологий аккумуляции производимой ими энергии, а так же новых способов ее транспортировки к местам локализации потребителей энергии. Чрезвычайно перспективным материалом для решения этих задач может быть нанопорошок (НП) алюминия. В то же время стоит отметить, что НП металлов имеют повышенную химическую активность по сравнению с грубодисперсными и микронными порошками. Например, НП алюминия при температуре 80 °С реагирует с водой со взрывом, т.е. проявляет свойства щелочных металлов. НП металлов, полученные любым известным способом в среде аргона, водорода или смеси этих газов, являются пирофорными – воспламеняются при контакте с воздухом, поэтому пассивирование поверхности частиц является необходимой стадией в технологии производства нанопорошков [1–3].

Анализ и целенаправленное изменение компонентного, зарядового и энергетического распределения состава лазерного факела возможно на основе воздействия на первичную плазму дополнительного лазерного излучения. При двухимпульсном лазерном воздействии при различных углах падения луча на мишень и плазму возможно одновременное проведение высокочувствительного спектрального анализа, контроля концентрации возбужденных и заряженных частиц плазмы и управления составом плазмы, направляемой на подложку [4, 5].

Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия получения методом абляции сериями сдвоенных лазерных импульсов алюминиевых мишеней в воздушной атмосфере нанопорошков Al, которые могут быть использованы в технологии получения альтернативных источников энергии.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для проведения исследований использовали лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1 (изготовитель СП «ЛОТИС ТИИ»). Лазер может

работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц на длине волны 1064 нм. Длительность импульсов  $\approx 15$  нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может меняться от 0 до 100 мкс с шагом 1 мкс. Размер сфокусированного пятна примерно 50 мкм, при фокусном расстоянии объектива 104 мм.

Динамика образования одного из продуктов взаимодействия атомов алюминия с кислородом радикала AlO и наноккомплексов AlN изучена нами по эмиссионным спектрам этих молекул. Наиболее интенсивными электронно-колебательными полосами в эмиссионных спектрах AlO являются полосы с длинами волн 484,21 и 464,82 нм, а AlN (507,8 нм), а линий ионов: Al II (466,3 нм), Al III (452,92 нм), N II (399,5 нм).

Динамика образования ионов Al и нанокластеров AlN и AlO исследована при воздействии серий из 40 последовательных сдвоенных лазерных импульсов на алюминиевую мишень из сплава АД1. Мишень размещалась в прямоугольной стеклянной кювете, размером 40×20×30 мм, накрытой крышкой.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты, полученные при энергии импульсов 40 мДж, приведены на рис. 1, а. При проведении экспериментальных исследований установлено, что наибольшая интенсивность полос наблюдается для интервала между импульсами 9–15 мкс. С использованием интервала 10 мкс нами проведено исследование процесса образования Al и нанокластеров AlN и радикалов AlO от энергии импульсов. Данные проведенных исследований приведены на рис. 1, б.

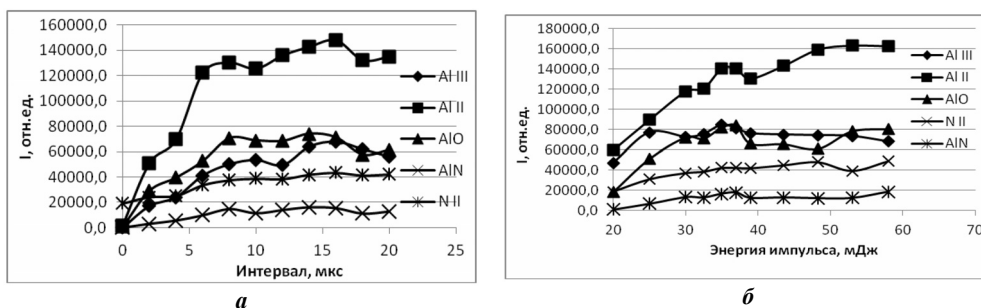
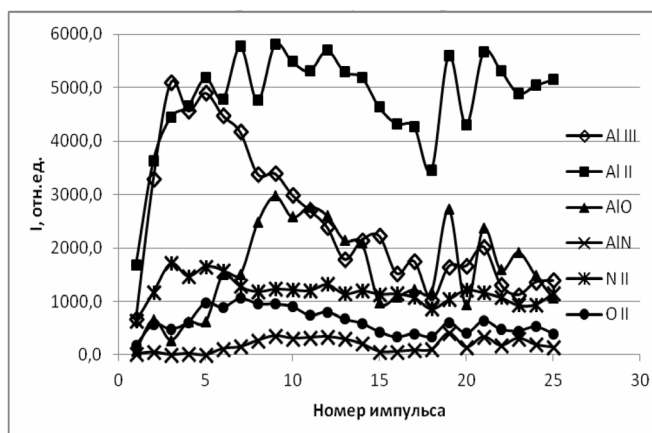


Рисунок 2. – а – Зависимость интенсивности линий ионов Al II (466,3 нм), Al III (452,92 нм), O II (407,59 нм) и полосы AlO (484,22 нм) от: а – интервала между импульсами; б – энергии импульсов

Как видно из полученных данных, процесс образования нанокластеров AlN, радикалов AlO с увеличением энергии до 35–40 мДж увеличивается, а затем несколько уменьшается. При сопоставлении графиков на рисунке 1 обращает внимание хорошая корреляция между возрастанием интенсивности полос AlO и AlN и существенным уменьшением интенсивности линии Al III (452,92 нм). В то же время интенсивность линий ионов Al II (466,3 нм) постепенно увеличивается. Наличие резкого временного порога скорости образования радикалов AlO указывает на то, что причину наблюдаемых явлений необходимо искать в особенностях плазмообразования внутри образующегося достаточно глубокого микроканала [5, 6].

Исследования показали, что наблюдается очень сильная зависимость скорости образования нанокластеров алюминия и продуктов взаимодействия их с кислородом и азотом от количества последовательных сдвоенных импульсов (глубина микроканала).

Более детальные результаты исследований, полученные при использовании энергии импульсов равных 52 мДж, представлены на рис. 2.



**Рисунок 2. – Зависимость интенсивности линий ионов Al II (466,3 нм), Al III (452,92 нм), N II (399,5 нм), O II (407,59 нм) и полос AlO (484,22 нм) и AlN (507,8 нм) от количества импульсов**

Наибольшая интенсивность линий, принадлежащих ионам Al III, наблюдается в интервале 1–15 импульсов, в то время как молекулы субоксида AlO и нанокластеры AlN и начинают эффективно образовываться при 7–10 импульсах. При меньшем числе импульсов (от 0 до 7) образование продуктов меньше, что может объясняться эффективным удалением частиц из пока еще мелкого кратера за счет конвективных потоков воздуха.

Картина плазмообразования в воздушной среде существенно усложняется из-за явления последействия, практически неизбежного при формировании глубоких отверстий сдвоенными импульсами, что вызывается накоплением аблированных микрочастиц и кластеров в атмосфере образующихся полостей. При этом воздействие последующего импульса, следующего через небольшой интервал времени, приводит к низкороговому оптическому пробую воздуха, насыщенного микрочастицами металла, и появлению одновременно двух разнесенных в пространстве плазменных образований. Одним из них является обычный факел лазерной плазмы на аблируемой поверхности и затем – на дне формируемого отверстия, а другим – плазменно-пылевое облако, также возникающее на оси лазерного пучка, но отстоящее от поверхности на определенном расстоянии. В этом случае появление плазменно-пылевой области, отстоящей на определенное расстояние от поверхности, приводит, с одной стороны, к дополнительной экранировке, а, с другой, по видимому, более важной, к созданию высокотемпературного плазменного облака высокого давления, разлетающегося преимущественно по направлению отверстия. Для определения электронной температуры высокотемпературной плазмы методом Орнштейна были использованы ионные линии алюминия Al III (452,9 нм,  $E_k = 20,55$  эВ) и Al III (360,16 нм,  $E_k = 17,81$  эВ). Оценки температуры этой области сделанной с использованием этих ионных линий алюминия дают значения порядка 28000–30000 К. На выходе из микросопла плазменно-пылевая область расширяясь, начинает турбулент-

но перемешиваться. Температура этой области резко падает. Так как свечение АЮ появляется при понижении температуры до определенного значения, то разумно предположить, что до этого момента температура была слишком высокой и все молекулы были в диссоциированном состоянии (температура разложения АЮ – 4400 К). Последний эффект обуславливает увеличение скорости образования продуктов взаимодействия атомов алюминия с воздухом после образования довольно глубокого микроканала. Следует отметить, что содержание нитрида в плазме очень мало, что, по-видимому, связано с более низкой его термической устойчивостью. Нитрид алюминия сублимирует, без плавления, при температуре, равной 2723 К [1].

Для оценки возможности практического получения нанопорошков были использованы энергия импульсов 52 мДж, интервал между импульсами 10 мкс. Облучение проводили сериями из 15 сдвоенных импульсов на одну точку, в течении 10 минут. Для анализа получаемых продуктов, осевших на поверхность пластинок из кремния, установленной вне зоны распространения лазерного факела (на дне и одной из сторон бюкса), использовался сканирующий электронный микроскоп. Изображения наночастиц и агломератов наночастиц, синтезированных при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на мишень из алюминиевого сплава АД1, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа приведены на рис. 3. Размер первичных частиц, оцененный с помощью электронной микроскопии высокого разрешения преимущественно составил 50–60 нм, частицы собраны в агломераты. Частицы имеют кристаллическую структуру и сферическую форму.

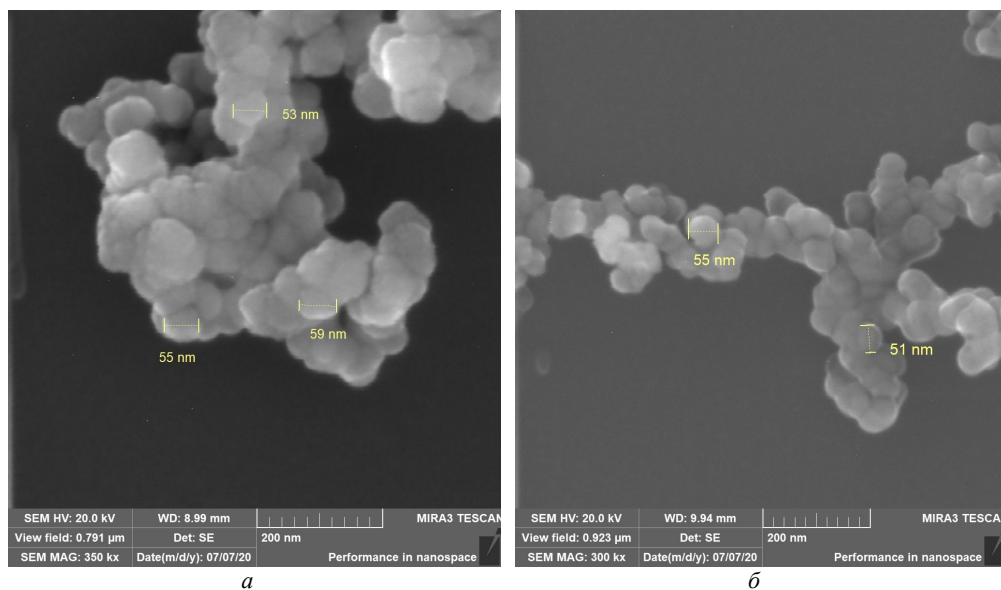


Рисунок 3. – Изображения наночастиц и агломератов: *а* – на дне; *б* – в стороне

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при двухимпульсной абляции мишени сериями из 15 последовательных сдвоенных импульсов и интервалах между импульсами  $\Delta t \approx 10\text{--}12$  мкс достигается максимальное увеличение концентрации оксидированных нанопорошков алюминия. Основной вклад в изменение интенсивности спектральных линий вносит

взаимодействие второго импульса с продуктами конденсации, образующимися в канале после воздействия первого импульса. При увеличении количества импульсов в серии выше определенного уровня (10–20) скорость процессов образования Al III уменьшается примерно в 5 раз, что связано с возможным изменением формы канала. Нанопорошки Al, покрытые слоем оксида алюминия, преимущественно имеют размер 50–60 нм.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Особенности физико-химических свойств нанопорошков и наноматериалов. А.П. Ильин [и др.] - Томск. Изд-во Томского политех. университета, 2012. – 196 с.
2. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев –М., 2005. – 416 с.
3. Наночастицы энергетических материалов: способы получения и свойства (обзор). / М. К. Бернер, В. Е. Зарко, М. Б. Талавар // Физика горения и взрыва, – 2013. – Т. 49, № 6. – С. 1–28.
4. Бураков В.С., Боханов А.Ф., Неделько М.И., Тарасенко Н.В. Изменение ионизационного состояния приповерхностной лазерно-индуцированной плазмы алюминия в двухимпульсных режимах абляции. // Квантовая электроника. – 2003. – Т.33, №12. – С.1065–1071.
5. Баззал, Х., Исследование процессов образования нитрида алюминия в плазме в зависимости от угла падения лазерных импульсов на мишень из алюминиевого сплава Д16Т в атмосфере воздуха / Баззал Х., Фадаиян А.Р., Зажогин А.П. //Ж. Белгосуниверситета, физика. – 2017. – №1. – С.34–42.
6. Климентов В.И., Конов Т.В. Кононенко С.В., Даусингер Ф. Особенности плазменной экранировки при абляционном формировании глубоких каналов высокоинтенсивным лазерным излучением. / Гарнов С.М. [и др.] // Квантовая электроника. – 1998. – Т.25, №1. – С.45–48.

### ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ БАРЬЕР В ДВУХСЛОЙНЫХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ ПРИ НАСЫЩЕНИИ ИХ АДСОРБИРОВАННОЙ ВОДОЙ

Ю. Ю. Бачериков<sup>1</sup>, П. М. Литвин<sup>1</sup>, С. В. Мамыкин<sup>1</sup>, О. Б. Охрименко<sup>1</sup>,  
В. Ю. Горонескуль<sup>1</sup>, С. В. Малюта<sup>1,3</sup>, И. А. Даниленко<sup>2</sup>, О. А. Горбань<sup>2</sup>, А. В. Гильчук<sup>3</sup>,  
А. Любчик<sup>4</sup>, Я. Байова<sup>5</sup>

<sup>1)</sup> *Институт физики полупроводников имени В.Е. Лашкарева НАН Украины, 03028, пр. Науки 41, Киев, Украина, e-mail: Yuyi@isp.kiev.ua*

<sup>2)</sup> *Донецкий физико-технический институт имени О.О. Галкиной, НАН Украины, 03028, пр. Науки 46, Киев, Украина*

<sup>3)</sup> *Национальный технический университет Украины "КПИ им. Игоря Сикорского", 03506, пр. Победы 37, Киев, Украина*

<sup>4)</sup> *Lusófona University, IDEGI, Campo Grande, 376 1749-024 Lisboa, Portugal*

<sup>5)</sup> *ООО «Нанотехцентр», Украина, 03680, ул. Кржижановского 3, Киев, Украина*

Исследованы однослойные и двухслойные структуры на основе нанопорошков  $ZrO_2+3\text{мол}\%Y_2O_3$  с разными температурами прокаливания (400 ° и 700 °С), сформированные в условиях изостатического прессования. Обнаружен эффект появления потенциального барьера в двухслойной структуре с разным размером частиц  $ZrO_2$  в каждом слое при её насыщении адсорбированной водой. Обсуждаются процессы, протекающие в этих структурах.

**Ключевые слова:** потенциальный барьер; двухслойная пористая структура;  $ZrO_2$ ; гидратированный слой.