

# Исследования процессов образования нанопорошков $Al_2O_3$ и Al при воздействии расфокусированных сдвоенных лазерных импульсов на алюминий в атмосфере воздуха

Х. Баззал<sup>1</sup>, Е. С. Воропай<sup>1</sup>, Н. А. Алексеенко<sup>2</sup>, М. Н. Коваленко<sup>1</sup>,  
N. H. Trinh<sup>3</sup>, А. П. Зажогин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь;  
e-mail: zajogin\_an@mail.ru

<sup>2</sup>Институт порошковой металлургии НАН Беларуси, Минск, Беларусь;

<sup>3</sup>Vinh University, Vinh City, Vietnam

Для установления условий оптимального влияния расфокусировки сдвоенных лазерных импульсов на целенаправленное формирование компонентного и зарядового состава приповерхностной лазерной плазмы проведены исследования ее методом лазерной искровой спектрометрии (ЛИС). При значении величины расфокусировки 1 мм проведено исследование процессов образования смешанных нанопорошков  $Al_2O_3$  и Al при воздействии сдвоенных лазерных импульсов энергией 53 мДж и меж-импульсным интервалом 10 мкс на алюминиевую мишень, помещенную в закрытую стеклянную прямоугольную кювету, размер первичных частиц  $Al_2O_3$  оцененный с помощью электронной микроскопии высокого разрешения, преимущественно составил 30–40 нм, а Al 45–60 нм. Частицы собраны в агломераты.

**Ключевые слова:** окисленные нанопорошки Al,  $Al_2O_3$ , субоксиды AlO, импульсное лазерное распыление, лазерная плазма, лазерная искровая спектрометрия, многозарядные ионы, сдвоенные лазерные импульсы.

## Введение

Теплопроводящие керамические подложки лучшее на сегодняшний день решение для электроизоляции и отвода тепла от электронных компонентов. Данные подложки на основе оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ) многократно превосходят эластичные листовые материалы типа КПТД и слюду по теплопроводности ( $25 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ) и электрической прочности ( $25 \text{ кВ} \cdot \text{мм}^{-1}$ ), обеспечивая отличные условия эксплуатации приборов независимо от их мощности.

Благодаря своим особым свойствам, таким, как значительно более низкая по сравнению с обычными дисперсными материалами температура спекания и плавления, повышенная химическая активность в процессах окисления, нанопорошки (НП) металлов нашли применение в производстве нанокерамических материалов, в качестве реагентов, компонентов и добавок при спекании [1, 2]. При изучении НП алюминия, как активатора спекания промышленного порошка АСД-4, установлено [1, 2], что с увеличением массовой доли НП алюминия снижается температура спекания (до 450–500 °С), степень усадки повышается до 60 %. Причиной такого эффекта является диффузионный механизм спекания, при котором НП алюминия в отсутствие химического взаимодействия при нагревании проявляет повышенную диффузионную подвижность, а также дисперсное упрочнение спеченных образцов за счет увеличения массовой доли оксидов алюминия, внесенных с НП алюминия.

Получаемые наноструктурные керамические материалы на основе оксида алюминия обладают комплексом более высоких тепловых и электрических характеристик, чем получаемые из микронных порошков [1–3].

При использовании схем и методов двухимпульсного лазерного воздействия при различных углах падения на мишень и плазму возможно одновременное проведение высокочувствительного спектрального анализа, контроля концентрации возбужденных и заряженных частиц плазмы и управлением составом плазмы, направляемой на подложку [4].

Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия для получения методом абляции сериями расфокусированных сдвоенных лазерных

импульсов алюминиевых мишеней в воздушной атмосфере нанопорошков Al и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для использования в технологиях получения нанокерамик для микроэлектроники. Образование кластеров оксида Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходит за счет реакции слипания различных его субоксидов (AlO, Al<sub>2</sub>O).

## 1. Материалы и методы

Динамика процессов образования ионов Al и радикалов AlO (прекурсоров для образования Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) исследовалась методом атомно-эмиссионной многоканальной спектроскопии на приборе LSS-1 (изготовитель СП «ЛОТИС ТИИ») при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на алюминиевый сплав типа АД1 от энергии (20–60 мДж) при временном интервале между сдвоенными импульсами равном 10 мкс в атмосфере воздуха [4]. Размер точки фокусировки ≈ 50 мкм при фокусном расстоянии ахроматического объектива 104 мм. Расфокусировка проводилась смещением мишени по отношению к фокусу. Методически это достигается механическим перемещением образца вдоль оптической оси спектрометра LSS-1 относительно фокуса лазерного луча на расстояние  $\Delta f$  – параметр расфокусировки. В зависимости от положения образца относительно фокуса лазерного луча выделяют три типа расфокусировки: нулевая ( $\Delta f=0$ ), положительная ( $\Delta f>0$ ) и отрицательная ( $\Delta f<0$ ). Увеличение параметра расфокусировки  $\Delta f$  приводит к росту площади лазерного пятна на поверхности образца, что снижает плотность потока излучения и потому увеличивает площадь абляции.

Динамика образования одного из продуктов взаимодействия атомов алюминия с кислородом радикала AlO и наноконплексов 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).

## 2. Результаты и обсуждение

Нами изучена динамика образования ионов Al, N, молекул AlN и AlO в процессе образования кратера на мишени в зависимости от энергии импульса (15–70 мДж) и изменения плотности мощности воздействующего излучения при расфокусировке.

Образец – пластинки сплава АД1 толщиной 1 мм. Интервал между импульсами 10 мкс, количество сдвоенных импульсов 40. В качестве примера на рис. 1 приведены зависимости интенсивности линий ионов Al, N, полос AlO и AlN в зависимости от параметров расфокусировки, при энергии импульсов 53 мДж.

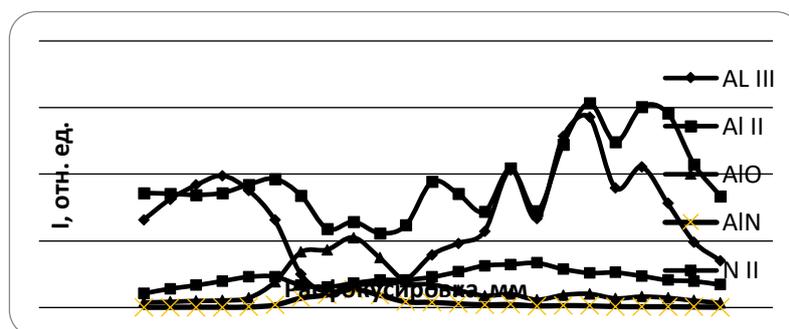


Рис. 1. – Зависимость интенсивности линий ионов Al, N, и полос радикала AlO и молекул AlN в спектрах от параметров расфокусировки.

При анализе данных в первую очередь заметна хорошая корреляция между возрастанием интенсивности полос AlO и существенным уменьшением интенсивности линии Al III (452,92 нм) и несколько меньшим изменением интенсивности линии N II при малой расфокусировке. Этот факт свидетельствует о непосредственном участии Al III в

термохимическом процессе образования оксидов и нитридов алюминия. Общим является рост интенсивности полос AlO с увеличением энергии и плотности мощности. При расфокусировке более +1 мм интенсивность линии ионов Al III увеличивается в несколько раз в сравнении с нулевой расфокусировкой, интенсивность линий ионов Al II, N II также более менее монотонно увеличивается. Одновременно с этим интенсивность полос AlO практически становится равным нулю, что еще раз в какой-то мере подтверждает механизм образования оксидов и нитридов алюминия из ионов алюминия Al III и воздуха.

При расфокусировке в отрицательную сторону интенсивность линий Al III увеличивается несколько меньше, чем при положительной расфокусировке. Интенсивность линий ионов N II при отрицательной расфокусировке порядка 4 мм практически падает до нуля.

Указанные факты могут быть связаны с пространственным разнесением областей формирования ионов Al III, O II и N II. Все указанное, по-видимому, связано с различием как форм микроканала образующихся при различной фокусировке, так и изменения условий взаимодействия второго импульса с продуктами конденсации остающимися в канале после воздействия первого импульса.

Исходя из полученных данных, для оценки возможности практического получения смешанных нанопорошков Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al были использованы энергия импульсов 53 мДж, интервал между импульсами 10 мкс, расфокусировка 1 мм. Облучение мишени, помещенной в накрытую крышкой стеклянную кювету размером 40x20x30 мм, проводили сериями из 50 двоек импульсов на одну точку в течение 10 минут.

Для анализа получаемых продуктов, осевших на поверхность пластинок из кремния, установленных вне зоны распространения лазерного факела (на дне и одной из сторон стеклянной кюветы), использовался сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения MIRA3 с рентгеноспектральным микроанализатором EDX X-Max. Изображения наночастиц и агломератов наночастиц, синтезированных при воздействии двоек лазерных импульсов на мишень из алюминиевого сплава АД1, приведены на рис. 2, а и рис. 2, б.

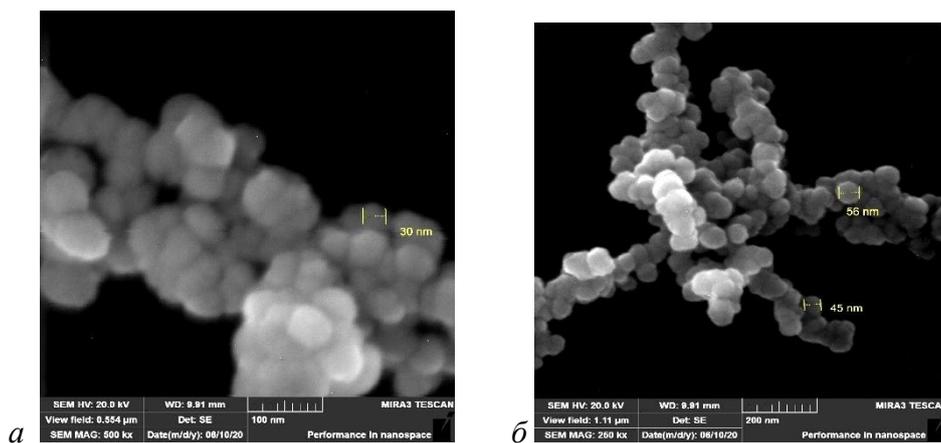


Рис.2. – Изображения наночастиц и агломератов: а – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; б – Al.

Размер первичных частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> преимущественно составляет 30–40 нм, Al – 45–60 нм. Частицы собраны в агломераты. Частицы имеют кристаллическую структуру и сферическую форму.

Правильная сферическая форма наночастиц свидетельствует о том, что процесс образования наночастиц проходил при высоких температурах, а агломеризация их обусловлена в первую очередь термодинамической нестабильностью наночастиц металла.

Как было отмечено в работе [5], важнейшей проблемой, непосредственно связанной с проблемой размерной зависимости поверхностного натяжения, является термодинамическая устойчивость наночастиц.

### Заключение

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования характеристик приповерхностной лазерной плазмы, образуемой вблизи поверхности многокомпонентной мишени, при воздействии на нее серий сдвоенных импульсов на поверхность показали возможность контроля и управления ионным и компонентным составом плазмы. Из приведенных результатов видно, что подбирая величину расфокусировки можно варьировать количеством алюминия в смешанном составе нанопорошков  $Al_2O_3$  и Al для разработки методов изготовления нанокерамик для различных применений. Нанопорошки Al, покрытые слоем оксида алюминия, преимущественно имеют размер 45–60 нм, нанопорошки  $Al_2O_3$  соответственно имеют размер примерно 30 нм.

### Литература

1. Матренин С.В., Ильин А.П., Толбанова Л.О., Золотарева Е.В. Активирование спекания оксидной керамики добавками нанодисперсных порошков. Известия Томского политехнического университета. 2010. № 3. С. 24–28.
2. Ильин А.П. и др. Особенности физико-химических свойств нанопорошков и наноматериалов. Томск. Изд-во Томского политехнического университета, 2012. 196 с.
3. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005. 416 с.
4. Баззал Х. Воропай Е.С., Зажогин А.П., Патапович М.П. Спектральные исследования влияния расфокусировки на процессы образования AlO и AlN в плазме при воздействии лазерных импульсов на алюминиевый сплав Д16Т в атмосфере воздуха. Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Выпуск 11. Тверь. 2019. С. 48–56.
5. Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю. Об условиях термодинамической стабильности наночастиц. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2004. № 2. С. 73–78.

## Research of educational processes $Al_2O_3$ and Al nanopowders under the influence of defocused dual laser pulses per aluminum 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>, N. H. Trinh<sup>3</sup>,  
A. P. Zazhugin<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Belarusian State University, Minsk, Belarus;

<sup>2</sup>Powder Metallurgy Institute named after academician O. V. Roman, Minsk, Belarus;

<sup>3</sup>Vinh University, Vinh, Vietnam

To establish the conditions for the optimal effect of the defocusing of the shifted laser pulses on the purposeful formation of the component and charge composition of the near-surface laser plasma, its studies were carried out by laser spark spectrometry (LIS). At a defocusing value of 1 mm, the processes of formation of mixed  $Al_2O_3$  and Al nanopowders were studied under the influence of double laser pulses with an energy of 53 mJ and an inter-pulse interval of 10 microseconds on an aluminum target placed in a closed rectangular glass cell, the size of primary  $Al_2O_3$  particles estimated using high – resolution electron microscopy was mainly 30–40 nm, and Al – 45–60 nm. The particles are collected in agglomerates.

**Keywords:** oxidized nanopowders Al,  $Al_2O_3$ , AlO suboxides, pulsed laser sputtering, laser plasma, laser spark spectrometry