

**Исследования процессов получения нанопорошков,  
прекурсоров для получения нанокерамик типа  $MgAl_2O_4$ ,  
допированных Fe, при воздействии на сплавы AMg2 и Mg95  
сдвоенными лазерными импульсами в атмосфере воздуха**

**Е. С. Воропай<sup>1)</sup>, М. Н. Коваленко<sup>1)</sup>, Н. А. Алексеенко<sup>2)</sup>, Л. В. Маркова<sup>2)</sup>,  
А. П. Зажогин<sup>1)</sup>**

<sup>1)</sup> Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,  
e-mail: [zajogin\\_an@mail.ru](mailto:zajogin_an@mail.ru)

<sup>2)</sup> ГНУ «Институт порошковой металлургии», Минск, Беларусь;  
e-mail: [alekseenkon@rambler.ru](mailto:alekseenkon@rambler.ru)

Исследованы процессы образования смешанных нанопорошков оксидов Al, Fe и Mg при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на гибридную мишень, состоящую из пластинок сплавов алюминия AMg2 (Fe – 0,5 %) и магния Mg95, склеенных между собой и помещенную в закрытую стеклянную прямоугольную кювету. Показана возможность получения нанопорошков-прекурсоров для получения нанокерамик типа  $Fe_xMg_{1-x}Al_2O_4$ . Размер наночастиц в порошке порядка 30-45 нм. Частицы слабо агломерированы.

**Ключевые слова:** нанопленки; оксиды алюминия, железа и магния; импульсное лазерное распыление; лазерная плазма; лазерная искровая спектроскопия.

**Studies of the processes of obtaining nanopowders, precursors for the  
production of nanoceramics of the  $MgAl_2O_4$  type, doped with Fe, when the  
AMg2 and Mg95 alloys are exposed to dual laser pulses in an air atmosphere**

**E. S. Voropay<sup>1)</sup>, M. N. Kovalenko<sup>1)</sup>, N. A. Alekseenko<sup>2)</sup>, L. V. Markova<sup>2)</sup>,  
A. P. Zajogin<sup>1)</sup>**

<sup>1)</sup> Belarusian State University, Minsk, Belarus, e-mail: [zajogin\\_an@mail.ru](mailto:zajogin_an@mail.ru)

<sup>2)</sup> Powder Metallurgy Institute, Minsk, Belarus, e-mail: [alekseenkon@rambler.ru](mailto:alekseenkon@rambler.ru)

The processes of formation of mixed nanopowders of Al, Fe and Mg oxides under the influence of dual laser pulses on a hybrid target consisting of aluminum alloy plates AMg2 (Fe – 0.5 %) and magnesium Mg95, glued together and placed in a closed glass rectangular cell, have been studied. The possibility of obtaining precursor nanopowders for the production of nanoceramics of the  $Fe_xMg_{1-x}Al_2O_4$  type has been demonstrated. The size of nanoparticles in the powder is about 30–45 nm. The particles are weakly agglomerated.

**Keywords:** nanofilms; aluminum, iron and magnesium oxides; pulsed laser sputtering; laser plasma; laser spark spectrometry.

**Введение**

Одно из актуальных на сегодняшний день применений нанопорошков – изготовление различных специальных видов керамик, включая оптические, которые могут быть как активными средами, так и другими элементами (модуляторы добротности и др.) для твердотельных лазеров [1, 2].

Перспективным материалом для активных элементов лазеров с длиной волны излучения 2–5  $\mu\text{m}$  является нанокерамика на основе магний-алюминиевой шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , допированная двухвалентными ионами железа  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ . В диапазоне 0,23–5,3 мкм оптические потери нанокерамики шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  не превышают значения  $1 \text{ см}^{-1}$ . Хорошим прекурсором для изготовления образцов нанокерамик являются нанопорошки, синтезированные в лазерном факеле [1, 2].

Использование нанопорошков, с одной стороны, позволяет улучшить спекаемость керамики, а с другой – создать лучшие условия для схлопывания пор. Пористость является решающей микроструктурной особенностью, определяющей оптические свойства материала. Проведенные многочисленные исследования [2, 3] показали, что распределение частиц по размерам должно быть по возможности узким, для того чтобы не происходило разной усадки вокруг разных частиц при их спекании. С другой стороны, моодисперсные частицы образуют более рыхлую упаковку, чем порошки, приготовленные из частиц разного, но контролируемого размера, чтобы заполнить промежуточное пространство. Частицы желательно иметь однородные по форме. Она необходима для достижения более плотной упаковки. Частицы очень малого размера (менее 10 нм) неудобны для работы, в частности для прессования, и поэтому предпочтительный размер частиц для изготовления прозрачной керамики лежит в пределах от 10 до 100 нм.

Лазерная абляция твердых тел наносекундными импульсами умеренной интенсивности используется во многих научных и практических приложениях. Импульсное лазерное распыление различных мишеней широко используется для формирования тонкопленочных структур и нанопорошков из самых различных материалов. Физические процессы, связанные с образованием приповерхностной лазерной плазмы, разлетом ее и формированием нанопорошков настолько многофакторны, что не удается получить достаточно простых закономерностей, описывающих эти процессы. Так, в частности, методу моноимпульсного лазерного распыления присущи некоторые недостатки, одним из которых является образование микрокапель (0,1–1 мкм) при абляции мишеней [2]. Часто наблюдается интенсивное образование фрактальных структур [2–4].

Цель настоящей работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия для получения прекурсоров для изготовления нанокерамики типа  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  допированной ионами железа методом последовательной абляции сериями сдвоенных лазерных импульсов в воздушной атмосфере гибридной мишени, состоящей из пластинок сплавов алюминия  $\text{AlMg2}$  ( $\text{Fe} - 0,5 \%$ ) и магния  $\text{Mg95}$ , склеенных между собой. Образование кластеров  $\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  происходит за счет реакции слипания различных субоксидов Al, оксидов Fe и Mg при их турбулентном перемешивании в лазерном факеле на выходе из микроканала. При конденсации ионы железа имеют возможность встраиваются в кристаллическую решётку шпинели вместо ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и имеют валентность равную двум.

## 1. Экспериментальные результаты

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Лазер обладает широкими возможностями для регулировки как энергии импульсов (до 80 мДж), так и временного

сдвига между сдвоенными импульсами (0–100 мкс) излучения. Частота импульсов 10 Гц, средняя длительность импульса 15 нс.

Динамика процессов образования атомов и ионов Al, Mg, Fe, радикалов AlO исследовалась методом лазерной атомно-эмиссионной многоканальной спектроскопии при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на гибридную мишень, состоящую из склеенных между собой пластинок из алюминиевого сплава типа АМг2 (Fe ~ 0,4%) и магния Mg95 от энергии (20–60 мДж) и интервала между импульсами от 0 до 50 мкс. Толщина пластинок по 0,6 мм. Размер точки фокусировки ≈ 50 мкм при фокусном расстоянии ахроматического объектива 104 мм.

Для оценки возможности практического получения нанопорошков были использованы энергия импульсов 53 мДж, устанавливался интервал между импульсами 10 мкс.

Облучение проводили сериями из 150 сдвоенных импульсов на точку мишени. Всего было 64 точек, с шагом 0,45 мм, 8 строк по 8 точек в строчке. Размер области облучения на мишени 4×4 мм. Мишень помещена в стеклянную кювету размером 40x20x30 мм, накрытой крышкой.

На рис. 1, а в качестве примера представлены результаты по зависимости интенсивности линий атомов Al, Fe и Mg, ионов Al и полос AlO от количества импульсов для одной точки.

Для анализа получаемых продуктов, осевших на поверхность пластинок из кремния, установленных вне зоны распространения лазерного факела на дне стеклянной кюветы, использовался сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения MIRA3 с рентгеноспектральным микроанализатором EDX X-Max. СЭМ изображение порошка представлено на рис. 1, б.

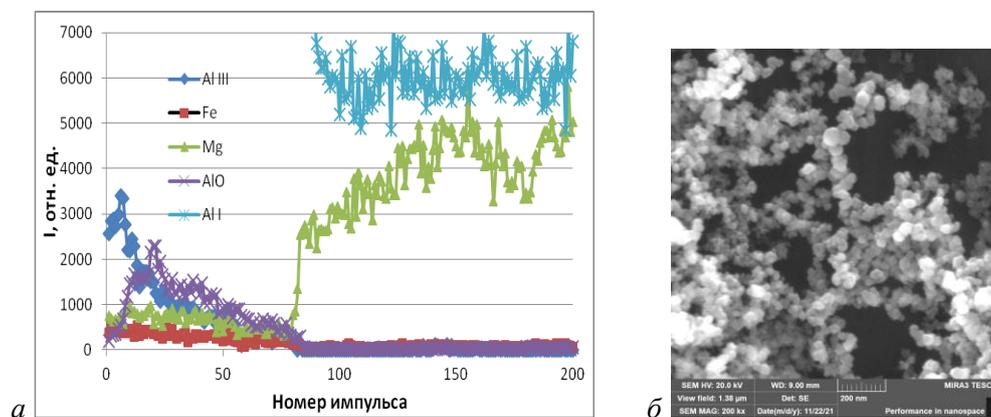


Рис. 1. а – Зависимость интенсивности линий ионов Al III (452,92 нм), атомов Mg I (518,47 нм) и Fe I (438,35 нм), полосы радикала AlO (484,21 нм), от количества импульсов; б – изображения наночастиц и агломератов из Al, оксидов алюминия, магния и железа

Наблюдаемая нелинейная зависимость интенсивности ионных линий Al и полос AlO от номера импульса может быть объяснена следующим образом. При импульсно-периодическом высокоинтенсивном лазерном воздействии в одну точку мишени, в результате процесса лазерной абляции, происходит вынос массы вещества мишени и образуется микроканал. При увеличении глубины кратера,

формируемого при импульсно-периодическом лазерном воздействии на мишень, образующийся конический микроканал может служить аналогом сопла, проходя через которое, вещество мишени будет более эффективно кластеризоваться. Концентрация кластеров и их распределение за срезом сопла будет определяться геометрией сопла. Сопло с коническим профилем имеет преимущество: распределение плотности кластеров за его срезом является наиболее однородным. При расширении газа сквозь сопло, кластеризации подвергается не все атомы или молекулы газа, а только определенный их процент. После пробивки пластинки из сплава АМг2 в факел начинают поступать атомы и ионы магния совместно с атомами алюминия, испаряемые с боковой поверхности микроканала при абляции пластинки из сплава Мг95.

Следует отметить, что при высокой температуре и субоксиды алюминия разлагаются на простые ионы. Так для АlО температура кипения равна 2253 К, а разложения 4400 К. То есть область лазерной плазмы, где температура порядка 4400–5500 К, будет наиболее оптимальной для образования субоксидов АlО, а при дальнейшем охлаждении при турбулентном перемешивании паров субоксидов алюминия с оксидами магния и с воздухом на выходе из микросопла, – образования MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Для оксида магния T<sub>плав.</sub> 2825 °С и T<sub>кип.</sub> 3600 °С.

Зависимость изменения температуры и интенсивности полосы от количества импульсов в области образования субоксидов АlО приведена на рис. 2, а.

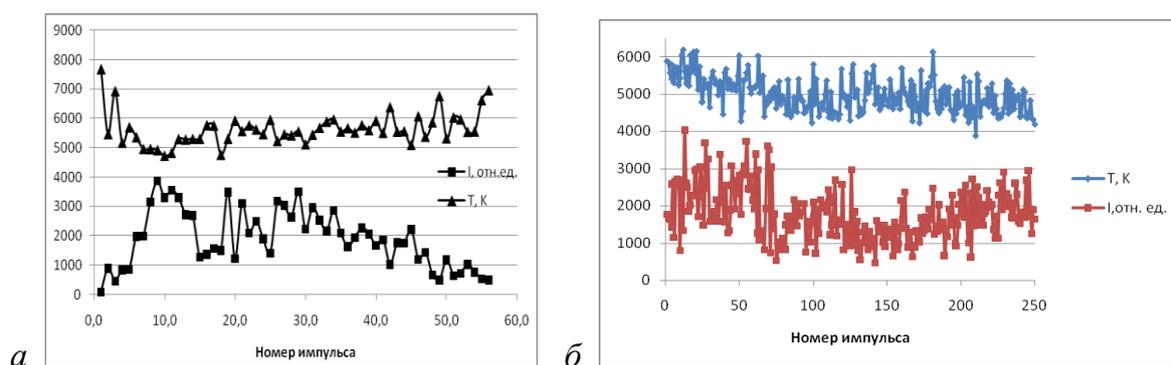


Рис. 2. а – Зависимость интенсивности полосы и температуры для АlО; б – зависимости интенсивности линии Fe I (407,17 нм) и температуры от номера импульса

Аналогичный процесс, как и для радикалов АlО, можно предположить и для образования оксидов железа. Как видно из графиков, приведенных на рис. 2, б, интенсивность линии железа с увеличением глубины канала (55–65 имп) повышается, а затем несколько уменьшается и стабилизируется. Температура приповерхностной плазмы, определенная методом Орнштейна по двум линиям железа, примерно равна 5000 К, что близко к температуре в области для АlО.

Совместное наличие атомов и ионов алюминия, железа и кислорода при турбулентном перемешивании и резкое падение температуры в этой области повышает вероятность образования оксидов. Здесь следует отметить, что температура плавления наночастиц оксидов алюминия и оксида железа радиусом 25 нм примерно равны 1000 К, в то время как для MgO она почти равна температуре плавления макрочастиц 2726 и 2825 К соответственно [4].

Размер первичных наночастиц в порошке преимущественно составляет 30–45 нм, частицы собраны в агломераты. Частицы имеют кристаллическую структуру и сферическую форму. Сферическая форма наночастиц, полученных в экстремальных условиях, указывает на то, что частицы при охлаждении определенное время находятся в жидком состоянии и испытывают громадное давление за счет Лапласова сжатия. В таком состоянии поры, пустоты и прочее выдавливается на поверхность частицы. Наличие небольшого количества наночастиц Al (размером 50–60 нм) в порошке позволяют значительно снизить температуру спекания и улучшить качество нанокерамики.

Процесс осаждения слоя фракталов на подложке занимает достаточно большее время. Полное время осаждения образующейся пылевой плазмы составляло нескольких десятков минут.

### **Заключение**

Таким образом, при двухимпульсной абляции мишени сериями из 150 последовательных сдвоенных импульсов и интервалах между импульсами  $\Delta t \approx 10\text{--}12$  мкс достигается максимальное увеличение концентрации смешанных нанопорошков алюмомагниевого шпинели, легированной железом. Основной вклад в изменение интенсивности спектральных линий вносит взаимодействие второго импульса с продуктами конденсации, образующимися в канале после воздействия первого импульса. Нанопорошки преимущественно имеют размер 30–45 нм. Из приведенных результатов видно, что, подбирая количество импульсов, можно варьировать количеством оксидов алюминия, железа, магния в прекурсорах для разработки методов изготовления нанокерамик  $\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  для различных применений.

### **Библиографические ссылки**

1. Осипов В. В. Высокопрозрачные керамики, приготовленные на основе нанопорошков, синтезированных в лазерном факеле. Часть 1. Особенности получения. / В. В. Осипов, В. В. Платонов, В. С. Шитов // Фотоника. 2017. Т. 67, № 7. С. 52–70.
2. Синтез нанопорошков из  $\text{Fe:MgAl}_2\text{O}_4$  в лазерном факеле, / В. В. Осипов [и др.]. Междунар. науч.-исслед. журн. 2018. выпуск 8(74). С. 32–39.
3. Болтачев Г. Ш., Волков Н. Б. Размерный эффект в процессах компактирования нанопорошков. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36, вып.17. С. 96–103.
4. Юров В. М. Оценка температуры плавления наночастиц некоторых оксидов металлов / В. М. Юров, В. Ч. Лауринас, С. А. Гученко // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2019. № 1. С. 38–42.