

ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОЦЕССОВ
ОБРАЗОВАНИЯ НАНОПОРОШКОВ Al_2O_3 ПРИ
ВОЗДЕЙСТВИИ НА АЛЮМИНИЙ СЕРИЯМИ СДВОЕННЫХ
ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Воропай Е.С.¹, Алексеенко Н.А.²,
Коваленко М.Н.¹, Маркова Л.В.², Зажогин А.П.¹

¹Белорусский государственный университет, Минск

²ГНУ «Институт порошковой металлургии», Минск

Проведено исследование особенностей процессов образования смешанных нанопорошков Al_2O_3 , прекурсоров для изготовления прозрачных нанокерамик, при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на алюминиевую мишень, помещенную в закрытую стеклянную прямоугольную кювету, в зависимости от количества точек и количества импульсов. Показано, что взаимодействие лазерного излучения с образующимся фрактальным облаком приводит к развитию процесса частичной экранировки и проблемам доставки энергии излучения на дно канала и, как следствие, количеству поступающего материала. Размер первичных частиц Al_2O_3 преимущественно составил 30–45 нм. Частицы слабо агломеративированы.

Синтез наноразмерных частиц открывает широкие перспективы получения новых материалов, обладающих необычными свойствами. Благодаря своим особым свойствам, таким, как значительно более низкая по сравнению с обычными дисперсными материалами температура спекания и плавления, ряд нанопорошков (НП) оксидов металлов нашли применение в производстве прозрачных керамических материалов [1, 2].

Использование нанопорошков, с одной стороны, позволяет улучшить спекаемость керамики, а с другой – создать лучшие условия для схлопывания пор. 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, монодисперсные 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.

Среди большого разнообразия оксидных керамических материалов особый интерес у материаловедов вызывает нанокерамика на основе оксида алюминия (Al_2O_3), которая, благодаря высоким показателям плотности,

твердости, электрическим характеристикам и теплопроводности широко используется в микро- и нанoeлектронике [1, 2].

Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия для получения методом абляции сериями сдвоенных лазерных импульсов алюминиевых мишеней в воздушной атмосфере смешанных нанопорошков Al_2O_3 и Al высокого качества для использования в технологиях получения высокопрозрачных нанокерамик для электроники.

Лазернохимический способ одновременно решает и задачу по созданию и использованию химически активной плазмы, полученной в результате воздействия лазерного излучения на газовую среду.

Существенным недостатком, ограничивающим применение моноимпульсного лазерного воздействия для получения качественных НП является механизм объемного испарения, который может быть источником конденсированного вещества и капель в продуктах испарения [2]. В отличие от этого, при использовании режима сдвоенных импульсов на первичные процессы плазмообразования будут накладываться процессы нагрева и испарения аэрозолей, нанокластеров, фракталов, образовавшихся при воздействии на поверхность объекта излучения первого импульса, вторым импульсом излучения. При использовании серий последовательных импульсов образуется микроканал, работающий как микросопло. Последние эффекты позволяют существенно уменьшить размеры продуктов абляции, образующихся на выходе из сопла, в результате быстрого охлаждения в расширяющемся облаке, вплоть до нанометровых. Образование нанопорошков оксидов алюминия достигается при взаимодействии паров металла с кислородом воздуха в условиях интенсивного турбулентного перемешивания образующихся продуктов на выходе из микроканала. Интенсивное охлаждение не только тормозит рост частиц, но и увеличивает скорость образования зародышей конденсированной фазы.

Для оценки возможности практического получения нанопорошков были использованы энергия импульсов 53 мДж, интервал между импульсами 10 мкс. Облучение проводили сериями из 50 сдвоенных импульсов на точку мишени. Всего было 100 точек, с шагом 0,4 мм. 10 строчек по 10 точек в строчке. Размер области облучения на мишени 4x4 мм. Мишень помещена в стеклянную кювету размером 40x20x30 мм, накрытой крышкой.

Для анализа получаемых продуктов, осевших на поверхность пластинок из кремния, установленных вне зоны распространения лазерного факела (на дне и одной из сторон бокса), использовался сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения MIRA3 с рентгеноспектральным микроанализатором EDX X-Max.

Изображения синтезированных наночастиц и агломератов наночастиц, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа приведены на рис. 1.

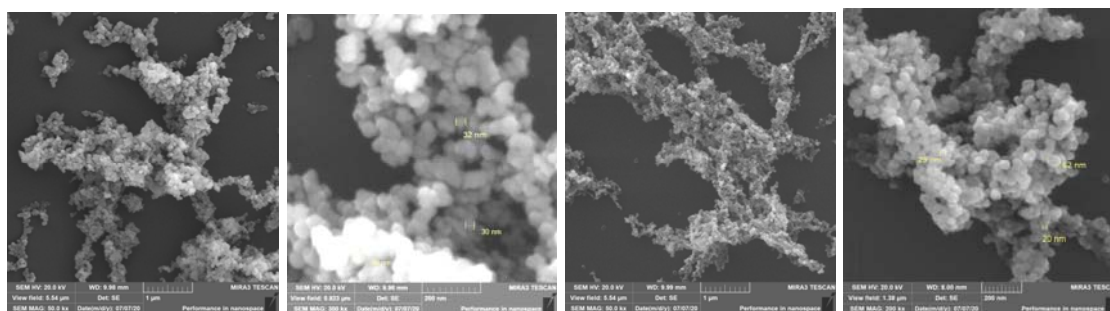


Рис. 1. СЭМ изображения наночастиц и агломератов:
а, б – на дне; в, г – на боковой стороне

Размер первичных частиц 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. В образцах порошков присутствует небольшое количество нанокластеров Al с размерами 50–60 нм, что является благоприятным фактором для получения прозрачной нанокерамики.

В результате действия лазерного излучения на мишень кроме образования кластеров происходит их сборка в мезоскопические неупорядоченные структуры. Видно, что данные структуры имеет разветвленную структуру и иерархически организованы из более мелких фрактальных кластеров. Физика этого процесса и его контроль представляют интерес с точки зрения управляемого получения таких структур. Общепринятой моделью процесса образования разветвленных фрактальных микроскопических структур из парогазовой фазы является модель агрегации ограниченная диффузией. При соударениях между собой ассоциаты разрастаются и уплотняются, что также ведет к образованию фрактальных зародышей.

Развитие процессов в воздушной среде и в лазерном факеле от времени приведено на рис. 2. Среднее время, затрачиваемое на процесс абляции в одной точке мишени и переход к следующей точке, примерно равно 8,6 с.

Наблюдается сильная зависимость интенсивности всех линий от времени. При небольшом числе пробитых точек (одна строчка) интенсивность ионных и атомных линий алюминия падает почти в два раза. В последующем периоде интенсивность атомных и ионных линий Al остается более-менее постоянной.

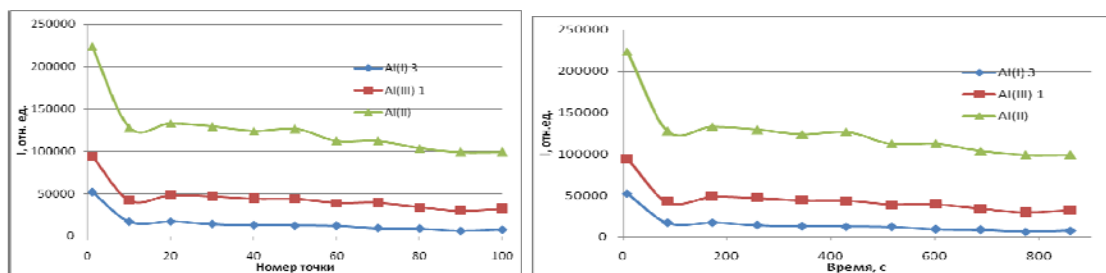


Рис. 2 Зависимость интенсивности атомной Al(I) и ионных Al(II) и Al(III) линий: а – от номера точки; б – от времени

Проведем обсуждение полученных результатов с использованием предложенного в литературе механизмом быстрого формирования фрактальных кластеров из перколяционных структур, существующих в лазерном факеле [4]. Лазерное испарение конденсированных сред производит многочисленные типы кластеров и кластерных структур. После воздействия сдвоенного лазерного импульса на мишень в расширяющемся лазерном факеле производится большое количество компактных микрочастиц, в зависимости от условий эксперимента и происходит формирование из них фрактальных микрокластеров, гигантских фрактальных кластеров и фрактальных нитей и клубков.

В обзоре [5] проанализированы термофизические параметры низкотемпературной плазмы при испарении металлов лазерным излучением умеренной интенсивности и рассмотрены процессы формирования компактных микрокластеров в парах расширяющегося факела при понижении температуры. При этом обнаружено, что фрактальные структуры, в том числе гигантские фрактальные кластеры, образуются непосредственно после окончания лазерного импульса (за времена, меньшие 0,1 с). Предполагается, что быстрое формирование фрактальных кластеров тесно связано с реализацией перколяции в лазерном факеле [5].

В работе [5] показано, что после окончания греющего лазерного импульса в результате кластер-кластерной агрегации образуются линейные и разветвленные агрегаты, равномерно распределенные по всему замкнутому объему. Время установления равномерного распределения рассеивающих частиц в камере составляло около 5 мин.

Фрактальными структурами, которые формируются в парогазовой фазе у поверхности мишени во время действия импульса лазерного излучения, являются перколяционные кластеры, которые могут быть образованы, в частности, из компактных микрокластеров, возникающих в процессе конденсации. Для быстрого (неагрегационного) формирования фрактальных макрообразований из перколяционных структур необходимо, чтобы последние не разрушались при расширении плазменного факела. Это возможно при наличии сил притяжения между компактными микрокластерами, находящимися в узлах перколяционного кластера.

Взаимодействие лазерного излучения с таким фрактальным облаком в режиме плазмообразования будет приводить к развитию процесса самовоздействия, частичной экранировке и проблемам доставки энергии излучения на дно канала и, как следствие, изменению формы канала и количеству поступающего материала.

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования характеристик приповерхностной лазерной плазмы, образуемой вблизи поверхности мишени, при воздействии на нее серий сдвоенных импульсов на поверхность показали возможность контроля и управления характеристиками плазмы. Подбирая то или иное сочетание числа импульсов в сериях и количество точек можно варьировать смешанный состав нанопорошков Al_2O_3 и Al для разработки методов изготовления нанокерамик для различных применений.

Литература

1. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев - М., Физматлит, 2005. – 416 с.
2. В.В. Осипов, В.В. Платонов, В.С. Шитов. Высокопрозрачные керамики, приготовленные на основе нанопорошков, синтезированных в лазерном факеле. Часть 1. Особенности получения. – Фотоника, Т. 67, № 7, (2017) 52-70.
3. Болтачев Г.Ш., Волков Н.Б. Размерный эффект в процессах компактирования нанопорошков. – Письма в ЖТФ, Т. 36, вып.17 (2010) 96–103.
4. Каск Н.Е., Мичурин С.В., Федоров Г. М. Фрактальные структуры в лазерном факеле. Квантовая электроника, Т. 33 (1), (2003) 57-68.
5. Каск Н.Е. Перколяция и переход “металл-неметалл” при лазерном испарении конденсированных сред. Письма в ЖЭТФ. Т. 60 (1994) 204-208.

STUDIES OF THE FEATURES OF THE FORMATION OF Al_2O_3 NANOPOWDERS WHEN EXPOSED TO ALUMINUM BY A SERIES OF DOUBLE LASER PULSES IN THE AIR ATMOSPHERE

Voropay E.S., Alekseenko N.A., Kovalenko M.N., Markova L.V., Zazhagin A.P.

Belarusian State University, Minsk

The study of the features of the formation of mixed Al_2O_3 nanopowders, precursors for the manufacture of transparent nanoceramics, when exposed to twin laser pulses on an aluminum target placed in a closed rectangular glass cell, depending on the number of points and the number of pulses. It is shown that the interaction of laser radiation with the resulting fractal cloud leads to the development of the partial screening process and problems of delivering radiation energy to the bottom of the channel and, as a consequence, the quantity of incoming material. The size of the primary particles of Al_2O_3 was mainly 30-45 nm. The particles are weakly agglomerated.