

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОПОРОШКОВ Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и AlN В ПЛАЗМЕ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СЕРИЙ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА АЛЮМИНИЕВЫЙ СПЛАВ АД1 В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Е.С. Воропай<sup>1)</sup>, Ходор Баззал<sup>1)</sup>, М.Н. Коваленко<sup>1)</sup>, М.П. Патапович<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск,  
Беларусь, voropay@bsu.by, bazzal\_khoder\_88@mail.ru, kovalenkom@bsu.by

<sup>2)</sup>Белорусская государственная академия связи, ул. П. Бровки 14, 220013 Минск, Беларусь,  
mpetpat@mail.ru

Проведено исследование зависимости процессов образования смешанных нанопорошков Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN и Al, прекурсоров для изготовления нанокерамик, при воздействии сдвоенных лазерных импульсов с энергией 53 мДж и междупульсным интервалом 10 мкс на мишень из алюминиевого сплава АД1 от количества импульсов. Установлено, что наибольшая интенсивность полос субоксида AlO (прекурсора для получения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и AlN наблюдается при 40-50 последовательных сдвоенных импульсах в серии. Для оценки возможности практического получения НП были использованы энергия импульсов 53 мДж, интервал между импульсами 10 мкс. Облучение проводили сериями из 50 сдвоенных импульсов на одну точку в течение 10 мин. Суммарное количество точек 100. Площадь 4x4 мм<sup>2</sup>. 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. Размер первичных частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, оцененный с помощью электронной микроскопии высокого разрешения, преимущественно составил 30-40 нм, AlN – 18-20 нм, а Al – 50-60 нм. Частицы собраны в агломераты.

**Ключевые слова:** оксидированные нанопорошки Al; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; субоксид AlO; AlN; импульсное лазерное распыление; лазерная плазма; лазерная искровая спектроскопия.

## STUDIES OF EDUCATIONAL PROCESSES NANOPOWDERS OF Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and AlN IN PLASMA UNDER THE ACTION OF A SERIES OF DOUBLE LASER PULSES ON ALUMINUM ALLOY AD1 IN THE AIR ATMOSPHERE

E.S. Voropay<sup>1)</sup>, Bazzal Khoder<sup>1)</sup>, M.N. Kovalenko<sup>1)</sup>, M.P. Patapovich<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosty Ave., 220030 Minsk, Belarus,  
voropay@bsu.by, bazzal\_khoder\_88@mail.ru, kovalenkom@bsu.by

<sup>2)</sup>Belarusian State Academy of Communications,

14 P. Brovki Str., 220013 Minsk, Belarus, mpetpat@mail.ru

The dependence of the formation of mixed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, and Al nanopowders, precursors for the manufacture of nanoceramics, on the number of pulses applied to a target made of aluminum alloy AD1 by double laser pulses with an energy of 53 mJ and between the pulse interval of 10 microseconds, is studied. It was found that the highest intensity of the bands of AlO suboxide (a precursor for the production of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and AlN is observed at 40-50 consecutive double pulses in a series. The pulse energy of 53 mJ and the interval between pulses of 10 microseconds were used to evaluate the possibility of practical production of NP. The irradiation was performed in a series of 50 double pulses per point, for 10 minutes. The total number of points is 100. The area is 4x4 mm<sup>2</sup>. The analysis of the obtained products deposited on the surface of silicon wafers installed outside the laser beam propagation zone (at the bottom and one side of the glass cell) was performed using a high-resolution scanning electron microscope MIRA3 with an X-ray spectral microanalyzer EDX X-Max. The size of the primary Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles estimated by high-resolution electron microscopy was mainly 30-40 nm, AlN-18-20 nm, and Al-50-60 nm. The particles are collected in agglomerates.

**Keywords:** oxidized nanopowders Al; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; AlO suboxides; AlN; pulsed laser sputtering; laser plasma; laser spark spectrometry.

## Введение

Нанопорошковые технологии являются одними из самых распространенных направлений в нанотехнологиях, и получаемые с их помощью нанопорошки (НП) находят применение в электронике, медицине, биологии, химическом катализе и других областях науки и техники [1]. Поэтому развитие методов синтеза наночастиц (НЧ) с требуемыми свойствами, главными из которых являются размер, форма, химический состав, структура и степень агломерации НЧ, является важной практической задачей. Основную долю НП составляют оксиды металлов (~80% мирового производства НП).

Среди большого разнообразия оксидных керамических материалов особый интерес у материаловедов вызывает нанокерамика на основе оксида алюминия ( $Al_2O_3$ ), которая, благодаря высоким показателям износостойкости, плотности, твердости, прочности при изгибе, стойкости к химически агрессивным средам, теплопроводности и высокому напряжению пробоя (25 кВ/мм), широко используется в микро- и нанoeлектронике [1-3].

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 керамических материалов в качестве реагентов, компонентов и добавок при спекании [2]. Введение в НП оксида алюминия небольшой добавки НП металлического алюминия обеспечило дополнительное увеличение относительной плотности (свыше 0.7) и улучшение однородности компактов. Благодаря высокой пластичности металлической компоненты этот подход исключает необходимость введения органической связки. При последующем спекании на воздухе происходит превращение металлической компоненты в оксид и дополнительное

уплотнение материала. В результате формируется оксидная керамика с наноразмерной структурой, состоящая из кристаллитов, имеющих размер от 20 до 500 нм, в зависимости от типа и количества дополнительных оксидных фаз (оксиды магния, иттрия, циркония, титана) в керамике.

Небольшие добавки нитрида алюминия в смесь улучшают теплопроводящие свойства нанокерамик.

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  $Al_2O_3$ ,  $AlN$  и  $Al$  для использования в технологиях получения нанокерамик и напыления тонких пленок для микро- и нанoeлектроники.

Следует отметить, что получение термодинамических параметров молекул оксида алюминия осложнено тем, что они не существует в газовой фазе, а, согласно основным существующим моделям гомогенной конденсации из пересыщенных паров [5], необходимо знать параметры состояния как для конденсированной фазы, так и для газообразной. Образование кластеров оксида происходит за счет реакции слипания различных его окислов (субоксидов  $AlO$  и  $Al_2O$ ).

## Результаты и их обсуждение

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. В качестве источника абляции и возбуждения приповерхностной плазмы спектрометр включает в себя двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемой энергией и интервалом между импульсами (модель LS2131 DM). Лазер обладает широкими возможностями как для регулировки энергии импульсов (до 80 мДж), так и временного сдвига между сдвоенными импульсами (0-100 мкс) излучения.

Динамика процессов образования  $AlO$  (одного из прекурсоров для образования

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ),  $\text{AlN}$  и ионов  $\text{Al}$  исследовалась при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на алюминиевый сплав типа АД1 при энергии импульсов 53 мДж и временном интервале между сдвоенными импульсами равном 10 мкс в атмосфере воздуха. Размер точки фокусировки  $\approx 50$  мкм при фокусном расстоянии ахроматического объектива 104 мм. Динамика образования субоксида  $\text{AlO}$  изучена нами по эмиссионным спектрам этой молекулы (484.21 нм),  $\text{AlN}$  (407.8 нм).

На рис. 1а приведены зависимости интенсивности линий ионов и полос  $\text{AlO}$  и  $\text{AlN}$  от количества импульсов в серии.

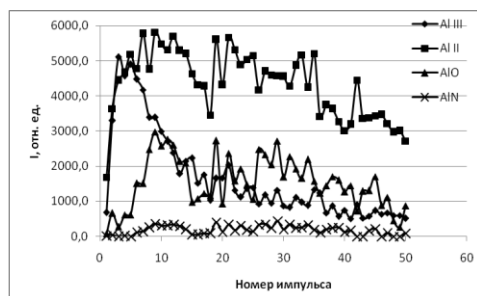


Рис. 1. Зависимости интенсивности линий ионов алюминия и полос  $\text{AlO}$  и  $\text{AlN}$  от количества импульсов в серии

Fig. 1 Dependences of the intensity of the lines of aluminum ions and bands of  $\text{AlO}$  and  $\text{AlN}$  on the number of pulses in a series

Наблюдаемая нелинейная зависимость интенсивности ионных линий  $\text{Al}$  и полос  $\text{AlO}$  и  $\text{AlN}$  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 кониче-

ским профилем имеет преимущество: распределение плотности кластеров за его срезом является наиболее однородным. При расширении газа сквозь сопло, кластеризация подвергается не все атомы или молекулы газа, а только определенный их процент.

При воздействии лазера на мишень возникает плазменный факел в среде рабочего газа. Помимо того, что образуются пары материала мишени, которые оседают на подложку, еще добавочно из мишени распыляются кластеры и капельки материала мишени. Подбор режимов распыления позволяет увеличить выход нанодисперсных частиц. Для того чтобы начался процесс конденсации паров материала, необходима высокая степень пресыщения пара. Тогда атомы паров легко конденсируются вокруг центров нуклеации, обычно ионов, образуя кластеры различных размеров. По этой причине в генераторах кластеров обычно используют их образование из пересыщенного пара в результате его расширения в область низкого давления. В процессе расширения температура пара падает, и он становится пересыщенным, что ведет к образованию и росту кластеров. Генерация кластеров включает в себя две стадии: на первой образуется атомарный или молекулярный пар (пучок), на второй он превращается в газ кластеров или пучок кластеров в результате охлаждения.

Степень ионизации лазерной плазмы, образующейся после воздействия второго импульса на продукты конденсации, будет выше, чем в приповерхностной плазме. Об этом, в частности, свидетельствует увеличение практически на порядок интенсивности линий ионов  $\text{Al}$  при увеличении количества импульсов. Естественно, что температура лазерной плазмы будет значительно выше, чем приповерхностной плазмы.

Образование оксидов алюминия ограничивается строго определенным диапазоном термодинамических параметров: давлением, температурой, концентрацией

продуктов диссоциации в газовой фазе и наличием или отсутствием конденсированной фазы. При температуре более 4800 К обеспечивается практически полная диссоциация оксида алюминия  $Al_2O_3$  до оксидов  $AlO$  и  $Al_2O$ . Ниже 3000 К степень диссоциации  $Al_2O_3$  составляет менее 1 %. Следует отметить, что при высокой температуре и субоксиды разлагаются на простые ионы. Так, для  $AlO$  температура кипения равна 2253 К, а разложения 4400 К [2]. То есть область лазерной плазмы, где температура порядка 4400-5500 К будет наиболее оптимальной для образования субоксидов  $AlO$ , а при дальнейшем охлаждении при турбулентном перемешивании паров субоксидов с воздухом на выходе из микросопла нанокнопель  $Al_2O_3$ .

Спектры излучения молекул, как правило, удается наблюдать и анализировать при температурах плазмы не выше  $T_{max} \approx 8\ 000-12\ 000^\circ K$ . В то же время по оценкам, выполненным методом Орнштейна на основе отношения интенсивностей спектральных линий  $Al\ III$  (452.9 нм) и  $Al\ II$  (360.16 нм), средняя температура лазерной плазмы в области  $Al\ III$  от количества импульсов (серия из 40 импульсов) изменяется от 30000 К для первых импульсов в серии снижаясь до 20000-22000 К после 15-17 импульсов, времени начала формирования микроканала (см. рис. 2).

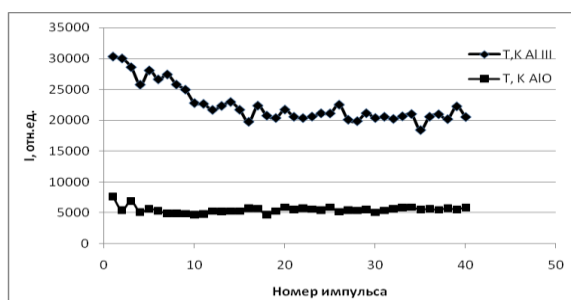


Рис. 2 Температура плазмы в областях для  $Al\ III$  и  $AlO$

Fig. 2 Plasma temperature in the regions for  $Al\ III$  and  $AlO$

На выходе из микросопла плазменно-пылевая область, расширяясь, начинает турбулентно перемешиваться. Температура этой области резко падает. Так как свечение  $AlO$  появляется при понижении

температуры до определенного значения, то можно предположить, что до этого момента температура была слишком высокой, и все молекулы были в диссоциированном состоянии. Последний эффект и обуславливает увеличение скорости образования продуктов взаимодействия атомов алюминия с воздухом после образования довольно глубокого микроканала. Зависимость изменения температуры от количества импульсов в области образования субоксидов  $AlO$  подтверждает наши предположения. Следует также отметить, что содержание нитрида алюминия в плазме очень мало, что, по-видимому, связано с более низкой его термической устойчивостью. Нитрид алюминия сублимирует без плавления при температуре, равной 2723 К [2].

Исходя из приведенных данных для оценки возможности практического получения смешанных нанопорошков  $Al_2O_3$ ,  $AlN$  и  $Al$  прекурсоров для изготовления нанокерамик были использованы энергия импульсов 52 мДж, интервал между импульсами 10 мкс. Облучение проводили сериями из 50 сдвоенных импульсов на одну точку, в течении 10 мин. Для наработки продуктов использовалось 100 точек, размер зоны  $4 \times 4\ mm^2$ . Анализ 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 сдвоенных лазерных импульсов на мишень из алюминиевого сплава АД1, приведены на рис. 3.

### Заключение

На примере синтеза нанопорошков показано, что использование 50 высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов позволяет получать смешанные нано-

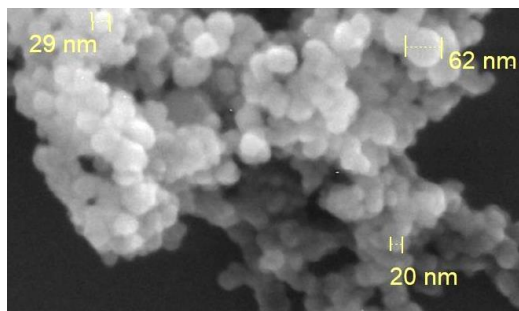


Рис. 3 Изображения наночастиц и агломератов: Al (62 нм), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (29 нм) и AlN (20 нм)

Fig. 3. Images of nanoparticles and agglomerates: Al (62 nm), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (29 nm) and AlN (20 nm)

порошки, содержащие преимущественно наночастицы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> размером 29-30 нм и небольшое количество нитрида алюминия AlN размером 18-20 нм, а также наночастицы Al размером 55-62 нм.

На основании проведенных экспериментальных исследований можно заключить, что необходимыми условиями для проявления как газодинамического, так и плазмообразующего механизмов, приводящих к изменению компонентного состава нанопорошков, являются, во-первых, ограничения бокового разлета плазмы стенками формируемого канала, и, во-вторых, увеличение вероятности низкорогового оптического пробоя воздуха насыщенного микрочастицами металла вторым импульсом, следующим с

небольшой задержкой после первого. С ростом задержки второго импульса следует ожидать снижение его роли в скорости образования необходимых продуктов, поскольку взаимодействие его с плазменно-пылевым облаком будет происходить уже за пределами канала.

#### Библиографические ссылки

1. Матренин С.В., Ильин А.П., Толбанова Л.О., Золотарева Е.В. Активирование спекания оксидной керамики добавками нанодispersных порошков. *Известия Томского политехнического университета* 2010; 317(3): 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.

#### References

1. Matrenin S.V., Ilyin A.P., Tolbanova L.O., Zolotareva E.V. Aktivirovanie spekaniya oksidnoy keramiki dobavkami nanodispersnyh poroshkov. *Proceedings of the Tomsk Polytechnic University*, 2010; 317(3): 24-28. (In Russian)
2. Ilyin A.P. Osobennosti fiziko-khimicheskikh svoystv nanoporoshkov i nanomaterialov. Tomsk, Publishing House of Tomsk Polit. University, 2012. 196 p. (In Russian)
3. Gusev A.I. Nanomateriali, nanostrukturi, nanotexnologii. M.: Fizmatlit. 2005. 416 p. (In Russian)