

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОПОРОШКОВ $Al_2O_3$ , AlN и Al В ПЛАЗМЕ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ РАСФОКУСИРОВАННЫХ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА АЛЮМИНИЙ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Е.С. Воропай<sup>1)</sup>, Ходор Баззал<sup>1)</sup>, Н.А. Алексеенко<sup>2)</sup>, Н.Х. Чинь<sup>3)</sup>

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

<sup>2)</sup>Институт порошковой металлургии,  
ул. Платонова 41, 220005 Минск, Беларусь, alekseenkon@rambler.ru

<sup>3)</sup>Виньский университет, Винь, Вьетнам, ngochoangch10@gmail.com

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 спектроскопии (ЛИС). Проведено исследование процессов образования смешанных нанопорошков  $Al_2O_3$ , AlN и Al при воздействии сдвоенных лазерных импульсов энергией 43 мДж и между импульсным интервалом 10 мкс на алюминиевую мишень, помещенную в закрытую стеклянную прямоугольную кювету, в зависимости от величины расфокусировки. Для лучшего понимания скрытых механизмов такой зависимости в работе изучены процессы, происходящие как на поверхности, так и в приповерхностной плазме внутри образующегося микроканала при пробое мишени сериями расфокусированных сдвоенных лазерных импульсов. Определены условия влияния параметров лазера и процессов на поверхности и в плазме на формирование определенного ионного и молекулярного состава плазмы при воздействии серий сдвоенных лазерных импульсов. При значении величины расфокусировки 1 мм проведены исследования получения смешанных нанопорошков. Размер первичных частиц  $Al_2O_3$ , оцененный с помощью электронной микроскопии высокого разрешения, преимущественно составил 30-40 нм, а Al – 50-60 нм. Частицы собраны в агломераты.

## STUDIES OF EDUCATIONAL PROCESSES NANOPOWDERS OF $Al_2O_3$ , AlN, AND Al IN PLASMA UNDER THE ACTION OF DEFOCUSED DUAL LASER BEAMS PULSES ON ALUMINUM IN THE AIR ATMOSPHERE

E.S. Voropay<sup>1)</sup>, Bazzal Khoder<sup>1)</sup>, N.A. Alekseenko<sup>2)</sup>, N.H. Trinh<sup>3)</sup>,

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

<sup>2)</sup>Institute of Powder Metallurgy,  
41 Platonova Str., 220005 Minsk, Belarus, alekseenkon@rambler.ru

<sup>3)</sup>Vinh University, Vinh, Vietnam, ngochoangch10@gmail.com

To establish the conditions for the optimal effect of the defocusing of dual 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). The processes of formation of mixed nanopowders  $Al_2O_3$ , AlN, and Al under the influence of shifted laser pulses with an energy of 43 MJ and between the pulse interval of 10 microseconds on an aluminum target placed in a closed rectangular glass cuvette, depending on the size of the focusing area, are studied. To better understand the hidden mechanisms of this dependence, the processes occurring both on the surface and in the near-surface plasma inside the resulting microchannel during the breakdown of the target by a series of defocused double laser pulses are studied. The conditions for the influence of laser parameters and processes on the surface and in the plasma on the formation of a certain ionic and molecular composition of the plasma under the influence of a series of double laser pulses are determined. At a defocusing value of 1 mm, studies of the production of mixed nanopowders were carried out. The size of the primary  $Al_2O_3$  particles estimated by high-resolution electron microscopy was mainly 30-40 nm, and Al-50-60 nm. The particles are collected in agglomerates.

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

## Введение

Теплопроводящие керамические подложки - лучшее на сегодняшний день решение для электроизоляции и отвода тепла от электронных компонентов. Данные подложки на основе оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) многократно превосходят эластичные листовые материалы типа КПТД и слюду по теплопроводности ( $25 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$ ) 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  $450\text{-}500 \text{ }^\circ\text{C}$ ), 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.

Введение в нанопорошки оксида алюминия небольшой добавки нанопорошков 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. Получаемые наноструктурные керамические материалы на основе оксида алюминия обладают комплексом более высоких тепловых и электрических характеристик, чем получаемые из микронных порошков.

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.

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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для использования в технологиях получения нанокерамик. Образование кластеров оксида  $\text{Al}_2\text{O}_3$  происходит за счет реакции слипания различных его сульфидов ( $\text{Al}_2\text{S}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

## Результаты и их обсуждение

Динамика процессов образования ионов Al и радикалов AlO (прекурсоров для образования  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) исследовалась методом атомно-эмиссионной многоканальной спектроскопии на приборе LSS-1 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. Размер точки фокусировки  $\approx 50 \text{ мкм}$  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 радикала АЮ изучена нами по эмиссионным спектрам этой молекулы (484.21 нм) при воздействии серии расфокусированных сдвоенных лазерных импульсов на алюминиевую мишень в атмосфере воздуха.

Нами изучена динамика образования ионов Al, N, O, молекул AlN и АЮ 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 и полосы АЮ (484.21 нм) в зависимости от расфокусировки.

При анализе данных в первую очередь заметна хорошая корреляция между возрастанием интенсивности полос АЮ 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 АЮ с увеличением энергии и плотности мощности. При расфокусиров-

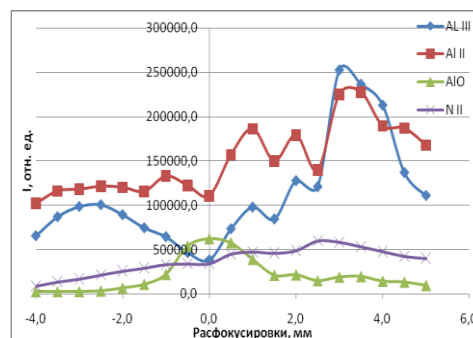


Рис. 1. Зависимость интенсивности линий ионов Al, N, и полосы радикала АЮ в спектрах от расфокусировки

Fig. 1. Dependence of the intensity of the lines of ions Al, N, and the band of the radical АЮ in the spectra on defocusing

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 АЮ практически становится равной нулю, что еще раз 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.

Известно, что наиболее важную роль в образовании нанокластеров в лазерной плазме играют процессы ионизации и рекомбинации ионов, что определяется плотностью потока лазерного излучения, потенциалом ионизации атомов, составляющих лазерную мишень, диаметром

пятна фокусировки. Как отмечено выше, в образовании оксидов и нитридов алюминия существенную роль играет присутствие ионов алюминия.

Наблюдаемая нелинейная зависимость интенсивности полосы АЮ от плотности мощности (величины расфокусировки) 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 канал. При этом в процессе формирования канала при большой плотности мощности (точная фокусировка), физическая картина сопутствующих процессов резко усложняется по сравнению с ситуацией, когда лазерное излучение падает на гладкую поверхность мишени. Концентрация лазерного излучения в канале и возможное увеличение локального поля на неровностях дна ведут к возрастанию поглощения энергии импульса, и, соответственно, к повышению температуры плазмы внутри канала и росту эффективности образования ионов. С другой стороны, после воздействия первого импульса внутри канала может нарабатываться взвесь - «облако», содержащее нано- и микрочастицы мишени (кластеры). Взаимодействие лазерного излучения второго импульса с таким 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. Ввиду удаленности от дна, энергия, запасенная и рассеянная плазмой пробоя, особенно при малой плотности мощности (большой расфокусировке) не дает существенного вклада в увеличение глубины канала и практически целиком передается боковым стенкам, вызывая стабилизацию линейной скорости абляции в широком диапазоне воздействующей плотности энергии. В результате диаметр канала существенно увеличивается под действием

расширяющегося и излучающего плазменного облака, а также из-за воздействия на боковые стенки рассеянного плазмой излучения.

Исходя из приведенных данных, для оценки возможности практического получения смешанных нанопорошков  $Al_2O_3$  и Al были использованы энергия импульсов 43 мДж, интервал между импульсами 10 мкс, расфокусировка 1 мм. Облучение проводили сериями из 50 сдвоенных импульсов на одну точку в течении 10 минут. 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. 2а и 2б.

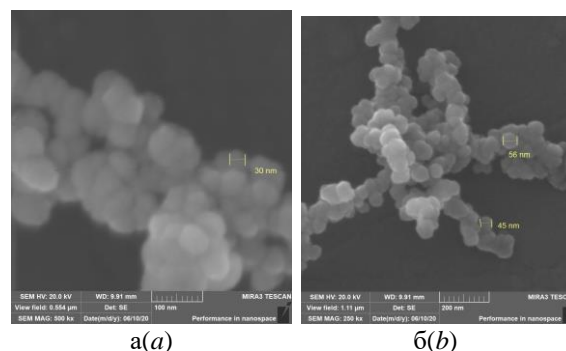


Рис. 2. Изображения наночастиц и агломератов: а –  $Al_2O_3$ ; б – Al  
Fig. 2. Images of nanoparticles and agglomerates: a -  $Al_2O_3$ ; b - Al

### 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 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.

#### Библиографические ссылки

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; 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-khimicheskix 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)