

ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОПОРОШКОВ Al_2O_3 И AlN ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА АЛЮМИНИЙ СЕРИЯМИ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Х. Баззал¹, Н. А. Алексеенко², Е. С. Воропай¹,
М. Н. Коваленко¹, М. П. Патапович³, А. П. Зажогин^{1*}

УДК 533.9.082.5;621.373.826;621.793.79

¹ Белорусский государственный университет,
220030, Минск, Беларусь; e-mail: zajogin_an@mail.ru

² Институт порошковой металлургии имени академика О. В. Романа,
220005, Минск, Беларусь; e-mail: alekseenkon@rambler.ru

³ Белорусская государственная академия связи, Минск, 220012, Беларусь; e-mail: mpetpat@mail.ru

(Поступила 10 ноября 2020)

Изучено влияние межимпульсного интервала и количества сдвоенных лазерных импульсов на целенаправленное формирование компонентного и зарядового состава лазерной плазмы при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на мишень из алюминиевого сплава АД1 (спектрометр LSS-1). Показано, что при использовании межимпульсного интервала 7–16 мкс увеличивается концентрация ионов Al и продуктов их взаимодействия с кислородом и азотом воздуха на несколько порядков по сравнению с нулевым интервалом. Наибольшая интенсивность полос субоксида AlO и молекул AlN наблюдается при 40–50 последовательных сдвоенных импульсах в серии. С увеличением количества импульсов в серии интенсивность полос уменьшается, что связано с ухудшением взаимодействия атомов и ионов Al с молекулами и атомами воздуха на выходе из микросопла при изменении глубины и формы микроканала. Оценена температура в области плазмы с максимальным содержанием Al III ~22000–30000 К. Для определения температуры в области образования AlO использовано отношение интенсивностей полос AlO 486.9/484.12 нм. Получено выражение для определения температуры области, соответствующей максимумам образования AlO. Установленный диапазон температур 4700–7000 К несколько превышает оптимальную температуру диссоциации для AlO (4400 К). Для получения аэрозолей Al и продуктов, образующихся при взаимодействии ионов алюминия с кислородом и азотом воздуха, использовалась закрытая стеклянная кювета, куда помещалась мишень из алюминия. Размер первичных частиц оксида алюминия Al_2O_3 , полученных при энергии импульсов 53 мДж, оцененный с помощью электронной микроскопии высокого разрешения, преимущественно 30–40 нм, частицы собраны в агломераты. Рассмотрена возможность практического получения активированных нанопорошков Al_2O_3 облучением мишени последовательными сериями из 50 сдвоенных импульсов на точку в течение 10 мин в закрытом боксе. С использованием спектроскопии комбинационного рассеяния света показана возможность получения активных форм оксидов алюминия и продуктов взаимодействия их с кислородом и азотом воздуха в лазерной плазме, осаждаемых на стеклянную поверхность в закрытой кювете.

Ключевые слова: оксидированные нанопорошки Al, Al_2O_3 , субоксиды AlO, импульсное лазерное распыление, лазерная плазма, лазерная искровая спектроскопия, многозарядные ионы, сдвоенные лазерные импульсы.

The effect of the interpulse interval and the number of doubled laser pulses on the targeted formation of the component and charge composition of the laser plasma under the influence of doubled laser pulses on a target made of AD1 aluminum alloy (LSS-1 spectrometer) was studied. It is shown that when using

PROCESSES OF FORMATION OF Al_2O_3 AND AlN NANOPOWDERS WHEN EXPOSED TO ALUMINUM BY A SERIES OF DOUBLE LASER PULSES IN AIR

Kh. Bazzal¹, N. A. Alekseenko², E. S. Voropay¹, M. N. Kovalenko¹, M. P. Patapovich³, A. P. Zazhogin^{1*}
(¹ Belarusian State University, Minsk, 220030, Belarus; e-mail: zajogin_an@mail.ru; ² O. V. Roman Powder Metallurgy Institute, Minsk, 220005, Belarus; e-mail: alekseenkon@rambler.ru; ³ Belarusian State Academy of Communications, Minsk, 220012, Belarus; e-mail: mpetpat@mail.ru)

the interpulse interval of 7–16 μ s, the concentration of Al ions and the products of their interaction with oxygen and nitrogen in the air increases by several orders in comparison with the zero interval. The highest intensity of the bands of AlO suboxide and AlN molecules is observed at 40–50 sequential double pulses in a series. With an increase in the number of pulses in a series the intensity of the bands decreases that is connected with worsening of the interaction of Al atoms and ions with air molecules and atoms at the output from the micro nozzle with a change in the depth and shape of the microchannel. The temperature in the region of the plasma with the maximum content of Al III of ~ 22000 – 30000 K was estimated. To determine the temperature in the region of AlO formation, the ratio of the intensities of the AlO bands at 486.9/484.12 nm was used. An expression is obtained for determining the temperature of the region corresponding to the maxima of AlO formation. The established temperature range of 4700–7000 K is slightly higher than the optimal dissociation temperature for AlO (4400 K). To obtain Al aerosols and products formed during the interaction of aluminum ions with oxygen and nitrogen in the air, a closed glass cell was used, where an aluminum target was placed. The size of the primary particles of aluminum oxide Al_2O_3 obtained at pulse energy of 53 mJ, estimated using high-resolution electron microscopy, is mainly 30–40 nm. The particles are assembled in agglomerates. The possibility of practical obtaining of activated Al_2O_3 nanopowders by irradiating the target with successive series of 50 double pulses per point for 10 min in a closed bottle is considered. Using Raman spectroscopy, the possibility of obtaining active forms of aluminum oxides and their interaction products with oxygen and nitrogen of air in a laser plasma, deposited on a glass surface in a closed cell is shown.

Keywords: oxidized Al, Al_2O_3 nanopowders, AlO suboxides, pulsed laser evaporation, laser plasma, laser spark spectrometry, multi-charged ions, double laser pulses.

Введение. В настоящее время нанопорошковые технологии являются одним из самых распространенных направлений в нанотехнологиях. Получаемые с их помощью нанопорошки (НП) находят применение в электронике, медицине, биологии, химическом катализе и др. НП-технологии также используются для конструирования объемных изделий. Поэтому развитие методов синтеза наночастиц (НЧ) с требуемыми свойствами, главные из которых — размер, форма, химический состав, структура и степень агломерации НЧ, является важной практической задачей [1—3].

Основная проблема технологии наноматериалов — сохранение у элементов структуры химического состава и размеров, позволяющих относить их к наноструктуре. При взаимодействии НЧ с окружающей средой могут наблюдаться нежелательные химические превращения, агрегация и рост элементов структуры за пределы наноразмеров, что приводит к потере их уникальных свойств.

Благодаря особым свойствам, таким как значительно более низкая по сравнению с обычными дисперсными материалами температура спекания и плавления, повышенная химическая активность в процессах окисления, НП металлов находят применение в производстве керамических материалов в качестве реагентов, компонентов и добавок при спекании [1—3]. Причина такого эффекта заключается в диффузионном механизме 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.

При создании керамик различного функционального назначения основное требование — получение материала с заданной структурой с оптимальными физико-механическими свойствами. Можно выделить несколько перспективных проблем материаловедения, возникающих при разработке таких материалов. Например, получение катализаторов для доокисления выхлопных газов в двигателях внутреннего сгорания, что заключается в создании активного поверхностного слоя из метастабильных модификаций оксида алюминия, способного работать при температурах <900 °C [4]. Использование вместо крупнокристаллических порошков нанокристаллических керамических порошков открывает принципиально новые возможности при создании катализаторов за счет запасенной избыточной поверхностной энергии по сравнению с крупнокристаллическими порошками, которая может привести к изменению температурных интервалов фазовых переходов [5—7].

Среди разнообразия оксидных керамических материалов особый интерес вызывает керамика на основе оксида алюминия (Al_2O_3), которая благодаря высоким показателям износостойкости, плотности, твердости, прочности при изгибе, стойкости к химически агрессивным средам и коррозии используется для производства различных изделий (от абразивных инструментов до бронежилетов и биоматериалов).

Другое важное приложение материалов из оксидов алюминия — создание на основе полых НЧ Al_2O_3 различных каталитически активных комплексов для науки, медицины и экологии. Полые НЧ являются уникальной платформой для создания систем доставки лекарств к нужным клеткам [1—3].

Для получения НП с минимальной загрязненностью и с точки зрения универсальности используемого для мишеней сырья (крупные порошки и их смеси, металлы и сплавы, смеси металлов и неметаллов) наиболее универсальны испарение лазерным излучением и пучком электронов. Лазерная абляция твердых тел наносекундными импульсами умеренной интенсивности применяется во многих научных и практических приложениях. 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 в плазме и управление составом получаемых НП [8, 9].

Цель настоящей работы — показать возможность и определить условия получения методом абляции сериями двоек лазерных импульсов алюминиевых мишеней в воздушной атмосфере нанокластеров алюминия и соединений алюминия типа Al_2O_3 и AlN для использования в технологиях получения НП оксидов и нитридов алюминия.

Результаты и их обсуждение. Лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1 (СП “ЛОТИС ТИИ”, Минск) в качестве источника абляции и возбуждения приповерхностной плазмы включает в себя двухимпульсный неодимовый лазер (модель LS2131 DM). Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц на $\lambda = 1064$ нм, обладает широкими возможностями регулировки как энергии импульсов (до 80 мДж), так и временного сдвига между двоек импульсами излучения (0—100 мкс). Длительность импульсов ≈ 15 нс. Временной сдвиг между двоек импульсами может изменяться от 0 до 100 мкс с шагом 1 мкс. Лазерное излучение фокусировали на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 104 мм. Размер сфокусированного пятна ~ 50 мкм.

Алюминиевая мишень из сплава АД1 размещалась в закрытой крышечкой прямоугольной стеклянной кювете размерами $40 \times 20 \times 30$ мм. Для анализа получаемых продуктов, осевших на поверхность пластинок из кремния, установленных вне зоны распространения лазерного факела (на дне и одной из сторон кюветы), использован сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения MIRA3 с рентгеноспектральным микроанализатором EDX X-Max.

При воздействии лазерного излучения на мишень возникает плазменный факел в среде рабочего газа. Помимо того что образуются пары материала мишени, добавочно из мишени распыляются кластеры и капельки материала мишени. При использовании двоек лазерных импульсов в лазерном факеле интенсивно образуются ионы металла и газовой окружающей среды.

Анализ и целенаправленное изменение компонентного, зарядового и энергетического распределений состава лазерного факела возможны на основе воздействия на первичную плазму дополнительного лазерного излучения. Температура лазерной плазмы, доходящая до десятков тысяч градусов, определяет наличие в ней ионов, электронов, радикалов и нейтральных частиц, находящихся в возбужденном состоянии. Наличие таких частиц приводит к высоким скоростям взаимодействия и быстрому (10^{-3} — 10^{-8} с) протеканию реакций. Высокая температура обеспечивает переход практически всех исходных веществ в газообразное состояние с их последующим взаимодействием и конденсацией продуктов. Спектр излучения плазмы состоит из линий ионов Al^+ , Al^{2+} , O^+ , атомов Al , O , молекул AlO , AlN и газовой среды.

Процесс лазерного газофазного осаждения можно разделить на два этапа: испарение мишени под воздействием лазерного излучения и создание лазерной плазмы, содержащей пары металлов, как источника синтезируемого материала; синтез ультрадисперсного порошка из паровой фазы и активированного газа. Пары металла образуют соединения с ионизированными химическими элементами газов, составляющих плазму (нитриды, оксиды). Варьируя условия испарения, следует ожидать получения ультрадисперсных порошков и сверхтонких пленок.

Динамика образования продуктов взаимодействия атомов и ионов алюминия с кислородом радикала AlO и азотом AlN изучена по эмиссионным спектрам этих молекул при воздействии серии двоек лазерных импульсов на алюминиевую мишень. Наиболее интенсивные электронно-колебательные полосы в эмиссионных спектрах AlO — полоса 484.21 нм, AlN 507.8 нм, линии ионов — Al II (466.3 нм), Al III (452.92 нм), N II (399.5 нм).

На рис. 1, а представлены зависимости интенсивностей линий ионов Al , N , O и полос нанокластеров AlN и радикалов AlO от межимпульсного интервала при использовании 50 импульсов на точку и

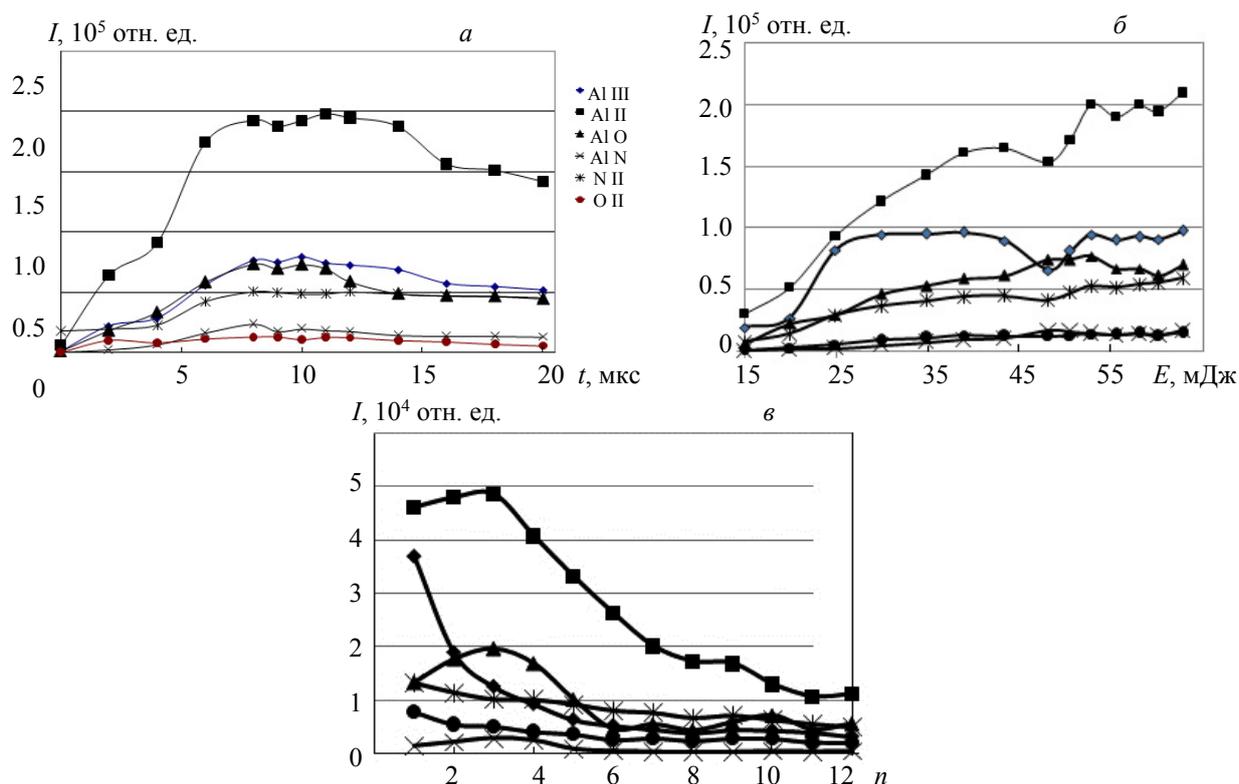


Рис. 1. Зависимости интенсивностей линий ионов Al II (466.3 нм), Al III (452.92 нм), N II (399.5 нм), O II (407.8 нм) и полос Al O (484.22 нм), Al N (507.8 нм) от интервала (а), энергии импульсов (б) и номера сумм (в)

энергии импульсов 52 мДж. В ходе экспериментальных исследований установлено, что наибольшая интенсивность линий ионов и молекулярных полос наблюдается для межимпульсного интервала 7—16 мкс [10, 11]. Все дальнейшие эксперименты проведены с использованием межимпульсного интервала 10 мкс. На рис. 1, б приведены результаты исследований процессов образования ионов Al, N, O, нанокластеров AlN и радикалов AlO в зависимости от энергии импульсов при использовании 50 импульсов на точку. Для оценки влияния количества последовательных сдвоенных лазерных импульсов на процессы образования AlN и AlO и выяснения особенностей образования плазмы в образующемся микроканале использованы серии из 120 последовательных сдвоенных импульсов. Результаты, полученные с использованием энергии импульсов 52 мДж и 120 импульсов в серии, приведены на рис. 1, в. Номер суммы представляет собой результирующую сумму из десяти последовательных импульсов.

При нулевом интервале интенсивность молекулярных полос близка к нулю. Как видно из рис. 1, б, процесс образования радикалов AlO и НЧ AlN усиливается с увеличением энергии импульсов до 35—40 мДж, затем несколько уменьшается, а при энергии импульсов ≈ 50 —60 мДж восстанавливается до полученных при 35—40 мДж. Аналогичная нелинейная зависимость наблюдается и от количества импульсов. Интенсивность молекулярных полос возрастает с увеличением количества импульсов до 30, а далее существенно уменьшается. Наличие такого резкого временного порога скорости образования радикалов AlO и НЧ указывает на то, что причину наблюдаемых явлений необходимо искать в особенностях плазмообразования внутри образующегося достаточно глубокого микроканала.

Для оценки возможности практического получения НП Al_2O_3 использованы импульсы с энергией 52 мДж и интервалом 10 мкс. Облучение проводили сериями из 50 сдвоенных импульсов на одну точку в течение 10 мин. Анализ получаемых продуктов, осевших на поверхность пластинок из кремния, установленных вне зоны распространения лазерного факела (на дне и одной из сторон стеклянной кюветы), выполнен с помощью сканирующего электронного микроскопа MIRA3 с микроанализатором EDX X-Мах. Изображения НЧ и агломератов НЧ, синтезированных при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на мишень из алюминиевого сплава АД1, приведены на рис. 2. Размер первичных частиц преимущественно 30—40 нм, частицы имеют кристаллическую структуру, сферическую форму и собраны в агломераты.

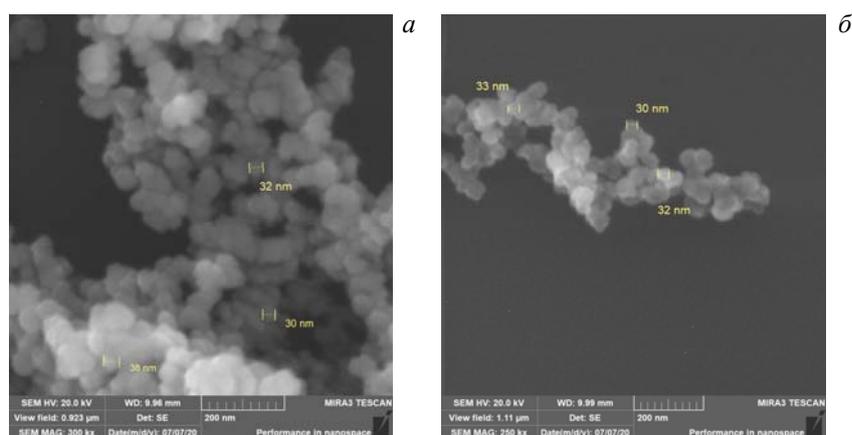


Рис. 2. Изображения наночастиц и агломератов, осевших на дне (а); на боковой стороне (б)

Сферическая форма НЧ, полученных в экстремальных условиях, свидетельствует о том, что частицы при охлаждении определенное время находятся в жидком состоянии и испытывают значительное давление за счет лапласова сжатия. В таком состоянии поры, пустоты и прочее выдавливаются на поверхность частицы. Единственным типом дефектов НЧ, сформированных в экстремальных условиях, являются смещения атомов относительно положения равновесия. Наблюдаемая агломерация обусловлена в первую очередь термодинамической нестабильностью НЧ металла. Как отмечено в [12, 13], важнейшей проблемой, непосредственно связанной с размерной зависимостью поверхностного натяжения, является термодинамическая устойчивость НЧ.

Осложняющее влияние на вид распределения частиц оказывают продукты химической реакции, образование частиц различного состава, сложная морфология частиц, неизбежность диффузии компонентов в конденсированной фазе. Если одновременно реализуются два условия — достаточно высокая температура (обычно $>(2/3)T_s$, где T_s — температура плавления массивного материала) и сильное взаимодействие между частицами, то имеет место процесс, называемый коалесценцией. При этом за промежуток времени межчастичного взаимодействия происходит слияние частиц и утрачивается их исходная форма, образуется единая частица более равновесной конфигурации. При еще более высокой температуре коалесценция твердых НЧ происходит настолько быстро, что напоминает слияние двух жидких капель и называется жидкоподобной коалесценцией. Если НЧ имеют неравновесную форму и сильно шероховатую поверхность, то в результате диффузионных процессов, происходящих под действием сил поверхностного натяжения, каждая частица стягивается и округляется, приобретая более равновесную форму. Этот процесс называется автокоалесценцией.

Осевшие на стенках частицы часто прилипают друг к другу, образуя запутанные цепочки. Отделить слипшиеся цепочки очень трудно, а иногда и практически невозможно. Поверхность частиц так активна и чиста, что маленькие частицы могут спекаться друг с другом при температуре, более низкой, чем точка плавления исходного вещества. Это означает, что существует нижний температурный предел получения мельчайших частиц материала. Таким образом, реальная мельчайшая частица, которую можно практически использовать, всегда должна быть покрыта защитным слоем и/или находиться при возможно более низкой температуре.

Получение термодинамических параметров агломератов оксида алюминия осложнено тем, что они не существуют в газовой фазе. Согласно основным моделям гомогенной конденсации из пересыщенных паров [14], необходимо знать параметры состояния как для конденсированной фазы, так и для газообразной. Образование кластеров оксида происходит за счет реакции слипания различных его оксидов. В связи с этим для точного определения термодинамических параметров кластера оксида алюминия необходимо знать, за счет каких веществ происходит его образование, а также состав насыщенной смеси в равновесном и неравновесном состояниях.

Исходя из разностей парциальных давлений в равновесном и неравновесном состояниях можно сделать вывод, что основной поток массы для образования кластеров Al_2O_3 , а также их роста осуществляется за счет двух реакций, которые внесут наиболее ощутимый вклад:



Разница в парциальных давлениях остальных компонентов, таких как AlO_2 , Al_2O_3 и др., незначительна, следовательно, ощутимый рост массы полного оксида за счет их слияния отсутствует [15].

Рассмотрим качественно полученные результаты. Картина плазмообразования в воздушной среде существенно усложняется из-за последствия, практически неизбежного при формировании глубоких отверстий сдвоенными импульсами, что вызывается накоплением аблированных микрочастиц и кластеров в атмосфере образующихся полостей. При этом воздействие импульса, следующего через небольшой интервал времени, приводит к низкороговому оптическому пробую воздуха, насыщенного микрочастицами металла, и появлению одновременно двух разнесенных в пространстве плазменных образований, одно из которых — обычный факел лазерной плазмы на аблируемой поверхности и затем на дне формируемого отверстия, другое — плазменно-пылевое облако, также возникающее на оси лазерного пучка, но отстоящее от поверхности на определенном расстоянии. В этом случае появление плазменно-пылевой области, отстоящей на определенном расстоянии от поверхности, приводит, с одной стороны, к дополнительной экранировке, а с другой, по-видимому, более важной — к созданию высокотемпературного плазменного облака высокого давления, разлетающегося преимущественно по направлению отверстия.

Нелинейные зависимости интенсивности полос AlO и AlN от энергии можно объяснить 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 во время формирования канала физическая картина сопутствующих процессов резко усложняется по сравнению с ситуацией, когда лазерное излучение падает на гладкую поверхность мишени. Концентрация лазерного излучения в канале ведет к возрастанию поглощения энергии импульса и, соответственно, температуры плазмы внутри канала и эффективности образования ионов. Кроме того, после воздействия первого импульса внутри канала может накапливаться взвесь — «облако», содержащее нано- и микрочастицы мишени (кластеры). Взаимодействие лазерного излучения второго импульса с таким облаком в режиме плазмообразования приведет к развитию процесса самовоздействия, частичной экранировке и проблемам доставки энергии излучения на дно канала и, как следствие, изменению формы канала [16—19].

На рис. 3 приведены зависимости изменения формы и глубины микроканала от энергии и количества импульсов. При увеличении глубины кратера, формируемого при импульсно-периодическом лазерном воздействии на мишень, образующийся конический микроканал (рис. 3, а) может служить аналогом сопла, проходя через которое, вещество мишени более эффективно кластеризуется. Концентрация кластеров и их распределение за срезом сопла определяются геометрией сопла. При расширении потока газа сквозь сопло кластеризации подвергаются не все атомы, ионы или молекулы газа, а только определенный их процент. Как видно из рис. 3, а, форма канала, получаемого при воздействии 30 последовательных импульсов (энергия импульсов 37 мДж), более оптимальна для генерации радикалов AlO и нанокластеров AlN , чем при меньшем числе импульсов. На рис. 3, б представлено СЭМ-изображение отверстия, образованного при воздействии 50 импульсов с энергией 52 мДж.

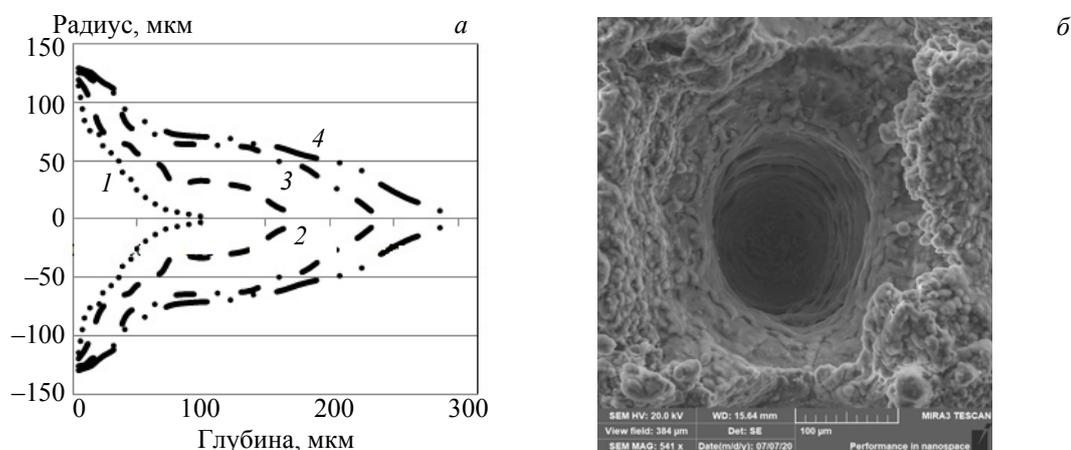


Рис. 3. Зависимости формы канала от количества импульсов 10 (1), 20 (2) 30 (3) и 50 (4) (а); СЭМ-изображение формы канала (б)

Результаты получены при плотности энергии, значительно превышающей порог экранировки. В этом случае глубина канала для 10 импульсов недостаточна для существенного накопления частиц, а диаметр канала сравним с диаметром перетяжки пучка. Ступенчатая форма канала указывает на существование двух областей локализации лазерной плазмы: первая — конец узкой части, куда по полученным данным попадает лишь ≈ 10 — 20 % падающей энергии излучения, вторая — конец утолщенной части с переходом к сужению, где в плазме пробоя запасаются и рассеиваются оставшиеся 80 — 90 % энергии. Области отстоят друг от друга на расстоянии ≈ 50 — 100 мкм. При такой форме большая часть падающей энергии излучения не достигает дна и расходуется на увеличение диаметра канала, взаимодействуя с боковыми стенками (рис. 3, б). Особенно это заметно при увеличении энергии импульсов до 52 мДж.

Таким образом, экранировка при пробое воздуха на частицах проявляется лишь при достижении каналом аспектного отношения A (отношение глубины к диаметру канала), превышающего единицу. Это может быть связано с удалением частиц из кратера при меньших A за счет конвективных потоков воздуха.

Для типичной используемой в эксперименте интенсивности лазерных импульсов $q \approx 5 \cdot 10^9$ Вт/см² скорость разлета и температура плазмы во второй фазе достигают $3 \cdot 10^6$ см/с и $3 \cdot 10^5$ К [17, 18]. Учитывая скорость разлета и среднюю продолжительность лазерного импульса облучения (15 нс), к концу этой фазы получаем протяженность плазменного факела при одномерном расширении ≈ 0.45 мм, что сравнимо с длиной канала. В результате за время действия второго лазерного импульса плазма достигает поверхности образца, ее дальнейший разлет приобретает форму, приближающуюся к полусферической. После окончания действия лазерного импульса плазменная область продолжает расширяться за счет запасенной в ней энергии и давления. Расширение практически прекращается после достижения внутри нее атмосферного давления. Образуется резко ограниченная и относительно долгоживущая область горячего газа вблизи облученной поверхности.

При воздействии лазера на мишень возникает плазменный факел в среде рабочего газа. Помимо того что образуются пары материала мишени, которые оседают на подложку, дополнительно из мишени распыляются кластеры и капельки материала мишени. Подбор режимов распыления позволяет увеличить выход нанодисперсных частиц. Для начала процесса 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 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, выше, чем в приповерхностной плазме. Об этом свидетельствует увеличение практически на порядок интенсивности линий ионов Al при увеличении количества импульсов. Естественно, что температура лазерной плазмы 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 $T > 4800$ К обеспечивается практически полная диссоциация Al_2O_3 до оксидов AlO и Al_2O , при $T < 3000$ К степень диссоциации $\text{Al}_2\text{O}_3 < 1$ %. Отметим, что при высокой температуре и субоксиды разлагаются на простые ионы. Так, для AlO температура кипения 2253 К, разложения 4400 К [20], т. е. область лазерной плазмы, где $T \sim 4400$ — 5500 К, наиболее оптимальна 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 $T_{\text{max}} \approx 8000$ — 12000 К. В то же время по оценкам, выполненным методом Орнштейна на основе отношения интенсивностей спектральных линий Al III 452.9 нм ($E_{k1} = 20.55$ эВ) и 360.16 нм ($E_{k2} = 17.81$ эВ), средняя температура лазерной плазмы в области Al III в зависимости от энергии импульсов (серия из 40 импульсов) изменяется от 30000—35000 К для первых импульсов в серии до 20000—22000 К после 15—17 импульсов (времени начала формирования микроканала) (рис. 3, а).

На выходе из микросопла плазменно-пылевая область, расширяясь, начинает турбулентно перемешиваться. Температура этой области резко падает. Так как свечение АЮ появляется при понижении температуры до определенного значения, разумно предположить, что до этого момента температура слишком высокая и все молекулы находятся в диссоциированном состоянии (температура разложения АЮ 4400 К). Последний эффект и обуславливает увеличение скорости образования продуктов взаимодействия атомов алюминия с воздухом после образования довольно глубокого микроканала [10—12]. Отметим, что содержание нитрида алюминия в плазме в анализируемой области плазмы очень мало, что связано, по-видимому, с более низкой термической устойчивостью. Нитрид алюминия сублимирует без плавления при температуре 2723 К [1].

Последовательность наблюдаемых стадий процесса можно трактовать следующим образом. Продукты испарения мишени, образовавшиеся на первой стадии, ионизируются лазерным излучением. Затем в ионизованном слое происходит частичное поглощение лазерного излучения второго импульса, сопровождающееся повышением температуры и давления, с последующим разлетом плазмы. Начальная скорость разлета переднего фронта плазмы ≈ 30 км/с уменьшается до нуля на некотором расстоянии R . Спектр излучения плазмы состоит из линий ионов Al^+ , Al^{2+} , O^+ , атомов Al, O, а также молекул, атомов и ионов газовой среды.

В [20] показано, что в течение 1 мкс после окончания лазерного излучения свечение ионов мишени прекращается, однако излучение ионов среды (N II, O II) длится до 10 мкс, атомов до 30—40 мкс. Через ~ 1.6 — 1.7 мкс после начала импульса лазера над мишенью появляется область свечения сферической формы. Это свечение — результат излучения молекул АЮ на переходе $B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ [20]. Время жизни уровня $B^2\Sigma^+$ молекулы АЮ по отношению к излучению ~ 100 нс [20], поэтому во временных масштабах ~ 1 мкс появление излучения можно связать с образованием электронно-возбужденных молекул АЮ.

Молекулярный спектр сложнее атомного, поскольку к энергетическим уровням электронного состояния добавляются уровни, отражающие дополнительные степени свободы колебательного и вращательного движения молекулы, что приводит к появлению множества близкорасположенных линий и формированию из них молекулярных полос. Положительной особенностью такого усложнения является то, что группирование молекулярных линий происходит не хаотично, а по определенным правилам, отражающим состояние дополнительных молекулярных движений — вращения и колебания. Еще одна важная особенность — тяжелые частицы и свободные электроны плазмы влияют на вращение и колебание молекулы с разной степенью эффективности. Поэтому количественная оценка интенсивности этих движений позволяет получить информацию о состоянии плазмы на периферии факела.

В случае регистрации спектрально неразрешенной структуры молекулярного излучения использование температурных методов, аналогичных методу “больцмановской экспоненты”, не представляется возможным. Температура находится посредством сопоставления экспериментального излучения с моделируемым аналогом, в котором проводится последовательный подбор колебательной и вращательной температур до тех пор, пока не будет достигнуто наилучшее (и при этом удовлетворительное) совпадение с экспериментальным спектром. В настоящей работе для оценки температуры периферийной части плазмы, где происходит формирование радикалов АЮ, использованы данные [21—23]. Результаты анализа приведены на рис. 4, а. С использованием приведенного выражения для определения температуры в области образования АЮ на рис. 4, б представлены результаты расчета температуры в области образования молекул АЮ, а также для сравнения зависимость интенсивности полосы АЮ (484.12 нм) от номера импульса. Видна хорошая корреляция между интенсивностью полос и температурой, а именно повышение температуры на ~ 500 К уменьшает концентрацию АЮ в 3—4 раза. Как указано выше, максимум концентрации должен наблюдаться при температуре диссоциации АЮ ~ 4400 К [20, 22]. В нашем случае все температуры выше оптимальной — минимум 4700 К. При числе импульсов > 40 интенсивность полос меньше, чем при меньшем количестве импульсов при одной и той же температуре. Последнее можно объяснить снижением количества алюминия, поступающего в плазму при росте глубины микроканала (см. рис. 1, в).

Для оценки возможности практического получения активированных НП Al_2O_3 облучение мишени проводили последовательными сериями из 50 сдвоенных импульсов на точку в течение 10 мин в закрытом боксе при энергии импульсов 52 мДж и интервале 10 мкс. Для анализа получаемых продуктов, осевших на поверхность стеклянной пластинки, установленной в стороне от лазерного факела, использован разработанный светосильный КР-спектрометр с гибридной ПЗС-системой регистрации [24].

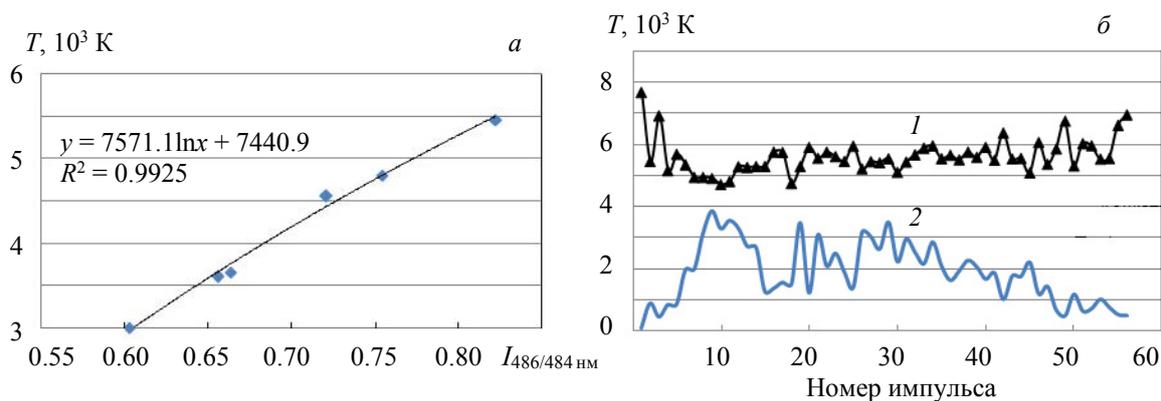


Рис. 4. Зависимости температуры плазмы от $I_{486/484 \text{ нм}}$ радикалов AlO (а), температуры (1) и интенсивности полосы 484.21 нм (2) в области образования субоксидов алюминия от номера импульса (б)

В КР-спектре наблюдаются линии различных продуктов взаимодействия оксида алюминия с воздухом (область $600\text{—}2300 \text{ см}^{-1}$), а также сильная полоса 2370 см^{-1} , принадлежащая молекулам N_2 , адсорбированным на активной поверхности Al_2O_3 . Нитрогруппы на поверхности НЧ, полученных плазменными методами, возникают в результате реакции оксида металла с оксидами азота, которые образуются во время перемешивания компонентов воздуха с плазмой. В перегретом облаке паров оксида металла азот и кислород воздуха при недостатке кислорода способны реагировать, что приводит к образованию оксидов азота и появлению нитрогрупп в сконденсировавшихся НЧ [1, 6].

Заключение. Использование межимпульсного интервала 7—16 мкс обеспечивает увеличение концентрации алюминия и продуктов его взаимодействия с кислородом и азотом воздуха на несколько порядков по сравнению с нулевым интервалом. Максимальное увеличение концентрации оксидов и нитридов нанопорошков алюминия достигается при двухимпульсной абляции мишени сериями из 50 последовательных сдвоенных импульсов с интервалами $\Delta t \approx 7\text{—}16$ мкс. Основной вклад в изменение интенсивности спектральных линий и ионов Al , молекулярных полос AlO и AlN вносит взаимодействие второго импульса с продуктами конденсации, образующимися в канале после воздействия первого импульса. При увеличении количества импульсов в серии выше определенного уровня (40—50) интенсивность молекулярных полос AlO и AlN уменьшается в несколько раз, что связано с активным взаимодействием их с молекулами и атомами воздуха на выходе из микросопла и изменением формы канала. Оценена температура в области плазмы с максимальным содержанием $\text{AlO} \approx 4700\text{—}5500 \text{ К}$. Нанопорошки оксида алюминия Al_2O_3 , полученные при облучении мишени из алюминия сериями из 50 сдвоенных импульсов на одну точку, преимущественно имеют размер 30—40 нм. Частицы собраны в агломераты, имеют кристаллическую структуру и сферическую форму.

В целом результаты проведенных экспериментов следует рассматривать как основу для дальнейшей работы по усовершенствованию процесса получения оксидированных нанопорошков алюминия и продуктов взаимодействия их с воздухом. Возможно также существенное расширение круга смешанных нанопорошков алюминия с металлами и оксидами металлов, получение которых предполагает химическое взаимодействие испаряемых частиц мишени с окружающим газом.

- [1] А. П. Ильин, О. Б. Назаренко, А. В. Коршунов, Л. О. Роот. Особенности физико-химических свойств нанопорошков и наноматериалов, Томск, изд-во Томского политех. ун-та (2012) 12—15
 [2] А. А. Громов, Т. А. Хабас, А. П. Ильин. Горение нанопорошков металлов, под ред. А. А. Громова, Томск, изд-во Томского политех. ун-та (2008) 87—97
 [3] А. И. Гусев. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии, Москва, Физматлит (2005) 41—66
 [4] С. А. Соловьев, С. Н. Орлик. Кинетика и катализ, 50, № 5 (2009) 734—744
 [5] В. Н. Троицкий, В. М. Батенин, И. И. Климовский, Г. В. Лысов. СВЧ-генераторы плазмы. Физика, техника, применение, Москва, Энергоатомиздат (1988) 175—221
 [6] Л. С. Полак, А. А. Овсянников, Д. И. Словецкий, Ф. Б. Вурзель. Теоретическая и прикладная плазмохимия, Москва, Наука (1975) 222—282

- [7] С. Н. Кульков, С. П. Буякова. Рос. нанотехнол., 2, № 1-2 (2007) 119—132
- [8] Х. Баззал, А. Р. Фадаиян, А. П. Зажогин. Журн. Белгосуниверситета. Физика, № 1 (2017) 34—42
- [9] В. С. Бураков, А. Ф. Боханов, М. И. Неделько, Н. В. Тарасенко. Квант. электрон., 33, № 12 (2003) 1065—1071
- [10] Х. Баззал, Е. С. Воропай, А. П. Зажогин, М. П. Патапович. Межвуз. сб. науч. тр. “Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов”, вып. 11, Тверь (2019) 48—56
- [11] Х. Баззал, Н. А. Алексеенко, Е. С. Воропай, М. Н. Коваленко, М. П. Патапович, А. П. Зажогин. Межвуз. сб. науч. тр. “Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов”, вып. 12, Тверь (2020) 516—525
- [12] В. М. Самсонов, Н. Ю. Сдобняков. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, № 2 (2004) 73—78
- [13] Н. Ю. Сдобняков, В. М. Самсонов, А. Н. Базулев. Вестн. Новгород. гос. ун-та имени Ярослава Мудрого. Сер. техн. науки, № 5 (103) (2017) 43—48
- [14] М. П. Анисимов. Успехи химии, 72, № 7 (2003) 664—705
- [15] М. А. Корепанов, С. А. Груздь, А. А. Чукавина. Хим. физика и мезоскопия, 21, № 2 (2019) 218—226
- [16] Н. А. Романов, А. В. Номоев, С. В. Калашников. Вестн. Бурят. гос. ун-та, № 3 (2013) 93—99
- [17] С. М. Гарнов, В. И. Климентов, Т. В. Конов, С. В. Кононенко, Ф. Даусингер. Квант. электрон., 25, № 1 (1998) 45—48
- [18] С. М. Климентов, С. В. Гарнов, В. И. Конов, Т. В. Кононенко. Тр. ИОФ им. А. М. Прохорова РАН, 60 (2004) 13—29
- [19] И. А. Буфетов, С. Б. Кравцов, В. Б. Федоров. Квант. электрон., 23, № 5 (1996) 535—540
- [20] Г. Е. Беляев, А. М. Величко, В. П. Дубенков, М. Н. Ларичев, А. И. Никитин, А. Е. Шейндин, Е. И. Школьников, И. В. Янилкин. ТВТ, 50, вып. 6 (2012) 804—809
- [21] А. С. Пашина, А. В. Ефимов, В. Ф. Чиннов, А. Г. Агеев. Прикл. физика, № 2 (2016) 29—35
- [22] J. Lam, D. Amans, F. Chaput, M. Diouf, G. Ledoux, N. Mary, K. Masenelli-Varlot, V. Motto-Ros, C. Dujardin. Phys. Chem. Chem. Phys., 16 (2014) 963—967
- [23] В. А. Битюрин, А. В. Григоренко, А. В. Ефимов, А. И. Климов, О. В. Коршунов, Д. С. Кутузов, В. Ф. Чиннов. ТВТ, 52, № 1 (2014) 1—11
- [24] М. Н. Коваленко, Я. И. Дидковский, А. А. Минько, М. Р. Последович. Вестн. БГУ. Сер. 1. № 3 (2013) 20—24