

Министерство науки и высшего образования  
Российской Федерации  
Федеральное государственное  
бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,  
НАНОСТРУКТУР  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS  
OF THE STUDY OF CLUSTERS,  
NANOSTRUCTURES AND  
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY  
IZUČENIÂ KLASTEROV,  
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

*МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ*

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

**Официальный сайт издания в сети Интернет:**

**<https://www.physchemaspects.ru>**

**Ф50** Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

*Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*

*Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov*

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019

© Тверской государственной  
университет, 2019

**СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ  
РАСФОКУСИРОВКИ НА ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ  $AlO$  и  $AlN$   
В ПЛАЗМЕ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА  
АЛЮМИНИЕВЫЙ СПЛАВ Д16Т В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА**

Х. Баззал<sup>1</sup>, Е.С. Воропай<sup>1</sup>, А.П. Зажогин<sup>1</sup>, М.П. Патапович<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет

220030, Республика Беларусь, Минск, пр-т Независимости, 4

<sup>2</sup>УО «Белорусская государственная академия связи»

220013, Республика Беларусь, Минск, ул. П. Бровки, 14

zajogin\_an@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.048

**Аннотация:** Изучено влияние расфокусировки сдвоенных лазерных импульсов на целенаправленное формирование компонентного и зарядового состава лазерной плазмы методом лазерной искровой спектрометрии (спектрометр LSS-1). Показана возможность как увеличения доли ионов алюминия различной зарядности, так и нанокластеров  $AlO$  и  $AlN$  в лазерной плазме при последовательном воздействии серии расфокусированных сдвоенных импульсов на мишень, из алюминиевого сплава Д16Т.

**Ключевые слова:**  $AlO$ ,  $AlN$ , импульсное лазерное напыление, лазерная плазма, лазерная искровая спектрометрия, многозарядные ионы, сдвоенные лазерные импульсы.

## 1. Введение

Уникальные свойства оксидов, нитридов и оксинитридов металлов третьей группы позволяют создавать электронные, оптоэлектронные и акустоэлектронные приборы. Керамика на основе оксидов, нитридов и оксинитридов металлов ( $Me_xO_y$ ,  $Me_xN_y$ ,  $Me_xO_yN_z$ , где  $Me = Al, B, Zr, Ti$ ) широко используется в электротехнике, атомном материаловедении, в качестве защитных покрытий, контактирующих с агрессивными продуктами горения газовых смесей в топливно-энергетической промышленности. Одним из материалов, перспективных и применяемых в микроэлектронике и оптоэлектронике в качестве диэлектрических теплоотводящих подложек, является нитрид алюминия  $AlN$  и керамические материалы на его основе.  $AlN$  имеет высокую теплопроводность, сравнимую с теплопроводностью меди и серебра (до  $260 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$ ) при высоких значениях электрического сопротивления (до  $10^{14} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ). Ширина запрещенной зоны у  $AlN$  примерно равна  $6,2 \text{ эВ}$  [1].

В настоящее время для получения  $AlN$  в виде порошков или в составе тонких пленок и покрытий начинают применять методы лазерного воздействия на  $Al$  в атмосфере активированного азота под давлением [2]. Наиболее разработанными и изученными методами активации молекулы азота являются нагревание, ионизирующее излучение, действие

катализаторов, электроразряд, а также сочетание этих методов. В наших работах было показано, что при использовании сдвоенных лазерных импульсов (СЛИ) с интервалом между импульсами 10–12 мкс можно одновременно получать молекулярные наноконплексы  $AlN$  и проводить спектральный контроль их образования [3].

Целью настоящей работы является исследования влияния расфокусировки СЛИ на целенаправленное формирование компонентного и зарядового состава лазерной плазмы

## **2. Методы исследования**

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. В качестве источника возбуждения плазмы в спектрометре используется двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемой энергией и интервалом между импульсами (модель LS2131 DM). Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц на длине волны 1064 нм. Длительность импульсов порядка 15 нс. Временной сдвиг между СЛИ может изменяться от 0 до 100 мкс с шагом 1 мкс. Лазерное излучение фокусировалось на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 104 мм. Размер пятна фокусировки примерно 50 мкм. Все эксперименты проводились в атмосфере воздуха при нормальном атмосферном давлении.

## **3. Результаты и обсуждение**

Как известно, наиболее важную роль в образовании ионов и нанокластеров в составе лазерной плазмы играют процессы ионизации и рекомбинации ионов. Процессы ионизации определяются как плотностью потока лазерного излучения и потенциалом ионизации атомов, составляющих лазерную мишень, так и буферного газа, в нашем случае, воздуха.

Динамика изменения атомного и ионного состава приповерхностной плазмы и образования радикалов  $AlO$  и  $AlN$  в приповерхностной лазерной плазме исследована при воздействии серий СЛИ на пластинку алюминиевого сплава Д16Т толщиной 1 мм от энергии их (35–55 мДж). Количество импульсов в серии – 40 импульсов.

Наиболее интенсивными электронно-колебательными полосами в эмиссионных спектрах  $AlO$  являются полосы с длинами волн 484,21 нм, а  $AlN$  соответственно 507,8 нм.

В образовании нитридов и субоксидов алюминия существенную роль играет совместное присутствие в плазме ионов алюминия, кислорода и азота. Поэтому нами изучена зависимость образования ионов  $N II$ ,  $O II$ ,

$Al\ II$  и  $Al\ III$  от энергии импульса и расфокусировки. Полученные величины интенсивности полос субоксида  $AlO$  и  $AlN$ , линий  $Al\ II$  (466,3 нм) и  $Al\ III$  (452,92 нм),  $N\ II$  (399,5 нм),  $O\ II$  (407,587 нм) в спектрах в зависимости от энергии импульса (на выносках, в мДж), типа и величины расфокусировки приведены на рис. 1.

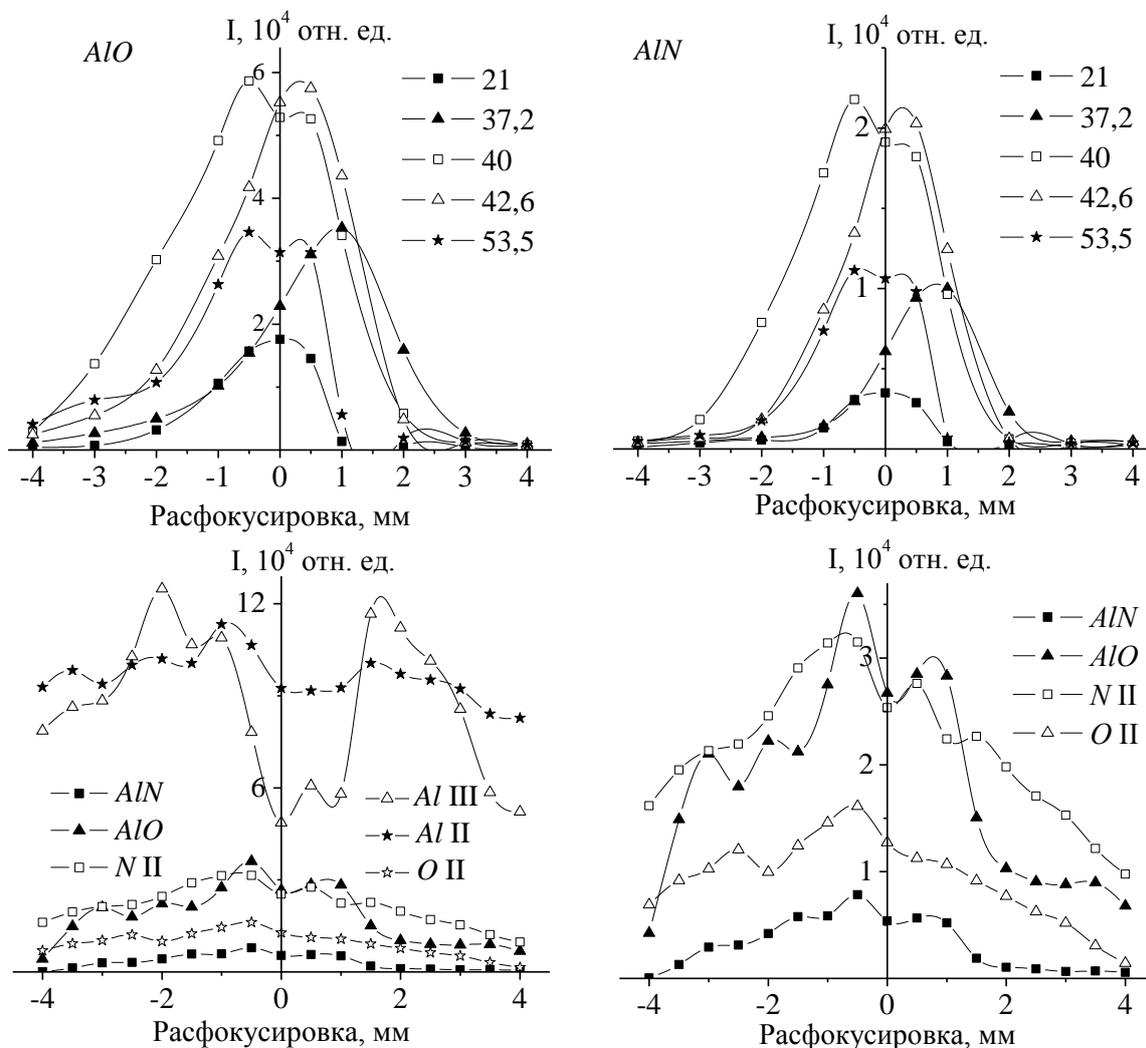


Рис. 1. Зависимость интенсивности полос  $AlN$  (507,8 нм),  $AlO$  (484,21 нм) и линий  $Al\ II$  (466,3 нм),  $Al\ III$  (452,92 нм),  $N\ II$  (399,5 нм),  $O\ II$  (407,587 нм) в спектрах от параметров расфокусировки.

При сопоставлении рисунков обращает внимание хорошая корреляция между возрастанием интенсивности полос радикалов и существенным уменьшением интенсивности ионной линии  $Al\ III$  (452,92 нм). При анализе данных в первую очередь заметна хорошая корреляция между возрастанием интенсивности полос  $AlN$  и  $AlO$  и существенным уменьшением интенсивности линии  $Al\ III$  (452,92 нм) и несколько меньшим изменением интенсивности линий  $N\ II$  и  $O\ II$  при

малой расфокусировке. Этот факт свидетельствует о непосредственном участии  $Al\ III$  в термохимическом процессе образования субоксидов и нитридов алюминия. При расфокусировке  $+2$  мм интенсивность линии  $Al\ III$  увеличивается в два раза в сравнении с нулевой расфокусировкой, а интенсивность линии ионов  $N\ II$  наоборот несколько уменьшилась. Одновременно с этим интенсивность полос  $AlN$  и  $AlO$  практически становится равным нулю, что еще раз в какой-то мере подтверждает механизм образования субоксидов и нитридов алюминия при взаимодействии ионов в плазменном факеле. Указанные факты могут быть связаны с пространственным разнесением областей формирования  $Al\ III$ ,  $O\ II$  и  $N\ II$ .

Очевидно, что чем жестче фокусировка и больше энергия импульсов излучения, тем в более ранние моменты времени плотность лазерного излучения на мишени достигнет пороговой и образовавшийся факел будет эффективно поглощать энергию. С увеличением расфокусировки плотность энергии уменьшается, время воздействия излучения увеличивается, и объем выброшенного материала также будет возрастать. Однако с расфокусировкой уменьшается плотность энергии в точке воздействия лазерных импульсов, что в свою очередь влияет на количественный и качественный состав плазмы. При изменении энергии накачки и задержки между импульсами форма зависимостей принципиально не изменялась.

При расфокусировке в отрицательную сторону почти до  $-4$  мм образование как  $AlN$ , так и  $AlO$  все еще наблюдается, что, по-видимому, связано с различием форм микроканала образующихся при различных типах фокусировки.

Особый интерес представляет собой практически симметричное снижение интенсивности спектральных линий всех компонентов факела как при отрицательной, так и при положительной расфокусировке. Это указывает на наличие дополнительных механизмов возбуждения атомов при расфокусировке. Так, при отрицательной расфокусировке  $\Delta f < 0$  и межимпульсном интервале  $10$  мкс практически весь объем абляционной плазмы расширяется внутри конуса лазерного излучения и взаимодействует со вторым импульсом. В случае положительной расфокусировки большая доля испаренного вещества в процессе разлета оказывается за пределами зоны действия лазерного луча, однако часть атомов эффективно возбуждается излучением с высокой плотностью потока излучения в точке фокуса.

При малых значениях положительной расфокусировки  $\Delta f$  и межимпульсного интервала  $\Delta t$  весь объем абляционной плазмы находится внутри конуса лазерного излучения, размер которого можно оценить

исходя из следующего соотношения:

$$\Delta f = \mathcal{V}_m \Delta t,$$

где  $\mathcal{V}_m$  – средняя скорость разлета нанокластеров.

При средней скорости разлета основных продуктов конденсации (малых нанокластеров) порядка  $10^4 - 10^5$  мм/с и времени 10 мкс продукты конденсации (нанокластеры) пройдут расстояние  $\Delta f$  примерно равное 0,1–1 мм, что неплохо согласуется с экспериментальными данными.

Выполнение вышеуказанных условий приводит к дополнительному возбуждению абляционной плазмы вторым импульсом и увеличению интенсивностей спектральных линий элементов и уменьшению глубины канала  $h$ .

Результаты, полученные при отрицательной расфокусировке пучка требуют отдельного рассмотрения. При фокусировке лазерного луча над поверхностью ( $\Delta f > 0$ ) существует вероятность плазменного пробоя воздуха с испаренным первым импульсом веществом, т.е. образования так называемой «лазерной искры» [4]. В этом случае надо рассмотреть два варианта: когда  $\Delta f < 2$  мм и когда  $\Delta f \geq 2$  мм. В первом случае с учетом вышесказанного при пробое воздуха с большим количеством конденсата будет происходить активное перемешивание образовавшихся ионов азота и алюминия и образованием  $AlN$  и радикалов  $AlO$  в плазме. По мере увеличения  $\Delta f \geq 2$  мм области пробоя воздуха и взаимодействия лазерного пучка с продуктами конденсации (малыми нанокластерами) будут постепенно пространственно расходиться. При  $\Delta f = 2$  мм количество ионов азота уменьшается, в то же время плотности мощности в пучке еще хватает для эффективной ионизации атомов алюминия при взаимодействии пучка с нанокластерами достигающими этой области. При увеличении  $\Delta f > 2$  мм указанные области еще дальше раздвигаются. В этом случае снижается как доля энергии, выделяющейся в области пробоя воздуха, так и доля энергии СЛИ, доходящей до поверхности образца. Количество материала, поступающего во вторичную абляционную плазму при расфокусировке, также будет уменьшаться. При больших расстояниях области фокусировки пучка пробой воздуха практически не наблюдается, так как напряженности поля в пучке не хватает для пробоя воздуха без иницирующих пылевых частиц алюминия в области фокусировки.

Полученный результат может быть объяснён тем, что наибольшее влияние в данном случае оказывает плотность энергии в месте приложения излучения к поверхности, а также форма кратера (при расфокусировке вглубь пластины). Следует отметить, что с расфокусировкой интенсивности ионных линий алюминия уменьшаются значительно медленнее, чем интенсивности нитрида и оксида алюминия, что говорит о

большей зависимости образования молекулярных соединений в плазме от плотности мощности и геометрии кратера.

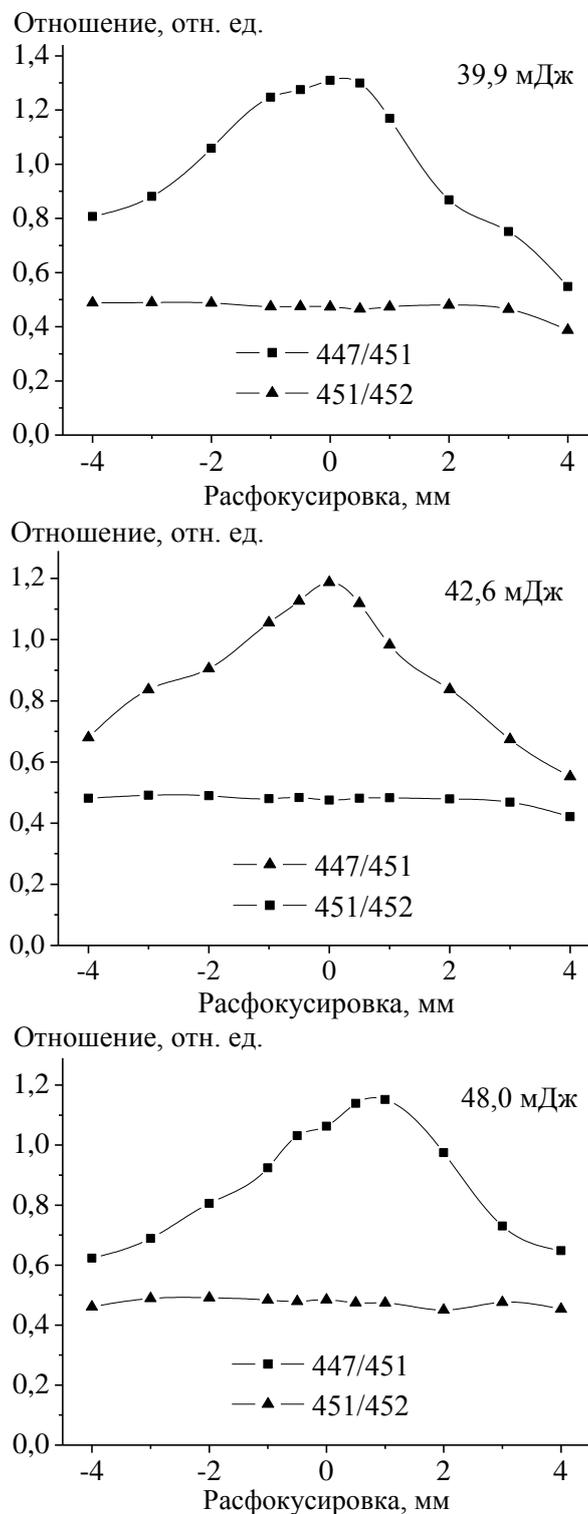


Рис. 2. Зависимость отношения интенсивности линий  $Al\ III$  (447,989 нм) к  $Al\ III$  (451,25 нм) и линий  $Al\ III$  (451,25 нм) к  $Al\ III$  (452,92 нм) в спектрах от энергии импульсов.

В спектре  $Al\ III$  в области от 390 нм до 540 нм наблюдается три интенсивных линии [5]. Две линии  $Al\ III$  (451,25 нм) и  $Al\ III$  (452,92 нм) соответствуют переходам электронов с уровней  $4d$  на  $4p$ . Две очень близко расположенные линии  $Al\ III$  (447,989 нм и 447,997 нм) в спектрах не разрешаются и соответствует переходу электронов с уровней  $5g$  на  $4f$ .

Для оценки влияния электронных состояний иона алюминия на реакционную способность с газовой средой в лазерном факеле на рис. 2 приведены отношения интенсивностей линий  $Al\ III$  для энергий соответствующих максимуму интенсивности полос  $AlO$  и  $AlN$ .

При сравнении графиков видны как качественные, так и количественные отличия участия двух различных электронных состояний в термохимических реакциях. Видно, что состояния  $4d$  более реакционно способны, чем состояния  $5g$ . Особенно это заметно для энергии импульсов 40 мДж, отвечающих максимуму интенсивности полос для  $AlO$  и  $AlN$ . С увеличением энергии импульсов изменяется как форма отношения, так и сами величины, что хорошо коррелирует с соответствующим уменьшением интенсивности полос  $AlO$  и  $AlN$ .

#### 4. Заключение

Таким образом, можно сделать вывод, что картина плазмообразования в воздушной среде существенно усложняется из-за явления последействия, практически неизбежного при формировании глубоких отверстий сдвоенными импульсами, что вызывается накоплением аблированных микрочастиц и кластеров в атмосфере образующихся полостей. При этом воздействие последующего импульса, следующего через небольшой интервал времени, приводит к низкороговому оптическому пробую воздуха, насыщенного микрочастицами металла, и появлению одновременно двух разнесенных в пространстве плазменных образований. Одним из них является обычный факел лазерной плазмы на аблируемой поверхности и затем на дне формируемого отверстия, а другим – плазменно-пылевое облако, также возникающее на оси лазерного пучка, но отстоящее от поверхности на определенное расстояние. В этом случае появление плазменно-пылевой области, отстоящей на определенное расстояние 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.

При больших плотностях энергетический баланс меняется, и основная часть энергии идет на нагревание разлетающейся плазмы, вследствие чего растет скорость разлета, но существенно уменьшается

масса испаренного материала из-за экранирования мишени образующейся плазмой [6]. Эти конкурирующие процессы определяют наличие оптимальной плотности потока излучения и типа расфокусировки, которым соответствует наибольшая вероятность образования кластеров.

### **Библиографический список:**

1. **Ильин, А.П.** Явление химического связывания азота воздуха с образованием кристаллических фаз нитридов при горении порошкообразных металлов, бора и кремния / А.П. Ильин, А.А. Громов, Л.О. Толбанова // *Фундаментальные исследования*. – 2008. – № 4. – С. 13-18.
2. **Thareja, R.K.** Formation of  $AlN$  in laser ablated plasma of  $Al$  in nitrogen ambient / R.K. Thareja, A.K. Sharma // *Physica Status Solidi c*. – 2005. – V. 2. – I. 7. – P. 2079-2082.
3. **Фадаиян, А.Р.** Эффекты низкопорогового пробоя металлов одиночными и сдвоенными лазерными импульсами / А.Р. Фадаиян, А.П. Зажогин // *Вестник Белорусского государственного университета*. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика. – 2009. – № 2. – С. 12-14.
4. **Ермалицкая, К.Ф.** Двухимпульсная лазерная атомно-эмиссионная спектрометрия бронзовых сплавов и покрытий / К.Ф. Ермалицкая, Е.С. Воропай, А.П. Зажогин // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2010. – Т. 77. – № 2. – С. 165-172.
5. **Стриганов, А.Р.** Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизованных атомов / А.Р. Стриганов, Н.С. Свентицкий. – М.: Атомиздат, 1966. – 900 с.
6. **Гарнов, С.В.** Особенности плазменной экранировки при абляционном формировании глубоких каналов высокоинтенсивным лазерным излучением / С.В. Гарнов, С.М. Климентов, В.И. Конов и др. // *Квантовая электроника*. – 1998. – Т. 25. – № 1. – С. 45-48.
7. **Степанов, Н.П.** Плазменная экранировка края фундаментального поглощения в кристаллах твердых растворов  $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$ , содержащих более 80 молярных процентов  $Sb_2Te_3$  / Н.П. Степанов, А. А. Калашников, Ю. В. Улашкевич // *Оптика и спектроскопия*. – 2014. – Т. 117. – № 3. – P. 415-419.

### **References**

1. **Il'in, A.P.** The phenomenon of chemical binding of air nitrogen with the formation of crystalline phases of nitrides during the combustion of powdered metals, boron and silicon / A.P. Il'in, A.A. Gromov, L.O. Tolbanova // *Fundamental'nye issledovaniya*. – 2008. – № 4. – P. 13-18. (In Russian).
2. **Thareja, R.K.** Formation of  $AlN$  in laser ablated plasma of  $Al$  in nitrogen ambient / R.K. Thareja, A.K. Sharma // *Physica Status Solidi c*. – 2005. – V. 2. – I. 7. – P. 2079-2082.
3. **Fadaiyan, A.R.** Effects of low threshold breakdown of metals by single and double laser pulses / A.R. Fadaiyan, A.P. Zazhogin // *Vestnik Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta*. Ser. 1, Fizika. Matematika. Informatika. – 2009. – № 2. – P. 12-14. (In Russian).
4. **Ermalitskaia, K.F.** Dual-pulse laser-induced breakdown spectrometry of bronze alloys and coatings / K.F. Ermalitskaia, Y.S. Voropay, A.P. Zajogin // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 2010. V. 77. – I. 2. – P. 153-159.
5. **Striganov, A.R.** Tables of spectral lines of neutral and ionized atoms / A.R. Striganov, N.S. Sventitskij. – M.: Atomizdat, 1966. – 900 p. (In Russian).

6. **Garnov, S.V.** Characteristics of plasma screening in ablation shaping of deep channels by high-intensity laser radiatio / S.V. Garnov, S.M. Klimentov, V.I. Konov, et al. // Quantum Electronics. – 1998. – V. 28. – № 1. – P. 42-45.
7. **Stepanov, N.P.** Plasma screening of the fundamental absorption edge in crystals of  $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$  solid solutions with more than 80 mol. %  $Sb_2Te_3$  / N.P. Stepanov, A.A. Kalashnikov, Y.V. Ulashkevich // Optics and Spectroscopy. – 2014. – V. 117. – I. 3. – P. 401-405.

Original paper

**SPECTRAL STUDIES OF THE DEFOCUSING EFFECT ON THE AIO AND AIN  
FORMATION PROCESSES WHEN D16T ALUMINUM ALLOY IS SUBJECTED TO  
DOUBLE LASER PULSES IN AIR**

K. Bazzal<sup>1</sup>, E.S. Voropay<sup>1</sup>, A.P. Zajogin<sup>1</sup>, M.P. Patapovich<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Belarusian State University, Minsk, Belarus

<sup>2</sup>Belarusian State Academy of Communications, Minsk, Belarus

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.048

**Abstract:** The effect exerted by defocusing of double laser pulses on purposeful formation of the component and charge composition of the laser plasma has been studied using the laser spark spectrometry (LSS-1 laser). It has been shown that there is a possibility to increase the portion of differently charged aluminum ions as well as of *AIO* and *AIN* nanoclusters in the laser plasma when a target of D16 T aluminum alloy is subjected to a series of defocused double pulses.

**Keywords:** *AIO*, *AIN*, pulsed laser deposition, laser plasma, laser spark spectrometry, multiply charged ions, double laser pulses.

*Баззал Ходор – аспирант кафедры лазерной физики и спектроскопии, физический факультет Белорусского государственного университета*

*Воропай Евгений Семенович – д.ф.-м.н., профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии, физический факультет Белорусского государственного университета*

*Зажогин Анатолий Павлович – д.ф.-м.н., профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии, физический факультет Белорусского государственного университета*

*Патапович Мария Петровна – к.ф.-м.н., доцент кафедры математики и физики, УО «Белорусская государственная академия связи»*

*K. Bazzal – postgraduate student, Department of Laser Physics and Spectroscopy, Faculty of Physics, Belarusian State University*

*Evgeniy S. Voropay – Dr. Sc., Full Professor, Professor of the Department of Laser Physics and Spectroscopy, Faculty of Physics, Belarusian State University*

*Anatoli P. Zajogin – Dr. Sc., Full Professor, Professor of the Department of Laser Physics and Spectroscopy, Faculty of Physics, Belarusian State University*

*Maria P. Patapovich – Ph. D., Associate Professor, Belarusian State Academy of Communications*

Поступила в редакцию/received: 15.09.2019; после рецензирования/ revised: 16.10.2019; принята/accepted 08.11.2019.