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 государственный университет, 2019

УДК 533.9.082.5; 621.373.826; 621.793.79

Оригинальная статья

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФОРМЫ КАНАЛА НА ПРОЦЕССЫ
ОБРАЗОВАНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ AlN и AlO
В ПЛАЗМЕ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СЕРИЙ СДВОЕННЫХ
ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА АЛЮМИНИЕВУЮ МИШЕНЬ
В ВОЗДУШНОЙ АТМОСФЕРЕ**

Х. Баззал¹, Е.С. Воропай¹, А.П. Зажогин¹, М.П. Патапович²

¹Белорусский государственный университет

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

²УО «Белорусская государственная академия связи»

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

zajogin_an@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.057

Аннотация: Исследованы процессы формирования формы микроканала и ее влияния на процессы образования AlO и AlN в лазерной плазме при воздействии серий последовательных сфокусированных сдвоенных лазерных импульсов на поверхность мишени из алюминиевого сплава Д16Т в атмосфере воздуха. Показана возможность увеличения количества как AlO и AlN , так и ионов азота, кислорода и алюминия различной зарядности в лазерной плазме в зависимости от формы образующегося микроканала.

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

1. Введение

В настоящее время 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. Нитриды металлов обладают необычным сочетанием свойств: AlN имеет высокую теплопроводность, сравнимую с теплопроводностью меди и серебра (до $260 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) при высоких значениях электрического сопротивления (до $10^{14} \text{ Ом} \cdot \text{см}$); кубический BN является сверхтвердым материалом и т.д.

За последние 10–15 лет существенно изменились взгляды на роль азота при горении металлов в воздухе и в пламенах. Азот как окислитель может конкурировать с кислородом в области температур, при которых происходит горение металлов. При взаимодействии с фтором и кислородом молекулярный азот является восстановителем [1],

Таким образом, возникает необходимость разработки основ новой промышленной технологии получения керамических нитридосодержащих порошков и керамических материалов на их основе с повышенным выходом нитрида алюминия при горении нанопорошка алюминия в воздухе, и поиска способов управления процессом синтеза и кристаллизацией микроструктур.

Анализ и целенаправленное изменение компонентного, зарядового и энергетического распределения состава лазерного факела возможно на основе воздействия на первичную плазму дополнительного лазерного импульса. Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия для получения методом абляции сериями сдвоенных лазерных импульсов (СЛИ) алюминиевых мишеней в воздушной атмосфере субоксида алюминия AlO и нанокластеров AlN для использования в технологиях получения нанокристаллов и напыления тонких пленок.

2. Методы исследования

Динамика процессов образования субоксида алюминия AlO и нанокластеров AlN исследовалась методом атомно-эмиссионной многоканальной спектromетрии на приборе LSS-1 при воздействии серий последовательных СЛИ на пластинку алюминиевого сплава Д16Т толщиной 1 мм от энергии (20–60 мДж) при временном интервале между СЛИ равном 10 мкс в атмосфере воздуха. Размер точки фокусировки порядка 50 мкм при фокусном расстоянии ахроматического объектива 104 мм. Динамика образования AlO и нанокластеров AlN исследована спектрально по поступлению вещества в плазму при воздействии серий из 40 СЛИ на точку.

Форму микроканала анализировали с помощью интерференционного микроскопа Линника МИИ-4.

3. Результаты и обсуждение

Динамика образования одного из продуктов взаимодействия атомов алюминия с кислородом радикала AlO и азотом AlN изучена нами по эмиссионным спектрам этих молекул. Наиболее интенсивными электронно-колебательными полосами в эмиссионных спектрах AlO являются полосы с длинами волн 484,21 нм, а AlN соответственно 507,8 нм.

В качестве примера на рис. 1 а приведены зависимости интенсивности полосы AlN (507,8 нм) от энергии импульсов, а рис. 1 б соответственно форма микроканалов для разных энергий импульсов. Наблюдаемая нелинейная зависимость интенсивности полосы AlN от энергии 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, физическая картина сопутствующих процессов резко усложняется по сравнению с ситуацией, когда лазерное излучение

падает на гладкую поверхность мишени. Концентрация лазерного излучения в канале 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 [2-4].

Рис. 1. Зависимость интенсивности полосы AlN (507,8 нм) от энергии импульсов (а) и формы канала от энергии импульсов (б).

При увеличении глубины кратера, формируемого при импульсно-периодическом лазерном воздействии на мишень, образующийся конический микроканал (см. рис. 1 б) 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. При расширении газа сквозь сопло, кластеризации подвергается не все атомы, ионы или молекулы газа, а только определенный их процент. Как видно из рис. 1 б форма канала получаемого при энергии 43 мДж является более оптимальной для генерации нанокластеров AlN , чем получаемой при более высокой энергии импульсов равных 53 мДж.

Изменения формы канала от количества импульсов для энергии 43 мДж приведены на рис. 2.

Эти результаты получены при плотности энергии, значительно превышающей порог экранировки. При этом 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. 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 расстояние порядка 50–100 мкм. При такой форме большая часть падающей энергии не достигает дна и расходуется на увеличение диаметра канала, взаимодействуя с боковыми стенками.

Рис. 2. Изменения формы канала от числа импульсов.

Можно сказать, что экранировка при пробое воздуха на частицах проявляется лишь при достижении каналом аспектных отношений A (отношение глубины к диаметру канала), превышающих 1. Это может быть связано с удалением частиц из кратера при меньших A за счет конвективных потоков воздуха.

При многоимпульсном воздействии в силу накопления аблированных частиц в канале величина экранировки зависит от частоты следования и энергии предшествующих лазерных импульсов. За счет удаления частиц из канала или их оседания на стенках определяется и интервал времени, соответствующий восстановлению оптической прочности воздуха в перетяжке пучка. Минимальное время восстановления, найденное в наших опытах, превышает несколько секунд. Из-за удаленности от дна энергия, запасенная и рассеянная плазмой пробоя, не дает вклада в увеличение глубины канала и 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.

Для типичных, используемых в эксперименте значений интенсивности СЛИ $q \sim 5 \cdot 10^9$ Вт/см², скорость разлета и температура плазмы во второй фазе достигают значений $3 \cdot 10^6$ см/с и $3 \cdot 10^5$ К [5-7]. Учитывая скорость разлета и продолжительность импульса облучения, к концу этой фазы получаем протяженность плазменного факела при одномерном расширении равную 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.

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 *Al* при увеличении количества импульсов.

На рис. 3 приведена зависимость интенсивности линий всех исследуемых компонентов плазмы от числа СЛИ при средней энергии импульсов 43 мДж.

При сопоставлении рисунков обращает внимание хорошая корреляция между возрастанием интенсивности полос *AlO* и *AlN* и существенным уменьшением интенсивности ионных линий *Al* III, особенно ионной линии *Al* III (452,92 нм).

Об этом в частности говорит практическое равенство минимумов интенсивности полос *AlN* и *AlO* при первых 10 импульсах. При постепенном увеличении длины канала эффект этого действия уменьшается за счет постепенного сдвига области образования пылевого облака вглубь канала (область 30–40 импульсов). Это подтверждается также и значительно меньшим изменением количества ионов алюминия и азота.

В спектре *Al* III в области от 390 нм до 540 нм наблюдается три интенсивных линии. 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. 3 г приведены отношения интенсивностей линий ионов Al от номера импульсов. 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 $5g$. С увеличением энергии импульсов изменяется как форма отношения, так и сами величины, что хорошо коррелирует с соответствующим уменьшением интенсивности полос AlO и AlN .

Рис. 3. Зависимости: а-в – интенсивности полос AlN (507,8 нм), AlO (484,2 нм) и линий ионов $Al II$ (466,3 нм), $Al III$, $N II$ (399,5 нм) в спектрах, г – отношения интенсивностей линий ионов $Al III$ (447,99 нм), $Al III$ (451,25 нм), $Al III$ (452,92 нм) и $Al II$ (466,68 нм) от числа импульсов.

4. Заключение

Таким образом, можно сделать вывод, что увеличение количества

импульсов в серии обеспечивает рост концентрации нанокластеров AlN , образующихся за счет сверхзвукового расширения и турбулентного перемешивания газа, содержащего ионы алюминия, кислорода и азота на выходе из импульсного сопла длиной порядка 200–300 мкм и диаметром около 100 мкм, формирующегося в результате воздействия серии СЛИ на микроканал при пробивке мишени. Характеристики кратеров в исследованном диапазоне интенсивностей хорошо описываются аналитической теорией распространения ударной волны и абляционного разрушения мишени в гидродинамическом режиме [8].

Библиографический список:

1. **Громов, А.А.** Горение нанопорошков металлов / А.А. Громов, Т.А. Хабас, А.П. Ильин и др.; под ред. А.А. Громова. – Томск: ООО «Дельтаплан», 2008. – 382 с.
2. **Бураков, В.С.** Изменение ионизационного состояния приповерхностной лазерно-индуцированной плазмы алюминия в двухимпульсных режимах абляции / В.С. Бураков, А.Ф. Боханов, М.И. Неделько, Н.В. Тарасенко // Квантовая электроника. – 2003. – Т.33. – № 12. – С.1065-1071.
3. **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.
4. **Фадаиян, А.Р.** Эффекты низкопорогового пробоя металлов одиночными и вдвоенными лазерными импульсами / А.Р. Фадаиян, А.П. Зажогин // Вестник Белорусского государственного университета. Сер. 1, Физика. Математика. Информатика. – 2009. – № 2. – С. 12-14.
5. **Вейко, В.П.** Сборник задач по лазерным технологиям / В.П. Вейко, Е.А. Шахно. – 3-е изд., испр. и доп. – СПб: СПб ГУ ИТМО– СПб: СПб ГУ ИТМО, 2007. – 67 с.
6. **Klimentov, S.M.** High rate deep channel ablative formation by picosecond-nanosecond combined laser pulses / S.M. Klimentov, S.V. Garnov, T.V. Kononenko, et al. // Applied Physics A: Materials Science & Processing. – 1999. – V. 69. - Suppl. 1. – P. S633–S636.
7. **Zeng, X.Z.** Plasma diagnostics during laser ablation in a cavity / X. Zeng, S.S. Mao, C. Liu, et al. // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2003. – V. 58. – I. 5. – P. 867-877.
8. **Гуськов, С.Ю.** Генерация ударных волн и образование кратеров в твердом веществе при кратковременном воздействии лазерного импульса / С.Ю. Гуськов, С. Бородзюк, М. Калал и др. // Квантовая электроника. – 2004. – Т. 34. – № 11. – С. 989-1003.

References:

1. **Gromov, A.A.** Combustion of metal nanopowders / A.A. Gromov, T.A. Khabas, A.P. Il'in et al.; pod red. A.A. Gromova. – Tomsk: ООО «Del'taplan», 2008. – 382 p. (In Russian).
2. **Burakov, V.S.** Change in the ionisation state of a near-surface laser-produced aluminium plasma in double-pulse ablation modes / V.S. Burakov, A.F. Bokhonov, M.I. Nedel'ko, N.V. Tarasenko // Quantum Electronics. – 2003. – V. 33. – № 12. – P. 1065-1071.
3. **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.

4. **Fadaiyan, A.R.** Effects of low threshold breakdown of metals by single and double laser pulses / A.R. Fadaiyan, A.P. Zazhagin // Vestnik Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Ser. 1, Fizika. Matematika. Informatika. – 2009. – № 2. – P. 12-14. (In Russian).

5. **Vejko, V.P.** Laser technology taskbook / V.P. Vejko, E.A. Shakhno. – 3-e izd., ispr. i dop. – SPb: SPb GU ITMO– SPb: SPb GU ITMO, 2007. – 67 p. (In Russian).

6. **Klimentov, S.M.** High rate deep channel ablative formation by picosecond-nanosecond combined laser pulses / S.M. Klimentov, S.V. Garnov, T.V. Kononenko, et al. // Applied Physics A. Materials Science & Processing. – 1999. – V. 69. - Suppl. 1. – P. S633–S636.

7. **Zeng, X.Z.** Plasma diagnostics during laser ablation in a cavity / X. Zeng, S.S. Mao, C. Liu, et al. // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2003. – V. 58. – I. 5. – P. 867-877.

8. **Gus'kov, S.Yu.** Generation of shock waves and formation of craters in a solid material irradiated by a short laser pulse / S.Yu. Gus'kov, S. Borodziuk, M. Kalal, et al. // Quantum Electronics. – 2004. – V. 34. – № 11. – P. 989-1003.

Original paper

**INVESTIGATION OF THE CHANNEL-FORM EFFECT ON THE FORMATION
PROCESSES OF AlN AND AlO NANOCCLUSERS IN PLASMA WHEN ALUMINUM
TARGET IS SUBJECTED TO SERIES OF DOUBLE LASER PULSES IN AIR**

K. Bazzal¹, E.S. Voropay¹, A.P. Zajogin¹, M.P. Patapovich²

¹*Belarusian State University, Minsk, Belarus*

²*Belarusian State Academy of Communications, Minsk, Belarus*

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.057

Abstract: The microchannel-form effect on the formation of AlO and AlN in the laser plasma has been studied when the surface of a target of D16 T aluminum alloy was subjected to series of sequential focused double laser pulses in air. The possibility to increase the quantities of AlO and AlN as well as of nitrogen, oxygen, and aluminum ions with different charges in the laser plasma has been demonstrated depending on the microchannel form.

Keywords: AlO, AlN, pulsed laser deposition, laser plasma, laser spark spectrometry, multiply charged ions, double laser pulses, form of microchannel.

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: 25.09.2019; после рецензирования/revise: 26.10.2019; принята/accepted 15.11.2019.