

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**

выпуск 12

ТВЕРЬ 2020

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 журнале «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, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 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. Журнал 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, 2020

© Тверской государственный университет, 2020

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ, НАНОСИСТЕМ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 533.9.082.5; 621.373.826; 621.793.79

Оригинальная статья

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ КОРОТКИМИ СЕРИЯМИ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Х. Баззал¹, Н.А. Алексеенко², Е.С. Воропай¹, М.Н. Коваленко¹, N.H. Trinh³,
А.П. Зажогин¹

¹Белорусский государственный университет
220030, Республика Беларусь, Минск, пр-т Независимости, 4
zajogin_an@mail.ru

²ГНУ «Институт порошковой металлургии имени академика О.В. Романа»
220005, Республика Беларусь, Минск, ул. Платонова, 41
alekseenkon@rambler.ru

³Vinh University
182 Le Duan Str., Vinh City, Nghe An Province, Vietnam
ngochoangch10@gmail.com

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.008

Аннотация: Проведено исследование процессов образования оксидированных нанопорошков Al в зависимости от количества импульсов при воздействии сдвоенных лазерных импульсов энергией 52 мДж и меж-импульсным интервалом 10 мкс на алюминиевую мишень, помещенную в закрытую стеклянную прямоугольную кювету. Установлено, что наибольшая интенсивность линий ионов $Al(III)$ наблюдается при малом, порядка 15 импульсов, количестве последовательных сдвоенных импульсов в серии. Размер первичных частиц, оцененный с помощью электронной микроскопии высокого разрешения, преимущественно составил 50–60 нм, частицы собраны в агломераты.

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

1. Введение

Одним из потенциально эффективных способов аккумуляции энергии является использование промежуточных энергоносителей, которые позволят к тому же уменьшить затраты на сохранение экологии и разумное распределение энергии. В настоящее время удельные экономические показатели на основе альтернативных источников энергии пока еще уступают аналогичным показателям традиционной энергетики. Это побуждает искать новые пути решения задач повышения эффективности, экономичности, надежности нетрадиционных источников энергии, снижения капитальных и эксплуатационных затрат и т.п. Уже в ближайшей перспективе человечество будет вынуждено во все возрастающих объемах использовать энергию возобновляемых источников

энергии (ВИЭ), которые, как правило, расположены на значительном удалении от традиционных мест обитания людей и от мест потребления энергии. Эффективное освоение ВИЭ требует разработки технологий аккумуляции производимой ими энергии, а также новых способов ее транспортировки к местам локализации потребителей энергии.

Одним из самых перспективных материалов для решения этих задач может быть нанопорошок алюминия. В то же время следует отметить, что практически все нанопорошки (НП) металлов имеют повышенную химическую активность по сравнению с грубодисперсными и микронными порошками. Так, например, НП алюминия при температуре 80 °С реагирует с водой со взрывом, т.е. проявляет свойства щелочных металлов. НП металлов, полученные любым известным способом в среде аргона, водорода или смеси этих газов, являются пирофорными – воспламеняются при контакте с воздухом. Поэтому пассивирование поверхности частиц является необходимой стадией в технологии производства нанопорошков [1-4].

Анализ и целенаправленное изменение компонентного, зарядового и энергетического распределения состава лазерного факела возможно на основе воздействия на первичную плазму дополнительного лазерного излучения. К тому же при двухимпульсном лазерном воздействии при различных углах падения луча на мишень и плазму возможно одновременное проведение высокочувствительного спектрального анализа, получение и контроль концентрации возбужденных и заряженных частиц плазмы и управление составом плазмы, направляемой на подложку [5, 6].

Цель работы состоит в том, чтобы показать возможность и определить условия получения нанопорошков *Al* методом абляции алюминиевых мишеней сериями сдвоенных лазерных импульсов в воздушной атмосфере, которые могут быть использованы в технологии получения альтернативных источников энергии.

2. Материалы и методы

Для проведения исследований использовали лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1 (изготовитель СП «ЛОТИС ТИИ»). Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц на длине волны 1064 нм. Длительность импульсов ≈ 15 нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может меняться от 0 до 100 мкс с шагом 1 мкс. Размер сфокусированного пятна примерно 50 мкм при фокусном расстоянии объектива 104 мм.

Динамика образования одного из продуктов взаимодействия атомов алюминия с кислородом радикала *AlO* и наноккомплексов *AlN* изучена по

эмиссионным спектрам этих молекул. Наиболее интенсивными электронно-колебательными полосами в эмиссионных спектрах AlO являются полосы с длинами волн 484,21 и 464,82 нм, AlN (507,8 нм), а линиями ионов: Al II (466,3 нм), Al III (452,92 нм), N II (399,5 нм).

Алюминиевая мишень из сплава АД1 размещалась в закрытой крышке прямоугольной стеклянной кювете размером 40×20×30 мм.

Для анализа получаемых продуктов, осевших на поверхность пластинок из кремния, установленных вне зоны распространения лазерного факела (на дне и одной из сторон кюветы), использовался сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения MIRA3 с рентгеноспектральным микроанализатором EDX X-Max.

3. Результаты и обсуждение

При проведении экспериментальных исследований установлено, что наибольшая интенсивность полос наблюдается для интервала между импульсами 9–15 мкс. Результаты, полученные при энергии импульсов 40 мДж, приведены на рис. 1 а. С использованием интервала 10 мкс нами проведено исследование процесса образования ионов Al и нанокластеров AlN и радикалов AlO в зависимости от энергии импульсов (см. рис. 1 б).

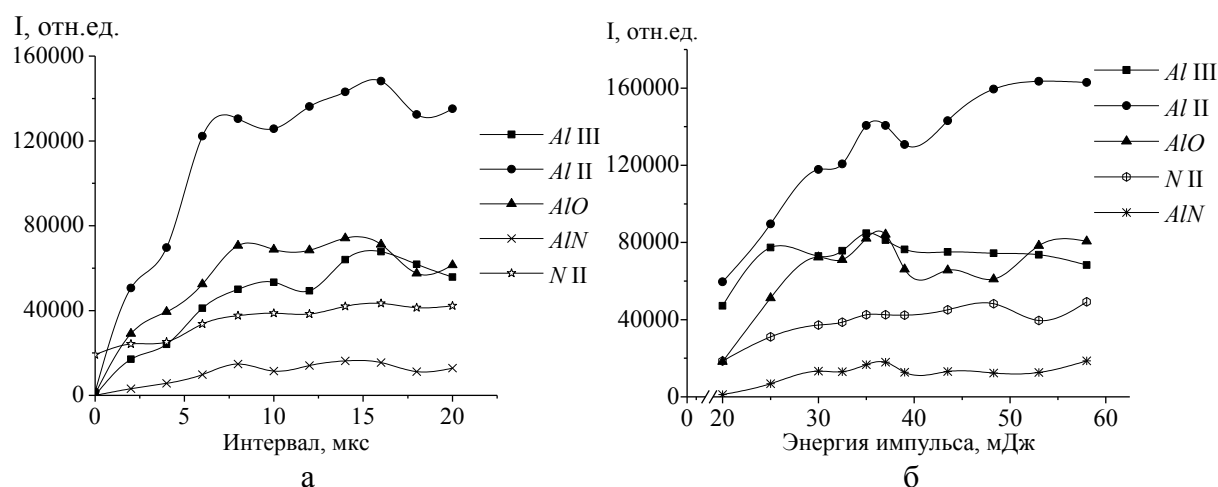


Рис. 1. Зависимость интенсивности линий ионов Al II (466,3 нм), Al III (452,92 нм), N II (399,5 нм) и полос AlO (484,22 нм), AlN (507,8 нм) от: а – интервала между импульсами; б – энергии импульсов.

Из полученных данных видно, что процесс образования нанокластеров AlN , радикалов AlO с увеличением энергии до 35–40 мДж увеличивается, а затем несколько уменьшается. При сопоставлении графиков на рис. 1 обращает внимание хорошая корреляция между возрастанием интенсивности полос AlO и AlN и существенным уменьшением интенсивности линии Al III (452,92 нм). В то же время

интенсивность линий ионов $Al\ II$ (466,3 нм) постепенно увеличивается. Наличие резкого временного порога скорости образования радикалов AlO указывает на то, что причину наблюдаемых явлений следует искать в особенностях плазмообразования внутри образующегося достаточно глубокого микроканала [6-8].

Исследования показали, что наблюдается очень сильная зависимость скорости образования нанокластеров алюминия и продуктов взаимодействия их с кислородом и азотом от количества последовательных сдвоенных импульсов (глубина микроканала). Более детальные результаты исследований, полученные при использовании энергии импульсов, равной 52 мДж, представлены на рис. 2.

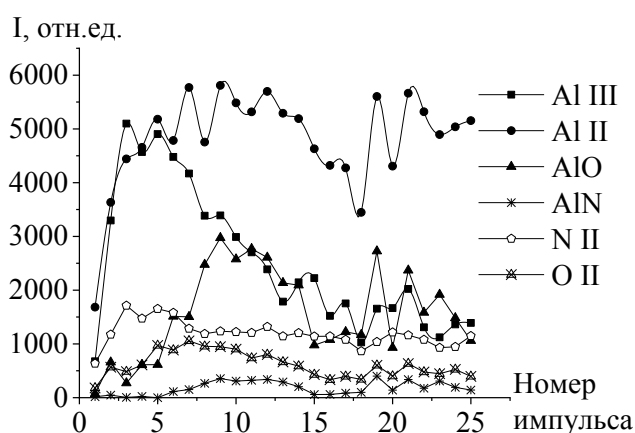


Рис. 2. Зависимость интенсивности линий ионов $Al\ II$ (466,3 нм), $Al\ III$ (452,92 нм), $N\ II$ (399,5 нм), $O\ II$ (407,59 нм) и полос AlO (484,22 нм) и AlN (507,8 нм) от количества импульсов.

Наибольшая интенсивность линий, принадлежащих ионам $Al\ III$, наблюдается в интервале 1–15 импульсов, в то время как молекулы субоксида AlO и нанокластеры AlN начинают эффективно образовываться при 7–10 импульсах. При меньшем числе импульсов (от 0 до 7) образование продуктов значительно меньше, что может объясняться эффективным удалением частиц из пока еще мелкого кратера за счет конвективных потоков воздуха [8].

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 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.

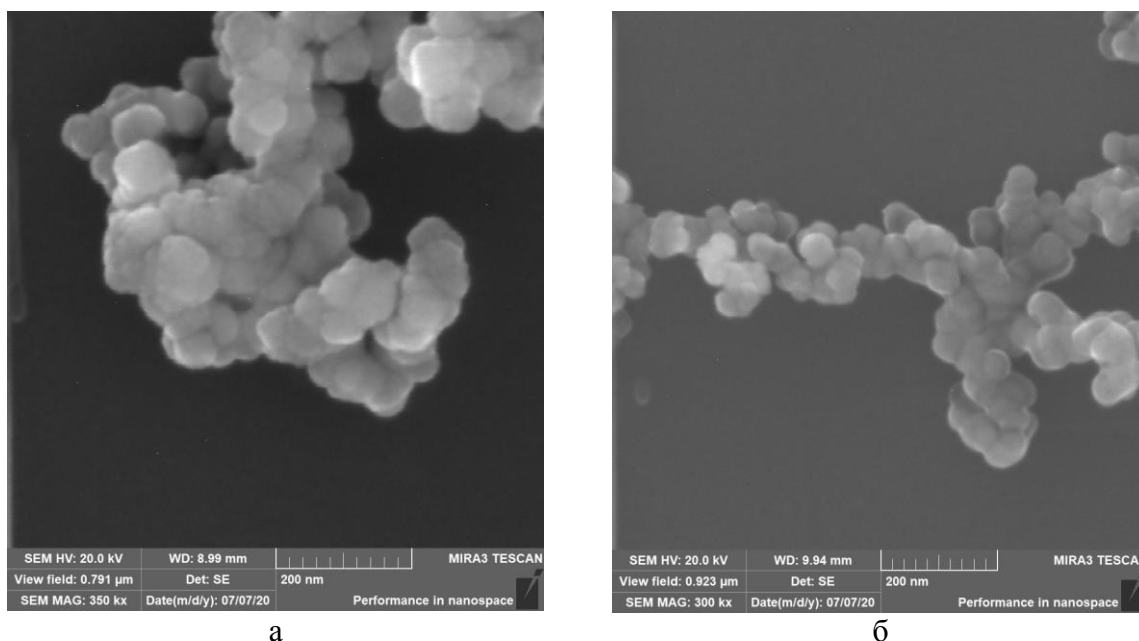


Рис. 3. Изображения наночастиц и агломератов: а – на дне; б – на боковой стороне.

Для определения электронной температуры высокотемпературной плазмы методом Орнштейна были использованы ионные линии алюминия $Al\ III$ (452,9 нм, $E_k = 20,55$ эВ) и $Al(III)$ (360,16 нм, $E_k = 17,81$ эВ). Оценка температуры этой области, сделанной с использованием приведенных ионных линий алюминия, дают значения порядка 28000–30000 К. На выходе из микросопла плазменно-пылевая область расширяясь, начинает турбулентно перемешиваться. Температура этой области резко падает. Так как свечение AlO появляется при понижении температуры до определенного значения, то разумно предположить, что до этого момента температура была слишком высокой и все молекулы были в диссоциированном состоянии (температура разложения AlO – 4400 К). Последний эффект обуславливает увеличение скорости образования продуктов взаимодействия атомов алюминия с воздухом после образования довольно глубокого микроканала [6-8]. Следует отметить, что содержание нитрида алюминия в плазме очень мало, что, по-видимому,

связано с более низкой его термической устойчивостью. Нитрид алюминия сублимирует без плавления при температуре, равной 2723К [1].

На основе полученных результатов, для оценки возможности практического получения нанопорошков использовали энергию импульсов 52 мДж с интервалом между импульсами 10 мкс. Облучение проводили сериями из 15 сдвоенных импульсов на одну точку в течение 10 минут. Суммарное количество точек 100. Площадь 4×4 мм². Изображения наночастиц и агломератов наночастиц, синтезированных при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на мишень из алюминиевого сплава АД1, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа, приведены на рис. 3. Размер первичных частиц, оцененный с помощью электронной микроскопии высокого разрешения, преимущественно составил 50–60 нм, частицы собраны в агломераты. Частицы имеют кристаллическую структуру и сферическую форму.

4. Заключение

Таким образом, максимальное увеличение концентрации оксидированных нанопорошков алюминия достигается при двухимпульсной абляции мишени сериями из 15 последовательных сдвоенных импульсов и интервалах между импульсами $\Delta t \approx 10-12$ мкс. Основной вклад в изменение интенсивности спектральных линий вносит взаимодействие второго импульса с продуктами конденсации, образующимися в канале после воздействия первого импульса. При увеличении количества импульсов в серии выше определенного уровня (10–20) интенсивность линий ионов Al III уменьшается примерно в 5 раз, что связано с активным взаимодействием их с молекулами и атомами воздуха на выходе из микросопла и изменением формы канала [6–8]. Нанопорошки Al, покрытые слоем оксида алюминия, преимущественно имеют размер 50–60 нм.

Библиографический список:

1. **Сандарам, Д.** Горение наночастиц алюминия (обзор) / Д. Сандарам, В. Янг, В.Е. Зарко // Физика горения и взрыва. – 2015. – Т. 51. – № 2. – С. 37-63.
2. **Громов, А.А.** Горение нанопорошков металлов / А.А. Громов, Т.А. Хабас, А.П. Ильин; под ред. А.А. Громова. – Томск: Дельтаплан, 2008. – 382 с.
3. **Гусев, А.И.** Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.
4. **Бернер, М.К.** Наночастицы энергетических материалов: способы получения и свойства (обзор) / М.К. Бернер, В.Е. Зарко, М.Б. Талавар // Физика горения и взрыва. – 2013. – Т. 49. – № 6. – С. 3-30.
5. **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. DOI: 10.1070/QE2003v033n12ABEH002555.

6. **Баззал, Х.** Исследования процессов образования нитрида алюминия в плазме в зависимости от угла падения сдвоенных лазерных импульсов на мишень из алюминиевого сплава Д16Т в атмосфере воздуха / Х. Баззал, А.Р. Фадаиян, А.П. Зажогин // Журнал Белорусского государственного университета. Физика. – 2017. – № 1. – С. 34-42.

7. **Баззал, Х.** 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, Е.С. Воропай, А.П. Зажогин, М.П. Патапович // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 48-56. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.048.

8. **Баззал, Х.** Исследование влияния формы канала на процессы образования нанокластеров AlO и AlN в плазме при воздействии серий сдвоенных лазерных импульсов на алюминиевую мишень в воздушной атмосфере / Х. Баззал, Е.С. Воропай, А.П. Зажогин, М.П. Патапович // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 57-64. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.057.

References:

1. **Sundaram, D.S.** Combustion of nano aluminum particles (review) / D.S. Sundaram, V. Yang, V.E. Zarko // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2015. – V. 51. – I. 2. – P. 173-196. DOI: 10.1134/S0010508215020045.

2. **Gromov, A.A.** Gorenje nanoporoshkov metallov [Combustion of metal nanopowders] / A.A. Gromov, T.A. Khabas, A.P. П'ин; pod red. A.A. Gromova. – Tomsk: Del'taplan, 2008. – 382 p. (In Russian).

3. **Gusev, A.I.** Nanomaterialy, nanostruktury, nanotekhnologii [Nanomaterials, nanostructures, nanotechnology] / A.I. Gusev. – M.: Fizmatlit, 2005. – 416 p. (In Russian).

4. **Berner, M.K.** Nanoparticles of energetic materials: synthesis and properties (review) / M.K. Berner, V.E. Zarko, M.B. Talawar // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2013. – V. 49. – I. 6. – P. 625-647. DOI: 10.1134/S0010508213060014.

5. **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. DOI: 10.1070/QE2003v033n12ABEH002555.

6. **Bazzal, Kh.** Issledovaniya protsessov obrazovaniya nitrida alyuminiya v plazme v zavisimosti ot ugla padeniya sdvoennykh lazernykh impul'sov na mishen' iz alyuminiyevogo splava D16T v atmosfere vozdukha [Investigation into the formation processes of aluminium nitride in the plasma depending on the incidence angle of double laser pulses onto the target of D16T aluminium alloy in the air] / Kh. Bazzal, A. R. Fadaeian, A. P. Zajogin // Journal of the Belarusian State University. Physics. – 2017. – № 1. – P. 34-42. (In Russian).

7. **Bazzal, K.** Spektral'nye issledovaniya vliyaniya rasfokusirovki na protsessy obrazovaniya AlO i AlN v plazme pri vozdeistvii lazernykh impul'sov na alyuminiyevyi spлав D16T v atmosfere vozdukha [Spectral studies of the defocusing effect on the AlO and AlN formation processes when D16T aluminum alloy is subjected to double laser pulses in air] / K. Bazzal, E.S. Voropay, A.P. Zajogin, M.P. Patapovich // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. – 2019. – I. 11. – P. 48-56. DOI:

10.26456/pcascnn/2019.11.048. (In Russian).

8. **Bazzal, K.** Issledovanie vliyaniya formy kanala na protsessy obrazovaniya nanoklasterov *AlO* i *AlN* v plazme pri vozdeistvii serii sdvoennykh lazernykh impul'sov na alyuminiyevuyu mishen' v vozduшной atmosphere [Investigation of the channel-form effect on the formation processes of *AlO* and *AlN* nanoclusters in plasma when aluminum target is subjected to series of double laser pulses in air] / K. Bazzal, E.S. Voropay, A.P. Zajogin, M.P. Patapovich // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. – 2019. – I. 11. – P. 57-64. (In Russian).

Original paper

**SPECTRAL STUDIES OF THE PROCESSES OF ALUMINUM NANOPOWDER
FORMATION EXPOSED BY SHORT SERIES OF TWIN LASER PULSES IN THE AIR
ATMOSPHERE**

Kh. Bazzal¹, N.A. Alekseenko², E.S. Voropay¹, M. N. Kovalenko¹, N.H. Trinh³,
A.P. Zazhogin¹

¹*Belarusian State University, Minsk, Belarus*

²*Powder Metallurgy Institute named after academician O. V. Roman, Minsk, Belarus*

³*Vinh University, Vinh, Vietnam*

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.008

Abstract: The processes of formation of oxidized nanopowders depending on the number of pulses were studied when double laser pulses with an energy of 52 mJ and an interpulse interval of 10 microseconds were applied to an aluminum target placed in a closed rectangular glass cuvette. It was found that the highest intensity of the *Al III* ion lines is observed at a small, about 15 pulses, consecutive double pulses in a series. The size of primary particles estimated by high-resolution electron microscopy was mainly 50–60 nm, and the particles were collected in agglomerates.

Keywords: oxidized nanopowders Al, Al₂O₃, AlO suboxides, pulsed laser sputtering, laser plasma, laser spark spectrometry, multicharged ions, dual laser pulses.

Баззал Ходор – аспирант кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета Белорусского государственного университета

Алексеенко Наталья Анатольевна – заведующая научно-исследовательской лабораторией электронно-зондового анализа ГНУ «Институт порошковой металлургии имени академика О.В. Романа»

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

Коваленко Максим Николаевич – заведующий научно-исследовательской лабораторией «Спектроскопические системы» физического факультета Белорусского государственного университета

Ngoc H. Trinh – Ph. D., заведующий кафедрой прикладной физики, Vinh University, Vinh, Vietnam

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

Khoder Bazzal – postgraduate student, Department of Laser Physics and Spectroscopy, Faculty of Physics, Belarusian State University

Natalia A. Alekseenko – Head of the Research Laboratory of electronic probe analysis, Powder Metallurgy Institute named after academician O.V. Roman

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

Maxim N. Kovalenko – Head of the Research Laboratory «Spectroscopic systems», Faculty of Physics, Belarusian State University

Ngoc H. Trinh – Ph. D., Head of the Applied Physics Department, Vinh University

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

Поступила в редакцию/received: 5.09.2020; после рецензирования/revised: 5.10.2020; принята/accepted 10.10.2020.