

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКЕРАМИК ТИПА $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА СПЛАВЫ АМg2 и М2 В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

М.Н. Коваленко<sup>1)</sup>, Н.А. Алексеенко<sup>2)</sup>, Л.В. Маркова<sup>2)</sup>, Л.С. Рутковская<sup>1)</sup>, А.П. Зажогин<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Белорусский государственный университет,  
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь

<sup>2)</sup>Институт порошковой металлургии, ул. Платонова 41, 220005 Минск, Беларусь,  
kovalenkom@bsu.by, alekseenkon@rambler.ru, iscentr@tut.by, zajogin\_an@mail.ru

Исследована возможность формирования прекурсоров для получения алюминатов меди, допированных магнием, при воздействии серий сдвоенных лазерных импульсов на алюминиевую и медную мишени в атмосфере воздуха. Проведено исследование процессов образования смешанных нанопорошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , оксидов меди и магния, Al при воздействии сдвоенных лазерных импульсов энергией 53 мДж и между импульсным интервалом 10 мкс на гибридную мишень, состоящую из пластинок алюминия марки АМg2 и меди марки М2, толщиной 0.8 мм, склеенных между собой и помещенную в закрытую стеклянную прямоугольную кювету. Установлено, что при последовательном воздействии серий сдвоенных лазерных на мишень из сплава АМg2, а затем на мишень из меди приводит к многократному увеличению выхода субоксидов AlO, ионов и атомов алюминия, магния и меди в лазерном факеле, по сравнению с воздействием одиночными лазерными импульсами. Для лучшего понимания скрытых механизмов такой зависимости в работе изучены процессы, происходящие как на поверхности, так и в приповерхностной лазерной плазме внутри образующегося микроканала при пробое мишени сериями одиночных и сдвоенных лазерных импульсов. Показана возможность получения прекурсоров для получения нанокерамик типа  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ .

**Ключевые слова:** оксидированные нанопорошки Al;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; субоксиды AlO; оксиды меди; оксиды магния; импульсное лазерное распыление; лазерная плазма; лазерная искровая спектрометрия; многозарядные ионы; сдвоенные лазерные импульсы.

## STUDIES OF THE PROCESSES OF PRECURSOR FORMATION FOR THE PRODUCTION OF $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ NANOCERAMICS UNDER THE INFLUENCE OF DOUBLE LASER PULSES ON AMg2 and M2 ALLOYS IN THE AIR ATMOSPHERE

M.N. Kovalenko<sup>1)</sup>, N.A. Alekseenko<sup>2)</sup>, L.V. Markova<sup>2)</sup>, L.S. Rutkovskaia<sup>1)</sup>, A.P. Zajogin<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Belarusian State University, 4 Nezavisimosty Ave., 220030 Minsk, Belarus

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

The possibility of forming precursors for the production of magnesium-doped copper aluminates under the action of a series of double laser pulses on an aluminum and copper target in an air atmosphere is investigated. A study of the formation of mixed nanopowders of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , copper and magnesium oxides, and Al under the influence of double laser pulses with an energy of 53 mJ and between the pulse interval of 10 microseconds on a hybrid target consisting of plates of aluminum grade AMg2 and copper grade M2, 0.8 mm thick, glued together and placed in a closed rectangular glass cuvette. It is established that the successive exposure of a series of double laser beams to a target made of AMg2 alloy, and then to a target made of copper, leads to a multiple increase in the yield of AlO suboxides, ions and atoms of aluminum, magnesium and copper in the laser torch, compared with the exposure to single laser pulses. To better understand the hidden mechanisms of this dependence, we study the processes occurring both on the surface and in the near-surface laser plasma inside the resulting microchannel when the target is broken by a series of single and double laser pulses. The possibility of obtaining precursors for the production of nanoceramics of the  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  type is shown.

**Keywords:** oxidized nanopowders Al;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; AlO suboxides; copper oxides; magnesium oxides; pulsed laser sputtering; laser plasma; laser spark spectrometry.

## Введение

Оксидные полупроводники р-типа обычно характеризуются локализованными кислородными 2p-орбиталями с большой электроотрицательностью, самокомпенсацией из кислородных вакансий и включением водорода в качестве непреднамеренного донора. Аллюминат меди  $\text{CuAlO}_2$  является полупроводником, прозрачным для видимого света.  $\text{CuAlO}_2$  имеет широкую полосу пропускания  $\sim 3,5$  эВ. Поэтому такая структура привлекла к себе значительное внимание после первого изготовления в 1997 году [1].

В настоящее время большое внимание исследователей обращено на твердотельные термоэлектрические преобразователи энергии (ТТЭ), которые имеют целый ряд преимуществ перед традиционными электрическими генераторами. В последнее время интерес к разработкам ТТЭ заметно возрос и это связано в значительной степени с получением термоэлектрических материалов с наноразмерными элементами структуры и их синтезом с использованием методов нанотехнологий.

В этой связи особый интерес вызвало обнаружение эффективных термоэлектрических свойств у полупроводникового соединения аллюмината меди ( $\text{CuAlO}_2$ ), относящегося к группе прозрачных проводящих оксидов с электрической проводимостью дырочного типа (р-ППО). На сегодняшний день многие аспекты влияния параметров материала: химического состава, легирования, микро и наноструктуры – на термоэлектрические характеристики остаются неясными.

Нелегированный  $\text{CuAlO}_2$  обладает р-типом проводимости. В то же время прозрачные полупроводники р-типа значительно менее изучены, что в значительной степени обусловлено трудностью их синтеза. В частности, несмотря на значительное количество работ по изучению аллюмината меди [2] вопрос о влиянии метода и условий синтеза на электропроводность и прозрачность требует дальнейшего изучения. В связи с этим отработка методики

синтеза аллюмината меди и изучение зависимости его свойств от исходных материалов и условий синтеза является актуальной задачей

Основным фактором, влияющим на качество материала, является довольно низкая проводимость материалов. Для того чтобы повысить проводимость, число зарядовых носителей может быть увеличено путем допирования исходного материала примесями. В зависимости от валентности допантов или вакантных позиций в зонную структуру будут введены примесные (акцепторные или донорные) уровни, приводящие к увеличению концентрации зарядовых носителей в ППО соединениях. В случае, когда трехвалентный катион замещен двухвалентным катионом в валентной зоне возникает одно вакантное состояние, которое действует как дырка и дырочная проводимость увеличивается. Исследования показали, что в результате допирования  $\text{CuAlO}_2$  двухвалентными катионами  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ , дырочная проводимость материала повышается [2].

Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия для получения методом абляции сериями сдвоенных лазерных импульсов аллюминевой и медной мишеней в воздушной атмосфере нанопорошков Al, оксидов Cu, Mg и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для использования в технологиях получения нанокерамик типа  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ . Образование кластеров  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  происходит за счет реакции слипания различных субоксидов AlO, оксидов Cu и Mg.

## Результаты и их обсуждение

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. В качестве источника абляции и возбуждения приповерхностной плазмы спектрометр включает в себя двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемой энергией и интервалом между импульсами (модель LS2131 DM). Лазер обладает широкими возможностями как для регули-

ровки энергии импульсов (до 80 мДж), так и временного сдвига между сдвоенными импульсами (0-100 мкс) излучения.

Динамика процессов образования ионов Al, Cu, радикалов AlO и атомов Mg исследовалась методом атомно-эмиссионной многоканальной спектрометрии на приборе LSS-1 при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на пластинки из алюминиевого сплава типа АМг2 (Mg 1.8-2.6 %) и меди М2 от энергии (20-60 мДж) и интервала между импульсами.

Результаты по зависимости интенсивности линий атомов Cu, Mg, ионов Al и полос AlO от интервала между импульсами при их энергии 52 мДж представлены на рис. 1. Количество импульсов в серии 50.

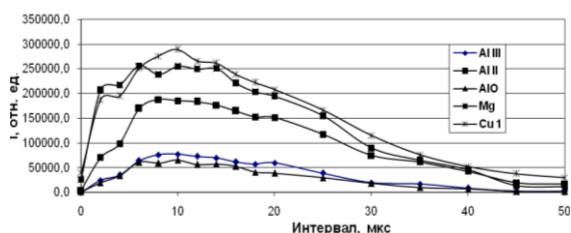


Рис. 1. Зависимости интенсивности линий атомов Cu I (510.554 нм), Mg (518.362 нм), ионов Al III (452.918 нм), Al II (466.305 нм) и полос AlO (484.5 нм) в спектрах от интервала между импульсами  
Fig. 1. Dependences of the intensity of lines of atoms Cu I (510.554 nm), Mg (518.362 nm), ions of Al III (452.918 nm), Al II (466.305 nm) and bands AlO (484.5 nm) in the spectra on the interval between pulses

Как видно из анализа графиков при интервале 0 мкс интенсивность ионных линий и полос практически равна нулю. Максимум интенсивности достигается при интервалах 6-15 мкс. В связи с установленным фактом дальнейшие исследования проводилось с интервалом между импульсами 10 мкс.

На рис. 2 приведены результаты полученные при последовательном воздействии серии сдвоенных импульсов на гибридную мишень (Al, Mg+Cu) при энергии импульсов 52 мДж. Количество импульсов 170. Толщина пластинок 0.4 мм.

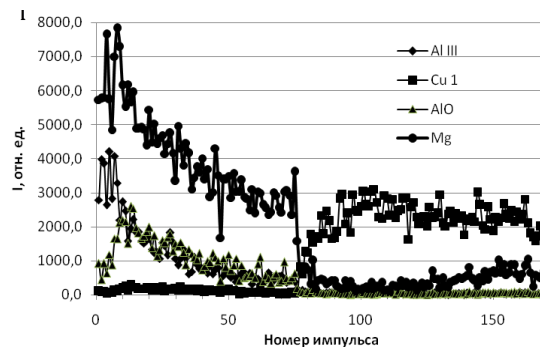


Рис. 2. Зависимость интенсивности линий атомов Cu, ионов Al и полос AlO в спектрах от количества импульсов

Fig. 2. Dependence of the intensity of lines of Cu atoms, Al ions and AlO bands in the spectra on the number of pulses

Наличие резкого временного порога скорости абляции указывает на то, что причину наблюдаемых явлений необходимо искать в особенностях плазмообразования внутри образующегося достаточно глубокого канала. 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 пробое 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.

Полученные результаты рассмотрим в рамках модели поверхностного испарения металла, полагая, что практически вся энергия расходуется на абляцию вещества. В таком приближении толщина испаренного слоя  $h$  (количество вещества) при импульсном воздействии с заданной плотностью мощности  $q$  зависит от длительности воздействия  $\tau$ . Ее легко оценить, считая, что вся подведенная к материалу мощность идет на испарение вещества:

$$h = V_{\text{и}} \cdot \tau = q \tau / L_{\text{и}}$$

где  $V_{\text{и}}$  – скорость испарения вещества (скорость движения границы раздела твердое тело – газ),  $L_{\text{и}}$  – удельная теплота испарения вещества (Дж/см<sup>3</sup>),  $q$  – плотность мощности. Расчеты для алюминия и меди дают значения порядка  $8 \cdot 10^8$  Вт·см<sup>-2</sup>, а магния –  $4 \cdot 10^8$  Вт·см<sup>-2</sup>. В режиме интенсивного испарения почти вся энергия лазерного импульса расходуется на удаление металла из облучаемой зоны. Температура поверхности в этом случае достигает  $(2-3)T_{\text{кип}}$ . Как следует из приведенного выражения, при постоянстве  $h$ , время воздействия импульса  $\tau$  на поверхность будет пропорционально уменьшаться с увеличением  $q$ .

Скорость абляции и диаметр микроканала являются величинами, которые зависят нелинейно от глубины канала.

Как правило, микроканалы имеют конусообразную (иногда цилиндрическую) форму и проявляют свойства волновода. Это отражается, например, в увеличении интенсивности линий ионов и температуры лазерной плазмы мишени, увеличении концентрации электронов плазмы воздуха в канале в 3-5 раз по сравнению с режимом облучения поверхности мишени.

После окончания воздействия лазерного импульса, для плазмы характерно гидродинамическое расширение, в результате чего над мишенью образуется облако, которое может содержать микро- и наночастицы мишени (кластеры). Наличие кла-

стеров наблюдается как в случае, если мишень находится в воздухе, так и в случае, если она находится в вакууме. Кластеры формируются в результате инициирования ряда процессов: конденсации в расширяющемся облаке, фазового взрыва, гидродинамического распыления, фото-механических эффектов, отколов. Общая картина, описывающая динамику и механизм формирования кластеров достаточно запутанна и порой противоречива.

При увеличении глубины кратера, формируемым при импульсно-периодическом лазерном воздействии на мишень, количество сгенерированных нанокластеров будет увеличиваться. Кроме этого, образующийся конический микроканал может служить аналогом сопла, проходя через которое, вещество мишени будет более эффективно кластеризоваться. В случае формирования глубокого микроканала внутри мишени, взвесь аблированных микро- и наночастиц, может накапливаться внутри этого канала.

Генерация кластеров может осуществляться различными методами. Наиболее изученным и распространенным является метод сверхзвукового расширения газа сквозь импульсное сопло диаметром от нескольких микрон до миллиметра. Суть данного метода состоит в том, что при звуковом истечении газа из камеры высокого давления в вакуум, происходит его адиабатическое расширение. В результате, температура резко снижается до 5-10 К и газ становится перенасыщенным. Вследствие флуктуации плотности возникает спонтанная конденсация, образуются малые кластеры и если их размер больше критического, то начинается их дальнейший рост. Сначала образуется большое число кластеров. В процессе расширения газа, малые кластеры за счет коагуляции объединяются в более крупные. В результате уменьшается концентрация кластеров в пучке, но увеличивается их размер.

На выходе из микросопла плазменно-пылевая область, расширяясь, начинает турбулентно перемешиваться. Температу-

ра этой области резко падает. Образование оксидов алюминия ограничивается строго определенным диапазоном термодинамических параметров: давлением, температурой, концентрацией продуктов диссоциации в газовой фазе и наличием или отсутствием конденсированной фазы. При температуре более 4800 К обеспечивается практически полная диссоциация оксида алюминия  $Al_2O_3$  до оксидов  $AlO$  и  $Al_2O$ . Ниже 3000 К степень диссоциации  $Al_2O_3$  составляет менее 1 %. Следует отметить, что при высокой температуре и субоксиды разлагаются на простые ионы. Так, для  $AlO$  температура кипения равна 2253 К, а разложения 4400 К. То есть область лазерной плазмы, где температура порядка 4400 - 5500 К, будет наиболее оптимальной для образования субоксидов  $AlO$ , а при дальнейшем охлаждении при турбулентном перемешивании паров субоксидов с воздухом на выходе из микросопла нанокнопель  $Al_2O_3$ . Последний эффект и обуславливает увеличение скорости образования продуктов взаимодействия атомов алюминия с воздухом после образования довольно глубокого микроканала. Зависимость изменения интенсивности полосы  $AlO$  и температуры от количества импульсов (глубины микроканала) в области образования субоксидов  $AlO$  приведена на рис. 3.

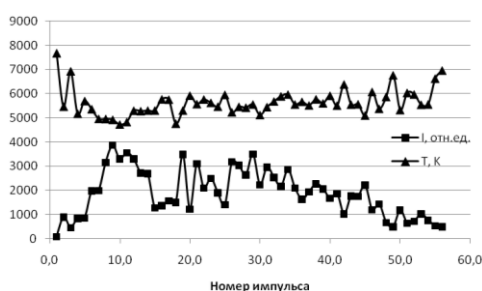


Рис. 3. Зависимость изменения интенсивности полосы  $AlO$  и температуры от количества импульсов  
Fig. 3. Dependence of the change in the intensity of the  $AlO$  band and temperature on the number of pulses

## Заключение

На основании проведенных экспериментальных исследований можно заключить, что необходимыми условиями для проявления как газодинамического, так и плазмообразующего механизмов, приводящих к изменению скорости пробивки и плотности эрозионной плазмы, являются: во-первых, ограничения бокового разлета плазмы стенками формируемого канала, и во-вторых, увеличение вероятности низкочастотного оптического пробоя воздуха насыщенного микрочастицами металла вторым импульсом, следующим с небольшой задержкой после первого. С ростом задержки второго импульса следует ожидать снижение его роли в скорости образования продуктов-прекурсоров поскольку взаимодействие его с плазменно-пылевым облаком будет происходить уже за пределами канала. Изменяя количество лазерных импульсов в серии возможно целенаправленно менять состав прекурсоров для изготовления тех или иных нанокерамик как из чистых алюминатов меди  $CuAlO_2$ , так и допированных различными примесными катионами.

## Библиографические ссылки/ References

1. Kawazoe H., Yasukawa M., Hyodo H., Kurita M., Yanagi H., Hosono H. P-type electrical conduction in transparent thin films of  $CuAlO_2$ . *Nature*. 1997; 389: 939-942.
2. Park, K., Ko, K. Y., Seong, J. K., & Nahm, S. (2007). Microstructure and high-temperature thermoelectric properties of polycrystalline  $CuAl_{1-x}Mg_xO_2$  ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(13-15): 3735-3738.