

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКЕРАМИК ТИПА CuAl_2O_4 ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА СПЛАВЫ АД1 и М2 В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

М.Н. Коваленко¹⁾, Н.А. Алексеенко²⁾, Л.В. Маркова²⁾, Л.С. Рутковская¹⁾, А.П. Зажогин¹⁾
¹⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь
²⁾Институт порошковой металлургии, ул. Платонова 41, 220005 Минск, Беларусь,
kovalenkom@bsu.by, alekseenkon@rambler.ru, iscentr@tut.by, zajogin_an@mail.ru

Проведено исследование процессов образования смешанных нанопорошков Al, оксидов меди и алюминия, прекурсоров для получения нанокерамик типа CuAl_2O_4 при воздействии сдвоенных лазерных импульсов энергией 53 мДж и междимпульсным интервалом 10 мкс на мишень, состоящую из пластинок алюминия марки АД1 и меди марки М2, толщиной 0.4 мм, склеенных между собой и помещенных в закрытую стеклянную прямоугольную кювету. Установлено, что при последовательном воздействии серий сдвоенных лазерных на мишень из алюминия, а затем на мишень из меди приводит к многократному увеличению выхода субоксидов AlO, ионов и атомов алюминия 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 CuAlO_2 , CuAl_2O_4 .

Ключевые слова: оксидированные нанопорошки Al; Al_2O_3 ; субоксиды AlO; оксиды меди, алюминаты меди; импульсное лазерное распыление; лазерная плазма; лазерная искровая спектрометрия.

STUDIES OF THE PROCESSES OF PRECURSOR FORMATION FOR THE PRODUCTION OF CuAl_2O_4 NANOCERAMICS AT THE EFFECT OF DOUBLE LASER PULSES ON AD1 AND M2 ALLOYS IN THE AIR ATMOSPHERE

M.N. Kovalenko¹⁾, N.A. Alekseenko²⁾, L.V. Markova²⁾, L.S. Rutkovskaia¹⁾, A.P. Zajogin¹⁾
¹⁾Belarusian State University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030 Minsk, Belarus
²⁾Institute of Powder Metallurgy, 41 Platonova Str., 220005 Minsk, Belarus

A study of the formation of mixed Al nanopowders, copper and aluminum oxides, and precursors for the production of CuAl_2O_4 nanoceramics under the influence of double laser pulses with an energy of 53 mJ and between the pulse interval of 10 microseconds on a target consisting of plates of aluminum grade AD1 and copper grade M2, 0.4 mm thick, glued together and placed in a closed rectangular glass cuvette. It is found that the successive exposure of a series of double laser beams to an aluminum target and then to a copper target leads to a multiple increase in the yield of AlO suboxides, aluminum and copper ions and atoms 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 such as CuAlO_2 , CuAl_2O_4 is shown.

Keywords: oxidized nanopowders Al; Al_2O_3 ; AlO suboxides; copper oxides; pulsed laser sputtering; laser plasma; laser spark spectrometry.

Введение

Семейство оксидов шпинели AB_2O_4 (A – двухвалентный катион, такой как Cu, Co; B – трехвалентный катион, например, Al, Fe) известно своими уникальными

физическими свойствами, которые привлекали значительное внимание на протяжении многих лет. Некоторые из эти шпинелей имеют довольно необычные искажения кристаллической структура,

которая может сопровождаться сильной модификацией их магнитных свойства и даже открытие спина [1].

Известно, что спин-орбитальное взаимодействие (которое возникает за счет электромагнитного взаимодействия спина электрона с магнитным моментом, вызванным вращением электрона вокруг ядра) существенно для 4d и 5d систем, основу которых составляют элементы пятой и шестой групп в периодической таблице Менделеева — от иттрия до кадмия и от гафния до ртути соответственно. CuAl_2O_4 же является 3d системой, так как медь относится к 3d элементам (в таблице Менделеева — от скандия до цинка), для которых спин-орбитальное взаимодействие, как правило, не так важно. Однако оказалось, что в случае с CuAl_2O_4 оно является определяющим. Именно спин-орбитальное взаимодействие не только обуславливает магнитные свойства, но и задает кристаллическую структуру данного материала.

Появление искажений в оксидах меди вызвано одним из наиболее фундаментальных физических явлений — эффектом Яна-Теллера.

Однако в CuAl_2O_4 такой «фокус» не проходит — мешает спин-орбитальное взаимодействие. Именно оно определяет, по каким орбитам вращаются и какие энергии имеют электроны.

Интересно отметить, что спин-орбитальное взаимодействие не только сохраняет симметричную решетку в CuAl_2O_4 , но и оказывает влияние на его магнитные свойства. Теоретические расчеты показывают, что спин-орбитальное взаимодействие способствует «закручиванию» спинов. В результате в идеальном образце CuAl_2O_4 в области предельно низких температур спины не выстраиваются вдоль одного направления, как, например, в обычном железе, а должны образовывать так называемую «спиновую спираль» [1].

На сегодняшний день многие аспекты влияния параметров материала: химиче-

ского состава, легирования, микро и наноструктуры — на термоэлектрические и магнитные характеристики материалов остаются неясными.

В частности, несмотря на значительное количество работ по изучению синтеза шпинелей типа CuAl_2O_4 [2] вопрос о влиянии метода и условий синтеза на электропроводность и прозрачность требует дальнейшего изучения. В связи с этим отработка методики синтеза CuAl_2O_4 и изучение зависимости его свойств от исходных материалов и условий синтеза является актуальной задачей

Большинство методов, и, в частности, золь-гель метод, включают в себя сложные рабочие процессы [2]. В отличие от этого, 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 управлением составом прекурсоров для изготовления нанокерамик типа CuAlO_2 , CuAl_2O_4 .

Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия для получения методом абляции сериями расфокусированных сдвоенных лазерных импульсов алюминиевой и медной мишеней в воздушной атмосфере нанопорошков Al, оксидов Cu и Al_2O_3 для использования в технологиях получения CuAlO_2 , а также нанокерамик типа CuAl_2O_4 . Образование кластеров CuAlO_2 и CuAl_2O_4 происходит за счет реакции слипания различных субоксидов AlO и оксидов Cu.

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

Динамика процессов образования атомов и ионов Al, Cu, радикалов AlO исследовалась методом лазерной атомно-эмиссионной многоканальной спектроскопии при воздействии серий последовательных двоянных лазерных импульсов на склеенные пластинки из алюминиевого сплава типа АД1 и меди М2 от энергии (20-60 мДж) и интервала между импульсами от 0 до 50 мкс. Размер точки фокусировки ≈ 50 мкм при фокусном расстоянии ахроматического объектива 104 мм.

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

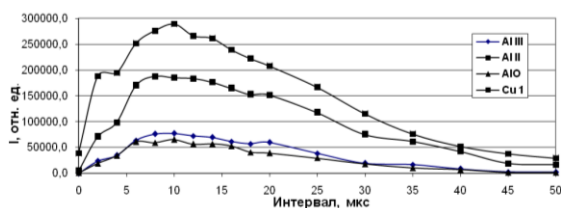


Рис. 1. Зависимости интенсивности линий атомов Cu I (510,554 нм), Mg (518.362 нм), ионов Al III (452.918 нм), Al II (466.305 нм) и полос AlO (484.5 нм) в спектрах от интервала между импульсами
 Fig. 1. Dependences of the intensity of lines of atoms Cu I (510.554 nm), Mg (518.362 nm), ions of Al III (452.918 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 0 мкс интервале 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 двоянных импульсов на гибридную мишень (Al+Cu) при энергии

импульсов 52 мДж. Количество импульсов 100. Толщина пластинок 0.4 мм.

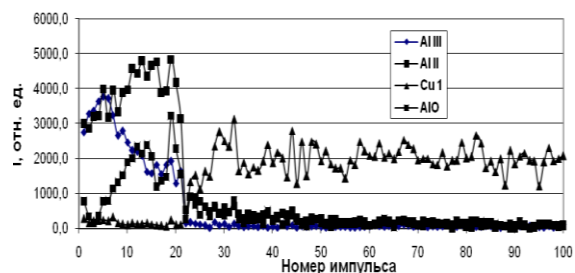


Рис. 2. Зависимость интенсивности линий атомов Cu, ионов Al и полос AlO в спектрах от количества импульсов

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 последствия, практически неизбежного при формировании глубоких отверстий двоянными 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 пробою 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 τ . 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/см³), q – плотность мощности. Расчеты для алюминия и меди дают значения порядка $8 \cdot 10^8$ Вт·см⁻². 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 τ на поверхность будет пропорционально уменьшаться с увеличением q .

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

В режиме высоких плотностей мощности наносекундного лазерного излучения вокруг кратера формируются застывшие капли расплавленного материала мишени и бруствер. В силу этого использование наносекундных лазерных импульсов в режиме большой плотности мощности является эффективным методом получения глубоких микроканалов при многоимпульсном лазерном воздействии в одну точку мишени. Такие каналы могут быть различной формы, в зависимости от ряда параметров (например, от режима фокусировки и частоты воздействия или наличия атмосферы), и иметь разную морфологию на дне и стенках, где могут образо-

вываться периодические структуры. Как правило, микроканалы имеют конусообразную (иногда цилиндрическую) форму и проявляют свойства волновода. В литературе приводятся данные о возрастании эффективности взаимодействия лазерного излучения наносекундной длительности ($q \sim 10^{10}$ Вт/см²) в таких каналах в мишени (при аспектном соотношении $A=2-6$), находящейся в воздухе. 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 наночастицы мишени (кластеры). Наличие кластеров 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, фотомеханических эффектов, отколов. Общая картина, описывающая динамику и механизм формирования кластеров достаточно запутанна и порой противоречива.

При увеличении глубины кратера, формируемом 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.

Взаимодействие лазерного излучения с таким облаком в режиме плазмообразования будет приводить к развитию процесса самовоздействия (самодефокусировка, фазовая самомодуляция и др.), частичной экранировке и проблемам доставки энергии излучения на дно канала и, как следствие, изменению формы канала.

На выходе из микросопла плазменно-пылевая область, расширяясь, начинает турбулентно перемешиваться. Температура этой области резко падает. Образование оксидов алюминия, меди 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. 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 и оксидов меди с воздухом на выходе из микросопла их нанокнопель для получения шпинелей типа $CuAl_2O_4$.

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 низкорогового 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.

Библиографические ссылки/ References

1. Khomskii D I and Mizokawa T Orbitally induced Peierls state in spinels. *Phys. Rev. Lett.* 2005; 94: 156402.
2. Masoud Salavati-Niasari Ж Fatemeh Davar Ж Masoud Farhadi. Synthesis and characterization of spinel-type $CuAl_2O_4$ nanocrystalline by modified sol-gel method. *J Sol-Gel Sci Technol* 2009; 51: 48-52.