

Исследования процессов напыления пленок прекурсоров для получения нанокерамик типа $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на сплавы АМг2 и М2 в атмосфере воздуха

М. Н. Коваленко¹, Н. А. Алексеенко², Л. В. Маркова², Л. С. Рутковская¹,
А. П. Зажогин¹

¹Белорусский государственный университет, Минск; e-mail: zajogin_an@mail.ru

²Институт порошковой металлургии им. академика О.В. Романа, Минск,
Беларусь

Проведено исследование процессов образования смешанных нанопорошков Al_2O_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 АМг2 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 АМг2, 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. Показана возможность получения прекурсоров для получения нанокерамик типа $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$.

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

Введение

Оксидные полупроводники p-типа обычно характеризуются локализованными кислородными 2p-орбиталями с большой электроотрицательностью, самокомпенсацией из кислородных вакансий и включением водорода в качестве непреднамеренного донора. Аллюминат меди CuAlO_2 является полупроводником, прозрачным для видимого света. CuAlO_2 имеет широкую полосу пропускания ~3,5 эВ. Поэтому такая структура привлекла к себе значительное внимание после первого изготовления в 1997 году [1].

Нелегированный CuAlO_2 обладает p-типом проводимости. В то же время прозрачные полупроводники p-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 влияющих на качество материала является довольно низкая проводимость материалов. Для того чтобы повысить проводимость, число зарядовых носителей может быть увеличено путем допирования исходного материала примесями. Исследования показали, что в результате допирования CuAlO_2 двухвалентными катионами Ca^{+2} , 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 аллюминиевой и медной мишеней в воздушной атмосфере нанопорошков Al, оксидов Cu, Mg и Al 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.

Основная часть

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 сдвоенными импульсами (0–100 мкс) излучения.

Динамика процессов образования ионов Al, Cu, радикалов AlO и атомов Mg исследовалась методом атомно-эмиссионной многоканальной спектроскопии 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, а. Количество импульсов в серии 50.

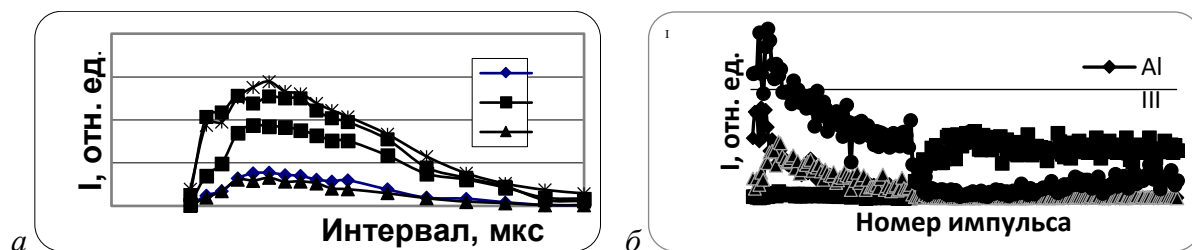


Рис. 1. – Зависимости интенсивности линий атомов Cu I (510,554 нм), Mg (518,362 нм), ионов Al III (452,918 нм), Al II (466,305 нм) и полос AlO (484,5 нм) в спектрах: а - от интервала между импульсами; б - от количества импульсов.

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. 1, б приведены результаты полученные при последовательном воздействии серии сдвоенных импульсов на гибридную мишень состоящую из пластинок сплавов АМг2 и М2 склеенных между собой при энергия импульсов 52 мДж. Количество импульсов 200. Толщина пластинок 0,8 мм.

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.

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 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, 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.

На выходе из микросопла плазменно-пылевая область расширяясь, начинает турбулентно перемешиваться. Температура 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 %. 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 [3]. Зависимость изменения интенсивности полосы AlO и температуры от количества импульсов (глубины микроканала) в области образования субоксидов AlO приведена на рис. 2, а.

Используя полученные выше результаты, мы провели исследования процессов напыления пленок из сложных мишеней сериями последовательных импульсов. Динамика напыления на поверхность стекла наночастиц оксидов алюминия, магния и меди исследована при воздействии серии сдвоенных лазерных импульсов на гибридную мишень состоящую из пластинок сплава алюминия $AMg2$ и меди $M2$, склеенных между собой, установленную под углом 45 градусов к падающему излучению и подложке на расстоянии 3 мм. Энергия импульсов излучения 53 мДж. Количество импульсов 200. Интервал между сдвоенными импульсами 10 мкс.

Изображения поверхности стекла с нанесенными пленками сериями последовательных лазерных импульсов, увеличенные с помощью микроскопа Биолам Р1 в 375 раз, приведены на рис. 2, б. Размер кадра 100 мкм.

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

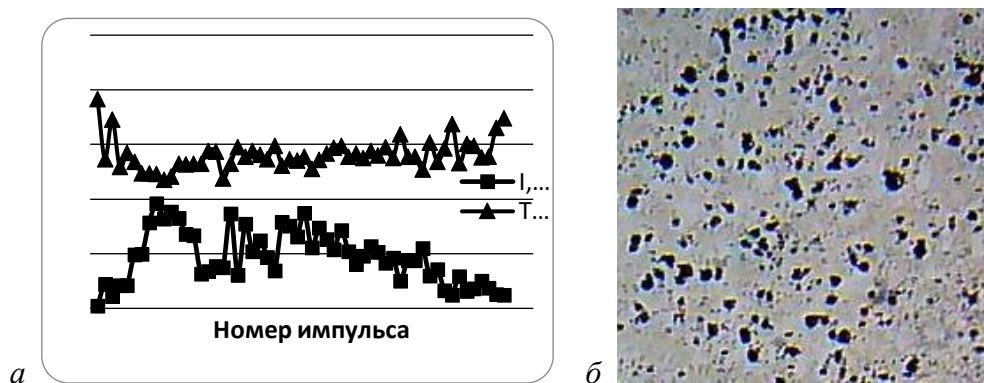


Рис. 2. – (а) Зависимость изменения интенсивности полосы AlO и температуры от количества импульсов; (б) изображение поверхности стекла после напыления оксидов алюминия, магния и меди сериями сдвоенных лазерных импульсов.

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.

Литература

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. V. 389. P. 939–942.
2. Park, K., Ko, K. Y., Seong, J. K., & Nahm, S. Microstructure and high-temperature thermoelectric properties of polycrystalline $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007. V. 27, P. 3735–3738.
3. Баззал Х., Фадаиян А.Р., Зажогин А.П. Исследования процессов образования нитрида алюминия в плазме в зависимости от угла падения сдвоенных лазерных импульсов на мишень из алюминиевого сплава Д16Т в атмосфере воздуха. *Журнал Белорусского государственного университета. Физика*. 2017. № 1. С. 34–42.

Studies of the processes of deposition of precursor films 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, N.A. Alekseenko, L.V. Markova, L.S. Rutkovskaia, A.P. Zajogin

Belarusian State University, Minsk; e-mail: zajogin_an@mail.ru

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

The study of the formation of mixed nanopowders of Al_2O_3 , copper and magnesium oxides, Al under the influence of double laser pulses with an energy of 53 mJ and between a 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 was found that the successive exposure of a series of double lasers 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 a laser torch, compared with exposure to single 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, Al_2O_3 , AlO suboxides, copper oxides, magnesium oxides, pulsed laser sputtering, laser plasma, laser spark spectrometry.