УДК 533.9.082.5; 621.373.826; 621.793.79

Оригинальная статья

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКЕРАМИК ТИПА CuAl₂O₄ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА СПЛАВЫ АД1 И M2 В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

М.Н. Коваленко¹, Н.А. Алексеенко², Л.В. Маркова², Л.С. Рутковская¹, М.П. Патапович³,

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

³УО «Белорусская государственная академия связи» 220005, Республика Беларусь, Минск, ул. П. Бровки, 12 mpetpat@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.209

процессов образования Проведено исследование смешанных Аннотация: нанопорошков Al, оксидов меди и алюминия, прекурсоров для получения нанокерамик типа CuAlO₂ и CuAl₂O₄ при воздействии сдвоенных лазерных импульсов энергией 53 мДж и между импульсным интервалом 10 мкс на мишень, состоящую из пластинок алюминия марки АД1 и меди марки М2, склеенных между собой и помещенную в закрытую стеклянную прямоугольную кювету. Установлено, что последовательное воздействие 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, направляемом на подложку, при напылении пленок, по сравнению с воздействием одиночными лазерными импульсами. Изучены процессы, происходящие на поверхности подложки при напылении пленок. Показана возможность получения прекурсоров для получения нанокерамик типа $CuAl_2O_4$ и $CuAlO_2$.

Ключевые слова: оксидированные нанопорошки Al, Al_2O_3 , субоксиды AlO, оксиды меди, $CuAl_2O_4$, $CuAlO_2$, импульсное лазерное распыление, лазерная плазма, лазерная искровая спектрометрия.

1. 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 привлекают 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 проявлением спин-орбитального взаимодействия [1-3].

Известно, что спин-орбитальное взаимодействие (которое возникает за счет электромагнитного взаимодействия спина электрона с магнитным

[©] М.Н. Коваленко, Н.А. Алексеенко, Л.В. Маркова, Л.С. Рутковская, М.П. Патапович, А.П. Зажогин, 2021

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. Шпинель $CuAl_2O_4$ же является 3d системой, так как медь относится к 3d элементам для которых спинорбитальное взаимодействие, как правило, не так важно. Однако оказалось, что в случае с $CuAl_2O_4$ оно является определяющим. Именно спин-орбитальное взаимодействие не только обусловливает магнитные свойства, но и задает кристаллическую структуру данного материала.

Авторы [1-3] отметили, 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 обычном железе, а должны образовывать так называемую «спиновую спираль» [1].

На сегодняшний день многие аспекты влияния параметров материала: химического 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 $CuAl_2O_4$ [2-6] вопрос о влиянии метода и условий синтеза на электропроводность и прозрачность требует дальнейшего изучения. В связи с этим отработка методики получения прекурсоров для синтеза $CuAl_2O_4$ является актуальной задачей.

Большинство методов, и в частности золь-гель метод включают в себя сложные рабочие процессы [4-6]. В отличие от этого, при использовании схем и методов двухимпульсного лазерного воздействия различных углах падения на мишень И плазму при возможно одновременное проведение высокочувствительного спектрального анализа, контроля концентрации возбужденных и заряженных частиц в составом управлением прекурсоров для изготовления плазме И нанокерамик типа $CuAlO_2$ и $CuAl_2O_4$.

Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия для получения методом абляции сериями сфокусированных сдвоенных лазерных импульсов алюминиевой и медной мишеней в воздушной атмосфере нанопорошков Al, оксидов Cu и Al_2O_3 для использования в технологиях получения нанокерамик типа $CuAlO_7$, и

210

 $CuAl_2O_4$. Образование кластеров $CuAlO_2$ и $CuAl_2O_4$ происходит за счет реакции слипания различных субоксидов AlO и оксидов Cu.

2. Материалы и методы

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 регулируемыми 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 [7]. Средняя длительность импульса ≈15 нс.

Динамика образования атомов и ионов алюминия и меди, субоксида *AlO* (прекурсоров для получения нанокерамик) изучена нами по эмиссионным спектрам этих атомов, ионов и молекул при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на гибридную мишень состоящую из пластинок *Al* и *Cu* склеенных между собой. Наиболее интенсивными в эмиссионных спектрах в диапазоне 380-530 нм являются электронно-колебательные полосы *AlO* с длинами волн 484,21 и 464,82 нм, линии атомов меди *Cu 1* (510,554 нм), *Cu 1* (515,324 нм), ионов: *Al II* (466,3 нм), *Al III* (452,92 нм), *N II* (399,5 нм).

3. Результаты и обсуждение

Динамика процессов образования атомов и ионов Al, Cu, радикалов *AlO* исследовалась методом лазерной атомно-эмиссионной многоканальной спектрометрии при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на пластинки из алюминиевого сплава типа АД1 и меди M2 от энергии (20–60 мДж) и интервала между импульсами от 0 до 50 мкс. Размер точки фокусировки \approx 50 мкм при фокусном расстоянии ахроматического объектива 104 мм.

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

Как видно из анализа графиков при интервале равном 0 мкс интенсивность ионных линий и полос *AlO* 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*+*Cu*) при энергия импульсов 52 мДж.



Рис. 1. Зависимости интенсивности линий атомов *Cu 1* (510,554 нм), *Mg 1* (518,362 нм), ионов *A1 III* (452,918 нм), *A1 II* (466,305 нм) и полос *A1O* (484,5 нм) в спектрах от интервала между импульсами.



Рис. 2. Зависимость интенсивности линий атомов Cu, ионов Al и полос AlO в спектрах от количества импульсов: a – Al (0,4 мм) и Cu (0,4 мм); б – Al (0,85 мм) и Cu (0,4 мм).

Как следует из формул в алюминате меди $CuAlO_2$ содержится в два раза алюминия меньше, чем в шпинели $CuAl_2O_4$. В связи с этим в первом случае бралась более тонкая пластинка алюминия, а именно толщиной 0,4

мм и меди 0,4 мм (см. рис. 2 а). Количество импульсов 100. Для шпинели первая пластинка бралась более толстая – 0,85 мм, медная соответственно 0,4 мм (см. рис. 2 б). Количество импульсов 200.

Наличие резкого временного порога скорости абляции медной мишени указывает на то, что причину наблюдаемых явлений необходимо искать в особенностях плазмообразования внутри образующегося, после пробивки мишени из алюминия, достаточно глубокого канала. Картина плазмообразования в воздушной среде существенно усложняется из-за явления последействия, практически неизбежного при формировании глубоких отверстий сдвоенными импульсами, ЧТО вызывается аблированных микрочастиц и кластеров накоплением атмосфере В образующихся полостей. При этом воздействие последующего импульса, небольшой интервал следующего через времени, приводит к низкопороговому оптическому пробою насыщенного воздуха, 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 Образующиеся продукты двигаться отверстия. при ЭТОМ будут перпендикулярно поверхности мишени.

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 образовываться периодические структуры [8]. 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.

Используя полученные выше результаты, мы провели исследования процессов напыления пленок из сложных мишеней сериями последовательных импульсов. Динамика напыления на поверхность стекла наночастиц оксидов алюминия и меди исследована при воздействии серии сдвоенных лазерных импульсов (250 имп.) на гибридную мишень, состоящую из пластинок *Al* (0,85 мм) и *Cu* (1 мм), установленную под углом 45 градусов к падающему излучению на расстоянии 3 мм от подложки. Энергия импульсов излучения 53 мДж.

Изображения поверхности стекла с нанесенными пленками сериями последовательных лазерных импульсов, полученные с помощью микроскопа Биолам Р1, с ВЕБ насадкой приведены на рис. 3. Освещение на просвет, увеличение 375 раз, Размер кадра 100 мкм.



Рис. 3 Изображение поверхности стекла после напыления оксидов алюминия и меди сериями сдвоенных лазерных импульсов: а – 250 импульсов; б – 2×250 импульсов; в – 250 импульсов, расфокусированных на –1 мм

Видно, что пленки имеет пеструю структуру. Белые шарики – оксид алюминия Al_2O_3 , черная пленка – оксид меди *СиО*. средний размер шариков составляет примерно 1–2 мкм. Островки *СиО* состоят из кристаллитов размеров 20–30 нм.

Правильная сферическая форма наночастиц свидетельствует о том, что процесс образования наночастиц проходил при высоких температурах, а агломеризация их обусловлена в первую очередь термодинамической нестабильностью наночастиц металла. Как было отмечено в работах [8-10] существует взаимосвязь между условием термодинамической устойчивости наночастиц по отношению к флуктуациям их объема и размерной зависимости поверхностного натяжения.

Кратко рассмотрим процессы напыления. В первом случае (см. рис. 3 а) на поверхность стекла напыляется пленка, состоящая преимущественно из наночастиц Al_2O_3 и небольшого количеств

наночастиц *Al* и *AlN* [11]. После пробивки алюминиевой мишени начинает распыляться мишень из меди. Образующиеся атомы и ионы меди двигаясь по микроканалу взаимодействую с окружающим воздухом, частично окисляются и выходя из сопла турбулентно перемешиваются с пылевым облаком. Часть образующихся продуктов, достигая поверхности подложки, напыляются на первый слой пленки. Это заметно на снимках, под слоем окиси меди местами видны наночастицы оксидов алюминия. Большая часть поверхности покрыта слоем оксида меди.

Во втором случае на первичную пленку (см. рис. 3 а) опять напыляется сначала пленка из продуктов абляции алюминиевой мишени, а затем из медной мишени. Как видно из снимков в этом случае поверхностная пленка преимущественно состоит из наночастиц оксидов алюминия. Размеры частиц несколько меньше чем в первом случае. Частицы оксидов меди, имея высокую температуру, проникают в более глубокие слои.

Значительно более качественный результат дал вариант напыления пленки расфокусированным на –1 мм излучением. Как видно из анализа снимка продукты абляции более равномерно распределены по поверхности.

Рассмотри кратко вопрос формирования поверхности пленки. 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: расширяющемся облаке, конденсации В 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 импульснопериодическом 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 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 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 [7].

На выходе из микросопла плазменно-пылевая область расширяясь, начинает турбулентно перемешиваться. Температура этой области резко падает. Образование оксидов алюминия, оксидов меди ограничивается определенным диапазоном термодинамических строго параметров: давлением, температурой, концентрацией продуктов диссоциации в газовой фазе и наличием или отсутствием конденсированной фазы [12, 13]. При температуре более 4800 К обеспечивается практически полная диссоциация оксида алюминия Al₂O₃ до оксидов AlO и Al₂O. Ниже 3000 К степень диссоциации Al₂O₃ 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, a при дальнейшем охлаждении при турбулентном перемешивании паров субоксидов и оксидов меди ($T_b = 2000$ K) с воздухом на выходе из микросопла нанокапель Al₂O₃ и оксидов меди для получения прекурсоров для изготовления пленок или порошков материалов типа CuAlO₂ и CuAl₂O₄.

4. Заключение

На основании проведенных экспериментальных исследований можно необходимыми что условиями для проявления как заключить, газодинамического, так и плазмообразующего механизмов, приводящих к изменению скорости пробивки и плотности эрозионной плазмы, являются: во-первых, ограничения бокового разлета плазмы стенками формируемого увеличение вероятности канала, низкопорогового И во-вторых, пробоя воздуха насыщенного микрочастицами металла оптического 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 целенаправлено менять состав прекурсоров для изготовления тех или иных нанокерамик для применения в микроэлектронике.

Библиографический список:

1. **Khomskii, D.I.** Orbitally induced Peierls state in spinels / D.I. Khomskii, T. Mizokawa // Physical Review Letters. – 2005. – V. 94. – I. 15. – P. 156402-1-156402-4. DOI: 10.1103/PhysRevLett.94.156402.

2. **Tangcharoen, T.** Optical properties and versatile photocatalytic degradation ability of MAl_2O_4 (M = Ni, Cu, Zn) aluminate spinel nanoparticles / T. Tangcharoen, J. T-Thienprasert, C. Kongmark // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2018. – V. 29. – I. 11. – P. 8995-9006. DOI: 10.1007/s10854-018-8924-4.

3. **Han, M.** Physical properties of $MgAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$, $NiAl_2O_4$, $CuAl_2O_4$, and $ZnAl_2O_4$ spinels synthesized by a solution combustion method / M. Han, Z.S. Wang, Y. Xu et al. // Materials Chemistry and Physics. – 2018. –V. 215. – P. 251-258. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.05.029.

4. Su, S.Y. Preparation of $CuAl_2O_4$ submicron tubes from electrospun Al_2O_3 fibers / S.Y. Su, S.S. Wang, S. Sakthinathan et al. // Ceramics International. – 2019. – V. 45. – I. 1. – P. 1439-1442. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.09.251.

5. Salavati-Niasari, M. Synthesis and characterization of spinel-type $CuAl_2O_4$ nanocrystalline by modified solgel method / M. Salavati-Niasari, F. Davar, M. Farhadi // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2009. – V. 51. – I. 1. – P. 48-52: DOI: 10.1007/s10971-009-1940-3.

6. **Bayal, N**. Synthesis of metal aluminate nanoparticles by sol-gel method and studies on their reactivity / N. Bayal, P. Jeevanandam // Journal of Alloys and Compounds. - 2012. - V. 516. - P. 27-32. DOI: /10.1016/j.jallcom.2011.11.080.

7. 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.

8. Sdobnyakov, N.Yu. On the mechanical stability conditions for nanoparticles in vacuum and under an external pressure / N.Yu. Sdobnyakov, V.M. Samsonov, A.N. Bazulev // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1352. – № 1. – Art. № 012045. – 4 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1352/1/012045.

9. Samsonov, V.M. A Thermodynamic approach to mechanical stability of nanosized particles / V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov // Central European Journal of Physics. – 2003. – V. 1. – I. 2. – P. 344-354. DOI: 10.2478/BF02476301.

10. Samsonov, V.M. On thermodynamic stability conditions for nanosized particles / V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov, A.N. Bazulev // Surface Science. – 2003. - V. 532-535. – P. 526-530. DOI: 10.1016/S0039-6028(03)00090-6.

11. Баззал, Х. Процессы образования нанопорошков *Al*₂*O*₃ и *AlN* при воздействии на алюминий сериями сдвоенных лазерных импульсов в атмосфере воздуха / Х. Баззал, Н.А. Алексеенко, Е.С. Воропай и др. // Журнал прикладной спектроскопии. – 2021. – Т.88. – № 2. – С. 205-214.

12. **Ильин, А.П.** Особенности физико-химических свойств нанопорошков и наноматериалов: учебное пособие / А.П. Ильин, А.В. Мостовщиков, А.В. Коршунов, Л.О. Роот. – 2-е изд., испр. и доп. – Томск: Изд-во ТПУ, 2017. – 212 с.

13. **Михайлов, Е.Ф.** Образование фрактальных структур в газовой фазе / Е.Ф. Михайлов, С.С. Власенко. // Успехи физических наук. – 1995. – Т. 165. – Вып. 3. – С. 263-283. DOI: 10.3367/UFNr.0165.199503b.0263.

References:

1. Khomskii D.I., Mizokawa T. Orbitally induced Peierls state in spinels, *Physical Review Letters*, 2005, vol. 94,

issue 15, pp. 156402-1-156402-4. DOI: 10.1103/PhysRevLett.94.156402.

2. Tangcharoen T., T-Thienprasert J., Kongmark Č. Optical properties and versatile photocatalytic degradation ability of MAl_2O_4 (M = Ni, Cu, Zn) aluminate spinel nanoparticles, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, vol. 29, issue 11, pp. 8995-9006. DOI: 10.1007/s10854-018-8924-4.

3. Han M., Wang Z.S., Xu Y. et al. Physical properties of $MgAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$, $NiAl_2O_4$, $CuAl_2O_4$, and $ZnAl_2O_4$ spinels synthesized by a solution combustion method, *Materials Chemistry and Physics*, 2018, vol. 215, pp. 251-258. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2018.05.029.

4. Su S.Y., Wang S.S., Sakthinathan S. et al. Preparation of $CuAl_2O_4$ submicron tubes from electrospun Al_2O_3 fibers, *Ceramics International*, 2019, vol. 45, issue 1, pp. 1439-1442. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.09.251.

5. Salavati-Niasari M., Davar F., Farhadi M. Synthesis and characterization of spinel-type $CuAl_2O_4$ nanocrystalline by modified sol-gel method, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2009, vol. 51, issue 1, pp. 48-52: DOI: 10.1007/s10971-009-1940-3.

6. Bayal N., Jeevanandam P. Synthesis of metal aluminate nanoparticles by sol-gel method and studies on their reactivity, *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, vol. 516, pp. 27-32. DOI: /10.1016/j.jallcom.2011.11.080.

7. Bazzal Kh., Fadaeian A.R., Zajogin A.P. Issledovaniya protsessov obrazovaniya nitrida alyuminiya v plazme v zavisimosti ot ugla padeniya sdvoennykh lazernykh impul'sov na mishen' iz alyuminievogo 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], *Zhurnal Belorusskogo gosudarstvennogo universiteta. Fizika [Journal of the Belarusian State University. Physics]*, 2017, no. 1, pp. 34-42. (In Russian).

8. Sdobnyakov N.Yu., Samsonov V.M., Bazulev A.N. On the mechanical stability conditions for nanoparticles in vacuum and under an external pressure, *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, vol. 1352, no. 1, art. no. 012045, 4 p. DOI: 10.1088/1742-6596/1352/1/012045.

9. Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu. A thermodynamic approach to mechanical stability of nanosized particles, *Central European Journal of Physics*, 2003, vol. 1, issue 2, pp. 344-354. DOI: 10.2478/BF02476301.

10. Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Bazulev A.N. On thermodynamic stability conditions for nanosized particles, *Surface Science*, 2003, vol. 532-535, pp. 526-530. DOI: 10.1016/S0039-6028(03)00090-6.

11. Bazzal Kh., Alekseenko N.A., Voropay E.S. et al. Formation of Al_2O_3 and AlN nanopowders by exposing aluminum to a series of double laser pulses in air, *Journal of Applied Spectroscopy*, 2021, vol. 88, issue 2, pp. 274-282. DOI: 10.1007/s10812-021-01169-5.

12. Ilyin A.P., Mostovshchikov A.V., Korshunov A.V., Root L.O. *Osobennosti fiziko-khimicheskikh svojstv nanoporoshkov i nanomaterialov: uchebnoe posobie* [Features of physico-chemical properties of nanopowders and nanomaterials: textbook], 2nd ed. Tomsk: TPU Publishing House, 2017, 212 p. (In Russian).

13. Mikhailov E.F., Vlasenko S.S. The generation of fractal structures in gaseous phase, *Physics-Uspekhi*, 1995, vol. 38, issue3, pp. 253-271 DOI: 10.1070/PU1995v038n03ABEH000074.

Original paper

STUDIES OF PROCESSES OF THE PRECURSOR FORMATION FOR PRODUCTION OF CuAl₂O₄ 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, M.P. Patapovich³,

A.P. Zajogin¹

¹Belarusian State University, Minsk, Belarus ²Powder Metallurgy Institute named after academician O.V. Roman, Minsk, Belarus ³Belarusian State Academy of Communications, Minsk, Belarus

itions, Minsk, Belarus

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.209

Abstract: A study of formation of mixed Al nanopowders, copper and aluminum oxides, and precursors for production of $CuAlO_2$ and $CuAl_2O_4$ nanoceramics under the influence of double laser pulses with energy of 53 mJ and the interpulse 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, $CuAl_2O_4$, $CuAlO_2$, pulsed laser sputtering, laser plasma, laser spark spectrometry.

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

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

Маркова Людмила Владимировна – заведующая отделением исследований и испытаний материалов ГНУ «Институт порошковой металлургии имени академика О.В. Романа»

Рутковская Любовь Сергеевна – магистрант кафедры лазерной физики и спектроскопии

Патапович Мария Петровна – к.ф.-м.н., доцент кафедры математики и физики УО «Белорусская государственная академия связи»

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

Maxim N. Kovalenko – Head of the Research Laboratory «Spectroscopic systems», 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

Ludmila V. Markova – Head of the Department of Materials Research and Testing, Powder Metallurgy Institute named after academician O. V. Roman

Lubov S. Rutkovskaiy – graduate student, Department of Laser Physics and Spectroscopy, Faculty of Physics, Belarusian State University

Mariya P. Patapovich – Ph. D., Docent, Department of Mathematics and Physics, Belarusian State Academy of Communications

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

Поступила в редакцию/received: 25.09.2021; после рецензирования/revised: 17.10.2021; принята/accepted 20.10.2021.