

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ
СМЕШАННЫХ НАНОПОРОШКОВ Al_2O_3 С Al , Cu , Mg ПРИ
ВОЗДЕЙСТВИИ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ
НА СПЛАВ Д16Т В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Воропай Е.С.¹, Алексеенко Н.А.², Баззал Х.¹, Коваленко М.Н.¹, Зажогин А.П.¹

¹Белорусский государственный университет, Минск

²ГНУ «Институт порошковой металлургии», Минск

Проведено исследование процессов образования смешанных нанопорошков Al_2O_3 , оксидов меди, Al , MgO при воздействии сдвоенных лазерных импульсов энергией 53 мДж и между импульсным интервалом 10 мкс на мишени из Д16Т и Cu , помещенных в закрытую стеклянную прямоугольную кювету, в зависимости от величины расфокусировки. Показана возможность получения прекурсоров для получения нанокерамик типа $CuAlO_2$, $CuAl_{1-x}Mg_xO_2$.

Оксидные полупроводники р-типа обычно характеризуются локализованными кислородными 2р-орбиталями с большой электроотрицательностью, самокомпенсацией из кислородных вакансий и включением водорода в качестве непреднамеренного донора. Алюминат 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 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 алюмината меди [2] вопрос о влиянии метода и условий синтеза на электропроводность и прозрачность требует дальнейшего изучения. В связи с этим отработка методики синтеза алюмината меди и изучение зависимости его свойств от исходных материалов и условий синтеза является актуальной задачей.

В настоящее время большое внимание исследователей обращено на твердотельные термоэлектрические преобразователи энергии (ТТПЭ), которые имеют целый ряд преимуществ перед традиционными электрическими генераторами. В последнее время интерес к разработкам ТТПЭ заметно возрос и это связано в значительной степени с получением термоэлектрических материалов с наноразмерными элементами структуры и их синтезом с использованием методов нанотехнологий [3].

В этой связи особый интерес вызвало обнаружение эффективных термоэлектрических свойств у полупроводникового соединения алюмината меди ($CuAlO_2$), относящегося к группе прозрачных проводящих оксидов с электрической проводимостью дырочного типа (р-ППО) [3]. На сего-

дняшний день многие аспекты влияния параметров материала: химического состава, легирования, микро и наноструктуры – на термоэлектрические характеристики остаются неясными.

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. 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 CuAlO_2 двухвалентными катионами Ca^{+2} , Mg^{+2} , дырочная проводимость материала повышается [3].

Большинство методом, и в частности магнетронное распыление требует строгой высоковакуумной среды и сложного рабочего процесса. 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 CuAlO_2 , в том числе допированных Mg в атмосфере воздуха.

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

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 Д16Т и Cu от энергии (20-60 мДж) при временном интервале между сдвоенными импульсами равном 10 мкс в атмосфере воздуха. Размер точки фокусировки ≈ 50 мкм при фокусном расстоянии ахроматического объектива 104 мм. Расфокусировка проводилась смещением мишени по отношению к фокусу. Методически это достигается механическим перемещением образца вдоль оптической оси спектрометра LSS-1 относительно фокуса лазерного луча на расстояние Δf – параметр расфокусировки. В зависимости от положения образца относительно фокуса лазерного луча выделяют

три типа расфокусировки: нулевая ($\Delta f=0$), положительная ($\Delta f>0$) и отрицательная ($\Delta f<0$).

Нами изучена динамика образования ионов Al, N, O, Cu, радикалов AlO в процессе образования кратера на мишени в зависимости от энергии импульса (15-70 мДж) и изменения плотности мощности воздействующего излучения при расфокусировке. Образцы – пластинки из сплава Д16Т и Cu толщиной 1 мм. Интервал между импульсами 10 мкс, количество сдвоенных импульсов 50. В качестве примера на рисунке 1а приведены зависимости интенсивности линий Mg, ионов Al и полосы AlO (484,21 нм) в зависимости от величины расфокусировки, для Cu II (455,592 нм) на рис. 1б.

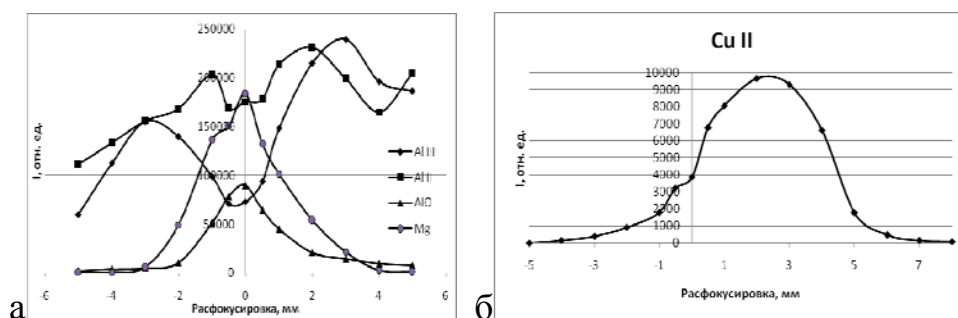


Рис. 1. а - Зависимость интенсивности линий ионов Al II (466,3 нм), Al III (452,92 нм), полосы радикала AlO (484,21 нм), Mg I (518,47 нм) и б - Cu II (455,592 нм) в спектрах от величины расфокусировки

При анализе данных в первую очередь заметна хорошая корреляция между возрастанием интенсивности полос AlO и существенным уменьшением интенсивности линии Al III (452,92 нм) при малой расфокусировке. Этот факт свидетельствует о непосредственном участии Al III в термохимическом процессе образования оксидов и нитридов алюминия. При расфокусировке в отрицательную сторону интенсивность линий Al III увеличивается несколько меньше, чем при положительной расфокусировке.

Указанные факты могут быть связаны с пространственным разнесением областей формирования ионов Al III, O II и N II, радикалов AlO. Все указанное, по-видимому, связано с различием как форм микроканала образующихся при различной фокусировке, так и изменения условий взаимодействия второго импульса с продуктами конденсации остающимися в канале после воздействия первого импульса.

Наблюдаемая нелинейная зависимость интенсивности полосы AlO от плотности мощности (величины расфокусировки) может быть объяснена следующим образом. При импульсно-периодическом высокоинтенсивном лазерном воздействии в одну точку мишени, в результате процесса лазерной абляции, происходит вынос массы вещества мишени и образуется канал. При этом в процессе формирования канала при большой плотности мощности (точная фокусировка), физическая картина сопутствующих процессов резко усложняется по сравнению с ситуацией, когда лазерное излу-

чение падает на гладкую поверхность мишени. Концентрация лазерного излучения в канале и возможное увеличение локального поля на неровностях дна ведут к возрастанию поглощения энергии импульса, и, соответственно, к повышению температуры плазмы внутри канала и росту эффективности образования ионов.

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 %. 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 нанокapель 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. 2а.

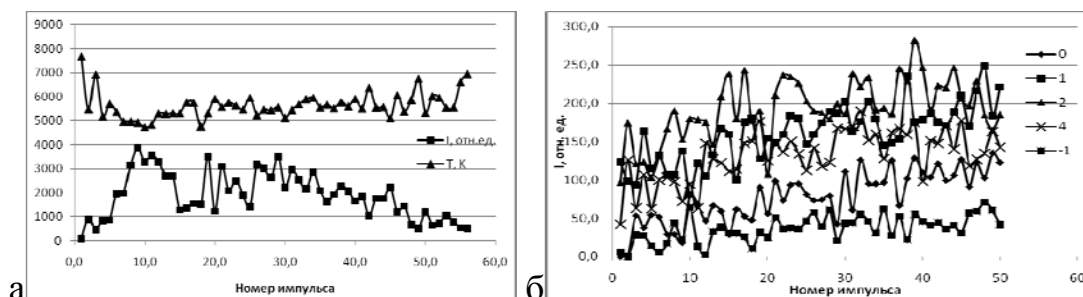


Рис. 2. а – Зависимость интенсивности и температуры для AlO ; б – зависимости интенсивности линий иона $Cu\ II$ (455, 592 нм) от номера импульса

Аналогичное наблюдается и для меди. Как видно из графиков, приведенных на рис. 2 б, интенсивность линии иона меди для всех кривых с увеличением глубины канала (15-20 имп) повышается, а затем стабилизируется. Аналогичный процесс, как и для радикалов AlO можно предположить и для образования оксидов меди. Совместное наличие ионов меди и кислорода при турбулентном перемешивании и резкое падение температуры в этой области повышает вероятность образования оксидов меди. Здесь следует отметить, что температура разложения CuO равная 1373 К, значи-

тельно ниже чем у оксида одновалентной меди Cu_2O – 2073 К. Последний факт в какой то мере будет способствовать повышенному содержанию в нанопорошках Cu_2O .

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования характеристик приповерхностной лазерной плазмы, образуемой вблизи поверхности многокомпонентной мишени, при воздействии на нее серий сдвоенных импульсов на поверхность показали возможность контроля и управления составом плазмы. Из приведенных результатов видно, что подбирая величину расфокусировки можно варьировать количеством алюминия, меди, магния в прекурсорах для разработки методов изготовления нанокерамик CuAlO_2 , $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ для различных применений.

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/ - 389/ - P. 939–942.
2. Кульбачинский В.А., Кытин В.Г., Кондратьева Д.Ю., Григорьев А.Н., Каменев А.А., Амеличев В.А., Корсаков И.Е. Структура и свойства полупроводниковой керамики CuAlO_2 , синтезированной из прекурсоров с различной валентностью меди // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2017. – № 1-2. – С. 223-227.
3. Дмитриев, А.В., Звягин И.П., Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов //Успехи физических наук. – 2010. – Т. 180. – С. 821-838.

STUDIES OF THE FORMATION OF MIXED Al_2O_3 NANOPOWDERS WITH Al, Cu, Mg UNDER THE INFLUENCE OF DOUBLE LASER PULSES ON THE D16T ALLOY IN THE AIR ATMOSPHERE

Voropay E.S., Alekseenko N.A., Bazzal Kh., Kovalenko M.N., Zazhogin A.P.

Belarusian State University, Minsk

The formation of mixed Al_2O_3 nanopowders, copper oxides, Al, and MgO under the influence of double laser pulses with an energy of 53 mJ and between the pulse interval of 10 microseconds on a target made of D16T and Cu placed in a closed rectangular glass cuvette, depending on the amount of defocusing, is studied. It is shown that it is possible to obtain precursors for the production of nanoceramics of the CuAlO_2 , $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ types.