

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКЕРАМИК ТИПА CuAlO_2 ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА СПЛАВЫ АД1 И М2 В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Н. А. Алексеенко¹, Е. С. Воропай², М. Н. Коваленко², Л. В. Маркова¹, А. П. Зажогин¹

¹⁾ Государственное научное учреждение «Институт порошковой металлургии имени академика О.В. Романа» ул. Платонова, 41, 220005, Минск, Беларусь,
e-mail: alekseenkon@rambler.ru

²⁾ Белорусский государственный университет, пр-т Независимости, 4, 220030, Минск, Беларусь,
e-mail: zajogin_an@mail.ru

Изучено влияние между импульсного интервала и количества сдвоенных лазерных импульсов на целенаправленное формирование компонентного и зарядового состава лазерной плазмы методом лазерной искровой спектрометрии (спектрометр LSS-1). Проведено исследование процессов образования смешанных нанопорошков Al, оксидов меди и алюминия, прекурсоров для получения пленок алюминатов меди типа CuAlO_2 при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на гибридную мишень, состоящую из склеенных пластинок алюминия и меди, из сплавов АД1 и М2. Показано, что последовательное воздействие серий сдвоенных лазерных импульсов с энергией 53 мДж и между импульсным интервалом 10 мкс на гибридную мишень, дает возможность получения прекурсоров для получения нанопленок шпинелей типа CuAlO_2 . Для получения продуктов, образующихся при взаимодействии ионов алюминия и меди с кислородом и азотом воздуха, использовался закрытый стеклянный бокс, куда помещалась мишень. Размер первичных частиц, оцененный с помощью электронной микроскопии высокого разрешения, преимущественно составил от 20 до 65 нм, частицы собраны в агломераты. Частицы имеют кристаллическую структуру и сферическую форму.

Ключевые слова: Al_2O_3 ; субоксиды AlO; CuO; импульсное лазерное распыление; лазерная плазма; лазерная искровая спектрометрия; нанокерамика.

STUDIES OF THE PROCESSES OF SYNTHESIS OF PRECURSORS FOR THE PRODUCTION OF CuAlO_2 TYPE NANOCERAMICS UNDER THE INFLUENCE OF DOUBLE LASER PULSES ON AD1 AND M2 ALLOYS IN THE AIR ATMOSPHERE

N. A. Alekseenko¹, E. S. Voropay², M. N. Kovalenko², L. V. Markova¹, A. P. Zazhagin²

¹⁾ State scientific institution "Institute of powder metallurgy named after academician O. V. Roman", 41 Platonov str., 220005, Minsk, Belarus

²⁾ Belarusian state University, 4 Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Belarus
Corresponding author: A. P. Zazhagin (zajogin_an@mail.ru)

The influence of the pulse interval and the number of double laser pulses on the targeted formation of the component and charge composition of laser plasma by laser spark spectrometry (LSS-1 spectrometer) has been studied. A study of the processes of formation of

mixed Al nanopowders, copper and aluminum oxides, precursors for the production of CuAlO_2 -type copper aluminate films under the influence of twin laser pulses on a hybrid target consisting of glued aluminum and copper plates from AD1 and M2 alloys was carried out. It is shown that the sequential effect of a series of twin laser pulses with an energy of 53 mJ and between a pulse interval of 10 microseconds on a hybrid target makes it possible to obtain precursors for the production of spinel nanofilms of the CuAlO_2 -type. To obtain products formed by the interaction of aluminum and copper ions with oxygen and nitrogen in the air, a closed glass box was used, where the target was placed. The size of the primary particles estimated using high-resolution electron microscopy mainly ranged from 20 to 65 nm, the particles were collected in agglomerates. The particles have a crystalline structure and a spherical shape.

Key words: oxidized nanopowders Al; Al_2O_3 ; AlO suboxides; CuO; pulsed laser sputtering; laser plasma; laser spark spectrometry; nanoceramics.

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 $\sim 3,5$ эВ. Поэтому такая структура привлекла к себе значительное внимание после первого изготовления в 1997 году [1].

Нелегированный CuAlO_2 обладает p -типом проводимости. Следует отметить, что прозрачные полупроводники p -типа значительно менее изучены, чем n -типа, что в значительной степени обусловлено трудностью их синтеза. В частности, несмотря на значительное количество работ по изучению аллюмината меди [2–5] вопрос о влиянии метода и условий синтеза на электропроводность и прозрачность требует дальнейшего изучения. В связи с этим отработка методик синтеза аллюмината меди и изучение зависимости его свойств от исходных материалов и условий синтеза является актуальной задачей.

Для получения НП с минимальной загрязненностью и с точки зрения универсальности используемого для мишеней сырья (крупные порошки и их смеси, металлы и сплавы, смеси металлов и неметаллов), наиболее универсальными методами являются испарение лазерным излучением и пучком электронов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Лазерная абляция твердых тел наносекундными импульсами умеренной интенсивности используется во многих научных и практических приложениях. 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 плазмы и управлением составом плазмы, направляемой на подложку [4, 5].

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, Al для использования в технологиях получения нанокерамик типа CuAlO_2 . Образование кластеров CuAlO_2 происходит за счет реакции слипания различных субоксидов AlO, оксидов Cu.

В большинстве исследований двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии (ЛАЭС) используется коллинеарная, или коаксиальная, конфигурация совмещения, когда первый и второй лазерные импульсы фокусируются в одном и том же положении на поверхности образца. Такая конфигурация наиболее удобна для получения нанопорошков, поскольку она наиболее пригодна для ориентации лазерных факелов, направляемых как на подложку, так и в объем сосуда.

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1 (СП ЛОТИС ТИИ, Минск). В качестве источника возбуждения и возбуждения приповерхностной плазмы спектрометр включает в себя двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемой энергией и интервалом между импульсами (модель LS2131 DM). Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц на длине волны 1064 нм. Лазер обладает широкими возможностями как для регулировки энергии импульсов (до 80 мДж), так и временного сдвига между удвоенными импульсами (0 – 100 мкс) излучения. Длительность импульсов ≈ 15 нс. Временной сдвиг между удвоенными импульсами может изменяться от 0 до 100 мкс с шагом 1 мкс. Лазерное излучение фокусировали на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 104 мм. Размер сфокусированного пятна примерно 50 мкм.

Для анализа получаемых продуктов, осевших на поверхность пластинок из кремния, установленных вне зоны распространения лазерного факела (на дне и одной из сторон бьюкса), использовался сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения MIRA3 с рентгеноспектральным микроанализатором EDX X-Max.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

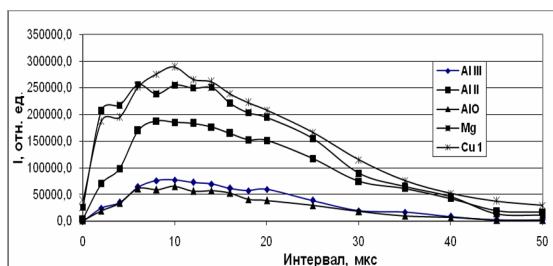
Динамика процессов образования атомов и ионов Al, Cu, радикалов AlO исследовалась методом атомно-эмиссионной многоканальной спектроскопии на приборе LSS-1 при воздействии серий последовательных удвоенных лазерных импульсов на пластинки из алюминиевого сплава типа АД1 и меди М2 от энергии (20–60 мДж) и интервала между импульсами.

Динамика образования продуктов взаимодействия атомов алюминия с кислородом радикала AlO и азота AlN изучена нами по эмиссионным спектрам этих молекул при воздействии серии удвоенных лазерных импульсов на алюминиевую мишень. Наиболее интенсивными электронно-колебательными полосами в эмиссионных спектрах AlO является полоса с длиной волны 484,21 нм и AlN (507,8 нм), а линий ионов Al II (466,3 нм), Al III (452,92 нм), N II (399,5 нм).

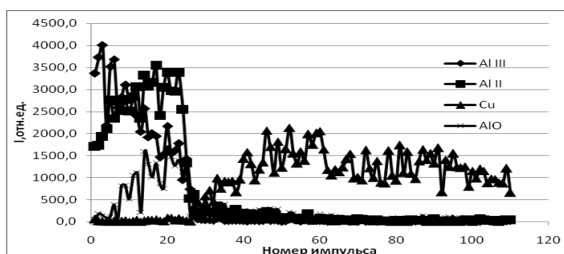
Результаты по зависимости интенсивности линий атомов Cu, ионов Al и полос AlO от интервала между импульсами при их энергии 52 мДж на пластинки из сплавов АД1 и М2 представлены на рис. 1, а. Количество импульсов в серии – 50. На рис. 1, б приведены результаты, полученные при последовательном воздействии серии удвоенных импульсов на гибридную мишень, состоящую из пластинок сплавов АД1 и М2 склеенных между собой, при энергии импульсов 52 мДж. Количество импульсов 180. Толщина пластинок 0,23 мм.

Как видно из анализа графиков на рис. 1, а 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 проводились с интервалом между импульсами 10 мкс.

Как видно из данных приведенных на рис. 1, *б* процесс образования радикалов АЮ и существенно увеличивается при количестве импульсов до 50, а далее несколько уменьшается. Наличие резкого временного порога скорости образования радикалов АЮ указывает на то, что причину наблюдаемых явлений необходимо искать в особенностях плазмообразования внутри образующегося достаточно глубокого канала.

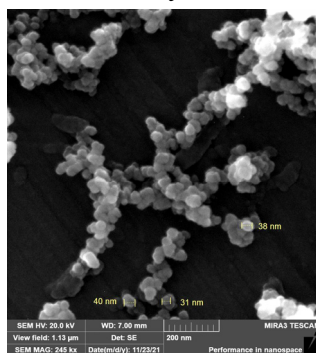


а

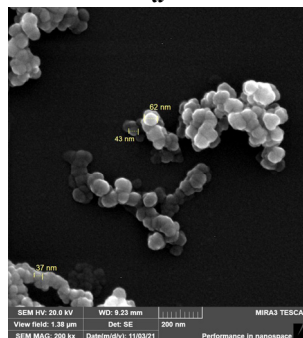


б

Рисунок 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 АЮ (484,5 нм) в спектрах: *а* - от интервала между импульсами; *б* - от количества импульсов



а



б

Рисунок 2. Изображения наночастиц и агломератов: *а* - на дне; *б* - в стороне

При использовании режима сдвоенных импульсов на первичные процессы плазмообразования будут накладываться процессы нагрева и испарения аэрозолей, нанокластеров, фракталов, образовавшихся при воздействии на поверхность объекта излучения первого импульса, вторым импульсом излучения. При использовании серий последовательных импульсов образуется микроканал, работающий как микросопло. Последние эффекты позволяют существенно уменьшить размеры продуктов абляции, образующихся на выходе из сопла, в результате быстрого охлаждения в расширяющемся облаке, вплоть до нанометровых. Образование нанопорошков оксида алюминия с минимальным размером частиц (размером 10–60 нм) достигается при взаимодействии паров металла с кислородом воздуха в условиях интенсивного турбулентного перемешивания образующихся продуктов. Интенсивное охлаждение не только тормозит рост частиц, но и увеличивает скорость образования зародышей конденсированной фазы.

Для получения аэрозолей Al, Cu и продуктов, образующихся при взаимодействии ионов алюминия, меди с кислородом и азотом воздуха, использовался закрытый стеклянный бокс, куда помещалась гибридная мишень состоящая из последовательно склеенных между собой пластинок алюминия и меди, из сплавов АД1 и М2. Для оценки возможности практического получения нанопорошков были использованы энергия импульсов 53 мДж, интервал между импульсами 10 мкс. Облучение проводили сериями из 110 двоек импульсов в течение 10 минут. Всего было 56 точек, с шагом 0,5 мм. Размер мишени 4×4 мм.

Для анализа получаемых продуктов, осевших на поверхность пластинок из кремния, установленных вне зоны распространения лазерного факела (на дне и одной из сторон бокса), использовался сканирующий электронный микроскоп. Изображения синтезированных наночастиц и агломератов наночастиц, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа, приведены на рис. 2. Размер первичных частиц, оцененный с помощью электронной микроскопии высокого разрешения, преимущественно составил 30–40 нм. Частицы собраны в агломераты, имеют кристаллическую структуру и сферическую форму.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при двухимпульсной абляции мишени сериями из 110 последовательных двоек импульсов и интервалах между импульсами $\Delta t \approx 10\text{--}12$ мкс достигается максимальное увеличение концентрации смешанных нанопорошков алюмината меди. Основной вклад в изменение интенсивности спектральных линий вносит взаимодействие второго импульса с продуктами конденсации, образующимися в канале после воздействия первого импульса. Нанопорошки преимущественно имеют размер 30–40 нм

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO_2 . / Kawazoe H, [et al.] // Nature. – 1997. - V. 389. - P. 939–942.
2. N. Benreguia, A. Barnabe, M. Trar. Sol–gel synthesis and characterization of the delafossite CuAlO_2 // Journal of Sol-Gel. Science and Technology. – 2015. - V 75 (3). - P. 670–679.
3. Структура и свойства полупроводниковой керамики CuAlO_2 , синтезированной из прекурсоров с различной валентностью меди / Кульбачинский В.А. и др. // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2017. – № 1-2. – С. 223–227
4. Origin of p-type conduction in single-crystal CuAlO_2 / Tate J., [et al.] // Phys.Rev. B. – 2009. – V. 80 (16). - P. 65206.
5. Transport, electronic, and structural properties of nanocrystalline CuAlO_2 delafossites / Dura O.J., [et al.] // Phys. Rev. B. – 2011. – V. 83. – P. 45202.