

## ПРОЦЕССЫ СИНТЕЗА ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКЕРАМИК ТИПА $\text{CuAlO}_2$ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ НА СПЛАВЫ АД1 И М2 В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Е. С. Воропай<sup>1</sup>, Н. А. Алексеенко<sup>2</sup>, М. Н. Коваленко<sup>1</sup>,  
Л. В. Маркова<sup>2</sup>, А. П. Зажогин<sup>1\*</sup>

УДК 533.9.082.5;621.373.826;621.793.79

doi

<sup>1</sup> Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь; e-mail: zajogin\_an@mail.ru

<sup>2</sup> Институт порошковой металлургии имени академика О. В. Романа, Минск, Беларусь;  
e-mail: alekseenkon@rambler.ru

(Поступила 13 февраля 2023)

Изучено влияние энергии и интервала между импульсами, количества сдвоенных лазерных импульсов на целенаправленное формирование компонентного и зарядового состава лазерной плазмы методом лазерной искровой спектроскопии (спектрометр LSS-1). Исследованы процессы образования смешанных нанопорошков оксидов меди и алюминия, прекурсоров для получения нанокерамик и пленок алюминатов меди типа  $\text{CuAlO}_2$  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 интервалом между импульсами 10 мкс на гибридную мишень дает возможность получения прекурсоров для изготовления нанокерамик и нанопленок алюминатов меди типа  $\text{CuAlO}_2$ . Для продуктов, образующихся при взаимодействии ионов алюминия и меди с кислородом воздуха, использован закрытый стеклянный бюкс, куда помещена мишень. Размер первичных частиц, оцененный с помощью электронной микроскопии высокого разрешения, составил 30—45 нм. Частицы собраны в агрегаты, имеют кристаллическую структуру и сферическую форму. Размер и количество фрактальных агрегатов, осевших на подложку, размещенную на дне кюветы, в несколько раз превышает количество продуктов, осевших на боковую подложку за счет чисто диффузионного механизма переноса фракталов. Основной вклад в изменение интенсивности спектральных линий атомов и ионов Al, Cu, молекулярных полос AlO вносит взаимодействие второго импульса с продуктами конденсации, образующимися в канале после воздействия первого импульса. При увеличении количества долгоживущих фрактальных агрегатов в воздухе интенсивность молекулярных полос и линий Al III уменьшается в ~1.5 раза, а меди в ~2 раза, что связано с активным взаимодействием накапливающихся в воздухе долгоживущих больших фракталов с падающим излучением.

**Ключевые слова:**  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , AlO, CuO,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuAlO}_2$ , импульсное лазерное распыление, лазерная плазма, лазерная искровая спектроскопия, нанокерамика.

The influence of energy and pulse interval, the number of double laser pulses on the purposeful formation of the component and charge composition of laser plasma by laser spark spectrometry (LSS-1 spectrometer) has been studied. The processes of formation of mixed nanopowders of copper and aluminum oxides, precursors for the irradiation of nanoceramics and films of  $\text{CuAlO}_2$ -type copper aluminates under the influence of double laser pulses on a hybrid target consisting of glued aluminum and copper plates made of AD1 and M2 alloys were studied. It is shown that the sequential effect of a series of double laser pulses with the energy of 53 mJ and between the pulse interval of 10 microseconds on a hybrid target makes it possible

## PROCESSES OF PRECURSOR SYNTHESIS FOR THE PRODUCTION OF $\text{CuAlO}_2$ TYPE NANOCERAMICS UNDER THE INFLUENCE OF DOUBLE LASER PULSES ON AD1 AND M2 ALLOYS IN THE AIR ATMOSPHERE

E. S. Voropay<sup>1</sup>, N. A. Alekseenko<sup>2</sup>, M. N. Kovalenko<sup>1</sup>, L. V. Markova<sup>2</sup>, A. P. Zazhogin<sup>1\*</sup> (<sup>1</sup> Belarusian State University, Minsk, Belarus; e-mail: zajogin\_an@mail.ru; <sup>2</sup> Powder Metallurgy Institute named after academician O. V. Roman, Minsk, Belarus; e-mail: alekseenkon@rambler.ru)

to obtain precursors for the production of nanoceramics and nanofilms of  $\text{CuAlO}_2$ -type copper aluminates. To obtain the products formed by the interaction of aluminum and copper ions with oxygen 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, was mainly from 30 to 45 nm, the particles were collected in agglomerates. The particles have a crystalline structure and a spherical shape. The size and number of fractal aggregates deposited on the substrate placed at the bottom of the cuvette is several times higher than the number of products deposited on the side substrate due to the purely diffusion mechanism of fractal transfer. The main contribution to the change in the intensity of the spectral lines of atoms and ions of Al, Cu, and molecular bands of AlO is made by the interaction of the second pulse with condensation products formed in the channel after **the first pulse exposure**. With an increase in the number of long-lived fractal aggregates in the air, the intensity of molecular bands and lines of Al III decreases by about 1.5 times, and copper by almost two times, which is associated with the active interaction of long-lived large fractals accumulating in the air with incident radiation.

**Keywords:**  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , AlO, CuO,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuAlO}_2$ , pulsed laser sputtering, laser plasma, laser spark spectrometry, nanoceramics.

**Введение.** Нанопорошковые технологии — одно из самых распространенных направлений развития нанотехнологии в настоящее время. Получаемые с их помощью нанопорошки (НП) находят применение в электронике, медицине, биологии, химическом катализе и других областях науки и техники. Нанопорошковые технологии используются для конструирования объемных изделий, получения новых видов нанокерамик. В связи с этим развитие методов синтеза наночастиц (НЧ) с определенными свойствами, главные из которых — размер, форма, химический состав, структура и степень агломерации НЧ, является важной практической задачей [1—3].

Для получения НП с минимальной загрязненностью и максимальной практичностью используемого для мишеней сырья (крупные порошки и их смеси, металлы и сплавы, смеси металлов и неметаллов) наиболее универсальными методами являются испарение лазерным излучением, пучком электронов, магнетронное распыление [4—7]. Большинство методов, в частности магнетронное распыление и испарение пучком **электронов**, требуют строгой высоковакуумной среды и сложного рабочего процесса.

Достоинством лазерного излучения при испарении большинства материалов является малая глубина проникновения луча вглубь материала, что позволяет испарять мишени при относительно малых затратах энергии. Для испарения мишеней используют как непрерывные [5], так и импульсные лазеры с различной длительностью импульса [6, 7]. Лазерно-химический способ позволяет решить задачу по созданию и использованию химически активной плазмы, полученной в результате воздействия лазерного излучения на газовую среду.

Большую роль в развитии лазерных технологий сыграла научная школа белорусских физиков под руководством академика АН БССР Б. И. Степанова, начиная с опубликованных статей по теории лазерной генерации [8, 9].

В последнее время особый интерес вызывают эффективные термоэлектрические свойства у полупроводникового соединения алюмината меди ( $\text{CuAlO}_2$ ), относящегося к группе прозрачных проводящих оксидов с электрической проводимостью дырочного типа ( $p$ -ППО) [10—14], с кристаллической структурой типа делафоссита, которые имеют химическую формулу  $\text{AlV}\text{III}\text{O}_2$ , где А I — одновалентные катионы ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pd}^+$ , и др.) и В III — трехвалентные катионы ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , и др.) [15]. Особенность структурного типа делафоссита — наличие слоев  $\text{Cu}^{1+}$  ( $ab$ -плоскость), которые чередуются со слоями из совмещенных по ребрам октаэдров  $\text{MO}_6$ , образованных катионами М и кислородом О. Октаэдры ориентированы вдоль оси  $c$  кристаллической структуры. Другая особенность структуры состоит в том, что каждый ион меди  $\text{Cu}^{1+}$  находится в двойной координации с кислородом, формируя “гантелеподобную” структуру О-Сu-О, которая связана с  $\text{MO}_6$ -октаэдром [16]. Слоистая структура уменьшает Cu-Cu-взаимодействия и приводит к заметному увеличению запрещенной зоны ( $E_g = 3.5\text{—}3.7$  эВ) по сравнению с оксидом одновалентной меди  $\text{Cu}_2\text{O}$ , который также относится к полупроводникам  $p$ -типа, но является изотропным соединением с  $E_g = 2.1$  эВ. Основная проблема для практических применений полупроводникового соединения  $\text{CuAlO}_2$  в термоэлектрических преобразователях энергии — его сравнительно низкая термоэлектрическая эффективность.

Существенным недостатком, ограничивающим применение моноимпульсного лазерного воздействия для получения качественных НП при умеренных плотностях мощности, является механизм

объемного испарения, который может быть источником конденсированного вещества и капель в продуктах испарения [17]. Таким недостатком — его низкая эффективность. При использовании схем и методов двухимпульсного лазерного воздействия при различных углах падения на мишень и плазму в атмосфере воздуха возможно одновременное проведение высокочувствительного спектрального анализа, контроля концентрации возбужденных и заряженных частиц в плазме и управление составом НП-прекурсоров для изготовления нанокерамик.

Цель настоящей работы — определение условий для получения методом абляции сериями сдвоенных лазерных импульсов алюминиевой и медной мишеней в воздушной атмосфере нанопорошков Al, оксидов Cu и  $Al_2O_3$  для использования в технологиях получения нанокерамик  $CuAlO_2$ .

**Эксперимент.** Использован лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1 (СП “ЛОТИС” ТИИ, Беларусь). В качестве источника абляции и возбуждения приповерхностной плазмы спектрометр включает в себя двухимпульсный неодимовый лазер (модель LS2131 DM), работающий с частотой повторения импульсов до 10 Гц на длине волны 1064 нм. Лазер обладает широкими возможностями для регулировки как энергии импульсов (до 80 мДж), так и временного сдвига между сдвоенными импульсами излучения (0—100 мкс с шагом 1 мкс). Длительность импульсов ~15 нс. Лазерное излучение фокусировали на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 104 мм. Размер сфокусированного пятна ~50 мкм. Для получения НП использована гибридная мишень, состоящая из склеенных между собой пластинок из сплавов АД1 и М2, которая размещалась в закрытой прямоугольной стеклянной кювете размером 40×20×30 мм. Для анализа продуктов, осевших на поверхность пластинок из кремния, установленных вне зоны распространения лазерного факела (на дне и одной из сторон кюветы), использован сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) высокого разрешения MIRA3 с рентгеноспектральным микроанализатором EDX X-Max.

Анализ и целенаправленное изменение компонентного, зарядового и энергетического распределений состава лазерного факела возможны на основе воздействия на первичную плазму дополнительного лазерного излучения. Температура лазерной плазмы десятки тысяч градусов определяет наличие в ней ионов, электронов, радикалов и нейтральных частиц в возбужденном состоянии. Наличие таких частиц приводит к высоким скоростям взаимодействия и быстрому ( $10^{-3}$ — $10^{-8}$  с) протеканию реакций. Высокая температура обеспечивает переход практически всех исходных веществ в газообразное состояние с их последующим взаимодействием и конденсацией продуктов. Спектр излучения плазмы состоит из линий ионов  $Al^+$ ,  $Al^{2+}$ ,  $Cu^{+1}$ ,  $N^+$ ,  $O^+$ , атомов Al, Cu, молекул AlO, AlN и газовой среды.

Процесс лазерного газофазного получения порошков можно разделить на два этапа: испарение мишени под воздействием лазерного излучения и создание лазерной плазмы, содержащей пары металлов, как источника синтезируемого материала; синтез ультрадисперсного порошка из паровой фазы и активированного газа. Пары металла образуют соединения с ионизированными химическими элементами газов, составляющих плазму (нитриды, оксиды). При изменении условий испарения следует ожидать получения ультрадисперсных порошков, а при напылении — и сверхтонких пленок.

Исследования проводились в спектральном диапазоне 375—525 нм. Динамика образования продуктов взаимодействия атомов и ионов алюминия с кислородом радикала AlO изучена по эмиссионным спектрам этих молекул. Наиболее интенсивной электронно-колебательной полосой AlO в эмиссионных спектрах является полоса с  $\lambda = 484.21$  нм. Для анализа ионного и атомного состава и параметров плазмы использованы линии ионов Al II (466.3 нм), Al III (452.92 нм), Al III (361.92 нм), Cu II (493.165 нм), атомов Al I (394.409 нм), Cu I (510.554 нм) и Cu I (515.324 нм).

Зависимости интенсивности линий ионов Al, атомов Cu и полос радикалов AlO от интервала между импульсами при использовании 50 импульсов на точку и энергии импульсов 53 мДж представлены на рис. 1, а. Результаты исследований процессов образования атомов и ионов Al, Cu и радикалов AlO в зависимости от энергии импульсов при использовании 40 импульсов на точку приведены на рис. 1, б. Эксперименты проводились для интервала между лазерными импульсами 10 мкс. Наибольшая интенсивность линий атомов, ионов и молекулярных полос наблюдается для интервала между импульсами 7—16 мкс. При нулевом интервале интенсивность молекулярных полос близка к нулю. Как видно из рис. 1, б, **скорость** образования радикалов AlO **увеличивается** с ростом энергии импульсов до 35—40 мДж, затем несколько уменьшается, а при энергии импульсов ~50—60 мДж восстанавливается до результатов, полученных при 35—40 мДж. Нелинейная зависимость от количества импульсов аналогичная (рис. 1, в). Интенсивность молекулярных полос возрастает при увеличении количества импульсов до 20—25, а затем существенно уменьшается. Наличие такого резкого

временного порога скорости образования радикалов  $\text{AlO}$  и НЧ  $\text{Al}$  и  $\text{Cu}$  указывает на то, что причину наблюдаемых явлений необходимо искать в особенностях плазмообразования внутри образующегося достаточно глубокого микроканала.

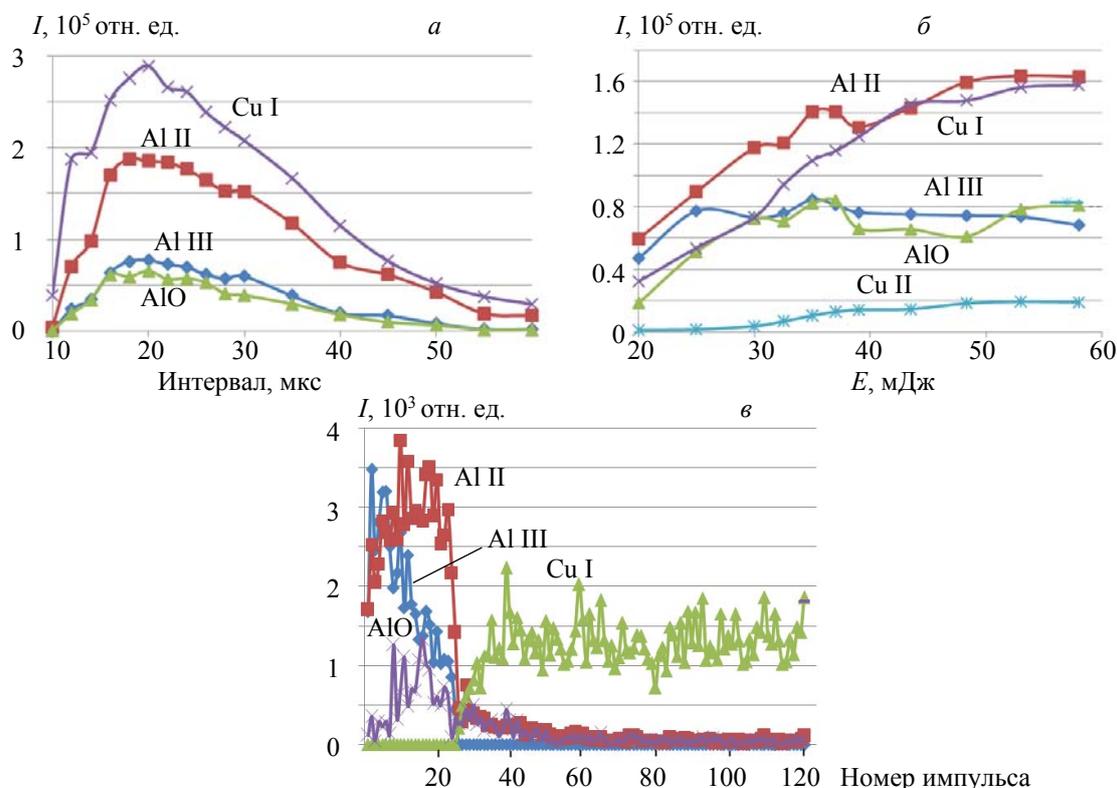


Рис. 1. Зависимости интенсивности линий атомов и ионов  $\text{Al II}$  (466.3 нм),  $\text{Al III}$  (452.92 нм),  $\text{Cu II}$  (493.165 нм),  $\text{Cu I}$  (510.515 нм) и полосы  $\text{AlO}$  (484.22 нм) от интервала (а), энергии импульсов (б) и количества импульсов (в)

При использовании режима сдвоенных импульсов на первичные процессы плазмообразования накладываются 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. Последнее позволяет существенно уменьшить размеры продуктов абляции, образующихся на выходе из сопла в результате быстрого охлаждения в расширяющемся облаке, вплоть до нанометровых. Образование НП оксидов алюминия и меди с размером частиц 20—50 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 изучения **получения** прекурсоров-НП рассмотрим вопрос выбора количества импульсов, **необходимых для получения необходимого** соотношения между количеством атомов алюминия и меди для **получения** алюмината меди  $\text{CuAlO}_2$ . Стехиометрическому отношению количества атомов меди и алюминия отвечает их равенство, т. е. мольные объемы их должны быть равны.

Результаты, полученные при последовательном воздействии серии сдвоенных импульсов на гибридную мишень, состоящую из пластинок склеенных между собой сплавов АД1 и М2, при энергии импульсов 53 мДж и интервале между импульсами 10 мкс, представлены на рис. 1, в. Количество импульсов 120. Толщина пластинок 0.23 мм. Оценим их 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  $\tau$ . Для моноимпульсного облучения ее можно оценить, считая, что вся подведенная к материалу мощность идет на испарение вещества [18]:

$$h = V_{\text{и}}\tau = q\tau/L_{\text{и}}, \quad (1)$$

где  $V_{\text{и}}$  — скорость испарения вещества (скорость движения границы раздела твердое тело—газ);  $L_{\text{и}}$  — удельная теплота испарения вещества (Дж/см<sup>3</sup>);  $q$  — плотность мощности. В режиме интенсивного испарения почти вся энергия лазерного импульса расходуется на удаление металла из облучаемой зоны. Температура поверхности достигает  $(2—3)T_{\text{кип}}$ . Как следует из (1), при постоянстве времени воздействия импульса  $\tau$  на поверхность  $h$  пропорционально увеличивается с увеличением  $q$ . Отношение величин  $h$  для Cu и Al в данном случае определяется отношением  $L_{\text{и}}$  для Cu и Al (табл. 1).

**Т а б л и ц а 1. Теплота испарения, мольные объемы и толщина слоя, снимаемого за сдвоенный импульс для Al и Cu**

Параметр	Al	Cu	Отношение
Теплота испарения, $L_{\text{и}}$ , $10^6$ Дж/см <sup>3</sup>	28.4	42.7	1.53
Мольные объемы, $V_{\text{моль}}$ , см <sup>3</sup> /М	9.997	7.124	1.40
Толщина на сдвоенный импульс, $h$ , мкм	7.9	3.15	2.51
Среднее количество сдвоенных импульсов	24	86	3.5

Минимальную плотность мощности лазерного излучения  $q_{\text{мин}}$ , необходимую для реализации режима интенсивного испарения металла, можно рассчитать по формуле [19]:

$$q_{\text{мин}} = 0.5kT_{\text{и}}^{0.5}/A\alpha^{0.5}\tau^{0.5}, \quad (2)$$

где  $T_{\text{и}}$  — температура испарения материала;  $k$  — теплопроводность;  $\alpha$  — температуропроводность;  $\tau$  — длительность воздействия;  $A$  — поглощающая способность материала.

Следует отметить, что в атмосфере воздуха окисление поверхности металлов в зоне воздействия лазерного импульса приводит к увеличению поглощающей способности поверхности. **Скорости реакции** окисления растут с температурой в соответствии с активационным законом Аррениуса. Большие скорости изменения температуры, реализуемые при лазерном воздействии, определяют особенности протекания этих процессов.

Примерные пороговые значения плотности мощности для начала испарения алюминия и меди для разных  $A$  при импульсном воздействии представлены в табл. 2.

**Т а б л и ц а 2. Примерные пороговые плотности мощности ( $10^8$  Вт/см<sup>2</sup>) для испарения металлов**

Поверхность	$A$	Al	Cu
Чистая	0.1	4.3	6.9
Окисленная	0.25	1.7	3.4
Окисленная	0.4	1.06	1.7

В реальных условиях объем испаряемого материала меньше рассчитанного вследствие отвода тепла за счет теплопроводности из облучаемой поверхности вглубь материала.

Высокие скорости пробивки при использовании сдвоенных импульсов трудно объяснить однозначно. Наряду с указанным механизмом образования кратера начинает играть роль кластерный механизм, т. е. вследствие огромных термонапряжений и давлений в зоне облучения происходит вынос значительного числа НЧ в конденсированной фазе.

С ростом плотности потока лазерного излучения материал нагревается до более высоких температур. В определенной области плотности мощности скорость роста температуры для ряда металлов заметно увеличивается. Это означает, что испарение уже не успевает поглощать всю подводимую к металлу энергию лазерного излучения. Поверхность облучаемого материала перегревается, и большая часть поглощаемой энергии переходит во внутреннюю энергию разлетающегося пара. В результате скорость фронта испарения перестает быть пропорциональной плотности потока лазерного излучения. Сопоставление расчетных и экспериментальных пороговых плотностей мощности показывает, что экспериментальный режим испарения подобран удовлетворительно. Таким образом, скорость абляции, а также и диаметр микроканала являются величинами, которые нелинейно зависят от глубины канала.

**Результаты и их обсуждение.** Для оценки возможности практического получения НП использованы энергия импульсов 53 мДж и интервал между импульсами 10 мкс. Облучение проводили сериями из 110 сдвоенных импульсов на точку мишени. Всего 56 точек с шагом 0.5 мм, 7 строк по 8 точек в строке. Суммарное время с переходом от точки к точке и со строки на строку ~17 мин. Размер области облучения на мишени 4×4 мм. Мишень помещена в накрытую крышкой стеклянную кювету размером 40×20×30 мм.

Для анализа продуктов, осевших на поверхность пластинок из кремния, установленных вне зоны распространения лазерного факела (на дне и одной из сторон бюкса), использована СЭМ. Полученные СЭМ-изображения синтезированных НЧ и их агломератов приведены на рис. 2.

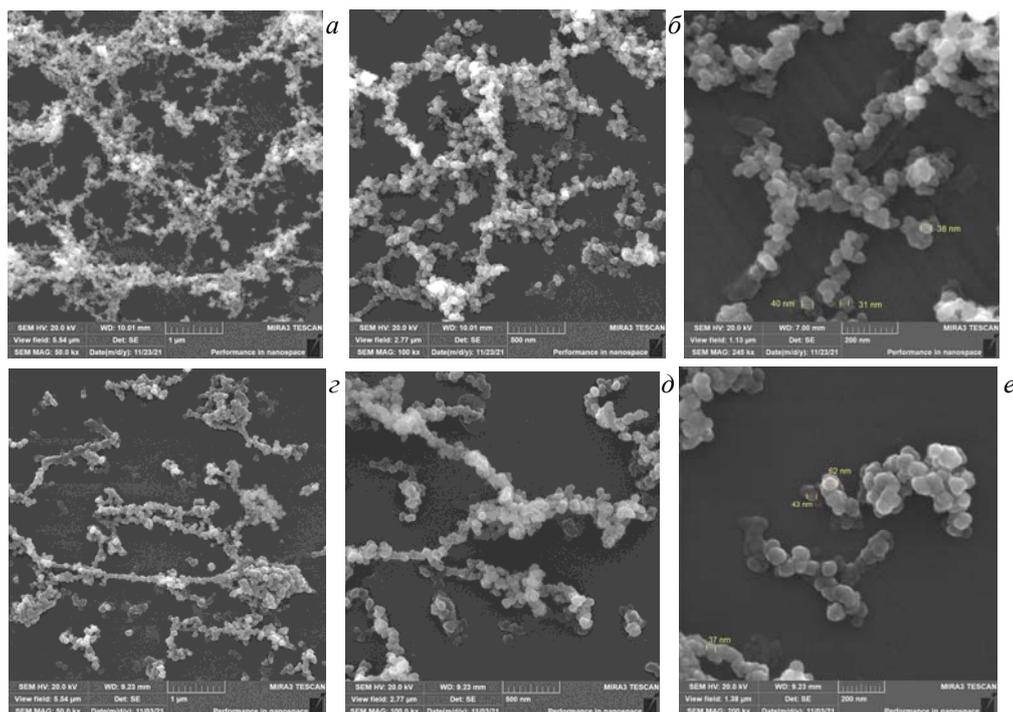


Рис. 2. СЭМ-изображения НЧ и агломератов на дне (*a—в*) и на боковой стороне (*г—е*)

В результате действия лазерного излучения на мишень кроме образования кластеров происходит их сборка в **микроскопические** неупорядоченные структуры. Видно, что данные структуры имеют разветвленную структуру и иерархически организованы из более мелких фрактальных кластеров. Влияние гравитационного механизма накопления фрактальных агрегатов на подложке, расположенной на дне, более существенно по сравнению с чисто диффузионным механизмом на боковой стороне. Физика этого процесса и его контроль представляют интерес с точки зрения управляемого получения таких структур. Общепринятой моделью процесса образования разветвленных фрактальных **микроскопических** структур из парогазовой фазы является модель агрегации, ограниченная диффузией. В разрядной плазме агрегации предшествуют два процесса: образование молекулярных ассоциатов и конденсация паров. Центрами конденсации, вокруг которых образуются капельки жидкости, служат преимущественно ионы. При соударениях между собой ассоциаты разрастаются и уплотняются, что также ведет к образованию зародышей жидкой фазы. Модель капли (компактного кластера) рассматривается как предельный случай объекта с максимальным количеством связей в кластере. Другой предельный случай — модель ассоциата с минимальным количеством связей, когда атом взаимодействует лишь с парой ближайших соседей. Такой объект называют газоподобным, поскольку его невозможно охарактеризовать определенными объемом и плотностью. Вопрос, какая модель более адекватна для описания свойств кластеров при высоких температурах в плотной парогазовой фазе, представляет интерес как для фундаментальной науки (неидеальная плазма и теория нуклеации), так и для современной технологии создания новых необычных структур. Размер первичных частиц 30—45 нм, частицы собраны в агломераты и имеют кристаллическую структуру и сферическую форму.

Сферическая форма НЧ, полученных в экстремальных условиях, указывает на то, что при охлаждении частицы определенное время находятся в жидком состоянии и испытывают громадное давление за счет лапласова сжатия. В таком состоянии поры, пустоты и прочее выдавливаются на поверхность частицы. Единственным типом дефектов НЧ, сформированных в экстремальных условиях, является смещение атомов относительно положения равновесия. Агломерация обусловлена в первую очередь термодинамической нестабильностью НЧ. Как отмечено в [20—22], важнейшей проблемой, непосредственно связанной с размерной зависимостью поверхностного натяжения, является термодинамическая устойчивость НЧ.

Лазерное испарение веществ, в том числе жаропрочных, позволяет достичь высокой эффективности процесса генерации компактных кластеров и их агрегатов. Первоначально в насыщенном паре образуются молекулярные ассоциаты (димеры, тримеры и т. д.), концентрация которых может достигать 0.1 по отношению к мономерам. Через  $10^{-4}$  с в результате конденсации паров и коагуляции зародышей жидкой фазы в охлажденных слоях парогазового потока появляются компактные кластеры, содержащие  $10^3$ — $10^4$  атомов [23]. Эффективность кластеризации увеличивается в атмосфере буферного газа, который забирает на себя избыток энергии, выделяемый при конденсации. Компактные частицы с характерным размером  $\sim 10$  нм, агрегируя, образуют фрактальные кластеры (агрегаты) размером  $\sim 1$  мкм. Последние наблюдаются через  $\sim 10^{-2}$  с после воздействия миллисекундного лазерного импульса с плотностью потока  $10^6$ — $10^7$  Вт/см<sup>2</sup> [23]. Во внешнем электрическом поле фрактальные агрегаты собираются в нитевидные макроструктуры. Согласно [23], фрактальные нити возникают через  $10^2$ — $10^3$  с после действия лазерного импульса. Отличный от агрегации механизм образования макроструктур реализуется при более длительном лазерном воздействии и, соответственно, более высокой плотности мелкодисперсной фракции в объеме факела. Так, при увеличении длительности лазерного импульса в 10 раз макроструктуры появляются через  $\sim 10^{-2}$  с даже в отсутствие внешнего поля. Предполагается, что механизм образования макроструктур в этом случае запускается перколяционным переходом в скоплении микрофракталов.

Фрактальными структурами, формирующимися в парогазовой фазе у поверхности мишени во время действия импульса лазерного излучения, являются перколяционные кластеры, которые могут быть образованы, в частности, из компактных микрокластеров, возникающих в процессе конденсации. Для быстрого (неагрегационного) формирования фрактальных макрообразований [23] из перколяционных структур необходимо, чтобы последние не разрушались при расширении плазменного факела. Это возможно при наличии сил притяжения между компактными микрокластерами, находящимися в узлах перколяционного кластера.

Осаждаясь на подложку, кластеры формируют фрактальные слои. Распределение вещества в них зависит от характеристик кластеров (тепловой энергии, размера, заряда, дипольного момента, размерности и др.), плотности их числа и свойств поверхности. В работе [24] представлен модельный эксперимент, учитывающий осаждение кластеров на подложку, их диффузию по поверхности и агрегацию в существующие структуры. Показано, что морфология фрактального слоя зависит от соотношения между размерами системы  $L$  и характерными масштабами (диффузионной длиной  $L_1$  и средним расстоянием между разрастающимися структурами  $L_2$ ) и может соответствовать различным моделям роста структур. Так, морфология кластера, который возникает в процессе агрегации, ограниченной диффузией, реализуется в случае малых потоков частиц и малых размеров системы по сравнению с длиной диффузии ( $L < L_1$ ). Модель кластер-кластерной агрегации реализуется при малых потоках и малой диффузионной длине ( $L_1 < L < L_2$ ). Модели перколяционного кластера соответствуют структуры, образующиеся при больших потоках и больших размерах системы ( $L > L_2$ ). Наличие дипольного момента у осаждаемых частиц и дальнедействующего взаимодействия между ними приводит при достаточно низких температурах к появлению упорядоченных структур (цепочек) [23].

Осложняющее влияние на вид распределения частиц оказывают продукты химической реакции, образование частиц различного состава, сложная морфология частиц, неизбежность диффузии компонентов в конденсированной фазе. При реализации одновременно двух условий — достаточно высокой температуре (обычно выше  $2/3T_s$ , где  $T_s$  — температура плавления НЧ) и сильном взаимодействии между НЧ — имеет место процесс коалесценции. При этом за промежуток времени взаимодействия между НЧ происходит слияние частиц и утрачивается их исходная форма, образуется единая частица более равновесной конфигурации. При еще более высокой температуре коалесценция твердых НЧ происходит настолько быстро, что напоминает слияние двух жидких капель и называется жидкоподобной коалесценцией. Если НЧ имеют неравновесную форму и сильно шероховатую по-

верхность, то в результате диффузионных процессов под действием сил поверхностного натяжения каждая НЧ стягивается и округляется, приобретая более равновесную форму. Этот процесс называется автокоалесценцией. Здесь следует учитывать, что температура плавления НЧ оксидов алюминия и меди в несколько раз меньше, чем массивного материала. В табл. 3 приведены температуры плавления массивных образцов оксидов алюминия и меди, а также образцов размерами  $r = 10, 25$  и  $50$  нм [24].

**Т а б л и ц а 3. Температура плавления (К) наночастиц оксидов металлов**

Соединение	Массив	$R$ , нм		
		10	25	50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		695	927	1993
CuO	1720	360	1376	1548

Осевшие на стенках частицы часто прилипают друг к другу, образуя запутанные цепочки. Разделить слипшиеся цепочки очень трудно, а иногда практически невозможно. Поверхность частиц так активна и чиста, что маленькие частицы могут спекаться друг с другом при температуре более низкой, чем точка плавления исходного вещества. Это указывает на существование нижнего температурного предела получения мельчайших частиц материала. Таким образом, реальная мельчайшая частица, которую можно практически использовать, всегда должна быть покрыта защитным слоем и/или находиться при возможно более низкой температуре.

Получение термодинамических параметров агломератов оксида алюминия осложнено тем, что они не существуют в газовой фазе, а согласно основным моделям гомогенной конденсации из пересыщенных паров необходимо знать параметры состояния как для конденсированной, так и для газобразной фазы. Образование кластеров оксида происходит за счет реакции слипания различных его оксидов, в связи с этим для точного определения термодинамических параметров кластера оксида алюминия необходимо знать, за счет каких веществ происходит его образование, а также состав насыщенной смеси в равновесном и неравновесном состояниях. Исходя из разностей парциальных давлений в равновесном и неравновесном состояниях можно сделать вывод, что основной поток массы для образования кластеров Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также их роста осуществляется за счет реакций, которые вносят наиболее ощутимый вклад:  $2AlO + O \leftrightarrow Al_2O_3$  и  $Al_2O + O_2 \leftrightarrow Al_2O_3$ .

Разница в парциальных давлениях остальных компонентов, таких как AlO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и другие, незначительна, следовательно, отсутствует ощутимый рост массы полного оксида за счет их слияния.

Образование алюмината меди может осуществляться при взаимодействии как CuO, так и Cu<sub>2</sub>O с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:  $2CuO + Al_2O_3 \rightarrow 2CuAlO_2 + 1/2O_2$ ,  $Cu_2O + Al_2O_3 \rightarrow 2CuAlO_2$ .

Отдельный важный вопрос — устойчивость CuAlO<sub>2</sub> как соединения одновалентной меди к окислению. Согласно фазовой диаграмме, можно ожидать, что при температурах 300—1000 °С на воздухе это соединение окисляется. Это предположение проверено в [12] и установлено, что набора массы не наблюдается, следовательно, соединение CuAlO<sub>2</sub> довольно устойчиво к окислению на воздухе в условиях эксперимента при 20—1000 °С, что подтверждено методом рентгеновской дифракции (посторонние фазы не появились). Это объясняется кинетической устойчивостью соединения. Скачкообразное уменьшение массы на 0.3 % при 1015 °С обусловлено связанной с плавлением диссоциацией присутствующей в образце примеси CuO → Cu<sub>2</sub>O + O<sub>2</sub>.

Рассмотрим качественно полученные результаты. Плазмообразование в воздушной среде существенно усложняется из-за последствия, практически неизбежного при формировании глубоких отверстий сдвоенными импульсами, что вызывается накоплением аблированных микрочастиц и кластеров в атмосфере образующихся полостей. При этом воздействие импульса, следующего через небольшой интервал времени, приводит к низкороговому оптическому пробою воздуха, насыщенного микрочастицами металла, и появлению двух одновременно разнесенных в пространстве плазменных образований. Одним из них является обычный факел лазерной плазмы на аблируемой поверхности и на дне формируемого отверстия, другим — плазменно-пылевое облако, также возникающее на оси лазерного пучка, но отстоящее от поверхности на определенном расстоянии. В этом случае появление отстоящей на определенном расстоянии от поверхности плазменно-пылевой области приводит, с одной стороны, к дополнительной экранировке, а с другой, более важной, — к созданию высокотемпературного плазменного облака высокого давления, разлетающегося преимущественно по направлению отверстия.

Развитие процессов в воздушной среде и в лазерном факеле от времени показано на рис. 3. Среднее время, затрачиваемое на процесс абляции в одной точке мишени и переход к следующей точке, составляет  $\sim 17.86$  с. Наблюдается сильная зависимость интенсивности всех линий от времени. Даже при небольшом числе пробитых точек интенсивность ионных линий алюминия падает в несколько раз, то же наблюдается и для полосы AlO. При этом интенсивность атомной линии Al и линии Cu увеличивается на  $\sim 20\%$ . В последующем периоде интенсивность атомных и ионных линий Al остается постоянной. Интенсивность же линии Cu после 40-й точки уменьшается практически в два раза. Полученные результаты проанализируем с учетом предложенного в литературе механизма быстрого формирования фрактальных кластеров из перколяционных структур в лазерном факеле [23].

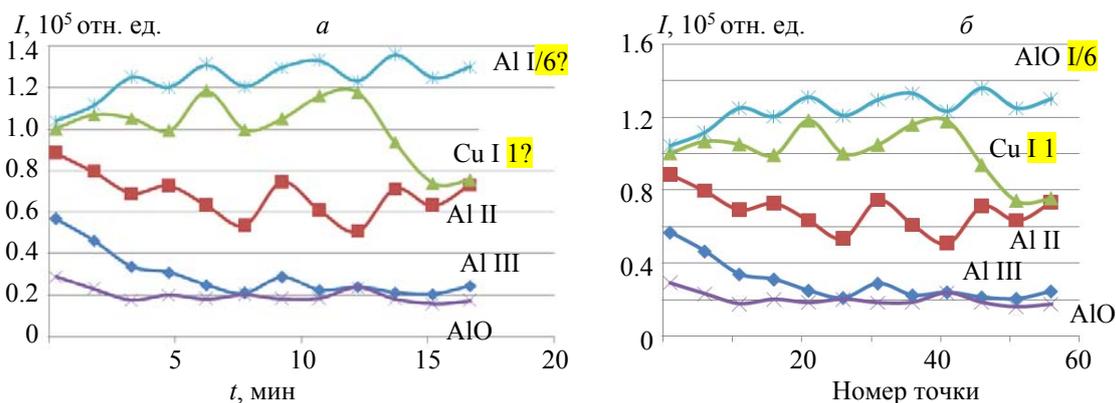


Рис. 3. Зависимость интенсивности линий от времени (а) и номера точки (б)

**Лазерное испарение** конденсированных сред **производит** многочисленные типы кластеров и кластерных структур. При воздействии коротких лазерных импульсов эффективно образуются микрокластеры [26]. После воздействия сдвоенного лазерного импульса на мишень в расширяющемся лазерном факеле образуется большое количество компактных микрочастиц в зависимости от условий эксперимента и происходит формирование из них фрактальных микрокластеров [27], гигантских фрактальных кластеров [28] и фрактальных нитей [29]. В [30] проанализированы термофизические параметры низкотемпературной плазмы при испарении металлов лазерным излучением умеренной интенсивности и рассмотрены процессы формирования компактных микрокластеров в парах расширяющегося факела при понижении температуры. Обнаружено, что фрактальные структуры, в том числе гигантские фрактальные кластеры, образуются непосредственно после окончания лазерного импульса в течение  $< 0.1$  с. Предполагается, что быстрое формирование фрактальных кластеров тесно связано с реализацией перколяции в лазерном факеле [31].

В [40] показано, что после окончания греющего лазерного импульса в результате кластер-кластерной агрегации образуются линейные и разветвленные агрегаты, равномерно распределенные по всему замкнутому объему. Время установления равномерного распределения рассеивающих частиц в камере  $\sim 5$  мин, плотность частиц  $\sim 10^6$ — $10^7$  см $^{-3}$ . Начальные кластеры могут формироваться в результате агрегации компактных микрокластеров, конденсирующихся в расширяющейся плазме, или эволюции (разрушения) перколяционной структуры, существующей в момент действия лазерного импульса.

Фрактальными структурами, которые формируются в парогазовой фазе у поверхности мишени во время действия импульса лазерного излучения, являются перколяционные кластеры, которые могут быть образованы, в частности, из компактных микрокластеров, возникающих в процессе конденсации. Для быстрого (неагрегационного) формирования фрактальных макрообразований из перколяционных структур необходимо, чтобы последние не разрушались при расширении плазменного факела. Это возможно при наличии сил притяжения между компактными микрокластерами в узлах перколяционного кластера.

Наблюдаемую нелинейную зависимость интенсивности линий Cu, особенно для последних точек абляции, можно качественно объяснить 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. В процессе формирования канала физическая картина сопутствующих процессов резко усложняется по сравнению с ситуацией, когда лазерное излучение падает на гладкую поверхность мишени. Концентрация лазерного излучения в канале ведет к возрастанию поглощения энергии импульса и, соответственно, повышению температуры плазмы внутри канала и росту эффективности образования ионов. При этом после воздействия первого импульса внутри канала может нарабатываться взвесь (“облако”), содержащая нано- и микрочастицы мишени (кластеры). Взаимодействие лазерного излучения второго импульса с таким облаком в режиме плазмообразования приводит к самовоздействию, частичной экранировке и проблемам доставки энергии излучения на дно канала и, как следствие, изменению формы канала [32—34].

При увеличении глубины кратера, формируемого при импульсно-периодическом лазерном воздействии на мишень, образующийся конический микроканал может служить аналогом сопла, проходя через которое, вещество мишени более эффективно кластеризуется. Концентрация кластеров и их распределение за срезом сопла определяются геометрией сопла. При расширении газа сквозь сопло кластеризации подвергаются не все атомы, ионы или молекулы газа, а только определенный их процент. Можно утверждать, что экранировка при пробое воздуха на частицах проявляется лишь при достижении каналом аспектных отношений  $A$  (отношение глубины к диаметру канала), превышающих единицу, что связано с удалением частиц из кратера при меньших  $A$  за счет конвективных потоков воздуха.

Для типичных интенсивностей лазерных импульсов  $q \approx 5 \cdot 10^9$  Вт/см<sup>2</sup> скорость разлета и температура плазмы во второй фазе составляют  $3 \cdot 10^6$  см/с и  $3 \cdot 10^5$  К [35, 36]. С учетом скорости разлета и средней продолжительности лазерного импульса облучения (15 нс) к концу этой фазы получаем протяженность плазменного факела при одномерном расширении  $\sim 0.45$  мм, что сравнимо с длиной канала. В результате за время действия второго лазерного импульса плазма достигает поверхности образца, ее дальнейший разлет приобретает форму, приближающуюся к полусферической. После окончания действия лазерного импульса плазменная область продолжает расширяться за счет запасенной в ней энергии и давления. Расширение практически прекращается после достижения внутри нее атмосферного давления. Образуется резко ограниченная и относительно долгоживущая область горячего газа вблизи облученной поверхности.

Степень ионизации лазерной плазмы, образующейся после воздействия второго импульса на продукты конденсации, выше, чем в приповерхностной плазме. Об этом свидетельствует увеличение практически на порядок интенсивности линий ионов Al при увеличении количества импульсов. Естественно, что температура лазерной плазмы значительно выше, чем приповерхностной плазмы.

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  $>4800$  К обеспечивается практически полная диссоциация оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до оксидов AlO и  $\text{Al}_2\text{O}$ . При температуре ниже 3000 К степень диссоциации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет  $<1\%$ . При высокой температуре и субоксиды разлагаются на простые ионы. Так, для AlO температура кипения 2253 К, а разложения 4400 К [35, 36], т. е. область лазерной плазмы с температурой  $\sim 4400$ —5500 К наиболее оптимальна для образования субоксидов AlO, а при дальнейшем охлаждении при турбулентном перемешивании паров — субоксидов с воздухом на выходе из микросопла нанокнопкаль  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . На рис. 4, а приведены результаты определения температуры в области образования AlO с использованием уравнения [34]. Видно, что наиболее выгодные условия для образования AlO для первых 10 точек. Это хорошо согласуется с результатами, приведенными на рис. 3, — падением интенсивности полосы AlO в  $\sim 1.5$  раза.

Аналогичное падение интенсивности наблюдается и для ионных линий алюминия Al III. Температура в области образования Al III определена методом Орнштейна на основе отношения интенсивностей спектральных линий Al III (452.9 нм,  $E_{k1} = 20.55$  эВ, и 360.16 нм,  $E_{k2} = 17.81$  эВ). Зависимость средней температуры лазерной плазмы в области Al III от номера точки (времени) приведена на рис. 4, а. Наблюдается резкое падение температуры от 30000 до 20000 К. Температура приповерхностной плазмы меди, образующейся в микроканале после пробивки слоя алюминия, вычисленная методом Орнштейна по отношению интенсивностей линий Cu 510.515 к 515.324 нм, приведена на рис. 4, б. Видно, что по мере накопления в воздухе количества больших фракталов (36—40 точек) и увеличения потерь энергии импульсов за счет рассеяния и поглощения энергии температура падает почти на 250 °С, а интенсивность линий **снижается** почти в два раза.

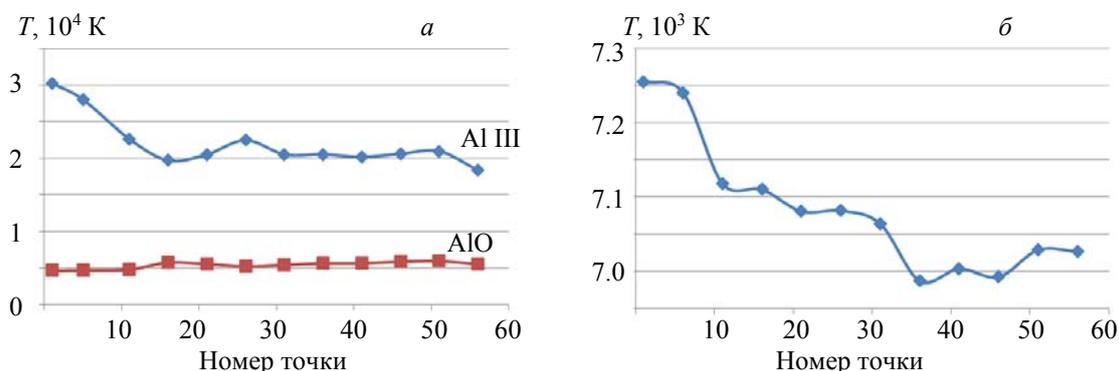


Рис. 4. Зависимости температуры ионов Al III и AlO в области образования субоксидов алюминия в точках (а) и температуры приповерхностной плазмы над поверхностью меди (б) от чего?

**Заключение.** Использование между импульсами интервала 7—16 мкс обеспечивает увеличение концентрации Al и Cu и продуктов их взаимодействия с кислородом воздуха на несколько порядков по сравнению с нулевым интервалом. Максимальное увеличение концентрации нанопорошков, содержащих оксиды алюминия и меди, достигается при двухимпульсной абляции мишени сдвоенными импульсами с интервалом между импульсами 10 мкс и энергией более 45—50 мДж. Основной вклад в изменение интенсивности спектральных линий (атомов и ионов?) Al, Cu, молекулярных полос AlO вносит взаимодействие второго импульса с продуктами конденсации, образующимися в канале после воздействия первого импульса. При увеличении количества фрактальных агрегатов в воздухе интенсивность молекулярных полос и линий Al III уменьшается в ~1.5 раза, а меди почти в два раза, что связано с активным взаимодействием накапливающихся в воздухе долгоживущих больших фракталов с падающим излучением, а именно рассеянием и поглощением. Размер первичных частиц, оцененный с помощью электронной микроскопии высокого разрешения, составил от 30 до 45 нм. Частицы собраны в агломераты и имеют кристаллическую структуру и сферическую форму.

В целом положительные результаты проведенных экспериментов следует рассматривать как основу для дальнейшей работы по усовершенствованию процесса получения нанопорошков-прекурсоров для изготовления нанокерамик типа  $\text{CuAlO}_2$ . Возможно также существенное расширение круга получаемых смешанных нанопорошков  $\text{CuAlO}_2$ , допированных двухвалентными катионами металлов типа  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , при котором дырочная проводимость материала заметно повышается.

- [1] Р. А. Андриевский, А. В. Рагуля. Наноструктурные материалы, уч. пособие, Москва, Академия (2005)
- [2] А. И. Гусев. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии, Москва, Физматлит (2007)
- [3] Ю. И. Петров. Физика малых частиц, Москва, Наука (1982)
- [4] С. П. Бардаханов, А. И. Корчагин, Н. К. Куксанов. Докл. АН, **409**, № 3 (2006) 320—323
- [5] В. В. Осипов, О. М. Саматов, М. Г. Иванов, В. В. Платонов, А. М. Мурзакаев. ЖТФ, **74**, № 3 (2004) 72—77
- [6] М. Г. Иванов, Ю. А. Котов, В. П. Комаров, О. М. Саматов, А. В. Сухов. Фотоника, № 3 (2009) 18—20
- [7] С. В. Заботнов, А. А. Ежов, Л. А. Головань, М. А. Ластовкина, В. И. Панов, В. Ю. Тимошенко, П. К. Кашкаров. ФТП, **41**, № 8 (2007) 1017—1020
- [8] Б. И. Степанов. Докл. АН БССР, V, № 12 (1961) 541—544
- [9] Б. И. Степанов, В. П. Грибковский. Изв. АН СССР, XXIV, № 5 (1960) 534—538
- [10] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, H. Hosono. Nature, **389** (1997) 939—942
- [11] N. Benreguija, A. Barnabe, M. Trar. J. Sol-Gel, Sci. Technol., **75**, N 3 (2015) 670—679
- [12] В. А. Кульбачинский, В. Г. Кыгин, Д. Ю. Кондратьева, А. Н. Григорьев, А. А. Каменев, В. А. Амеличев, И. Е. Корсаков. Междунар. журн. прикл. и фундамент. исследований, № 1-2 (2017) 223—227

- [13] J. Tate, H. L. Ju, J. C. Moon, A. Zakutayev, A. P. Richard, J. Russell, D. H. McIntyre. *Phys. Rev. B*, **80**, N 16 (2009) 65206
- [14] O. J. Dur'a, R. Boada, A. Rivera-Calzada, C. Le'on, E. Bauer, M. A. L'opez de la Torre, J. Chaboy. *Phys. Rev. B*, **83** (2011) 045202
- [15] R. D. Shannon, D. B. Rogers, C. T. Prewitt. *Inorg. Chem.*, **10** (1971) 713—718
- [16] B. U. Kohler, M. Jansen. *Z. Anorg. Allg. Chem. B*, **543** (1986) 73—80
- [17] В. К. Гончаров, В. И. Карабань, В. А. Обромецкий. *Квант. электрон.*, **15** (1986) 1235—1240
- [18] А. П. Менушенков, В. Н. Неволин, В. Н. Петровский. *Физические основы лазерной технологии*, уч. пособие, Москва, МИФИ (2010)
- [19] В. П. Вейко, Е. А. Шахно. *Лазерные технологии в задачах и примерах*, уч. пособие, СПб, СПб гос. ун-т информ. технол., механики и оптики (2014)
- [20] В. М. Самсонов, Н. Ю. Сдобняков. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, № 2 (2004) 73—78
- [21] Н. Ю. Сдобняков, В. М. Самсонов, А. Н. Базулев, Д. А. Новожилова, Д. Н. Соколов. *Вестн. Новгород. гос. ун-та имени Ярослава Мудрого. Сер. Тех. науки*, № 5 (2017) 43—48
- [22] Н. А. Романов, А. В. Номоев, С. В. Калашников. *Вестн. Бурятского гос. ун-та*, № 3 (2013) 93—99
- [23] Н. Е. Каск, С. В. Мичурин, Г. М. Федоров. *Квант. электрон.*, **33**, № 1 (2003) 57—68
- [24] P. Jensen, A.-L. Barabási, H. Larralde, Sh. Havlin, H. E. Stanley. *Phys. Rev. B*, **50** (1994) 15316—15330
- [25] В. М. Юров, В. Ч. Лауринас, С. А. Гученко. *Международ. журн. прикл. и фундамент. исследований*, № 1 (2019) 38—42
- [26] Y. J. Twi, C. W. S. Conover, Y. A. Yang, L. A. Bloomfield. *Phys. Rev. B*, **42** (1990) 5306—5316
- [27] А. А. Лушников, А. В. Пахомов, Г. А. Черняев. *ДАН СССР*, **292** (1987) 86—88
- [28] Н. Е. Каск, Г. М. Федоров. *Квант. электрон.*, **20**, № 6 (1993) 527—528
- [29] А. А. Лушников, А. Е. Негин, А. В. Пахомов, Б. М. Смирнов. *УФН*, **161**, № 2 (1991) 113—123
- [30] Б. М. Смирнов. *УФН*, **164**, № 7 (1994) 665—703
- [31] Н. Е. Каск. *Письма в ЖЭТФ*, **60**, № 3 (1994) 204—208
- [32] X. Баззал, Н. А. Алексеенко, Е. С. Воропай, М. Н. Коваленко, Н. Х. Чинь, А. П. Зажогин. *Журн. прикл. спектр.*, **88**, № 1 (2021) 96—103 [Kh. Bazzal, N. A. Alekseenko, E. S. Voropay, M. N. Kovalenko, N. H. Trinh, A. P. Zazhagin. *J. Appl. Spectr.*, **88** (2021) 85—91]
- [33] X. Баззал, Е. С. Воропай, А. П. Зажогин, М. П. Патапович. *Межвуз. сб. науч. тр. "Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов"*, вып. 11, Тверь (2019) 48—56
- [34] X. Баззал, Н. А. Алексеенко, Е. С. Воропай, М. Н. Коваленко, М. П. Патапович, А. П. Зажогин. *Журн. прикл. спектр.*, **88**, № 2 (2021) 211—220 [Kh. Bazzal, N. A. Alekseenko, E. S. Voropay, M. N. Kovalenko, M. P. Patarovich, A. P. Zazhagin. *J. Appl. Spectr.*, **88** (2021) 274—282]
- [35] С. М. Гарнов, В. И. Климентов, Т. В. Конов, С. В. Кононенко, Ф. Даусингер. *Квант. электрон.*, **25**, № 1 (1998) 45—48
- [36] Г. Е. Беляев, А. М. Величко, В. П. Дубенков, М. Н. Ларичев, А. И. Никитин, А. Е. Шейндин, Е. И. Школьников, И. В. Янилкин. *ТВТ*, **50**, вып. 6 (2012) 804—809