

Исследования особенностей процессов в лазерном факеле при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на двухслойные металлические мишени в атмосфере воздуха

Е. С. Воропай¹⁾, М. Н. Коваленко¹⁾, Н. А. Алексеенко²⁾, Л. В. Маркова²⁾,
А. П. Зажогин¹⁾

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

²⁾ГНУ «Институт порошковой металлургии», Минск, Беларусь;
e-mail: alekseenkon@rambler.ru

Исследованы процессы образования смешанных нанопорошков из оксидов Al и Cu при воздействии сдвоенных лазерных импульсов на гибридные мишени, состоящие из пластинок сплавов алюминия и меди, склеенных между собой в разных порядках следования. Показано, что лучшие условия для получения смешанных нанопорошков алюминатов меди обеспечиваются при следовании пластинок Al+Cu. Показана возможность получения нанопорошков-прекурсоров для получения нанокерамик типа $Cu_xAl_{1-x}O_2$. Размер наночастиц в порошке порядка 30–45 нм. Частицы слабо агломерированы.

Ключевые слова: нанопленки; оксиды алюминия и меди; импульсное лазерное распыление; лазерная плазма; лазерная искровая спектрометрия.

Study of the features of processes in a laser plume under the influence of dual laser pulses on two-layer metal targets in an air atmosphere

E. S. Voropay¹⁾, M. N. Kovalenko¹⁾, N. A. Alekseenko²⁾, L. V. Markova²⁾,
A. P. Zajogin¹⁾

¹⁾Belarusian State University, Minsk, Belarus, e-mail: zajogin_an@mail.ru

²⁾Powder Metallurgy Institute, Minsk, Belarus, e-mail: alekseenkon@rambler.ru

The processes of formation of mixed nanopowders from Al and Cu oxides under the influence of dual laser pulses on hybrid targets consisting of aluminum and copper alloy plates glued together in different sequence orders have been studied. It has been shown that the best conditions for obtaining mixed copper aluminate nanopowders are provided when using Al+Cu plates. The possibility of obtaining precursor nanopowders for producing nanoceramics of the $Cu_xAl_{1-x}O_2$ type has been demonstrated. The size of nanoparticles in the powder is about 30–45 nm. The particles are weakly agglomerated.

Keywords: nanofilms; aluminum and copper oxides; pulsed laser sputtering; laser plasma; laser spark spectrometry.

Введение

В настоящее время нанопорошковые технологии являются одним из самых распространенных направлений в нанотехнологиях. Получаемые с их помощью нанопорошки (НП), находят применение в электронике, медицине, биологии, химическом катализе и других областях науки и техники. НП технологии также ис-

пользуются для конструирования объемных изделий, получения новых видов нанокерамик. Поэтому развитие методов синтеза наночастиц (НЧ) с требуемыми свойствами, главными из которых являются размер, форма, химический состав, структура и степень агломерации НЧ, является важной практической задачей [1, 2].

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, пучком электронов, магнетронное распыление [1, 2]. Большинство методов и, в частности, магнетронное распыление и испарение пучком электронной 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. Лазернохимический способ одновременно решает и задачу по созданию и использованию химически активной плазмы, полученной в результате воздействия лазерного излучения на газовую среду.

Алюминат меди CuAlO_2 является полупроводником, прозрачным для видимого света. CuAlO_2 имеет широкую полосу пропускания $\sim 3,5$ эВ. Несмотря на значительное количество работ по изучению методов синтеза алюминатов меди, отработка методик получения нанопорошков-прекурсоров для синтеза нанокерамик CuAlO_2 остается актуальной задачей [3]. Большинство методов включают в себя многостадийные сложные рабочие процессы.

Цель работы состояла в том, чтобы изучить возможность и определить условия для получения смешанных нанопорошков Al, оксидов Cu и Al методом абляции сериями сфокусированных сдвоенных лазерных импульсов двухслойных мишеней, состоящих из последовательно установленных алюминиевой и медной пластинок или в обратном порядке в воздушной атмосфере для использования в технологиях получения нанокерамик типа $\text{Cu}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_2$. Образование нанопорошков CuAlO_2 происходит за счет реакции слипания различных оксидов Al и Cu.

Экспериментальные результаты

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Лазер обладает широкими возможностями для регулировки как энергии импульсов (до 80 мДж), так и временного сдвига между сдвоенными импульсами (0–100 мкс) излучения. Частота импульсов 10 Гц, средняя длительность импульса 15 нс. Размер точки фокусировки ≈ 50 мкм при фокусном расстоянии ахроматического объектива 104 мм.

Проведено изучение особенностей формирования состава лазерного факела при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на гибридные мишени, состоящие из пластинок алюминиевого сплава типа АД1 и меди М2 от порядка воздействия на ту или иную пластинку. На рис. 1, а приведены результаты, полученные при последовательном воздействии серии сдвоенных импульсов на гибридную мишень, состоящую из склеенных между собой пластинок сплава АД1 (0,23 мм) и М2 (0,23 мм) при энергии импульсов 52 мДж, интер-

вал между импульсами 10 мкс. На рис. 1, б представлены результаты при воздействии на мишень, состоящую из пластинок, склеенных в обратном порядке.

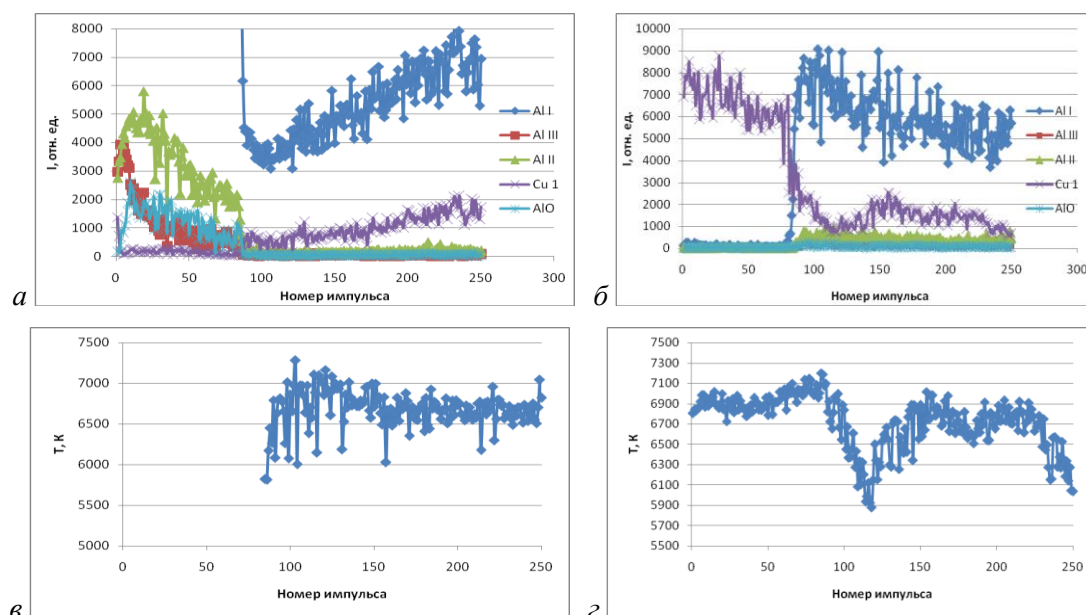


Рис. 1. Зависимости интенсивности линий атомов Cu I (510,554 нм), Mg I (518,4 нм), ионов Al III (452,918 нм), Al II (466,305 нм) и полос AlO (484,5 нм) в спектрах: а – Al+Cu; б – Cu+Al и температур: в – Al+Cu и г – Cu+Al в лазерном факеле от порядка установки пластинок

Как видно из анализа графиков, порядок установки пластинок Al и Cu существенно влияет на количественное соотношение продуктов, поступающих в лазерный факел. Наблюдается явная зависимость поступления ионов Al и субоксидов AlO от порядка установки пластинок. Во втором случае их существенно меньше.

Наблюдаемая нелинейная зависимость интенсивности ионных линий Al и полос AlO от порядка установки пластинок и номера импульса 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 микроканал. При увеличении глубины кратера, формируемого при импульсно-периодическом лазерном воздействии на мишень, образующийся конический микроканал может служить аналогом сопла, проходя через которое, вещество мишени будет более эффективно кластеризоваться. Концентрация кластеров и их распределение за срезом сопла будет определяться геометрией сопла. Сопло с коническим профилем имеет преимущество: распределение плотности кластеров за его срезом является наиболее однородным. При расширении газа сквозь сопло, кластеризации подвергаются не все атомы или молекулы газа, а только определенный их процент. После пробивки пластинки из сплава алюминия в факел начинают поступать атомы и ионы меди совместно с атомами алюминия, испаряемые с боковой поверхности микроканала при абляции пластинки из сплава меди.

Следует отметить, что при высокой температуре и субоксиды алюминия 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 алюминия с оксидами Cu и с воздухом на выходе из микросопла – для образования CuAlO₂. Для наночастиц оксида Cu размером 50 нм $T_{\text{плав.}} = 1548$ °С [4].

Зависимость изменения температуры в лазерном факеле от порядка установки пластинок приведена на рис. 1, в и г. Температуру оценивали методом Орнштейна по линиям меди – 510,552 нм и 515,324 нм. Видно, что во втором случае при установке пластинок в порядке медь-алюминий температура в факеле порядка 7000 К, что значительно превышает комфортные условия для долгосрочного образования и существования субоксидов AlO.

Используя полученные результаты, мы провели исследования процессов получения нанопорошков-прекурсоров из сложных гибридных мишеней, установленных в порядке Al+Cu сериями сдвоенных (СЛИ) и одиночных (ОЛИ) последовательных импульсов. Абляцию осуществляли сериями из 110 сдвоенных лазерных импульсов. Всего 100 точек. Мишень помещена в стеклянную кювету размером 40×20×30 мм, накрытую крышкой. Анализ получаемых продуктов, осевших на поверхность пластинок из кремния, установленных вне зоны распространения лазерного факела (на дне и одной из сторон стеклянной кюветы), использовался сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения MIRA3 с рентгено-спектральным микроанализатором EDX X-Max.

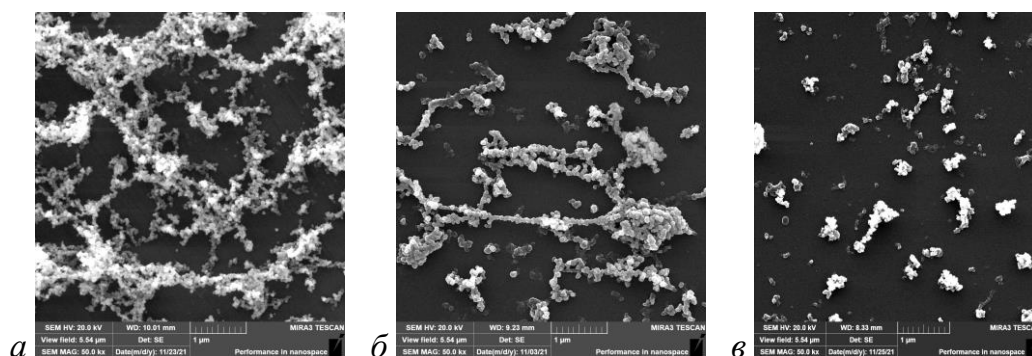


Рис. 2. Изображения частиц и фракталов: СЛИ а – дно; б – бок; в – ОЛИ

Из анализа снимков видно, что использование высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов обеспечивает более чем стократное увеличение количества получаемого нанопорошка-прекурсора, по сравнению с воздействием на мишень моноимпульсами.

Процесс осаждения слоя фракталов на подложках занимает достаточно большее время и проходил в два этапа: первоначально сразу после прекращения действия лазерного излучения появляется налет и затем постепенное наращивание слоя за слоем со временем, зависящее от материала и массы вынесенного вещества. При этом экспериментальные данные (рис. 2, б) показывают, что тенденция к образованию цепочечных структур наиболее ярко проявляется в системах с диффузионным механизмом переноса нанокластеров из лазерного факела. Полное время осаждения составляло нескольких десятков минут.

Размер первичных наночастиц в порошке преимущественно составляет 30–45 нм, частицы собраны в агломераты. Частицы имеют кристаллическую структуру и сферическую форму. Сферическая форма наночастиц, полученных в экстремальных условиях, указывает на то, что частицы при охлаждении определенное время находятся в жидком состоянии и испытывают громадное давление за счет Лапласова сжатия. В таком состоянии поры, пустоты и прочее выдавливается на поверхность частицы. Наличие небольшого количества наночастиц Al (размером 50–60 нм) в порошке позволяют значительно снизить температуру спекания и улучшить качество нанокерамики.

Процесс осаждения слоя фракталов на подложке занимает достаточно большее время. Полное время осаждения образующейся пылевой плазмы составляло нескольких десятков минут.

Заключение

Таким образом, при двухимпульсной абляции гибридной мишени, состоящей из последовательно установленных пластинок из сплавов Al, а затем Cu, сериями из 110 последовательных сдвоенных импульсов и интервалах между импульсами $\Delta t \approx 10\text{--}12$ мкс достигается максимальное увеличение концентрации смешанных нанопорошков алюминатов 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 30–45 нм. Из приведенных результатов видно, что, подбирая количество импульсов, можно варьировать количеством оксидов алюминия, меди в лазерном факеле и получения порошков-прекурсоров для изготовления нанокерамик типа $\text{Cu}_x\text{Al}_{1-x}\text{O}_2$ для различных применений.

Библиографические ссылки

1. Андреевский Р. А., Рагуля А. В. Наноструктурные материалы: Учеб. Пособие. М.: Издательский центр «Академия», 2005. 192 с.
2. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2007. 416 с.
3. Структура и свойства полупроводниковой керамики CuAlO_2 , синтезированной из прекурсоров с различной валентностью меди / В. А. Кульбачинский [и др.] // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2017. № 1–2. С. 223–227;
4. Юров В. М. Оценка температуры плавления наночастиц некоторых оксидов металлов / В. М. Юров, В. Ч. Лауринас, С. А. Гученко // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2019. № 1. С. 38–42.