УДК 535.35; 533.9.082.5; 533.924; 621.373.8

Красноперов Н.Н., Воропай Е.С., Ермалицкая К.Ф.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВОЙ МИШЕНИ ОКСИДНЫХ МИКРО- И НАНОСТРУКТУР СЕРИЯМИ СДВОЕННЫХ НАНОСЕКУНДНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

**Аннотация.** Изучено влияние энергии импульсов, величины расфокусировки лазерного пучка и количества сдвоенных наносекундных лазерных импульсов на целенаправленное формирование развитой поверхности титановой мишени и оксидных микро- и наноструктур на ней сериями сдвоенных лазерных импульсов в атмосфере воздуха (спектрометр LSS-1). Проведенные исследования показали, что расфокусировка на ±5 мм при энергии импульсов порядка 5-10 мДж благоприятна для формирования развитой поверхности и пленок из микро и наночастиц из оксидов титана сериями сдвоенных лазерных импульсов в воздушной атмосфере.

**Ключевые слова:** Оксиды титана, лазерная плазма, сдвоенные лазерные импульсы, формирование поверхности.

Krasnoperov N.N., Voropay E.S., Ermalitskaia K.F.

# STUDY OF THE PROCESSES OF FORMATION OF OXIDE MICRO- AND NANOSTRUCTURES ON THE SURFACE OF A TITANIUM TARGET BY A SERIES OF DOUBLE NANOSECOND LASER PULSES IN THE ATMOSPHERE OF AIR

Belarusian State University, Minsk, Belarus

**Abstract.** The influence of pulse energy, the magnitude of laser beam defocusing and the number of double nanosecond laser pulses on the targeted formation of a developed surface of a titanium target and oxide micro- and nanostructures on it by series of double laser pulses in an air atmosphere (LSS-1 spectrometer) was studied. The conducted studies have shown that defocusing by ±5 mm at a pulse energy of about 5-10 mJ is favorable for the formation of a developed surface and films of micro and nanoparticles of titanium oxides by series of double laser pulses in an air atmosphere.

**Keywords**: Titanium oxides, laser plasma, dual laser pulses, surface shaping.

На сегодняшний день диоксид титана является одним из востребованных сорбентов и фотокатализаторов благодаря высокой фотокоррозионной устойчивости, малой стоимости и каталитической активности по отношению к органическим и биологическим загрязнителям. Современные катализаторы на основе диоксида титана, получаемые в виде порошков, имеют ограниченное применение в химической технологии. Поэтому создание ФК активных покрытий с высокоразвитой поверхностью на основе $TiO_2$ является актуальной задачей. Одним из перспективных способов является получение катализаторов в виде пленок оксидов титана на развитой поверхности пластинки из титана при воздействии лазерных импульсов [1-2].

Для проведения исследований использовали лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Лазер может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц на длине волны 1,064 мкм. Длительность импульсов ≈ 15 нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может изменяться от 0 до 100 мкс с шагом 1 мкс. Лазерное излучение фокусировалось на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 104 мм. Размер пятна фокусировки примерно 50 мкм.

Исследована динамика процессов формирования развитой поверхности, при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на пластинки из титанового сплава ВТ1-0 (толщина 500 мкм). Для уменьшения плотности мощности, воздействующей на поверхность, использовался вариант расфокусировки лазерного пучка. На рис. 1а, в качестве примера, приведена зависимость интенсивности линии титана Ti I (430,591 нм, $E_в$=3,727 эВ) от величины расфокусировки, при энергии импульсов 5 мДж и интервале между импульсами 10 мкс. Использовались серии из 10 сдвоенных импульсов на отдельную точку.

Как видно из приведенного графика при расфокусировке на величину порядка ±5 мм и более процессы абляции поверхности сравнительно малы. Изображения поверхности оксидированного титана с нанесенным рельефом, полученным с использованием выше указанных параметров, приведены на рис. 1б и 1в. Снимки сделаны с помощью оптического микроскопа Webbers, совмещенного с цифровой камерой (отраженный свет). В зоне сильного поражения на поверхности пластинки видна развитая структура. Островки имеют размер порядка нескольких десятков микрометров, покрытых тонким слоем окислов титана. Толщина оксидного слоя определяет цвет, который отражается от пленки. Толщина слоев изменяется примерно в пределах 10-100 нм.

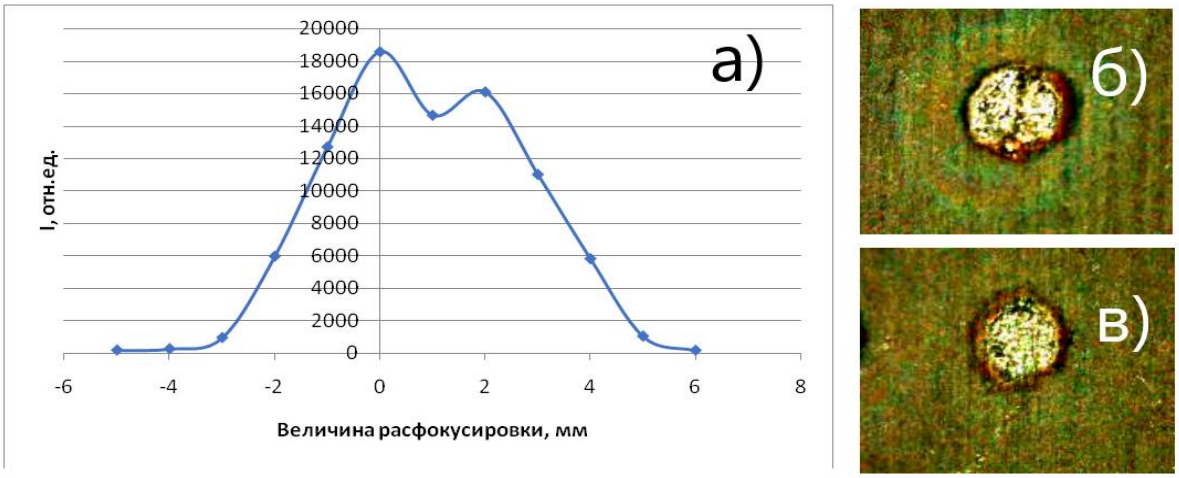


*Рис. 1.* Зависимости интенсивности (а) атомной линии титана от величины расфокусировки лазерного пучка; б и в – снимки при расфокусировке +5 мм и -5 мм соответственно (размер кадра 1,5 мм×1,25 мм)

Для получения образцов с большой площадью использовался метод построчного последовательного сканирования строчек с перекрытием точек. Для перекрытия был использован шаг 150 мкм. Использовались вышеприведенные параметры установки. Изображения поверхности оксидированного титана с нанесенными пленками, полученные с помощью оптического микроскопа Webbers, и микроскопа МИИ 4, совмещенного с цифровой камерой (отраженный свет) приведены на рис. 2.

Как видно из анализа снимков, на поверхности мишени, образуется регулярная структура из выступов с шагом 150 мкм, покрытых окрашенными нанопленками.
При лазерном нагревании титана на воздухе на ее поверхности образуются окрашенные продукты, имеющие различные цвета: прозрачные оксиды $TiO_2$, серебряный $Ti_2O$ (толщина 19-43 нм), золотой -смесь TiO, $Ti_2O$ (толщина 52-69 нм), а также смесь оксидов $TiO_2$, $Ti_2O_3$,TiO, $Ti_2O$ которые в зависимости от толщины и температуры поверхности могут иметь цвета: коричневый (толщина 72-88 нм), фиолетовый (99-120 нм), голубой (142-307 нм) [2].

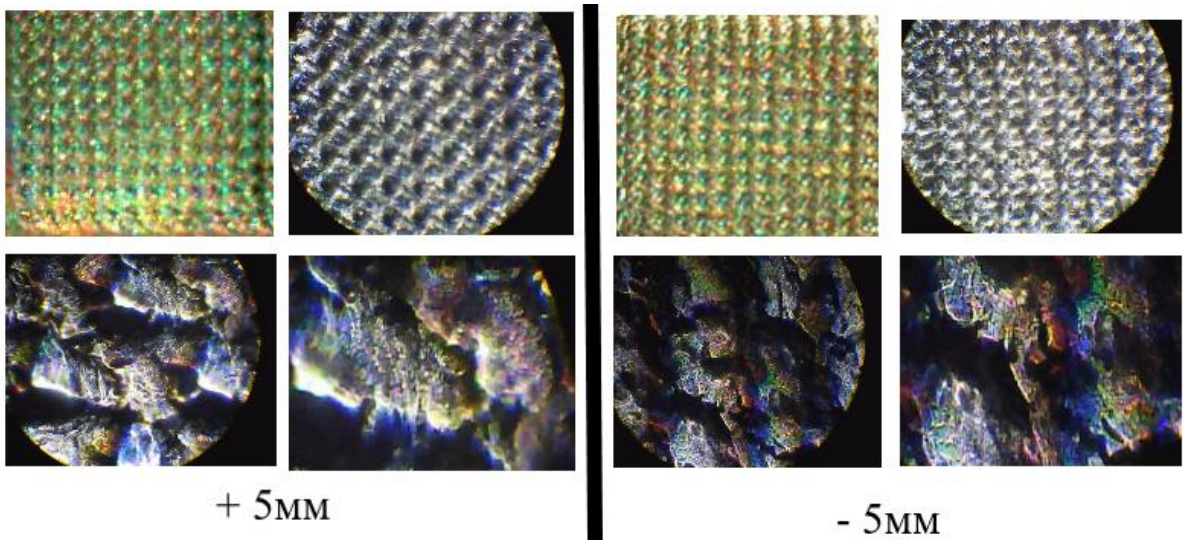


*Рис.2*. Поверхность оксидированного титана после обработки лазером по площади: расфокусировка + 5 мм и -5 мм, соответственно; ; (*а, б*– увеличение в 10 раза, *в, г,* в 160 и *д,е* –25х20 раз МИИ 4)

Условия образования каждого из оксидов, а также толщина возникающих пленок окислов соответствуют своему температурному диапазону. Поэтому наиболее вероятной причиной такого лазерного окрашивания поверхности металлов является образование интерференционных пленок (по толщине соизмеримых с длиной волны лазера) в результате химического взаимодействия атомов и ионов титана с атмосферными газами при их нагревании. Этому способствует то, что титан имеет низкие величины теплопроводности ($\kappa$= 18,85 Вт/м·К), температуропроводности ($a$ =1,9, $10^{-6}$ $m^2/s$) и коэффициент отражения (R=0,7). Все эти значения способствуют сохранению довольно высокой температуры подложки в промежутке между импульсами (100 мс) и естественно более благоприятным условиям для образования оксидов.

Необходимо отметить, что в отдельных случаях на поверхности титана возникают и цветовые пигменты. Так, например, при нагревании до температуры 1700–1790 К, то-есть чуть-чуть выше температуры плавления ($T_{пл}$= 1668 К, $T_{кип}$ = 3280 К) на поверхности титана могут образовываться оксиды титана (II), имеющие непрозрачный зеленоват-золотисто-желтый цвет [5.]. Как видно из анализа снимков (рис 1б и 1в) такие оксиды могут образовываться и в области вне зоны поражения. Особенно это заметно в случае положительной расфокусировки пучка. Размер окрашенной части примерно равен теоретическому размеру расфокусированного гауссового пучка (≈ 1 мм).

**Список использованных источников**

1. Завестовская И.Н. Теоретическое и численное исследование процессов лазерной аморфизации и получения мелкокристаллических структур. Завестовская И.Н., Игошин В.И., Канавин А.П.и др. -Труды Физического института им. П.Н. Лебедева, 1993. - Т.217. – С. 3 – 12.

2. П. С. Кулешов, С. И. Миколуцкий, Ю. В. Хомич, Механизмы формирования поверхностного нанорельефа при лазерной абляции, ТВТ, 2024, том 62, выпуск 1, 112–120.