

Исследование возможности напыления нанопленок из оксидов титана, легированных алюминием, при распылении титана и алюминия сдвоенными лазерными импульсами в атмосфере воздуха

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

*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,
e-mail: ermalitskaia@gmail.com*

Исследованы возможности получения нанопленок из оксидов титана, легированных алюминием, при абляции сдвоенными лазерными импульсами гибридной мишени, состоящей из пластинок титана и алюминия, склеенных между собой. Для проведения исследований использовали лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Проведены исследования влияния интервала между сдвоенными импульсами, количества импульсов и угла воздействия излучения на мишень на процессы при целенаправленном формировании компонентного и зарядового состава лазерного факела направляемого на подложку.

Ключевые слова: нанопленки; оксиды титана и алюминия; импульсное лазерное напыление; лазерная плазма; лазерная искровая спектрометрия.

Study of the influence of the ablation angle on the processes of deposition of gas-sensitive nanofilm resistors from copper oxides doped with zinc during laser sputtering of copper and zinc in air

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

Belarusian State University, Minsk, Belarus, e-mail: ermalitskaia@gmail.com

Studies have been carried out of the influence of the number of pulses and the angle of radiation exposure on the target on the processes of deposition of gas-sensitive nanofilm resistors from copper oxides doped with zinc during ablation with dual laser pulses of a hybrid target consisting of sequentially glued copper and zinc plates on a substrate made of copper-foiled fiberglass in an air atmosphere. The sensitivity parameters of the sensor for ammonia, water, and acetic acid were assessed.

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

Введение

В настоящее время тонкие слои диоксида титана широко используются в качестве тонкопленочных фотокатализаторов [1, 2]. Тонкопленочные системы на основе диоксида титана могут применяться для фотодеградации токсичных соединений, изготовления самоочищающихся поверхностей и т. д. Все достоинства оксидов титана связаны с относительно большим временем жизни фотогенерированных носителей заряда (250 нс) [1–3]; однако при этом TiO_2 обладает низкой квантовой эффективностью из-за слабого разделения фотогенерированных носителей заряда, ограниченным спектром поглощения в ультрафиолетовой области,

что ограничивает возможности использование энергии солнечного света. Оксид титана имеет большую ширину запрещенной зоны (3,2 эВ), практически для всех кристаллических модификаций. В последнее десятилетие увеличился интерес к получению и изучению наноразмерных мезопористых порошков диоксида титана. Связано это с тем, что при уменьшении размеров частиц сокращается расстояние до зоны поверхностной реакции, что приводит к более эффективному переносу носителей заряда и лучшему разделению электроннодырочной пары. Также за счет уменьшения размеров частиц возрастает удельная поверхность диоксида титана, что позволяет количественно повысить число реакций, происходящих на поверхности [1, 2]. В последние годы было установлено, что в результате допирования тонких покрытий TiO_2 , такими металлами, как Fe, Cu, Al, в количестве порядка 1 моль % образуются тонкопленочные системы с высокой фотокаталитической активностью [2].

Одним из возможных подходов к формированию пористых структур с максимально развитой поверхностью является синтез фрактальных структур [4]. Формированию кластеров металлов в лазерном факеле посвящен ряд работ [4]. Авторами показаны возможности синтеза фрактальных нитей, кластеров и многослойных структур при лазерном воздействии на металлические мишени в буферных газах, обсуждаются принципы формирования фрактальных структур при распространении плазмы в воздухе.

Тонкие пленки оксидов титана и прежде всего оксидов 4-валентного титана TiO_2 в их различных модификациях можно получать разными методами. Химические методы требуют нескольких стадий для получения наноразмерного объекта и утилизации отходов производства.

Разрабатываемый в данной работе подход, для напыления пленок с пористой поверхностью, основан на использовании высокоинтенсивных сдвоенных лазерных импульсов для распыления (абляции) в атмосфере воздуха гибридной мишени состоящей из пластинок титана (толщина 0,5 мм) и алюминия (толщина 0,23 мм) склеенных между собой. Возникающий в этом случае относительно небольшой (порядка несколько мм) плазменный факел характеризуется высокой температурой, давлением, большой степенью ионизации элементов, поэтому он вполне способен обеспечить интенсивный поток частиц желаемой (высокой) энергии на близко расположенную подложку.

Результаты исследования

Для проведения исследований использовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Испарение вещества и возбуждение плазмы в спектрометре осуществляется излучением двухимпульсного лазера на АИГ+ Nd^{3+} (модель LS2131 DM). Лазер обладает широкими возможностями как для регулировки энергии импульсов (от 10 до 80 мДж), так и временного интервала между импульсами (от 0 до 100 мкс). Средняя длительность импульса 15 нс. Частота повторения импульсов 10 Гц.

В настоящей работе приведены результаты исследования динамики процессов образования атомов и ионов Ti и Al при воздействии серий последовательных сдвоенных лазерных импульсов на гибридную мишень, состоящую из склеенных

между собой пластинок титана BT1-0 (толщина 500 мкм) и алюминия АД1, при энергии импульсов 35 и 43 мДж. Исследования процессов напыления от интервала между импульсами показали, что при интервалах от 0 до 4 мкс титан распыляется, но напыления пленки практически не наблюдается, интенсивность линий малая (см. рис. 1, а). С увеличением интервала наблюдается заметный рост интенсивности атомных и ионных линий титана Ti I (430,591 нм, $E_{\text{возб}} = 3,727$ эВ) и иона Ti II (439,500 нм, $E_{\text{возб}} = 3,91$ эВ) и качество пленки, особенно заметный в интервалах от 5 до 15 мкс (см. рис. 1, б и в). При дальнейшем увеличении интервала качество пленки ухудшается.

В качестве примера на рис. 1, а, б приведены результаты исследований по зависимости интенсивности 2 линий атомов Ti I (388,346 нм и 399,919) и ионов Ti II (390,155 нм), алюминия Al I (394,488 нм) от величины между импульсного интервала (1 и 9 мкс) и количества импульсов (угол 90 град). На рис. 1, в приведена зависимость интенсивности линий титана для интервалов.

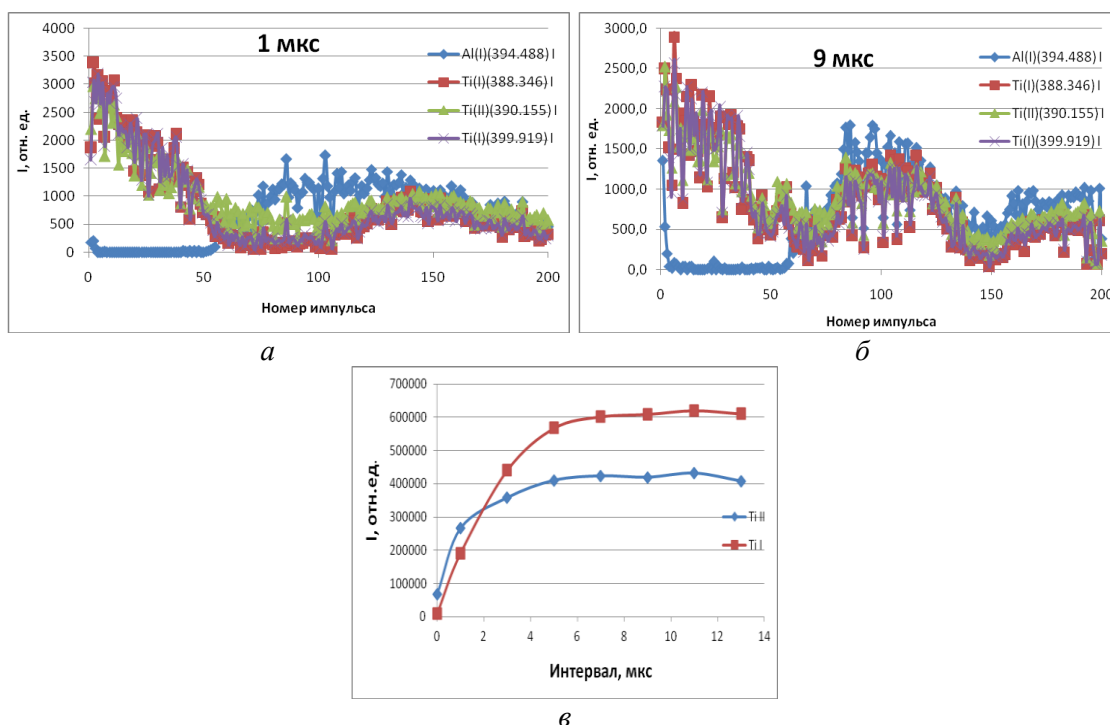


Рис. 1. Зависимость интенсивности линий Ti:

а – от интервала; б – от угла;

в – от количества импульсов для углов 50, 60 и 70 градусов

После пробивки пластинки из сплава титана BT1-0 в факел начинают поступать атомы и ионы алюминия совместно с атомами титана, испаряемые с боковой поверхности микроканала при абляции пластинки из алюминиевого сплава АД1.

Последние эффекты позволяют существенно уменьшить размеры продуктов абляции, образующихся на поверхности, в результате быстрого охлаждения в расширяющемся облаке, вплоть до нанометровых. Образование нанопорошков оксидов титана и алюминия достигается при взаимодействии паров металла с кислородом воздуха в условиях интенсивного турбулентного перемешивания

образующихся продуктов как в канале, так и на поверхности стекла. Интенсивное охлаждение не только тормозит рост частиц, но и увеличивает скорость образования зародышей конденсированной фазы.

Изменяя количество лазерных импульсов в серии и угол падения излучения на мишень возможно целенаправленно менять состав прекурсоров для изготовления тех или иных нанопленок.

Результаты исследований по зависимости интенсивности линий атомов Ti I и алюминия Al I для различных углов воздействия лазерных импульсов на мишень приведены на рис. 2, а.

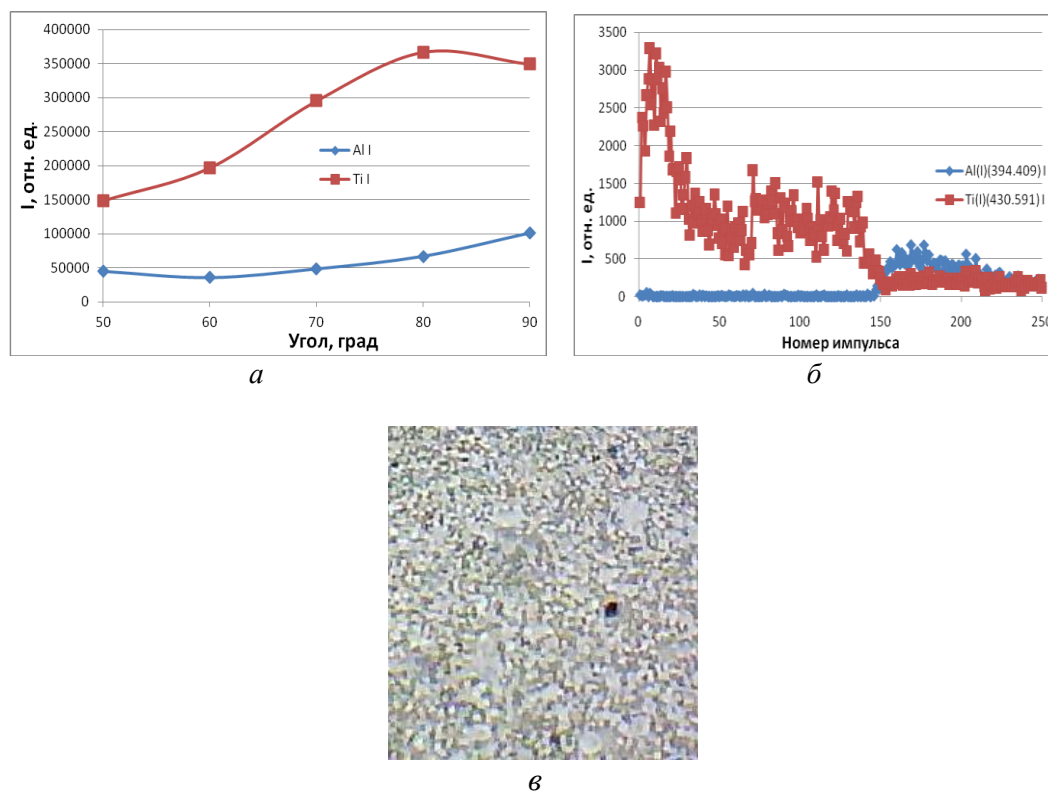


Рис. 2. Зависимости интенсивности линий атомов титана и алюминия от углов (а); для угла 60 град (б); снимок поверхности образца после напыления оксидов титана и алюминия (в)

При сравнении приведенных графиков видна четкая зависимость компонентного состава лазерного факела направляемого на подложку от угла падения лазерного луча. С увеличением угла падения большая доля излучения отражается от поверхности мишени. Количество импульсов необходимых для пробивки мишени из титана увеличивается более чем в два раза при угле 60 градусов по сравнению с углом 90 град (перпендикулярно поверхности мишени).

Используя полученные выше результаты, мы провели исследования процессов напыления нанопленок диоксида титана легированного алюминием. Напыление проводилось на поверхность стекла при воздействии серии из 200 сдвоенных лазерных импульсов на мишень, установленную под углом 60 градусов к падаю-

щему излучению и подложке на расстоянии 3 мм. Энергия импульсов излучения 35 и 43 мДж, интервал между импульсами 9 мкс (см. рис. 2, б).

Изображение поверхности образца с напыленной пленкой, увеличенное с помощью микроскопа Микмед в 200 раз, приведено на рис. 1, в.

Заключение

Проведенное исследование позволило установить ключевые закономерности процесса лазерного напыления с использованием сдвоенных импульсов. Было выявлено, что величина временного интервала между импульсами критически влияет на эффективность формирования пленки. Наиболее оптимальным является диапазон от 5 до 15 микросекунд, при котором наблюдается максимальная интенсивность спектральных линий атомов и ионов титана и формируются пленки наилучшего качества. Как слишком короткие (0–4 мкс), так и более длинные интервалы приводят к неудовлетворительным результатам.

Угол падения лазерного излучения на мишень также продемонстрировал свою значимость. С его увеличением доля отраженной энергии растет, что напрямую сказывается на составе лазерной плазмы и процессе абляции. Например, при работе под углом 60 градусов для пробития титановой мишени потребовалось более чем в два раза больше импульсов по сравнению с перпендикулярным воздействием.

Важным результатом работы является подтверждение возможности синтеза нанопорошков оксидов титана и алюминия непосредственно в процессе абляции. Их образование объясняется интенсивным турбулентным перемешиванием и последующим быстрым охлаждением паров металлов в воздушной среде, что препятствует росту частиц и стимулирует образование зародышей конденсированной фазы.

Практическая ценность исследования заключается в установлении возможности целенаправленного управления составом прекурсоров для синтеза пленок с заданными свойствами. Варьируя такие параметры, как количество импульсов и угол падения, можно влиять на состав паровой фазы. На основе полученных данных был успешно реализован процесс напыления нанопленки диоксида титана, легированного алюминием, на стеклянную подложку, что подтвердило эффективность выбранного подхода и перспективность данного метода для синтеза функциональных нанокомпозитных покрытий.

Библиографические ссылки

1. Linsebigler A. L. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results / A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates // *Chemical Reviews*. 1995. V. 95. P. 735–758.
2. Transition metal doped TiO₂: physical properties and photocatalytic behaviour / A. Di Paola, [et al.] // *Int. J. Photoenergy*, 2001. V. 3. P. 171–176.
3. Influence of the Dopant Concentration on the Photocatalytic Activity: Al-Doped TiO₂. / A. A. Murashkina [et al.] // *Journal of Physical Chemistry C*. 2015. V. 119. P. 24695–24703.
4. Каск Н.Е. Фрактальные структуры в лазерном факеле / Н.Е. Каск, С.В. Мичурин, Г.М. Федоров // *Квантовая электроника*. 2003. Т. 33, № 1. С. 437–442.