

# **Формирование оксидов на поверхности титана при двухимпульсной лазерной абляции титановой мишени с управляемой плотностью мощности лазерного излучения**

**К. Ф. Ермалицкая, Н. Н. Красноперов, Е. С. Воропай, А. П. Зажогин,  
У. К. Щерба**

*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,  
e-mail: [ermalitskaia@gmail.com](mailto:ermalitskaia@gmail.com)*

Изучено влияние энергии импульсов, величины и типа расфокусировки лазерного пучка и количества двоек лазерных импульсов на целенаправленное формирование оксидов титана на развитой поверхности титановой мишени сериями двоек лазерных импульсов в воздушной атмосфере. Для проведения исследований использовали лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Проведенные исследования продемонстрировали возможность формирования наноструктур из оксидов титана на поверхности титана при ее обработке расфокусированными на  $\pm 5 - \pm 10$  мм двойными лазерными наносекундными импульсами энергией порядка 5–12 мДж.

**Ключевые слова:** оксиды титана; импульсное лазерное формирование; лазерная плазма; лазерная искровая спектрометрия.

## **Formation of oxides on the titanium surface during double-pulse laser ablation of a titanium target with controlled laser power density**

**K. F Ermalitskaia, N. N. Krasnoperov, E. S. Voropay, A. P. Zazhagin,  
U. K. Shcherba,**

*Belarusian State University, Minsk, Belarus, e-mail: [ermalitskaia@gmail.com](mailto:ermalitskaia@gmail.com)*

The influence of pulse energy, degree and type of laser beam defocusing, and the number of double laser pulses on the targeted formation of titanium oxides on the developed surface of a titanium target irradiated by series of double laser pulses in an air atmosphere has been studied. Research was conducted using an LSS-1 multichannel laser atomic emission spectrometer. The performed studies demonstrated the possibility of forming nanostructures from titanium oxides on the titanium surface during its treatment with defocused (by  $\pm 5 - \pm 10$  mm) double nanosecond laser pulses with an energy of about 5–12 mJ.

**Keywords:** titanium oxides; pulsed laser structuring; laser plasma; laser-induced breakdown spectroscopy.

### **Введение**

На сегодняшний день диоксиды титана являются одними из самых востребованных сорбентов и фотокатализаторов благодаря высокой фотокоррозионной устойчивости, малой стоимости и каталитической активности. Последняя связана с относительно большим временем жизни фотогенерированных носителей заряда ( $-250$  нс) [1–4]; однако при этом  $\text{TiO}_2$  обладает низкой квантовой эффективностью из-за слабого разделения фотогенерированных носителей заряда, ограниченным спектром поглощения в ультрафиолетовой области, что делает невозможным

использование энергии солнечного света. 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].

Высокодисперсные порошки  $\text{TiO}_2$ , производимые химической промышленностью, непригодны для этих целей, так как по завершении процесса очистки возникает необходимость их выделения из очищаемой среды. Поэтому более целесообразно использование  $\text{TiO}_2$  в виде высокопористых покрытий [3, 4].

Цель работы состояла в том, чтобы показать возможность и определить условия для получения на поверхности титана микро- и наноразмерных структур из оксидов титана методом плавления-абляции сериями расфокусированных сдвоенных лазерных импульсов. Для получения структур с характерными размерами меньше нескольких микрон нужно использовать импульсы короче нескольких десятков наносекунд.

Существенным недостатком, ограничивающим применение моноимпульсного лазерного воздействия для получения качественных НП является механизм объемного испарения, который может быть источником конденсированного вещества и капель в продуктах испарения [3]. В отличие от этого, 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 расфокусированных импульсов на поверхности образуется область расплава, на которую последовательно воздействуют следующие друг за другом импульсы.

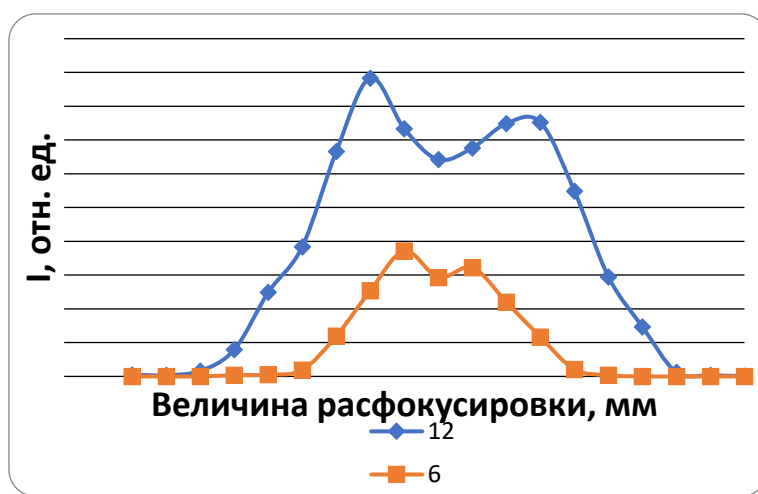
Последние эффекты позволяют существенно уменьшить размеры продуктов абляции, образующихся на поверхности, в результате быстрого охлаждения в расширяющемся облаке, вплоть до нанометровых. Образование нанопорошков оксидов титана достигается при взаимодействии паров металла с кислородом воздуха в условиях интенсивного турбулентного перемешивания образующихся продуктов на поверхности мишени. Интенсивное охлаждение не только тормозит рост частиц, но и увеличивает скорость образования зародышей конденсированной фазы.

### **Результаты исследования**

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  $\approx 15$  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, использовалась расфокусировка лазерного пучка.

На рис. 1, а, в качестве примера, приведена зависимость интенсивности линии титана Ti I (430,591 нм,  $E_b = 3,727$  эВ) от величины расфокусировки, при энергии импульсов 6 и 12 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  $\pm 5$  мм и более процессы абляции поверхности сравнительно малы.



а

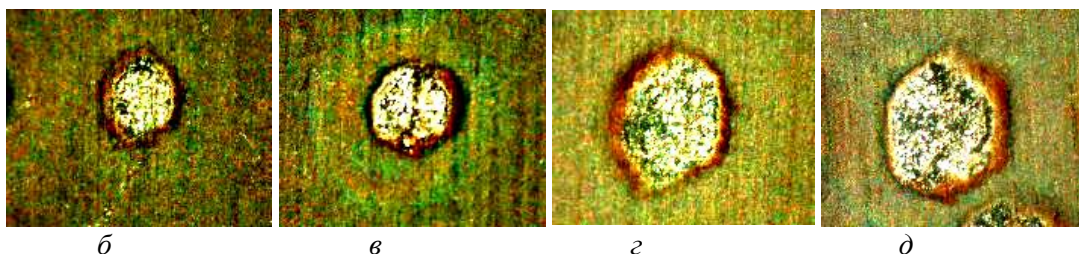


Рис. 1. Зависимость интенсивности атомной линии титана от величины и типа расфокусировки и энергии лазерного пучка (а); снимки при расфокусировке  $-5$  мм и  $+5$  мм (б и в); расфокусировка  $-8$  мм и  $+8$  мм соответственно (г и д). Размер кадра 1,5 мм на 1,25 мм

Изображения поверхности оксидированного титана с нанесенным рельефом, полученным с использованием указанных выше параметров, приведены на рис. 1, б–д. Снимки сделаны с помощью оптического микроскопа Webbers, совмещенного с цифровой камерой (отраженный свет).

Как видно из последних снимков, 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. Интенсивность лазерного излучения была

максимальной в центре пятна облучения и спадала к его периферии. При многократном импульсном воздействии на один и тот же участок поверхности в центре пятна возникал слабообразованный кратер из которого произошло удаление материала. Однако на периферии, где интенсивность лазерного излучения снижалась, наблюдалось только оплавление поверхности.

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.

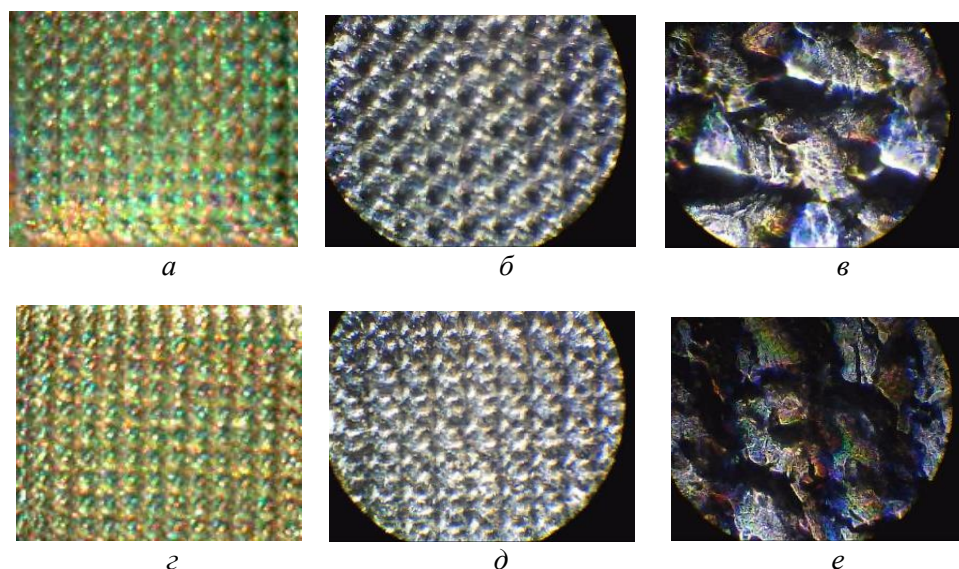


Рис.2. Изображение поверхности оксидированного титана после обработки лазером по площади:

*а, б, в* – энергия импульсов 5 мДж, расфокусировка + 5 мм и –5 мм, соответственно;  
(*а, г* – увеличение в 10 раз; *б, д* – увеличение в 160 раз; *в, е* – 25х20 раз МИИ 4)

Как видно из анализа снимков, на поверхности мишени, образуется регулярная структура из выступов с шагом 150 мкм, покрытых окрашенными нанопленками. Поверхность, обработанная импульсами с положительной расфокусировкой, более интенсивно окрашена. Последнее может быть обусловлено дополнительным получением оксидов титана при небольшой абляции поверхности (см. рис.1, *а*).

При лазерном нагревании титана на воздухе на ее поверхности образуются окрашенные продукты, имеющие различные цвета: прозрачные оксиды  $\text{TiO}_2$ , серебристый  $\text{Ti}_2\text{O}$  (толщина 19–43 нм), золотой -смесь  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}$  (толщина 52–69 нм), также смесь оксидов  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}$  которые в зависимости от толщины и температуры поверхности могут иметь цвета: коричневый (толщина 72–88 нм), фиолетовый (99–120 нм), голубой (142–307 нм) [5, 6]. 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 интерференци-

онных 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 ( $\kappa = 18,85 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ ), температуропроводности ( $a = 1,9 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ ) 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, т. е. немного выше температуры плавления ( $T_{\text{пл}} = 1668 \text{ К}$ ,  $T_{\text{кип}} = 3280 \text{ К}$ ), на поверхности титана могут образовываться оксиды титана (II), имеющие непрозрачный зеленоват-золотисто-желтый цвет [7]. Как видно из анализа снимков (рис 1, б и в) такие оксиды могут образовываться и в области вне зоны плавления-абляции. Особенно это заметно в случае положительной расфокусировки пучка. Размер окрашенной части примерно равен теоретическому размеру расфокусированного гауссового пучка ( $\approx 1 \text{ мм}$ ).

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования характеристик приповерхностной лазерной плазмы, образуемой при воздействии расфокусированных сдвоенных лазерных импульсов на титановую мишень, позволили определить оптимальное количество и параметры лазерных импульсов (энергию, интервал между импульсами, количество импульсов, величину расфокусировки) позволяющими продемонстрировать и возможность формирования развитой поверхности титана и микро- и наноструктур из оксидов титана на ней при ее обработке сериями расфокусированных сдвоенных лазерных наносекундных импульсов в атмосфере воздуха.

#### Библиографические ссылки

1. Mills A., Hunte S. L. An overview of semiconductor photocatalysis // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 1997. V. 108, № 1. P. 1–35.
1. Ермалицкая К. Ф. Двухимпульсная лазерная спектроскопия микроколичеств металлов в пористых неметаллических матрицах // Материалы 17-й Международной научно-технической конференции «Приборостроение – 2024», 20.11.2024– 22.11.2024, Минск, Республика Беларусь. С. 114–115.
2. Теоретическое и численное исследование процессов лазерной аморфизации и получения мелкокристаллических структур. / И. Н. Завестовская [и др.]. //Труды Физического института им. П.Н. Лебедева, 1993. Т. 217. С. 3–12.
3. Кулешов П. С. Механизмы формирования поверхностного нанорельефа при лазерной абляции / П. С. Кулешов, С. И. Миколуцкий, Ю. В. Хомич // ТВТ, 2024. Т. 62, вып. 1. С. 112–120.
4. Цветная лазерная маркировка поверхности металлов. / С. Горный [и др.] // Фотоника. 2013. № 6. С. 34–44/
5. Метод изменения цвета поверхности титана при локальном окислении наносекундными лазерными импульсами / В. П. Вейко [и др.]. // Изв. вузов. Приборостроение, 2016. Т. 59, № 3. С. 243–248.
6. Физико-химические свойства окислов: Справочник / Г. В Самсонов, А. Л. Борисова Т. Г. Жидкова и др.] – 2-е изд. – М.: Металлургия, 1978. 471 с.