

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТИПА РАСФОКУСИРОВКИ ЛАЗЕРНОГО ПУЧКА НА ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА ОКСИДОВ ПРИ ЕЕ СКЕНИРОВАНИИ СЕРИЯМИ СДВОЕННЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

К.Ф. Ермалицкая, Н.Н. Красноперов, Е.С. Воропай, А.П. Зажогин
*Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, Минск 220030, Беларусь, ermalitskaia@gmail.com,
nikitakrasnopiorov2710@gmail.com, voropay@bsu.by, zajogin_an@mail.ru*

Изучено влияние энергии импульсов, величины и типа расфокусировки лазерного пучка и количества сдвоенных наносекундных лазерных импульсов на целенаправленное формирование развитой поверхности титановой мишени и оксидных микро- и наноструктур на ней при сканировании ее сериями сдвоенных лазерных импульсов в атмосфере воздуха. Для проведения исследований использовали лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Проведенные исследования показали, что расфокусировка на ± 5 мм при энергии импульсов порядка 5-12 мДж благоприятна для формирования развитой поверхности и окрашенных пленок из микро и наночастиц различных оксидов титана при сканировании поверхности сериями сдвоенных лазерных импульсов в воздушной атмосфере

Ключевые слова: оксиды титана; импульсное лазерное формирование; окрашенные пленки, лазерная плазма; лазерная искровая спектрометрия.

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF THE ABLATION ANGLE ON THE DEPOSITION PROCESSES OF GAS-SENSITIVE NANOFILM RESISTORS FROM COPPER OXIDES DURING LASER SPRAYING OF COPPER IN AIR ATMOSPHERE

K.F. Ermalitskaia, N.N. Krasnoperov, E.S. Voropay, A.P. Zazhogin
*Belarusian State University, 4 Nezavisimosty Ave., 220030 Minsk, Belarus
ermalitskaia@gmail.com, nikitakrasnopiorov2710@gmail.com, voropay@bsu.by,
zajogin_an@mail.ru*

The effect of pulse energy, the magnitude and type of defocusing of the laser beam 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 during scanning it with a series of double laser pulses in an air atmosphere was studied. A laser multichannel atomic emission spectrometer LSS-1 was used to conduct the studies. The studies showed that defocusing by ± 5 mm at a pulse energy of about 5-12 mJ is favorable for the formation of a developed surface and colored films from micro- and nanoparticles of various titanium oxides during scanning the surface with a series of double laser pulses in an air atmosphere.

Keywords: titanium oxides; pulsed laser shaping; dyed films; laser plasma; laser spark spectrometry.

Введение

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 ти-

тана, получаемые в виде порошков, имеют ограниченное применение в химической технологии [1, 2]. В настоящий момент известно, что наибольшей ФК активностью обладают наноразмерные частицы TiO_2 (< 50 нм), в связи с чем, получение наночастиц TiO_2 является одним из способов снижения степени рекомбинации зарядов и увеличения активной площади

поверхности оксида. Поэтому создание ФК активных покрытий с высокоразвитой поверхностью на основе TiO_2 является актуальной задачей, а разработка новых методов их получения с использованием наноразмерных частиц TiO_2 , а также способов модификации полученного материала с целью пространственного разделения зарядов в частицах и смещения спектра поглощения в область более низких энергий являются перспективным направлением создания высокоактивного фотокатализатора. Одним из перспективных способов является получение катализаторов в виде пленок оксидов титана на развитой поверхности пластинки из титана при воздействии лазерных импульсов [1-4].

Технологии лазерного создания на поверхности металла структур минимального размера в наномасштабной области основываются на физических процессах, приводящих к затвердеванию поверхности вещества при сверхвысоких скоростях охлаждения после окончания воздействия лазерных импульсов.

При использовании режима сдвоенных наносекундных импульсов на первичные процессы плазмообразования будут накладываться процессы нагрева и испарения аэрозолей, обусловленные действием второго импульса. Температура плазмы, достигающая до нескольких десятков тысяч градусов, определяет наличие в ней ионов, электронов, радикалов и нейтральных частиц, находящихся в возбужденном состоянии. Наличие таких частиц приводит к высоким скоростям взаимодействия частиц и быстрому протеканию реакций (10^{-5} – 10^{-8} с) в плазме и на поверхности твердого тела. Выбирая энергию импульсов и межимпульсный интервал можно управлять процессами поступления атомов и ионов титана как в плазму, так и на поверхности твердого тела.

Методика эксперимента

Для проведения исследований исполь-

зовался лазерный многоканальный атомно-эмиссионный спектрометр LSS-1. Длина волны 1.064 мкм, частота повторения импульсов 10 Гц. Лазерное излучение фокусировали на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 104 мм. Размер сфокусированного пятна примерно 50 мкм.

Результаты и их обсуждение

Исследована динамика процессов формирования развитой поверхности при сканировании ее сериями последовательных сдвоенных лазерных импульсов на пластинки из титанового сплава BT1-0 (толщина 2 мм). 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, $E_v=3.727$ эВ) от величины расфокусировки при энергии импульсов 5 и 12 мДж и интервале между импульсами 10 мкс. Использовались серии из 10 сдвоенных импульсов на отдельную точку.

Изображения поверхности оксидированного титана с нанесенным рельефом, полученным с использованием выше указанных параметров, приведены на рис. 1б – 1в. Снимки сделаны с помощью оптического микроскопа Webbers, совмещенного с цифровой камерой (отраженный свет). Размер кадра 1.5 мм на 1.25 мм. 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 образуется белый слой оксидов титана TiO_2 . На периферии, где интенсивность лазерного излучения снижалась, наблюдалось оплавление поверхности и образование окрашенной области.

Для получения образцов с большой площадью использовался метод построочного последовательного сканирования строчек с перекрытием точек. Для перекрытия был использован шаг 150 мкм.

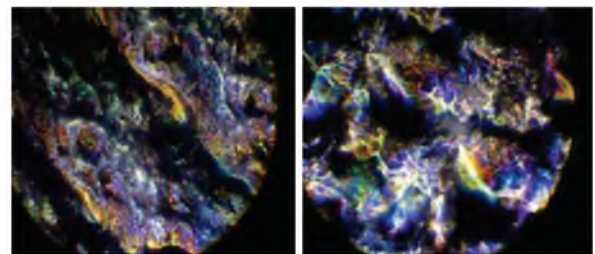
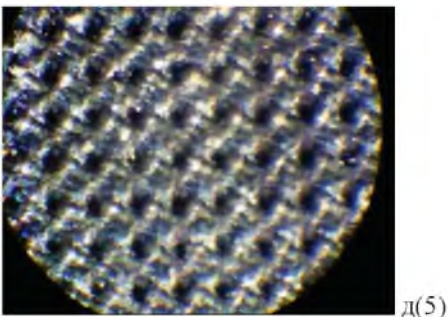
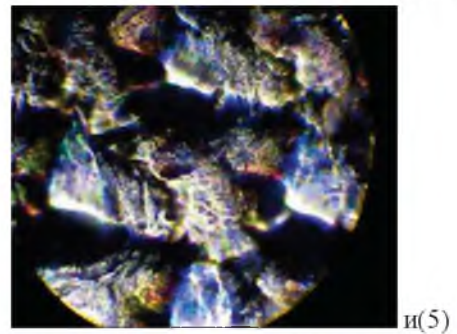
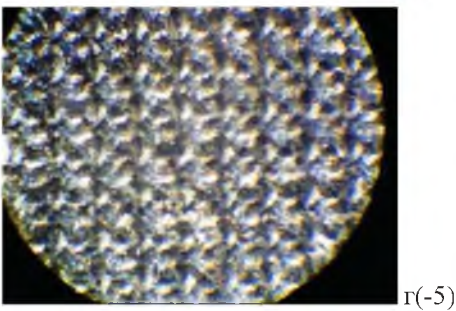
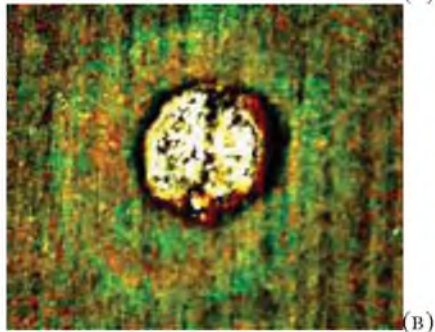
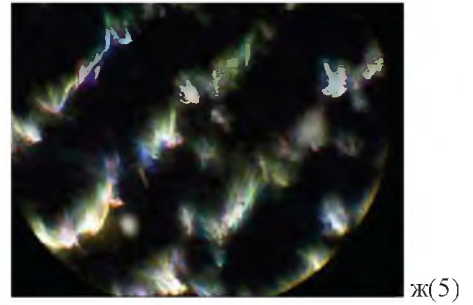
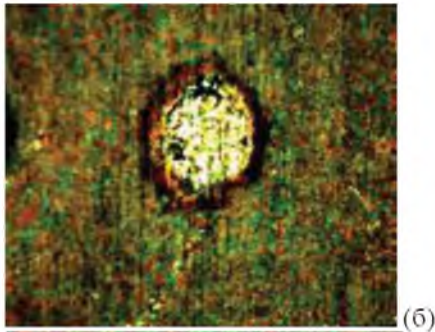
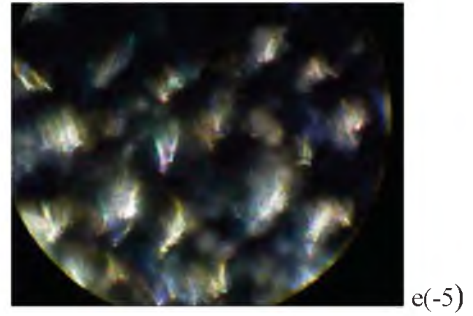
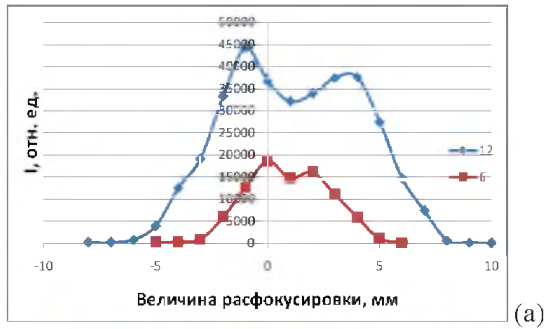


Рис. 1. а - Зависимость интенсивности атомной линии титана от величины расфокусировки и энергии лазерного пучка; б и в - снимки при расфокусировке -5 мм и +5 мм соответственно (энергия 5 мДж), г и д - энергия 6 мДж (оптическое увеличение 8х20); е и ж (опт.ув. 25х20); з и и отдельные фрагменты снимков е и ж; к и л -то же для энергии 12 мДж (-5 и 5 - величина расфокусировки в мм)

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. 1г-1л.

Как видно из анализа снимков, на поверхности мишени, образуется регулярная структура из выступов с шагом 150 мкм, покрытых окрашенными нанопленками. 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.

При многоимпульсном 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) [4].

Коричневый, фиолетовый и синий цвета поверхности титана получают за счет

цвета второго слоя, состоящего из Ti_2O_3 , TiO , Ti_2O (толщина первого и второго слоя не больше 3 мкм) и интерференционных эффектов в тонком третьем (TiO_2 в фазе рутила) слое прозрачного оксида [4].

Заключение

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования характеристик приповерхностной лазерной плазмы, образуемой при воздействии расфокусированных сдвоенных лазерных импульсов на титановую мишень, показали возможность формирования поверхности титановой мишени и оксидных микро- и наноструктур на ней при сканировании ее сериями сдвоенных лазерных 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; 108(1): 1-35.
2. Linsebigler A.L., Lu G., Yates J.T. Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews* 1995; 95: 735-758.
3. Кулешов П.С., Миколуцкий С.И., Хомич Ю.В. Механизмы формирования поверхностного нанорельефа при лазерной абляции. *ТВТ* 2024; 62(1): 112-120.
4. Вейко В.П., Одинцова Г.В., Андреева Я.М. и др. Метод изменения цвета поверхности титана при локальном окислении наносекундными лазерными импульсами. *Изв. вузов. Приборостроение* 2016; 59(3): 243-248.