

Лазерное формирование многослойных микротрубок оксида титана

А.А.Антипов, С.М.Аракелян, С.В.Кутровская, А.О.Кучерик, В.Г.Прокошев

Предложены способы формирования микро- и наноструктурированных поверхностей оксида титана при воздействии непрерывного и импульсно-периодического лазерного излучения. Показано, что изменение геометрии эксперимента (угла падения пучка, расположения подложки-акцептора и мишени и т.д.) позволяет получать структуры различного вида. При использовании неоднородного магнитного поля получены трубки оксида титана диаметром до 1 мкм и длиной до 500 мкм. Данные структуры могут применяться для каталитической фильтрации, а также в качестве многослойных структур, подобных сверхрешеткам.

Ключевые слова: оксид и нитрид титана, лазерное воздействие, наноструктурированная поверхность.

1. Введение

Интерес к оксиду титана обусловлен его уникальными каталитическими свойствами, в частности тем, что на поверхности пленки оксида титана многие токсичные соединения при воздействии ультрафиолетового излучения могут быть разложены до CO_2 и H_2O [1]. При этом допирование исходной структуры оксида титана атомами Au, Fe и др. может изменить каталитические свойства такой пленки и/или изготовленной на ее основе мембраны [2, 3]. Кроме того, достижение активного взаимодействия молекул газов со стенками пор мембраны может привести как к более эффективной очистке газов, так и к возможности их разделения [4]. Для усиления действия титановой мембраны необходимо ее изготавливать с системой пор, имеющих как можно более развитую структуру, а также максимальные длину и удельную площадь.

2. Базовые эксперименты

Одним из возможных подходов к формированию пористых структур с максимально развитой поверхностью является синтез фрактальных структур [5, 6]. Формированию кластеров металлов в лазерном факеле посвящен ряд работ [7–9], в которых рассматривается возможность синтеза фрактальных нитей, кластеров и многослойных структур при лазерном воздействии на металлические мишени в буферных газах и обсуждаются принципы формирования фрактальных структур при распространении плазмы в воздухе [8].

Для получения структур из оксида титана частицы, аблированные в воздушной среде с поверхности титановой мишени, методом обратного напыления [10] осаждались на холодную подложку с помощью непрерывного

лазерного излучения умеренной интенсивности (до 10^7 Вт/см²). Структура поверхности осажденного слоя оксида титана исследовалась с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) Quanta 200 3D. В зависимости от интенсивности и времени осаждения ($t \leq 10$ с), а также от места нахождения подложки в лазерном факеле были получены как отдельные фрактальные нити (рис.1,а), так и многослойные структуры (рис.1,б).

С увеличением времени осаждения ($t \geq 20$ с) и при тех же интенсивностях лазерного излучения изменяется характер структур, формирующихся в осажденном на поверхности мишени слое (рис.2), – наблюдаются объемные формирования, подобные фрактальным оболочкам [7]. Образующиеся микротрубки оксида титана ориентированы на поверхности образца случайным образом. Подобные структуры наблюдались и при отжиге титана в атмосфере азота [11]. Однако в ряде работ (см., напр., [10, 12]) обсуждается возможность более эффективного получения оксидов титана и наноструктурированных пленок при импульсно-периодическом воздействии.

В следующей серии наших экспериментов с металлическими мишенями использовался иттербиевый лазер с

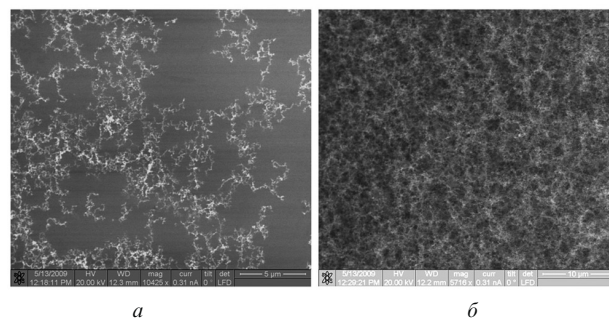


Рис.1. РЭМ-изображение поверхности осажденного слоя оксида титана: фрактальные нити, полученные при интенсивности воздействия 10^5 Вт/см², длительности 5 с и расстоянии между плоскостью подложки и поверхностью мишени 1.5 мм (а) и многофрактальная структура, полученная при интенсивности воздействия 10^7 Вт/см², длительности 10 с и расстоянии между плоскостью подложки и поверхностью мишени 1 мм (б).

А.А.Антипов, С.М.Аракелян, С.В.Кутровская, А.О.Кучерик, В.Г.Прокошев. Владимирский государственный университет, Россия, 600000 Владимир, ул.Горького, 87; e-mail: AAntipov@vlsu.ru, arak@vlsu.ru, kucherik@vlsu.ru

Поступила в редакцию 9 сентября 2009 г.

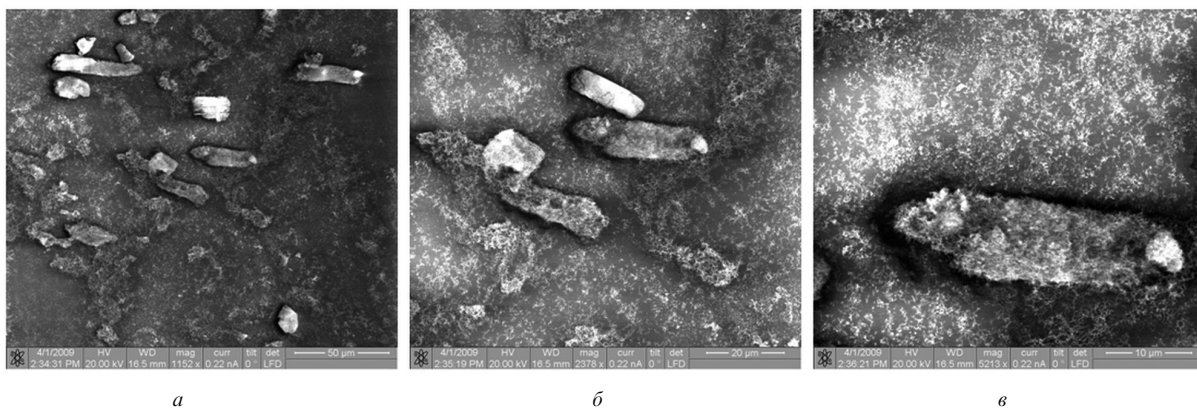


Рис.2. Поверхность осажденного слоя оксида титана с образовавшимися микротрубками при мощности лазерного излучения 14 Вт, площади лазерного пучка 40 мкм и времени воздействия 25 с: изображение на расстоянии 1 мм от центра лазерного пучка (слева) (*a*), область наблюдения с увеличением 2378 \times (*b*) и область наблюдения с увеличением 5213 \times (*v*).

модулирующей добротности и длительностью лазерного импульса 100 нс. Средняя мощность лазерного излучения составляла 10 Вт, скорость сканирования мишени – 1 мм/с, частота следования импульсов – 40 кГц, величина зазора между мишенью и образцом – 1.4 мм. Особенности сформированной пленки оксида титана показана на рис.3.

Полученные структуры тождественны структурам, образовавшимся при непрерывном воздействии, и параметры микротрубок воспроизводятся при неизменных условиях эксперимента. Количество и длина трубок растут с уменьшением длительности облучающего мишень

лазерного импульса (рис.3,*a, б*): их средняя длина, составляющая ~20 мкм, при наносекундном воздействии увеличивалась до 100 мкм, а ее максимальное значение доходило до 300 мкм. Изменялась и структура микротрубок – при действии коротких лазерных импульсов на их поверхности образовывались «чешуйки» (рис 3,*в, г*), а некоторые трубки сворачивались неполностью. Как видно из рис.3,*д, e*, трубки прозрачны на просвет, т.е. имеют внутри полый канал. Вид получаемых структур позволяет предположить, что трубки образуются не только в результате сворачивания слоев, но и за счет дальнейшей самосборки.

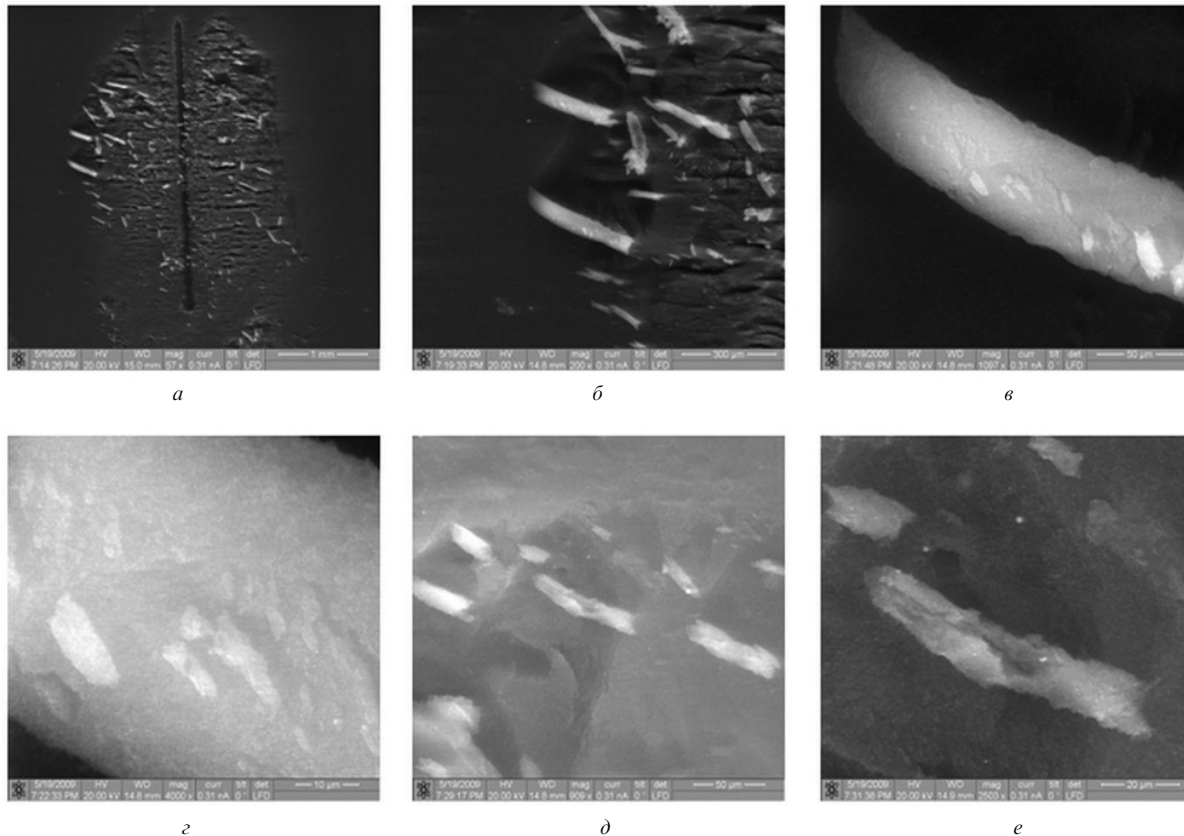


Рис.3. Пленки оксида титана, сформированные на поверхности холодной подложки при воздействии импульсно-периодического лазерного излучения с длительностью импульса 100 нс и средней мощностью 10 Вт: *a* – изображение осажденного слоя (темная линия – траектория сканирования лазерного пучка); *б* – вид неоднородностей справа от траектории сканирования; *в, г* – последовательно увеличенная область изображения, представленного на рис.3,*б*; *д* – неоднородности слева от траектории сканирования; *e* – увеличенная область изображения на рис.3,*д*).

3. Эксперименты по самосборке

Для исследования возможности самосборки частицы мишени осаждались на образец при лазерном напылении в присутствии слабого неоднородного магнитного поля 90 Э. В неоднородном магнитном поле магнитные диполи движутся с ускорением, что делает возможной их селекцию. Поскольку титан является аномальным парамагнитным материалом с существенно возрастающей при росте температуры восприимчивостью [13], то использование магнитного поля в схеме обратного напыления под действием непрерывного лазерного излучения позволяет управлять процессом образования микротрубок. Для этого в экспериментальную схему были добавлены два цилиндрических магнита (рис.4).

Выбор режима напыления с использованием непрерывного лазерного облучения обусловлен необходимостью поддержания стационарных условий для более детального изучения процесса самосборки. В результате был обнаружен ряд следующих особенностей. При осаждении на образец частиц оксида титана в магнитном поле при времени лазерного воздействия на мишень менее 10 с и мощности облучения 10 Вт на поверхности подложки не регистрировалось формирования титановых микротрубок, однако через 24 ч после окончания воздействия лазерного излучения наблюдалась их самосборка (рис.5).

Видно, что в оптическом диапазоне сформировавшиеся микротрубки частично прозрачны, что свойственно тонким пленкам оксида титана [1]. Самосборку таких структур спустя 24 ч после лазерного воздействия можно объяснить тем, что в процессе лазерного воздействия формируются однодоменные наноструктуры. Это приводит к переориентации их намагниченности [14, 15]. В результате действия неоднородного магнитного поля и влияния парамагнитных свойств титана в процессе лазерного напыления пленки происходит разделение различных соединений и образование оксида титана; при этом напыленный слой в основном имеет вид «паутины», и в нем в достаточном количестве остаются активные атомы титана (ср. с [16–20]). Таким образом, в процессе окисления титана и формирования наночастиц внутри их оболочки активные атомы металлов остаются даже при относительно больших (50–100 нм) размерах частиц. В напыленном слое при осаждении наночастиц с различной ориентацией формируется внутреннее магнитное поле с топологией, не типичной для массивных образцов титана. В результате в процессе возвращения к парамагнитному состоянию материал поверхности плен-

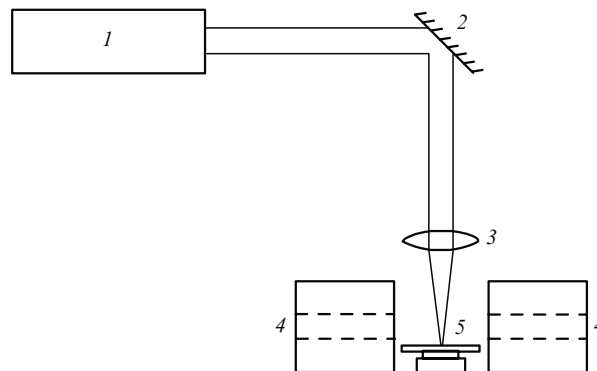


Рис.4. Экспериментальная схема: 1 – непрерывный лазер; 2 – поворотное зеркало; 3 – фокусирующая линза; 4 – магниты; 5 – конструкция, в которой происходит процесс напыления (последовательно расположены кварцевая подложка-акцептор, керамическая шайба и титановая мишень).

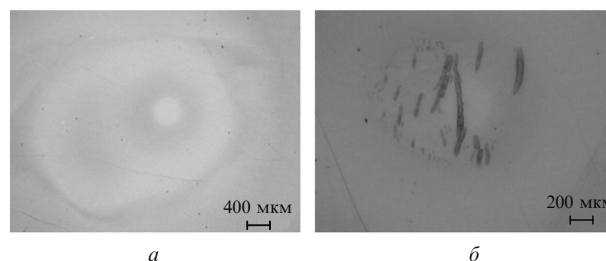


Рис.5. Изображение поверхности подложки-акцептора после лазерного напыления в присутствии неоднородного магнитного поля, полученное с помощью оптического микроскопа непосредственно после воздействия (а) и через 24 ч после воздействия (б).

ки начинает самоупорядочиваться. Другой механизм самоупорядочивания – возникающие из-за действия магнитного поля механические напряжения, которые инициируют формирование микротрубок. В любом случае по окончании формирования данные структуры более чувствительны к магнитному полю (поэтому, находясь во внешнем магнитном поле, они не меняли ориентации). При внешнем же механическом воздействии (например, с помощью липкой ленты-скотча) эти структуры покидают поверхность образца (рис.6).

С увеличением времени воздействия микротрубки начинают формироваться непосредственно в процессе образования напыленного слоя. Увеличивая мощность излучения, можно добиться получения структур различного типа (рис.7).

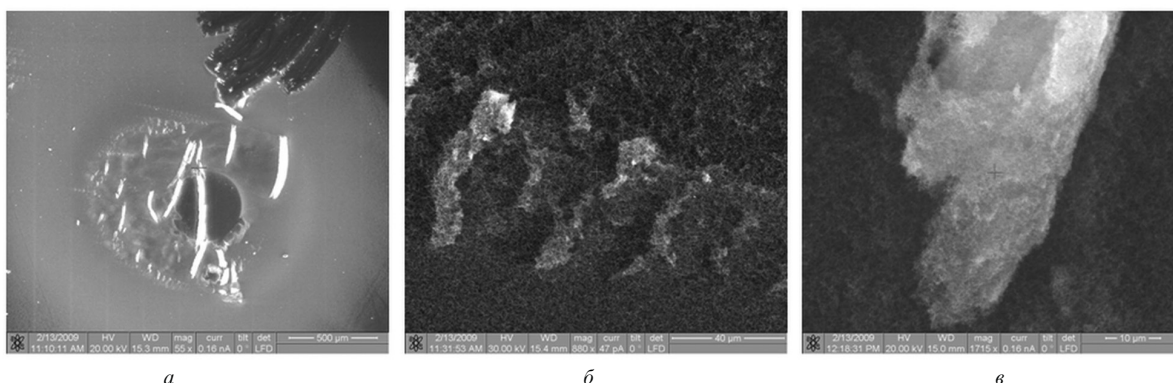


Рис.6. РЭМ-изображения осажденного слоя после самосборки: общий вид напыленной пленки со следами от скотча в верхнем правом углу (а), осажденный слой с частично сформировавшимися микротрубками (б) и край микротрубки (в).

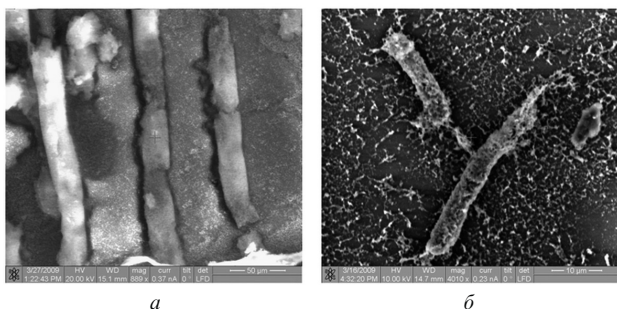


Рис.7. Структура осажденного слоя при времени воздействия 20 с, мощности 10 Вт (*а*) и при времени воздействия 20 с, мощности 20 Вт (*б*).

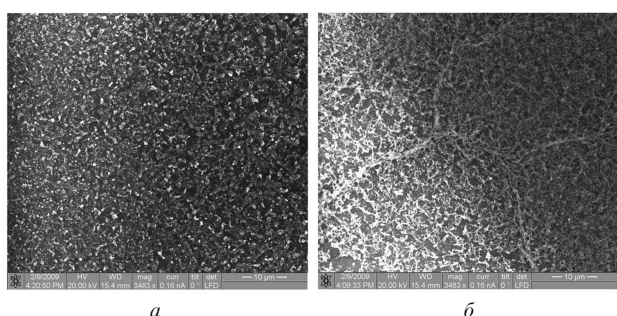


Рис.8. Структура микротрубок в начале процесса их роста (*а*) и исходная жгутиковая структура (*б*).

4. Эксперименты по управлению процессом формирования микротрубок

Уменьшая время воздействия до 5 с, удалось зафиксировать процесс образования микротрубок, представленных на рис.7,*б* (см. рис.8). Этот процесс можно представить в виде следующих этапов: создания исходных структур (рис.8,*а*) и образования под действием магнитного поля и обусловленного им механического напряжения исходной жгутиковой структуры (рис.8,*б*), которая постепенно, скручивая материал вокруг себя, преобразуется в микротрубку; в результате этого процесса материал напыления рядом с образовавшимися микротрубками существенно разрежен.

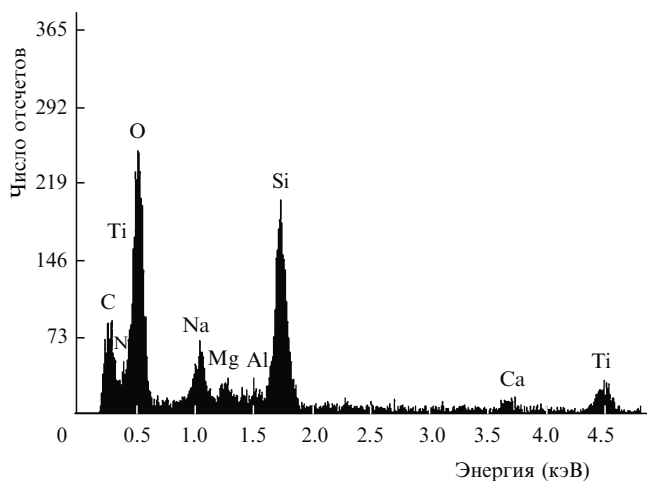


Рис.9. Рентгеновский спектр химических элементов, входящих в состав сформировавшейся микротрубки, при лазерном облучении титановой мишени.

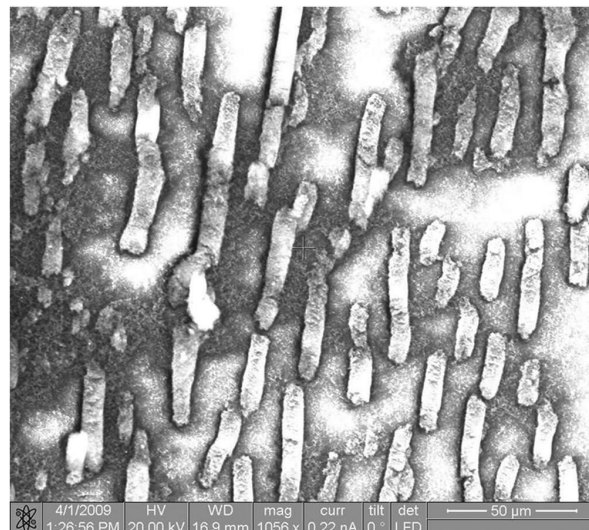


Рис.10. РЭМ-изображение поверхности осажденного слоя после воздействия лазерного излучения с длительностью импульсов 100 нс при средней мощности 10 Вт, скорости сканирования лазерного пучка по поверхности мишени 1 мм/с и частоте следования импульсов 60 кГц.

С увеличением мощности лазерного воздействия в атомном составе напыленной пленки появляется азот. Таким образом, одновременно с оксидом титана происходит образование нитрида титана – данный процесс начинается при температуре 700 °С [21] (рис.9). По этой причине изменяется и форма микротрубки, содержащей в себе волокна как оксида, так и нитрида титана – материалов с разными физическими и химическими свойствами.

При сканировании по поверхности титановой мишени лазерного пучка в случае импульсно-периодического воздействия в присутствии неоднородного магнитного поля удалось получить группы микротрубок, преимущественно ориентированных в одном направлении (рис.10).

Лазерный пучок диаметром 30 мкм на поверхности мишени сканировал в направлении ориентации сформированных структур, внешнее магнитное поле было перпендикулярно траектории сканирования, а общее время напыления составляло 3 с. Сформированные из микротрубок структуры подобны представленным на рис.7,*а*. Это означает, что формирование таких «рулонных» микротрубок в магнитном поле связано с достижением некоторой критической массы напыленного вещества, при которой начинается сборка.

5. Заключение

Проведенная серия экспериментов показывает возможность формирования нового вида пористых структур – оксидов и нитридов титана. Такие структуры могут быть использованы в мембранных и каталитических системах. Получение микротрубок смешанного состава интересно в аспекте решения задач микроэлектроники, поскольку компоненты этих материалов имеют принципиально различную электропроводимость и теплопроводность [22, 23]. Разный характерный пространственный масштаб данных структур позволяет конструировать из них структуры, подобные «сверхрешеткам» в твердом теле.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012

гг.» при финансовой поддержке Министерства образования и науки.

1. Пармон В.Н. В сб. *Фотокатализ: Вопросы терминологии* (Новосибирск: Наука, 1991, с. 7–17).
2. Nagata M. *Gold Bulletin*, **37** (1-2), 27 (2004).
3. Харламова М.В., Колесник И.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. В сб. *Труды VIII Междунар. конф. «Химия твёрдого тела и современные микро и нанотехнологии»* (Кисловодск, 2008, с. 60–62).
4. Rouquerol J. *Pure Appl. Chem.*, **66**, 1739 (1994).
5. Мандельброт Б.Б. *Фрактальная геометрия природы* (М.: Изд-е Института компьютерных исследований, 2002).
6. Федер Е. *Фракталы* (М.: Мир, 1991, с. 264).
7. Каск Н.Е., Лексина Е.Г., Мичурин С.В., Федоров Г.М., Чопорняк Д.Б. *Квантовая электроника*, **32** (5), 437 (2002).
8. Каск Н.Е., Мичурин С.В., Федоров Г.М. *Квантовая электроника*, **33** (1), 437 (2003).
9. Смиронов Б.М. *УФН*, **73** (6), 609 (2003).
10. Либенсон М.Н., Шандыбина Г.Д., Шахмин А.Л. *ЖТФ*, **70** (9), 124 (2000).
11. Sha W., Saymaizar H. M., Daud H. M., Wu X. *Microscopy and Analysis*, **117**, 5 (2009).
12. Котов Ю.А., Осипов В.В., Иванов М.Г., Саматов О.М., Платонов В.В., Азаркевич Е.И., Мурзакаев А.М., Медведев А.И. *ЖТФ*, **72** (11), 76 (2002).
13. Рябков Ю.И. *Автореф. докт. дисс.* (Челябинск, ЮУрГУ, 2008).
14. Котов Л.Н., Носов Л.С. *ЖТФ*, **75** (10), 55 (2005).
15. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. *Успехи химии*, **74** (6), 539 (2005).
16. Legrand J., Petit C., Bazin D., Pileni M.P. *Appl. Surf. Sci.*, **164**, 186 (2000).
17. Zhao X.Q., Liang Y., Hu Z.Q. *J. Appl. Phys.*, **80**, 5857 (1996).
18. Bai H.Y., Luo J.L., Jin D., Sun J.R. *J. Appl. Phys.*, **79**, 361 (1996).
19. Gangopadhyay S., Hadjipanayis G.C., Dale B., Sorensen C.M., Klabunde K.J., Papaefthymiou V., Kostikas A. *Phys. Rev. B*, **45**, 9778 (1992).
20. Bianco L.D., Hernando A., Multigner M., Prados C., Sanchez-Lopez J.C., Fernandez A., Conde C.F., Conde A. *J. Appl. Phys.*, **84**, 2189 (1998).
21. Корнилов И.И. *Титан* (М.: Наука, 1975, с. 134).
22. Заводинский В.Г., Чибисов А.Н. *ФТТ*, **51** (3), 477 (2009).
23. Андриевский Р.А., Дашевский З.М., Калинин Г.В. *Письма в ЖТФ*, **30** (22), 1 (2004).