



УДК 538.975:548.25

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ ТИТАНА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ФЕМТОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ВАКУУМЕ

Д.В. Абрамов, С.М. Аракелян, М.Н. Герке, В.Г. Прокошев, К.С. Хорьков

Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых,
ул. Горького, 87, Владимир, 600000, Россия, e-mail: laser@vlsu.ru

Аннотация. В работе рассмотрено получение тонкопленочных покрытий титана путем лазерной абляции образцов в вакууме 10^{-4} Торр. Показаны результаты напыления при использовании Ti:Sapphire и Yb:KGW лазерных систем. Исследование наноструктурированных пленок на поверхности подложки показало присутствие кристаллической формы диоксида титана-рутила.

Ключевые слова: титан, наноструктуры, фемтосекундная лазерная абляция.

Введение

На сегодняшний день титан и оксиды титана по-прежнему остаются в поле зрения исследователей. С бурным развитием нанотехнологий и их приложений обнаруживаются новые свойства веществ на микро- и наноуровнях. При этом происходит не только создание наноструктурированных компонентов, но и управление их свойствами. Диоксид титана существует в виде нескольких кристаллических модификаций. В природе можно встретить анатаз, рутил и брукит. Следует отметить, что брукит промышленно почти не производится и в природе встречается редко. Анатазная форма также существенно уступает по производству рутильной, так как хуже рассеивает свет и менее атмосферостойка. Значительная часть самого титана используется для производства диоксида титана, который благодаря своим физическим и химическим свойствам используется в качестве оптических и защитных покрытиях, микроэлектронике, биосовместимых покрытиях и т. д.

Пленочные материалы обладают рядом достоинств по сравнению с объемными. Поверхность имеет большую энергию, чем объем, и при этом стабильно сохраняет свои свойства. При этом порой затруднительно точно определить границу раздела поверхности и объема. Но считается, что поверхностные свойства твердого тела начинают проявляться на границе раздела двух сред и кончаются на глубине материала порядка 100 нм [1]. Пленочные материалы в диапазоне 0,5–100 нм также характеризуются сильной зависимостью от толщины. Поэтому поверхность можно рассматривать как некий физический объект, свойства которого определяются совокупностью физических явлений трехмерного объема, двумерной плоскости, а в некоторых случаях и одномерной составляющей.

§1. Методика эксперимента

Среди физических методов получения тонких пленок следует выделить метод осаждения продуктов лазерной абляции мишени на подложку. Этот метод достаточно широко используется при изготовлении различных наноструктурированных материалов.

В наших экспериментах использовались две лазерные системы. Первая фемтосекундная Ti:Sapphire лазерная система имела параметры: частота повторения импульсов 1 кГц, длительность импульса порядка 50 фс и энергия 1 мДж. Диаметр сфокусированного пятна составлял порядка 250 мкм. Геометрия эксперимента с Ti:Sapphire лазерной системой подобна схеме, представленной в работе [2]. Вакуумная камера откачивалась турбомолекулярным насосом до давления 10^{-4} Торр. Сфокусированное излучение попадало на мишень, расположенную под углом 45° к излучению. Конструкция внутри вакуумной камеры предусматривает изменение расстояния от образца до подложки, что в совокупности с длительностью воздействия позволяет управлять толщиной напыления пленки [3].

Второй использовалась фемтосекундная Yb:KGW лазерная система. При этом геометрия эксперимента изменялась так, что лазерное излучение падает на мишень в вертикальной плоскости через отверстие в держателе для подложки. Параметры Yb:KGW лазерной системы: частота повторения импульсов 10 кГц, длительность импульса 300 фс, энергия 150 мкДж и диаметр сфокусированного пятна порядка 50 мкм.

§2. Результаты экспериментов

Прежде всего, хотелось остановиться на экспериментах, в которых использовалась Yb:KGW лазерная система. Напыление происходило при различных параметрах, таких как скорость движения лазерного пучка по образцу, количества проходов и расстояния от образца до подложки. В основном получается равномерная пленка, с характерным размером наночастиц 100–200 нм и высотой в среднем 150 нм (рис. 1).

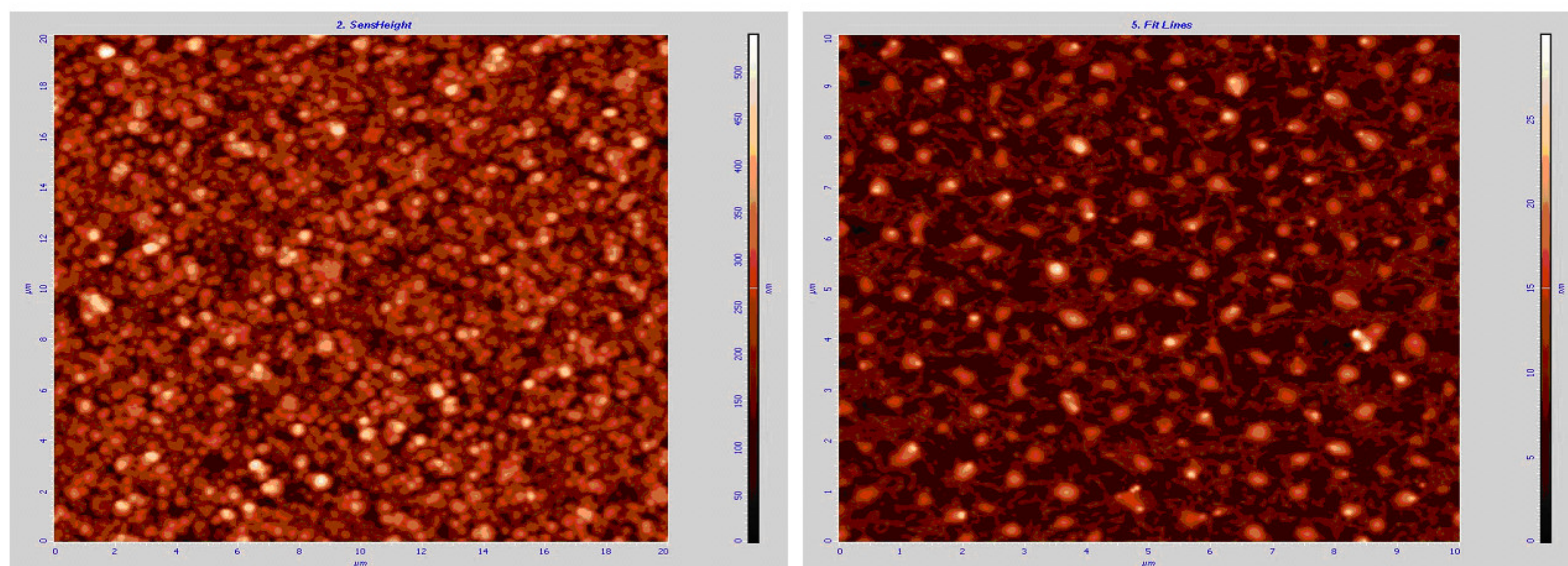


Рис. 1. Изображения покрытий при напылении Yb:KGW лазерной системой, полученные с помощью атомно-силового микроскопа.

Более интересные свойства пленок обнаруживаются при их напылении с помощью Ti:Sapphire лазерной системы. После изъятия подложки из вакуумной камеры, в центральной зоне напыленной пленки происходит взаимодействие активных наночастиц с атмосферным кислородом. Судя по всему, концентрация частиц и толщина пленки в центральной зоне больше чем по краям. Поэтому происходит перераспределение рельефа поверхности и образование квазиупорядоченных структур (рис. 2).

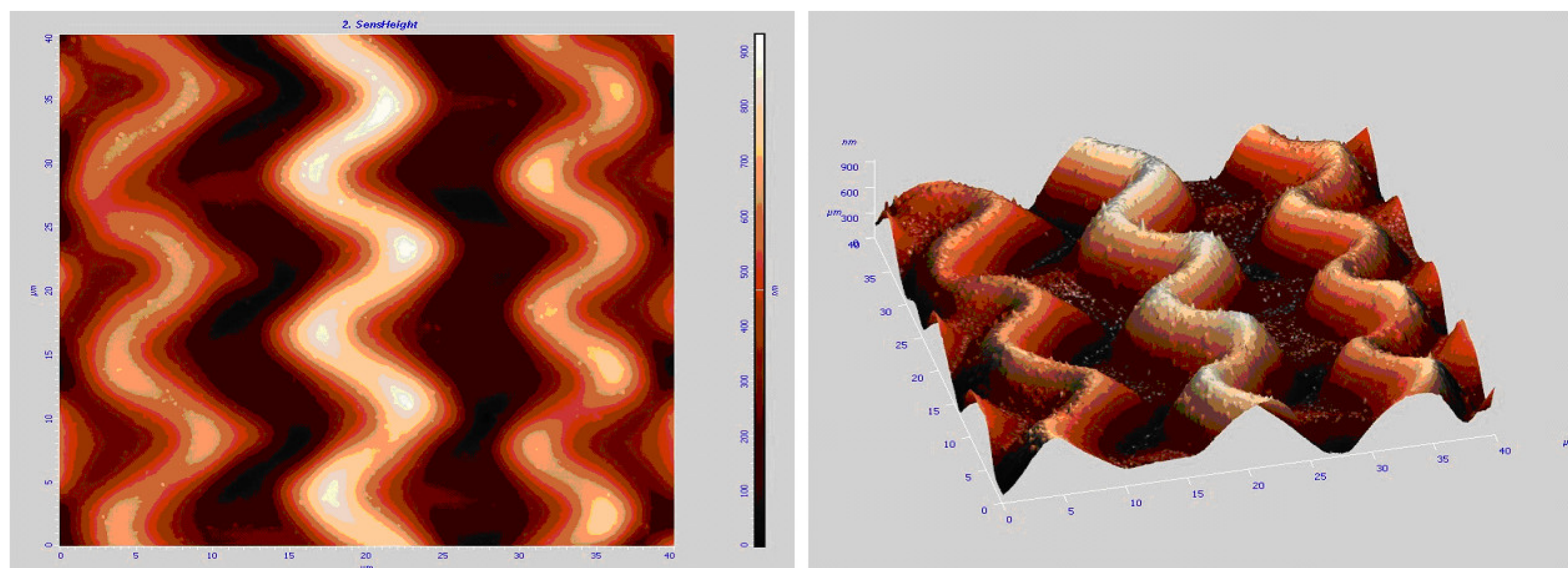


Рис. 2. Изображения центральной области напыления титана Ti:Sapphire лазерной системой, полученные с помощью атомно-силового микроскопа.

Для анализа полученных тонких пленок использовалась зондовая нанолaborатория NTEGRA. На основе спектров комбинационного рассеяния установлено, что в составе пленки присутствует кристаллическая форма оксида титана-рутил. Для рутила, из литературных источников [4], выраженные пики на $447, 611 \text{ см}^{-1}$ и более слабые на 244 и 145 см^{-1} совпадают с экспериментальными данными (рис. 3).

Образование зигзагообразных структур происходит более интенсивно в центральной области напыления. Топологические параметры структур изменяются при удалении от центральной области. Период отдельной полосы в центральной области равен 10 мкм , высота составляет в среднем 600 нм . Расстояние между двумя полосами 5 мкм . Зависимость характера структур от условий лазерного воздействия дает возможность подбора необходимого набора параметров для области исследования.

§3. Обсуждение результатов

Полученные спектры комбинационного рассеяния идентифицируют кристаллическую форму диоксида титана рутила, для которого параметры элементарной ячейки составляют $a = 4,5929 \text{ \AA}$ и $c = 2,9591 \text{ \AA}$. Но образование рутила происходит лишь в местах, расположенных между зигзагообразными складками. Как описано в [5], данная трансформация рельефа связана с тем, что происходит четкое разделение структуры ионов Ti^{3+} и Ti^{4+} в направлении псевдорутильной оси c . Таким образом, происходит образование более коротких связей Ti-Ti для ионов с зарядом $3+$ и смещением ионов Ti^{4+} по направлению к одному из ионов кислорода в октаэдре кристаллической решетки. При этом образуются укороченные связи Ti-O ($1,776$ и $1,787 \text{ \AA}$), формирующие в общем массиве наноструктур зигзагообразные цепи.

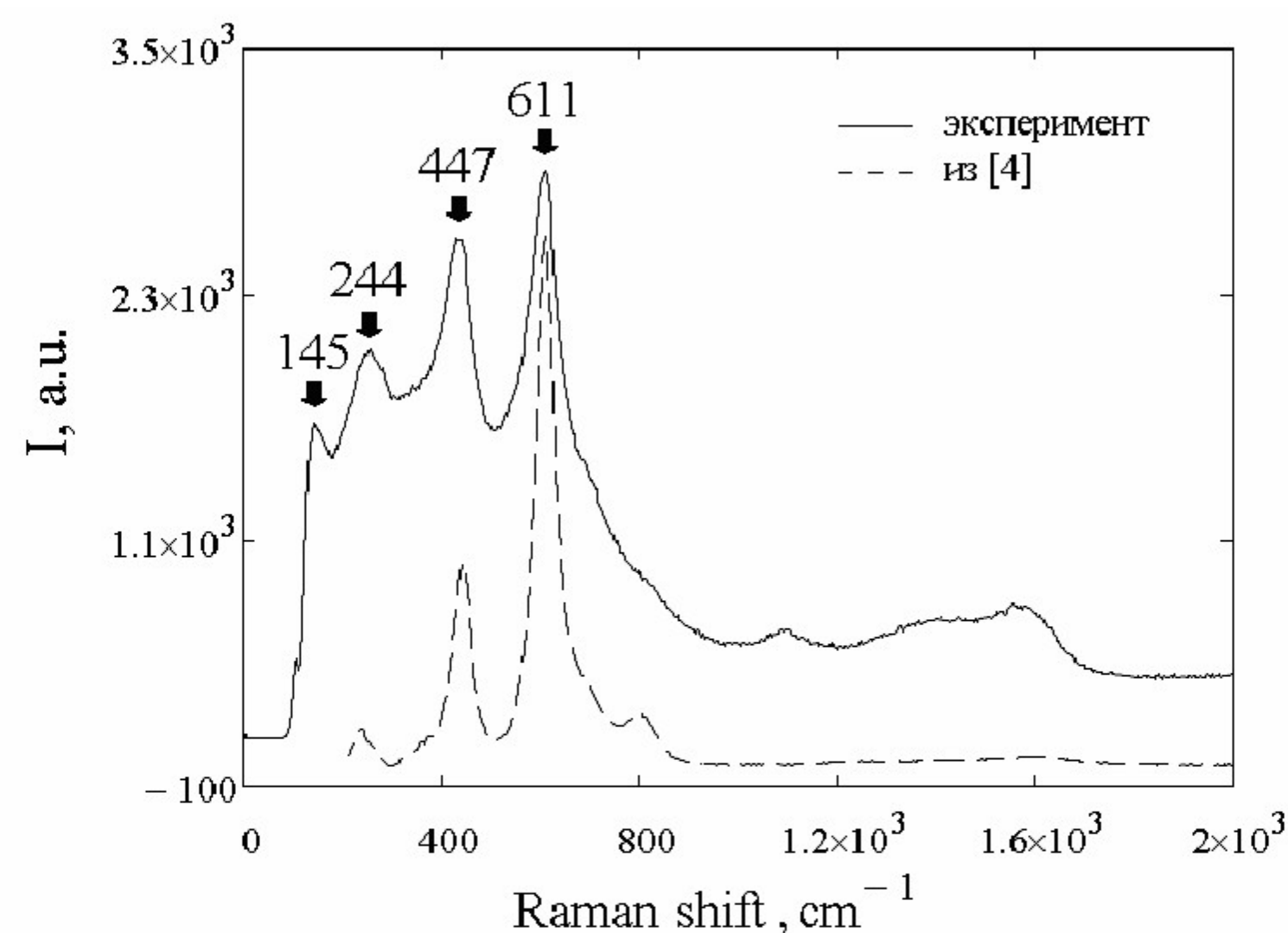


Рис. 3. Сравнение комбинационных спектров рутила из литературных источников с полученными при эксперименте.

Заключение

Установлено, что напыление титана на подложку в вакууме с помощью фемтосекундного лазерного излучения сопровождается не только образованием равномерного наноструктурированного тонкопленочного покрытия, но и развитием эффектов, связанных с окислением наночастиц титана в атмосферном воздухе и формированием кристаллических форм. Методика лазерной абляции вещества в вакууме является эффективным инструментом управления параметрами тонких пленок материалов.

Работа выполнена в рамках ГК № 14.740.12.0855 «Изучение влияния особенностей структуры на физические свойства перспективных функциональных и конструкционных материалов (наноматериалов)» на оборудовании Центра коллективного пользования «Диагностика структуры и свойств наноматериалов» НИУ «БелГУ».

Литература

1. Слепцов В.В., Диесперова И.И., Бизюков А.А., Дмитриев С.Н. Физико-химические аспекты формирования нанокompозитных структур. Ч.1 // Микросистемн. техника. – 2002. – 1. – С. 16-27.
2. Eliezer S., Eliaz N., Grossman E., Fisher D., Gouzman I., Henis Z., Pecker S., Horovitz Y., Fraenkel M., Maman S., Ezersky V., and Eliezar D.. Nanoparticles and nanotubes induced by femtosecond lasers // Laser and Particle Beams. – 2005. – 23. – P. 15-19.



3. Gerke M.N., Khorkov K.S., Telushko O.B., Bolshakova O.N., Prokoshev V.G., Arakelian S.M. Formation of nanostructures at laser ablation under the action of ultrashort laser impulses on a surface of solid states // Physics Procedia. – 2010. – 5;1. – P.213-219.
4. Romanian database of raman spectroscopy. URL:<http://rdrs.uaic.ro>
5. Лазарев В.Б., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов / В.Б. Лазарев. – М.: Наука, 1983. – 239 с.

**FORMATION OF NANOSTRUCTURED THIN FILMS
UNDER THE ACTION OF FEMTOSECOND LASER RADIATION
IN VACUUM**

D.V. Abramov, S.M. Arakelian, M.N. Gerke, V.G. Prokoshev, K.S. Khorkov

Vladimir State University,
Gorky st., 87, Vladimir, 600000, Russia, e-mail: laser@vlsu.ru

Abstract. The given work is devoted to experimental researching of the nanostructured thin films arising at laser ablation of titanium in vacuum 10^{-4} Torr. Results of the dusting at use Ti:Sapphire and Yb:KGW laser systems are shown. Research of the nanostructured films on the substrate has shown presence of crystal form titanium's oxide - rutile.

Key words: titanium, nanostructures, femtosecond laser ablation.