

КОНДЕНСАЦИЯ ЛАНГАН КҮЙДІҢ ФИЗИКАСЫ ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 537.525.226

Н.Х.Ибраев¹, Е.Хуанбай², К.М.Маханов¹

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова;

²Карагандинский государственный технический университет
(E-mail: makanov@inbox.ru)

Влияние параметров лазерного излучения на строение пленок диоксида титана

В работе исследованы возможности получения диоксида титана в виде пленок методом импульсной лазерной абляции. Кратко рассмотрена суть процесса лазерной абляции мишени. Установлено, что наноразмерные трубчатые структуры диоксида титана образуются при определенных условиях осаждения. Электронное строение образцов исследовано методом энергорассеивающего рентгеновского спектра. Экспериментально полученные величины энергии переходов согласуются с квантово-механическими вычислениями, использующими закон Мозли о теории атомных спектров. Установлено, что большая часть поверхности пленки равномерная, с шероховатостью 10–15 нм.

Ключевые слова: лазерная абляция, пленочные структуры, диоксид титана, кварцевые стекла, мишень, рентгеновские спектры, мезопористая структура, микроструктура пленок.

В настоящее время пленочный диоксид титана (TiO_2) благодаря уникальным физико-химическим свойствам становится потенциальным элементом в области фотокатализа, солнечной фотоэнергетики и широко применяется в оптических устройствах [1, 2]. Диоксид титана отличается от остальных полупроводниковых материалов (ZnO , SnO_2 , Fe_2O_3) высокой фоточувствительностью и обладает приемлемой шириной запрещенной зоны 3,2 эВ [3]. Особенности физико-химических свойств пленок TiO_2 связаны с наноразмерными структурами. Существует большое количество методов синтеза пленок TiO_2 . Одним из перспективных методов получения тонких пленок TiO_2 является метод импульсной лазерной абляции.

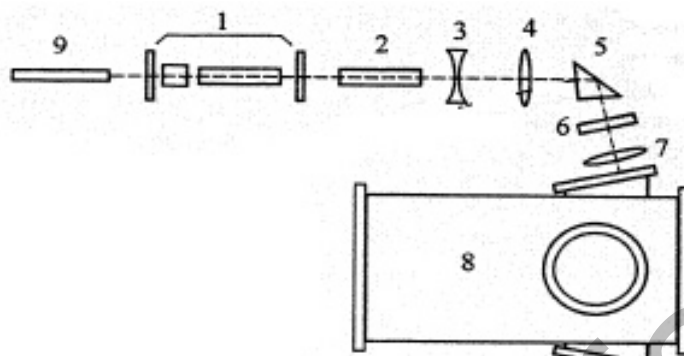
В данной работе представлены результаты экспериментального исследования структуры и энергорассеивающих рентгеновских спектров пленочных образцов TiO_2 , полученных методом импульсной лазерной абляции.

Выделяют два типа лазерного переноса: прямой, когда излучение, пройдя через прозрачную подложку, испаряет нанесенный на нее материал, который, в свою очередь, конденсируется на расположенную по ходу луча подложку-акцептор; обратный, когда лазерное излучение проходит через прозрачную подложку-акцептор и фокусируется на поверхность мишени, а испаренный материал летит навстречу и конденсируется на подложке-акцепторе. В настоящей работе применена технология обратного переноса.

Для напыления пленок TiO_2 была использована универсальная лазерная технологическая установка. Технологическая установка создана на базе лазерного излучателя ИЛТИ-407Б и вакуумного универсального поста ВУП-4. Принципиальная схема установки приведена на рисунке 1. Конструкция вакуумной камеры предусматривает изменение расстояния от образца до подложки, что в совокупности с длительностью воздействия позволяет управлять толщиной пленки. Осаждение пленок осуществлялось при испарении мишени под действием лазерного излучения АИГ: Nd^{3+} с длиной волны $\lambda=1064$ нм, с длительностью импульса 10 нс, частотой следования импульсов 14–30 Гц, фокусированной на поверхность образца под углом 40–45 градусов. В качестве мишени использовался гидро-

прессованный цилиндрический образец диаметром 10 мм, длиной 150 мм из оксида титана TiO_2 . В процессе абляции лазерный луч фокусировался на разные участки мишени за счет поступательного перемещения держателя образца.

Подложками служили кварцевые стекла (размеры $10 \times 7 \times 1,5$ мм), размещенные на резистивном нагревателе на расстояниях 10–30 мм от поверхности мишени. Энергия импульса излучения составляла 11 мДж.

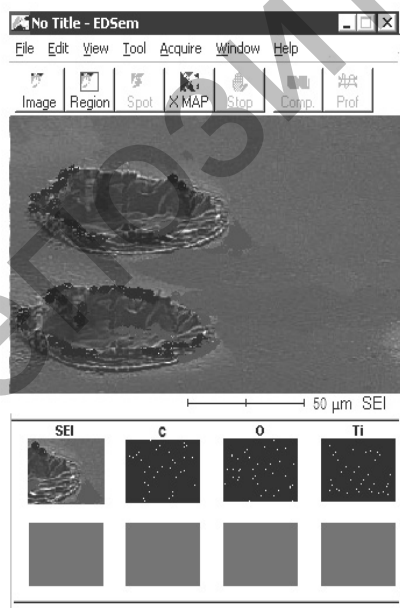


- 1 — активный элемент АИГ: Nd^{3+} , зеркала резонатора и оптический затвор;
 2 — усилитель лазерного излучения; 3, 4, 7 — специальные линзы; 6 — цилиндрическая линза;
 8 — вакуумная камера; 9 — оптический квантовый генератор для юстировки

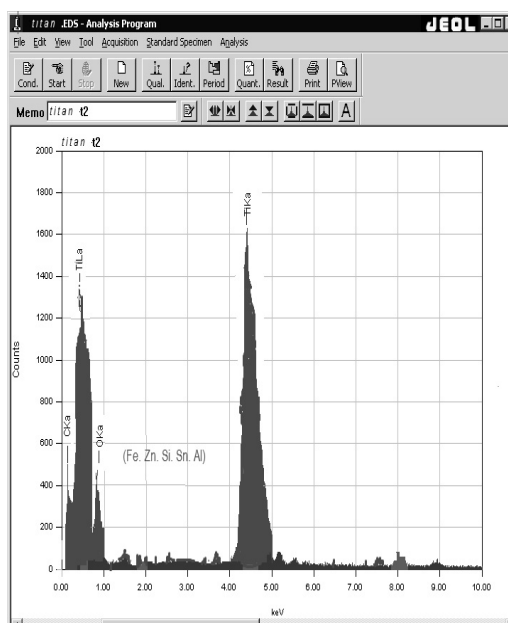
Рисунок 1. Принципиальная схема установки

Пленочный диоксид титана получали при осаждении частиц, аблированных в вакууме с поверхности TiO_2 мишени, на нагретую подложку с помощью импульсного лазерного излучения (10^5 – 10^7 Вт/см²).

При исследовании структуры полученных пленок использовался сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) JEOL JSM-5910, работающий на основе явления вторичной электронной эмиссии (ВЭЭ, SEI). Выбранные параметры: пространственное разрешение в растровом режиме 3 нм при 15 кВ, на рабочем отрезке 8 нм и токе зонда 5 нА (режим анализа); термополевая электронная пушка типа Шоттки.



a



b

Рисунок 2. СЭМ изображения поверхности мишени (a), энергорассеивающие характеристические рентгеновские спектры (b)

На рисунке 2а приведены изображения поверхности мишени TiO_2 , полученные с использованием СЭМ, после импульсной лазерной абляции. Видно, что на поверхности образованы кратеры диаметром 40–50 мкм и глубиной 5–10 мкм при воздействии наносекундного лазерного импульса. Поглощенная лазерная энергия, превышающая критическое значение плотности потока излучения сначала нагревает поверхность мишени до температуры плавления, затем — до температуры парообразования.

Плотность потока лазерного излучения может быть представлена в виде произведения функции, зависящей только от времени, и функции координат поверхности ($q=A\varphi(t)q^*(x, y)$) [4, 5], где A — поглощательная способность, в общем случае зависящая как от состояния поверхности, так и от ее температуры; $\varphi(t)$ описывает временную структуру импульса; $q^*(x, y)$ — пространственное распределение плотности потока лазерного излучения. Форма расплавленной области образца в течение воздействия лазерного излучения непрерывно меняется и зависит от длительности импульса.

Методы, основанные на спектроскопии рентгеновских лучей, используются для исследования химического состава и элементного микроанализа TiO_2 пленок и мишени. Методика энергорассеивающей рентгеновской спектроскопии основана на возбуждении образца электронным пучком, с последующим детектированием характеристического рентгеновского излучения [6]. Энергорассеивающие характеристические рентгеновские спектры получены с помощью рентгеновского спектрометра JXA-8200 с энергетической и волновой дисперсией, встроенного в СЭМ. Тип детектора EX54133MUK. Энергия электронов зонда 25 кэВ, ток зонда 1 нА, продолжительность измерения 30 с, рабочее расстояние 10 мм.

На рисунке 2б приведены энергорассеивающие характеристические рентгеновские спектры элементных составляющих пленки. В спектре легко различимы пики, соответствующие всем химическим элементам пленки. Количественные определения элементов проводились с использованием аналитических сигналов OK_α , TiK_α . Возникновение спектра OK_α связано с переходом атомных состояний $2p_{3/2} \rightarrow 1s_{1/2}$ и для TiK_α — $2p_{3/2} \rightarrow 1s_{1/2}$, TiL_α — $3d_{5/2} \rightarrow 2p_{3/2}$ с учетом дипольного правила отбора [7]. Линия OK_α возникает при переходе электронов из L -слоев на K -слои атомов кислорода. Линии TiL_α , вследствие малости вкладов в интенсивность от s -электронов, преимущественно несут информацию о d -электронах. Линии в спектре TiL_α образуются при переходе электронов из M -слоев на L -слои атомов титана. Из энергорассеивающих спектров определены энергии переходов электронов, соответствующих аналитическим линиям: $\Delta\varepsilon(\text{OK}_\alpha) = 0,525$ кэВ; $\Delta\varepsilon(\text{TiK}_\alpha) = 0,46$ кэВ; $\Delta\varepsilon(\text{TiL}_\alpha) = 4,54$ кэВ. Экспериментальные данные величины энергии переходов $\Delta\varepsilon$ подтверждаются квантово-механическими вычислениями, использующими закон Мозли о теории атомных спектров [7].

Путем математической обработки энергорассеивающих спектров по программе RNI-RNO-Z, с применением метода Venca и Albee для бинарных оксидных систем были определены концентрации элементов TiO_2 пленок. Сравнение атомных (At, %) и массовых (G, %) концентраций элементов на различных элементарных участках исследуемых объектов показывает, что образцы химически микрооднородны.

По данным измерения состава пленок, полученных при различных частотах следования лазерного излучения, установлено, что они не отличаются по процентному содержанию атомов и масс. Величина x для TiO_x во всех случаях была близка к 2, т.е. соответствовала стехиометрическому составу TiO_2 .

На рисунке 3 представлены фотографии микроструктуры пленок диоксида титана. Из рисунка видно, что пленка имеет ярко выраженную мезопористую структуру. Каких-либо закономерностей в расположении зерен и выделенного преимущественного направления в их ориентации не наблюдается.

Видно, что средний размер зерен 5–8 мкм. Наблюдаются прямые формы стенок трубок. Также видно, что большая часть поверхности пленки ровная, с незначительной шероховатостью 10–15 нм. В среднем диаметр трубок составляет около 190 нм. Серия экспериментальных измерений, проведенная с применением СЭМ, показывает, что толщины пленок и стехиометрический состав TiO_x не изменяются в зависимости от параметров лазерного излучения. Толщина пленок растет с увеличением времени осаждения.

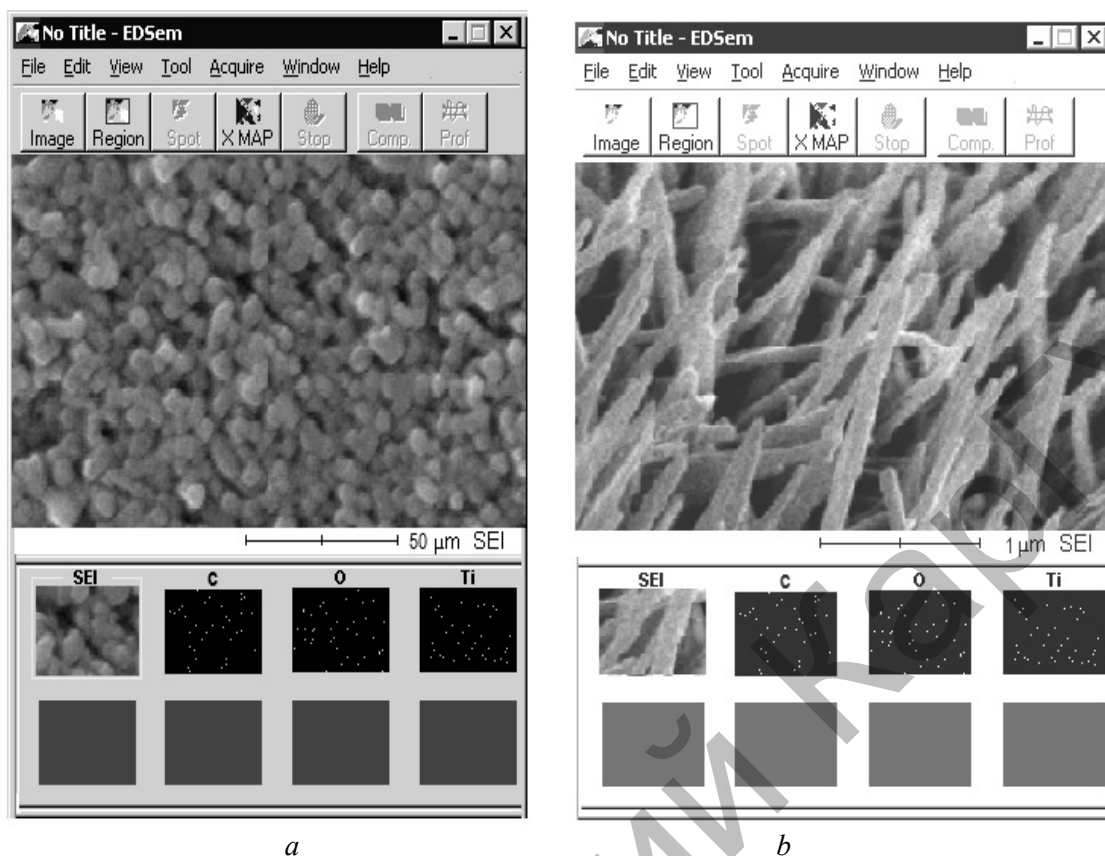


Рисунок 3. Микроструктура пленки диоксида титана (a), поперечный срез пленки (b)

Заключение

Таким образом, результаты экспериментальных измерений показывают возможность формирования наноразмерных пористых пленочных структур методом лазерной абляции. Получение подобных структур TiO_x со стехиометрическим составом интересно в аспекте решения задач солнечной фотоэнергетики и фотокатализа.

Список литературы

- 1 Xu M., Huang N., Xiao Z., Lu Z. Photoexcited TiO_2 nanoparticles through OH-radicals induced malignant cells to necrosis // *Supramol. Sci.* — 1998. — Vol. 5. — P. 449–451.
- 2 Kim B., Kim D., Cho D., Cho S. Bactericidal effect of TiO_2 photocatalyst on selected food-borne pathogenic bacteria // *Chemosphere.* — 2003. — Vol. 52. — P. 277–281.
- 3 Kominami H., Kato J.I. Solvothermal syntheses of semiconductor photocatalysts of ultra-high activities // *Catalysis Today.* — 2003. — Vol. 84. — P. 181–189.
- 4 Рыкалин Н.Н., Углов А.А., Смуров И.Ю. Пространственные нелинейные задачи нагрева металлов излучением лазера // *Физика и химия обработки материалов.* — 1979. — № 2. — С. 3–13.
- 5 Углов А.А., Смуров И.Ю., Андрианов С.С. Лазерная модификация газо-термических покрытия // *Журнал технической физики.* — 1981. — Т. 59, № 9. — С. 1787–1791.
- 6 Собыльман И.И. Введение в теорию атомных спектров. — М.: Физматгиз, 1963. — 635 с.
- 7 Armstrong J.T. Quantitative analysis of silicate and oxide minerals: Areevaluation of ZAF corrections and proposal for new Bence-Albee coefficients // *Microbeam Analysis.* — 1984. — P. 208–212.

Н.Х.Ыбыраев, Е.Хуанбай, К.М.Маханов

Титан диоксиді қабыршақтарының құрылысына лазерлік сәулелену параметрлерінің әсері

Мақалада лазерлік абляция әдісімен титан диоксидінің қабыршақтарын алу мүмкіндіктері зерттелген. Қысқаша түрде нысананы лазерлік абляциялау процесінің түпкі мәні қарастырылған. Титан диоксидінің түтікшелі наноөлшемді құрылымдарын дайындау барысында белгілі бір шарттарды орындау арқылы жасауға болатыны анықталған. Үлгілердің электрондық құрылысы энергияшашыратқыш рентгендік спектр әдісімен зерттелді. Тәжірибе жүзінде анықталған өту энергияларының шамалары атомдық спектрлер теориясы қолданылатын Мозли заңының кванттық-механикалық есептеулермен сәйкестігі анықталды. Қабыршақ бетінің басым бөлігі біркелкі тегіс, ал жалпы біртексіздігі 10–15 нм құрайды.

N.Kh.Ibrayev, E.Khuanbay, K.M.Makhanov

Effects of laser radiation parameters on structure of titanium dioxide films

Investigated the possibility of producing titanium dioxide in the form of films by laser ablation. Deals with the process of laser ablation of the target. It was established that the nanosized titanium dioxide tubular structures are formed under certain deposition conditions. Electronic structure of the samples was investigated by energy dispersive X-ray spectrum. The transition energies obtained in experiments coincide with the quantum-mechanical calculations using Moseley's law on the theory of atomic spectra. It is found that most of the surface of the film is uniform with the unevenness of 10–15 nm.

References

- 1 Xu M., Huang N., Xiao Z., Lu Z. *Supramol. Sci.*, 1998, 5, p. 449–451.
- 2 Kim B., Kim D., Cho D., Cho S. *Chemosphere*, 2003, 52, p. 277–281.
- 3 Kominami H., Kato J.I. *Catalysis Today*, 2003, 84, p. 181–189.
- 4 Rykalin N.N., Uglov A.A., Smurov I.Yu. *Physics and Chemistry Materials Processing*, 1979, 2, p. 3–13.
- 5 Uglov A.A., Smurov I.Yu., Andrianov S.S. *Journal of Technical Physics*, 1981, 59, 9, p. 1787–1791.
- 6 Sobelman I.I. *Introduction to the theory of atomic spectra*, Moscow: Physmathgiz, 1963, p. 635.
- 7 Armstrong J.T. *Microbeam Analysis*, 1984, p. 208–212.