

УДК 535.621; 373.826

## ЛАЗЕРНАЯ АБЛЯЦИЯ ТИТАНА В КРИОГЕННЫХ ЖИДКОСТЯХ И В ЖИДКОСТЯХ, НАХОДЯЩИХСЯ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

В. С. Казакевич<sup>1</sup>, П. В. Казакевич<sup>1</sup>, Д. А. Камынина<sup>1,2</sup>, П. С. Ярьско<sup>1</sup>

*Представлены результаты обработки поверхности титановой пластины ОТ4-0 в средах  $C_2H_5OH + H_2O$  и жидкого аргона излучением импульсно-периодического Nd:YAG лазера с импульсами субнаносекундной длительности. Изучалось изменение токопроводящих свойств структур, синтезированных в  $C_2H_5OH + H_2O$ , и рассматривалось влияние последующего воздействия раствора кислот  $HNO_3 + HF$  на лазерно-индуцированные структуры.*

**Ключевые слова:** лазерная абляция, поверхностные структуры, лазерное оксидирование, вольт-амперные характеристики, химическое травление.

*Введение.* Титан является распространённым конструкционным материалом. Для расширения области его применения и улучшения качества изделий из него в последние десятилетия активно используются лазерные технологии. Известно множество работ по лазерному окислению [1, 2] или по структурированию поверхности титана [2–4] в газовых средах и в жидкостях комнатной температуры. Обработка титана в химически активных средах лазерным излучением с плотностью энергии в районе порога абляции даёт возможность осуществлять одновременно и структурирование поверхности, и её окисление. Последующее химическое удаление поверхностного оксидного слоя может привести к созданию уникальных субмикронных структур металл/оксид металла. В свою очередь для получения методом лазерной абляции в жидкости химически чистых металлических структур перспективно в качестве жидкой среды использовать жидкий аргон.

<sup>1</sup> Самарский филиал ФИАН, 443011 Россия, Самара, ул. Ново-Садовая, 221; e-mail: kazakevich@fian.smr.ru.

<sup>2</sup> Самарский университет, 443086 Россия, Самара, Московское ш., 34.

Целью данной работы был синтез субмикронной системы  $\text{Ti}/\text{Ti}_x\text{O}_y$ , а также выявление различий в результатах лазерного воздействия при одинаковых параметрах на титановую мишень в средах  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$  и жидкого аргона.

*Техника эксперимента.* Структурирование поверхности титановой пластины марки ОТ4-0 толщиной 0.86 мм проводилось излучением Nd:YAG лазера ( $\lambda = 1064$  нм,  $\tau = 250$  пс,  $f = 20$  Гц,  $Q = 0.3$  мДж,  $Q_S = 0.1 - 1.2$  Дж/см<sup>2</sup>) с использованием оптической схемы, традиционной для метода лазерной абляции в жидкости [3]. Схема была дополнена камерой, которая в случае использования криогенной жидкости предотвращала её кипение в кювете с образцом. В качестве жидких сред были выбраны жидкий аргон ( $T = 84$  К) и раствор  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (96%) +  $\text{H}_2\text{O}$  (4%) ( $T = 296$  К). Толщина слоя жидкости над образцами составляла 5 мм.

Лазерное воздействие проводилось в двух режимах: динамическом и стационарном. В случае динамического режима кювета с образцом перемещалась моторизированными столиками Standa относительно пятна фокусировки. Параметры перемещения: скорость перемещения по координате  $X - 500$  мкм/с, шаг смещения по координате  $Y - 16$  мкм. В стационарном режиме воздействия на единицу площади мишени приходилось 20000 лазерных импульсов.

Поскольку раствор  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (96%) +  $\text{H}_2\text{O}$  (4%) – химически активная среда, при обработке в ней титановой мишени лазерным излучением с плотностью энергии, близкой к порогу абляции, возможно окисление поверхности металла. Для выявления структур, формируемых под оксидным слоем, образцы на несколько секунд помещались в травитель из 98% об. азотной и 2% об. плавиковой кислоты. Травлению также подвергались образцы, облучённые в среде жидкого аргона, и необлучённый образец.

Анализ состояния поверхности образцов на различных этапах обработки осуществлялся с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Carl Zeiss Evo 50, оснащенного безазотным энергодисперсионным детектором X-Max 80 (EDX). Для образцов, облучённых в растворе  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (96%) +  $\text{H}_2\text{O}$  (4%), были измерены вольт-амперные характеристики (ВАХ).

*Результаты и обсуждение.* В результате воздействия субнаносекундного ИК лазерного излучения на поверхность титана в растворе этанола с водой в динамическом режиме наблюдалось изменение цвета поверхности в зависимости от плотности энергии лазерного излучения. Это может быть объяснено тем, что в процессе лазерной абляции

в среде  $C_2H_5OH$  (96%) +  $H_2O$  (4%) могут протекать окислительные реакции. Элементный анализ показал, что максимальное содержание кислорода на поверхности образца (23 вес. %) регистрировалось при воздействии излучения с пороговой для лазерной абляции плотностью энергии  $0.15 \text{ Дж/см}^2$ . СЭМ-анализ облучённых поверхностей показал наличие растрескивания поверхностного слоя и отсутствие наночастиц/структур на поверхности образца, которые могли бы повлиять на цвет поверхности за счёт явления плазмонного резонанса. Поэтому изменение окраски образцов можно связать с интерференционным поглощением в оксидных слоях различной толщины [1].

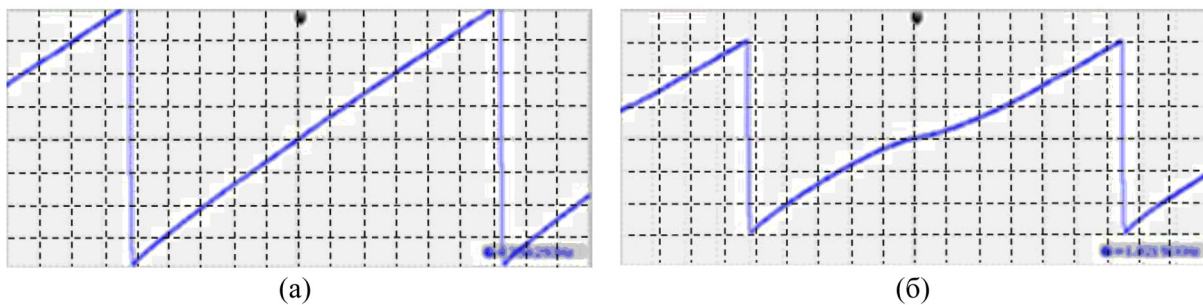


Рис. 1: ВАХ поверхности  $Ti$  мишени. Цена деления по оси абсцисс – 250 мкс, по оси ординат – 500 мВ. (а) исходная поверхность, (б) поверхность после лазерной обработки в среде  $C_2H_5OH$  (96%) +  $H_2O$  (4%) (пояснения в тексте).

В ходе выполнения работы с помощью высокостабильного генератора пилообразного сигнала на синтезированные структуры  $Ti/Ti_xO_y$  и поверхность необлучённого титана подавался сигнал  $\pm 2.5 \text{ В}$ . Осциллограммы, представленные на рис. 1, снимались с резистора номиналом 1.8 кОм, последовательно включённого с исследуемым образцом. Поскольку резистор не вносит изменения в сигнал, все изменения связаны с исследуемым образцом. Поэтому представленные осциллограммы являются вольт-амперными характеристиками исследуемых образцов.

Наблюдаемое S-образное поведение кривой ВАХ, снятой с облучённой поверхности, подобно поведению кривых, характерных для такого элемента электроники, как мемристор [5]. Мемристорный эффект возникает в наноразмерных структурах металл-диэлектрик-металл за счет перемещения зарядов в диэлектрическом слое при приложении электрического поля.

В случае лазерной абляции при параметрах, аналогичных параметрам облучения в  $C_2H_5OH$  (96%) +  $H_2O$  (4%), но в среде жидкого аргона, также происходило окрашивание поверхности образца и наблюдалось растрескивание поверхностного слоя. Цвет поверх-

ности после воздействия излучения в интервале плотностей энергии 0.3–1.2 Дж/см<sup>2</sup> имел желтоватый оттенок, что может быть связано с модификацией оксидного слоя, изначально покрывающего образец, в условиях нагрева в аргоновой среде.

При стационарном многоимпульсном воздействии на металлы благодаря аккумулятивному эффекту при вытеснении расплава парогазовым облаком наблюдался рост микроконусов. Подобные структуры, получаемые в жидкостях комнатной температуры и на воздухе, были описаны в ряде работ [2–4]. В представленной работе структуры, полученные при одинаковых параметрах, но в различных жидкостях, отличались по размерам. Структуры, синтезированные при плотности энергии лазерного излучения 0.25 Дж/см<sup>2</sup> в жидком аргоне, имели средний продольный размер 10 мкм, а синтезированные в C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (96%) + H<sub>2</sub>O (4%) – 5 мкм. Данный факт можно объяснить различием давлений паров в канале проплавления при лазерно-индуцированном испарении жидкости и вещества мишени.

Энергодисперсионный анализ синтезированных структур позволил определить интегральную зависимость процентного содержания кислорода на поверхности структур от плотности энергии в интервале 0.1–0.25 Дж/см<sup>2</sup> (рис. 2). В случае аргона с повышением плотности энергии идёт удаление исходного оксидного слоя. При обработке в среде C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH с 4% H<sub>2</sub>O в интервале плотностей энергий до порога абляции (0.18 Дж/см<sup>2</sup>) наблюдались процессы окисления, а выше порога – процесс абляции.

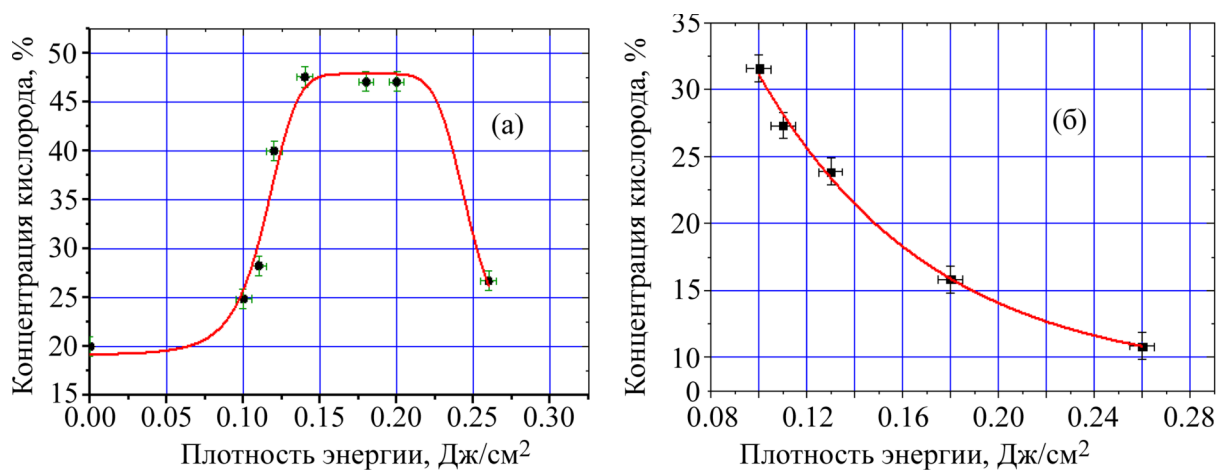


Рис. 2: Зависимость процентного содержания кислорода на поверхности Ti структур, полученных в среде (а) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (96%) + H<sub>2</sub>O (4%), (б) жидкого аргона, от плотности энергии лазерного излучения.

Последующее химическое травление структур, синтезированных в  $C_2H_5OH$  (96%) +  $H_2O$  (4%) и жидком аргоне, приводило к изменению морфологии первых и практически не оказывало влияния на вторые. Удаление слоя оксида с облученного титана позволило выявить субмикронные пирамидальные структуры, покрывающие микронные структуры Ti. Контролируя скорость травления, можно осуществлять частичное удаление оксида, что приводит к образованию субмикронной системы Ti/Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, представленной на рис. 3.

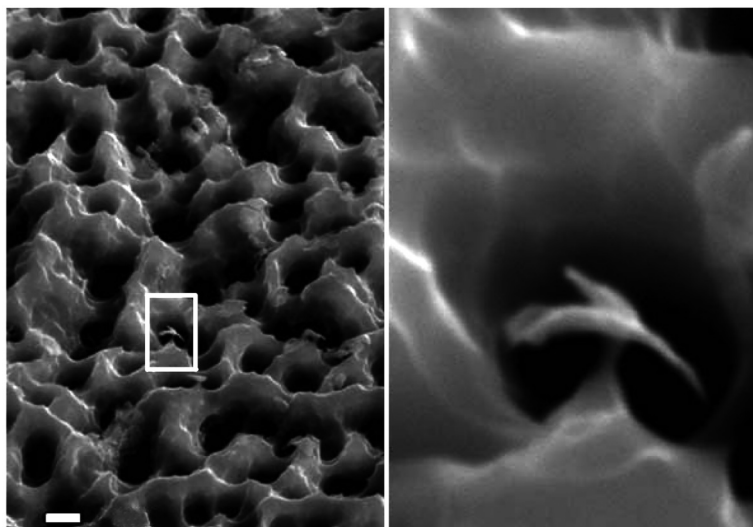


Рис. 3: СЭМ-изображение поверхности титана, облучённой в среде  $C_2H_5OH$  (96%) +  $H_2O$  (4%) 20000 лазерными импульсами при плотности энергии 0.25 Дж/см<sup>2</sup> после неполного удаления слоя оксида.

*Заключение.* В ходе выполнения работы в зависимости от плотности энергии лазерного излучения после облучения в средах жидкого аргона и этанола наблюдалось изменение цвета поверхности титановой мишени, что может быть использовано для маркировки металлических поверхностей. Синтезированная в растворе этанола и воды система Ti/Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub> может оказаться перспективной при разработке электронных мемристорных элементов и фотокаталитических фильтров. Методом лазерной абляции в средах жидкого аргона и  $C_2H_5OH$  (96%) +  $H_2O$  (4%) на поверхности Ti были получены микроконусы, покрытые слоем оксида. Впервые сочетанием методик лазерной абляции и химического травления получены нанослой оксида титана, покоящиеся на острие субмикронной титановой пирамиды.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] А. Ю. Степанов, Л. В. Сотникова, А. А. Владимиров и др., Ползуновский вестник **3**, 53 (2014).
- [2] С. В. Макаров, *Кандидатская диссертация в области лазерной физики* (М., ФИАН, 2014).
- [3] Y. Zijie and D. B. Chrisey, J. of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews **13**, 204 (2012).
- [4] Е. В. Бармина, Э. Стратакис, К. Фотакис, Г. А. Шафеев, Квантовая электроника **40**(11), 1012 (2011).
- [5] A. Markeev, A. Chouprik, K. Egorov et al., Microelectronic Engineering **109**, 342 (2013).

*По материалам XV Всероссийского молодежного Самарского конкурса-конференции научных работ по оптике и лазерной физике.*

Поступила в редакцию 29 января 2018 г.