

06

Формирование оксидного покрытия на поверхности титана при воздействии лазерного излучения фемтосекундной длительности

© Ю.Р. Колобов¹⁻³, М.В. Жидков^{2,¶}, Е.В. Голосов¹,
Т.Н. Вершинина², С.И. Кудряшов⁴, А.А. Ионин⁴, В.И. Бетехтин⁵

¹ Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия

² Национальный исследовательский Белгородский государственный университет, Белгород, Россия

³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

⁴ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

⁵ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: zhidkov@bsu.edu.ru

Поступило в Редакцию 1 августа 2018 г.

Показана возможность формирования на поверхности технически чистого титана микропористого оксидного нанокристаллического многослойного покрытия толщиной $\sim 50 \mu\text{m}$ с использованием обработки фемтосекундными лазерными импульсами с высокой плотностью энергии. Методами рентгенофазового анализа, высокоразрешающей растровой и просвечивающей электронной микроскопии исследованы структура и фазовый состав модифицированных поверхностных слоев.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.24.47040.17484

Известно, что тонкие пленки оксидов титана различных модификаций представляют существенный интерес для современных наукоемких технологий благодаря их уникальным электрофизическим, оптическим и химическим свойствам [1]. Например, согласно результатам недавних исследований, покрытия из диоксида титана способны улучшать антитромбогенные свойства сердечно-сосудистых стентов [2], подавлять рост раковых клеток [3], а также обладают бактерицидными и противо-

вирусными свойствами [4]. Фотокаталитические процессы на поверхности диоксида титана позволяют проводить при комнатной температуре окислительную деструкцию большинства органических загрязнений до элементарных неорганических компонентов. Это открывает широкие перспективы использования фотокатализаторов на основе диоксида титана для очистки воды и воздуха [5,6]. В связи с широкой перспективой практического использования данного материала в технике и медицине разработка новых методов его получения и формирования оксидных покрытий является в настоящее время актуальной задачей.

Среди известных технологий получения пленок на основе диоксида титана широко распространены как химические (осаждение из жидкой или паровой фазы, золь-гель-метод), так и физические (с использованием магнетронного распыления композитных мишеней) методы. При этом химические методы предполагают несколько стадий формирования объекта необходимой морфологии и размера, а также требуют специальной утилизации отходов производства. Для магнетронного распыления необходим синтез диоксида титана и изготовление массивного катода, например, спеканием под давлением [7].

Одним из перспективных физических методов получения оксидных пленок и покрытий может являться воздействие лазерным излучением короткой (нано-) и ультракороткой (фемтосекундной) длительности импульсов в присутствии кислорода (на воздухе). Анализ литературных данных показывает, что большинство работ, в которых отмечалось формирование оксидных слоев на поверхности титановых сплавов под воздействием лазерного излучения, было выполнено именно с использованием импульсных лазеров наносекундной длительности [8–13]. В [8] исследованы закономерности изменения структурно-фазового состояния формируемого оксидного покрытия в зависимости от величины аккумулированной лазерной энергии (F) и показана возможность формирования оксидных покрытий толщиной 3–10 μm при $F > 294 \text{ J/cm}^2$. Значительный интерес представляет исследование процесса синтеза пленок и покрытий диоксида титана с использованием лазерных импульсов фемтосекундной длительности. Для фемтосекундного лазерного излучения ранее было обнаружено окисление поверхности титана, однако использовались слишком низкие плотности аккумулированной энергии (ниже значения порога фрагментационной абляции для титана $F_{frag} \sim 0.5 \text{ J/cm}^2$), которые не позволяют сформировать покрытие достаточной толщины [14].

Задачей настоящей работы является формирование оксидного слоя на поверхности титана в контролируемых условиях с использованием лазерного излучения фемтосекундной длительности и последующее исследование его структуры и фазового состава.

Для проведения эксперимента по формированию оксидных покрытий с помощью фемтосекундного лазера в качестве исследуемого материала был выбран технически чистый титан марки VT1-0 в исходном субмикрористаллическом состоянии, полученном методами механико-термической обработки [15]. Перед лазерной обработкой образцы предварительно подвергались механической шлифовке и полировке на установке LaboPol-5 (Struers) с использованием абразивной бумаги и специальных суспензий.

Источником излучения являлся волоконный лазер Satsuma (длина волны 1030 nm, импульсы с длительностью на полувывоте около 300 fs и энергией до $6 \mu\text{J}$, частота следования импульсов 250 kHz), излучение которого фокусировалось в пятно с $1/e$ -диаметром $\sim 15 \mu\text{m}$ на поверхности мишеней-образцов, расположенных на трехмерной моторизованной платформе с компьютерным управлением. При плотности энергии одиночного импульса $\sim 3.4 \text{ J/cm}^2$ общая величина аккумулированной энергии в многоимпульсном режиме облучения (полная экспозиция) в режиме сканирования поверхности в один проход составила $\sim 1600 \text{ J/cm}^2$.

Изучение модифицированной поверхности после облучения осуществлялось на растровом электронно-ионном микроскопе FEI Helios 660, а также на электронном микроскопе FEI Quanta 600 с полевой эмиссией, оснащенный энергодисперсионным спектрометром (разрешение спектрометра 127.1 eV по MnK_{α} , элементы с Be). Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре Rigaku SmartLab на CuK_{α} -излучении в режиме фокусировки Брэгга–Брентано.

Структурно-фазовое состояние модифицированного приповерхностного слоя исследовалось методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа Tescan G2 F20 с полевой эмиссией. Тонкие фольги для ПЭМ были получены с использованием сфокусированного ионного пучка на растровом электронно-ионном микроскопе FEI Helios 660 [16].

Установлено, что после обработки титана фемтосекундным лазером на его поверхности наблюдается достаточно однородное покрытие белого цвета с высоким (от 50 до 65 at.%) содержанием кислорода (по

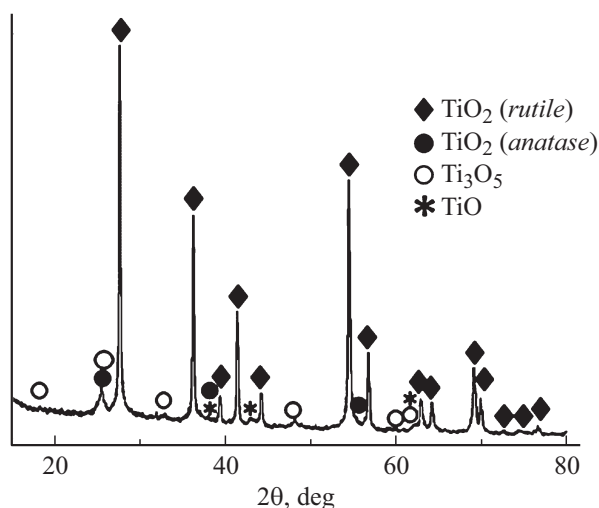


Рис. 1. Дифрактограмма сплава VT1-0 после фемтосекундной лазерной обработки (полная экспозиция, $F \sim 1600 \text{ J/cm}^2$).

данным энергодисперсионного микроанализа). Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 1), основной фазой полученного покрытия является диоксид титана в модификации рутила (TiO_2). Кроме того, обнаруживается незначительное количество других модификаций диоксида титана: анатаза, а также низшего оксида Ti_3O_5 и монооксида TiO .

С использованием растровой электронной микроскопии (РЭМ) было обнаружено, что образовавшееся оксидное покрытие имеет двухслойную структуру: поверхностный (верхний) и подповерхностный (нижний) слои (рис. 2, *a*). Подповерхностный оксидный слой черного цвета имеет квазипериодическую микроструктуру с периодом $\sim 15 \mu\text{m}$, что характерно для поверхности титана после фемтосекундного лазерного облучения в виде последовательности линий с периодом $15 \mu\text{m}$. Толщина поверхностного оксидного слоя белого цвета составляет $\sim 50 \mu\text{m}$ (рис. 2, *b*). На изображениях скола данного слоя в РЭМ видно, что слой имеет микропористую структуру (размер пор $0.5\text{--}5 \mu\text{m}$) (рис. 2, *c*).

С использованием ПЭМ тонких фольг поперечного сечения („cross-section“) поверхностного оксидного слоя установлено, что сформированное в результате фемтосекундной лазерной обработки покрытие

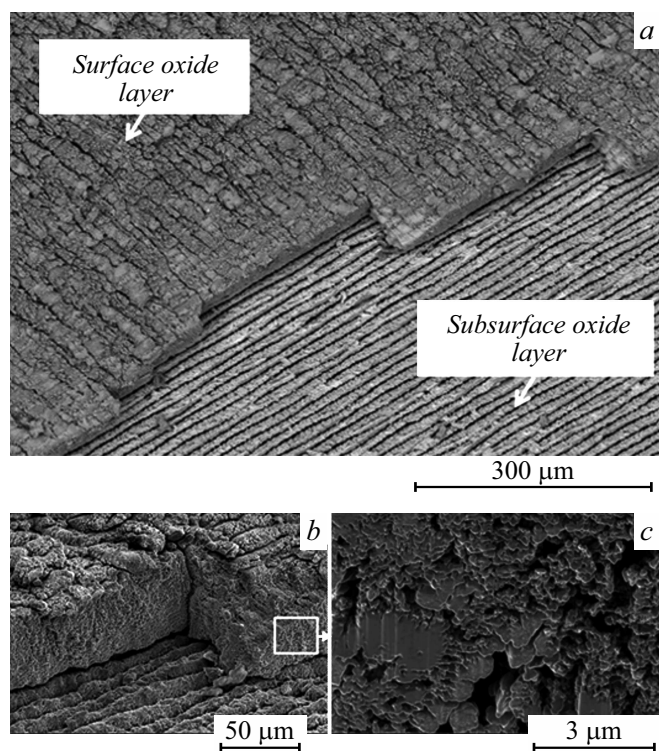


Рис. 2. Снимки РЭМ под углом (30°) поверхности титанового сплава ВТ1-0 после фемтосекундной лазерной обработки (полная экспозиция, $F \sim 1600 \text{ J/cm}^2$).

состоит из крупных (размером до нескольких микрометров) частиц фазы диоксида титана в модификации рутила (рис. 3, *a, b*) и наночастиц диоксида титана со средним размером $\sim 20 \text{ nm}$ в модификации анатаза (рис. 3, *b*).

Известно, что фазовый состав и морфология диоксида титана существенным образом влияют на его фотокаталитические свойства. Считается, что фотоактивность анатаза выше, чем у рутила, однако путем подбора оптимальных соотношений полиморфных модификаций (анатаз/рутил) можно достичь синергетического эффекта (существен-

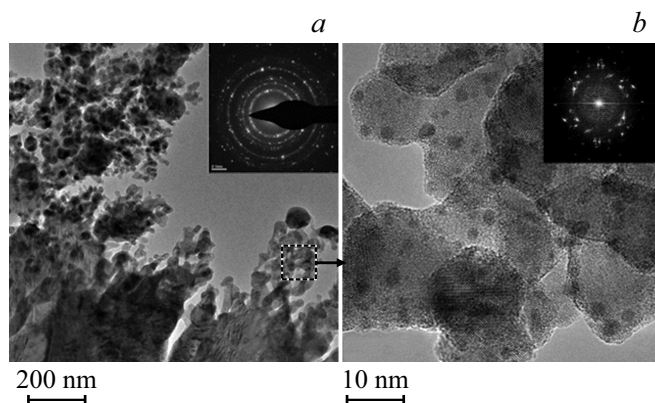


Рис. 3. Снимки ПЭМ поперечного сечения поверхностного оксидного слоя на титановом сплаве ВТ1-0 после фемтосекундной лазерной обработки (полная экспозиция, $F \sim 1600 \text{ J/cm}^2$). На вставках в правом верхнем углу представлены картины микродифракции (*a*) и фурье-преобразования (*b*) соответствующих областей.

ного увеличения фотокаталитической активности по сравнению с однофазным образцом). При этом присутствие в структуре покрытия сферических наночастиц, обладающих развитой поверхностью, должно способствовать более высокой скорости разложения органических соединений [17]. В целом развитая поверхность оксидного покрытия должна обеспечивать значительное повышение фотокаталитической активности диоксида титана, поэтому наиболее предпочтительным считается получение многомодальных (микро-, нано, мезо-) пористых структур [18].

Показанная нами на примере титана возможность синтеза при фемтосекундном лазерном облучении микропористого нанокристаллического оксидного слоя толщиной $\sim 50 \text{ nm}$ делает актуальной задачу по дальнейшему изучению фотокаталитических свойств таких покрытий и исследованию закономерностей и механизмов формирования оксидных пленок на поверхности титана и других металлов при воздействии лазерных импульсов ультракороткой длительности.

Исследование выполнено при поддержке государственного задания Министерства образования и науки РФ вузам № 3.3144.2017/4.6.

Список литературы

- [1] Гончаров А.А., Добровольский А.Н., Костин Е.Г., Петрик И.С., Фролова Е.К. // ЖТФ. 2014. Т. 84. В. 6. С. 98–106.
- [2] Huang N., Yang P., Leng Y.X., Chen J.Y., Sun H., Wang J., Wang G.J., Ding P.D., Xi T.F., Leng Y. // *Biomaterials*. 2003. V. 24. N 13. P. 2177–2187.
- [3] Исмагилов З.Р., Цикоза Л.Т., Шикина Н.В., Зарытова В.Ф., Зиновьев В.В., Загребельный С.Н. // *Успехи химии*. 2009. Т. 78. № 9. С. 942–955.
- [4] Song M., Zhang R., Dai Y., Gao F., Chi H., Lv G., Chen B., Wang X. // *Biomaterials*. 2006. V. 27. N 23. P. 4230–4238.
- [5] Le T.S., Ngo Q.B., Nguyen V.D., Nguyen H.C., Dao T.H., Tran X.T., Kabachkov E.N., Balikhin I.L. // *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 2014. V. 5. N 1. P. 015017.
- [6] Balikhin I.L., Berestenko V.I., Domashnev I.A., Kabatchkov E.N., Kurkin E.N., Troitski V.N., Nakhaev V.I. // *Biomed. Eng.* 2016. V. 49. N 6. P. 389–393.
- [7] Хороших В.М., Белоус В.А. // *ФИП*. 2009. Т. 7. № 3. С. 223–238.
- [8] Perez delPino A., Serra P., Morenza J.L. // *Thin Solid Films*. 2002. V. 415. N 1–2. P. 201–205.
- [9] Nánai L., Vajtai R., George T.F. // *Thin Solid Films*. 1997. V. 298. N 1–2. P. 160–164.
- [10] Perez del Pino A., Serra P., Morenza J.L. // *Appl. Surf. Sci.* 2002. V. 197–198. P. 887–890.
- [11] Adams D.P., Murphy R.D., Saiz D.J., Hirschfeld D.A., Rodriguez M.A., Kotula P.G., Jared B.H. // *Surf. Coat. Tech.* 2014. V. 248. P. 38–45.
- [12] Ghaith E.S., Hayakawa T., Kasuga T., Nogami M. // *J. Mater. Sci. Lett.* 2006. V. 41. N 8. P. 2521–2524.
- [13] Boinovich L.B., Modin E.B., Sayfutdinova A.R., Emelyanenko K.A., Vasiliev A.L., Emelyanenko A.M. // *ACS Nano*. 2017. V. 11. N 10. P. 10113–10123.
- [14] Landis E.C., Phillips K.C., Mazur E., Friend C.M. // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 112. N 6. P. 063108.
- [15] Бетехтин В.И., Колобов Ю.Р., Нарыкова М.В., Кардашев Б.К., Голосов Е.В., Кадомцев А.Г. // ЖТФ. 2011. Т. 81. В. 11. С. 58–63.
- [16] Kolobov Y.R., Golosov E.V., Vershinina T.N., Zhidkov M.V., Ionin A.A., Kudryashov S.I., Makarov S.V., Seleznev L.V., Sinitsyn D.V., Ligachev A.E. // *Appl. Phys. A*. 2015. V. 119. N 1. P. 241–247.
- [17] Nakata K., Fujishima A. // *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 2012. V. 13. N 3. P. 169–189.
- [18] Schneider J., Matsuoka M., Takeuchi M., Zhang J., Horiuchi Y., Anpo M., Bahnemann D.W. // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. N 19. P. 9919–9986.