

Обработка поверхности титана наносекундным лазерным излучением

Железнов Ю.А., Малинский Т.В., Миколуцкий С.И.[†], Хасая Р.Р., Хомич Ю.В.,
Ямщиков В.А.

[†]mikolserg@mail.ru

Институт электрофизики и электроэнергетики РАН,
Дворцовая наб. 18, 191186 Санкт-Петербург

Теоретически и экспериментально продемонстрирована возможность формирования нанорельефа на поверхности титана методом прямого лазерного наноструктурирования. С помощью атомно-силовой микроскопии определены характерные формы и размеры поверхностных наноструктур. Предложена теоретическая модель и произведена оценка характерных параметров наноструктур на поверхности титана.

Ключевые слова: лазерное наноструктурирование, обработка поверхности, титан.

Titanium surface processing by nanosecond laser radiation

R.R. Khasaya, Yu.V. Khomich, T.V. Malinskiy, S.I. Mikolutskiy, V.A. Yamshchikov,
Yu.A. Zheleznov

Institute for Electrophysics and Electric Power RAS, Dvortzovaya nab. 18, 191186 Saint Petersburg

It is demonstrated the possibility of nanorelief forming on the titan surface by direct laser nanostructuring in theoretical and experimental ways. There were measured characteristic forms and sizes of titan surface nanostructures by means of atomic force microscopy. It is suggested the theoretical model for calculation of characteristic parameters of titan surface nanostructures.

Keywords: laser nanostructuring, surface processing, titanium.

1. Введение

В последнее десятилетие уделяется повышенное внимание к наноструктурам как перспективному объекту для применения в различных областях науки и техники. Появляются новые направления - нанооптика, нанофотоника, наноэлектроника. Наноструктурирование поверхности приводит к улучшению тепловых, электронно-эмиссионных, трибологических свойств материалов [1-3], повышению биосовместимости имплантов с живыми тканями [4], а также к изменению гидрофильных и гидрофобных свойств тел [5,6].

Периодические и непериодические системы наночастиц являются новыми, искусственно созданными материалами, обладающими уникальными свойствами. Все это обуславливает необходимость исследования новых методов и создания установок для получения наноструктур на поверхности материалов.

Один из наиболее перспективных методов создания таких поверхностей - метод прямого лазерного наноструктурирования [7-12], в котором для получения

поверхностных нанорельефов используется лишь один лазерный пучок без каких-либо масок и без вспомогательной иглы атомно-силового микроскопа. Такой метод является достаточно простым и гибким, поскольку, с одной стороны, при использовании одного лазерного пучка малых размеров позволяет достичь высокой локальности воздействия, соответствующей размерам отдельного лазерного пятна (около 100x100 мкм) и шагу его сканирования по поверхности (порядка 1 мкм). С другой стороны, при применении программно-управляемого сканирования пучка по поверхности с высокой частотой повторения импульсов излучения позволяет наноструктурировать достаточно большие площади поверхности в пределах границ произвольных очертаний с высоким пространственным разрешением. Также он используется для увеличения эффективности топливных ячеек [12]. К достоинствам этого метода следует отнести возможность получения различных наноструктур с заданными свойствами, используя относительно простую и производительную установку, описанную в данной работе.

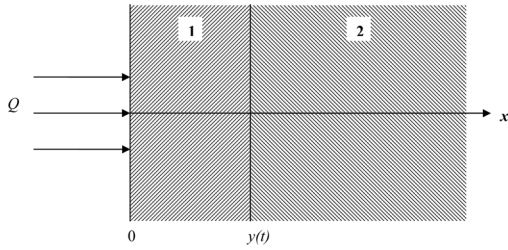


Рис. 1. Схематическое изображение теплового потока Q , падающего на поверхность металла. 1 – жидкая фаза, 2 – твердая фаза, $y(t)$ – движущаяся граница фазового перехода.

2. Описание модели

При определенных плотности энергии и длительности лазерного импульса происходит оплавление поверхностного слоя твердого тела. При прекращении действия импульса происходит охлаждение расплава за счет теплоотвода вглубь твердой фазы и последующее затвердевание материала на поверхности [13].

Пусть на поверхность металла падает тепловой поток импульсного лазерного излучения (рис.1). Мощность потока такова, что происходит фазовый переход твердое тело – жидкость.

Температурные поля в жидкой $T_1(x,t)$ и твердой $T_2(x,t)$ фазах описываются уравнениями теплопроводности с соответствующими граничными условиями:

$$\frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} = \frac{1}{a_1} \frac{\partial T_1}{\partial t}, 0 < x < y(t), \quad (1)$$

$$\frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} = \frac{1}{a_2} \frac{\partial T_2}{\partial t}, y(t) < x < \infty, \quad (2)$$

$$T_2(x,0) = T_2(\infty,t) = T_{in}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial Q(t)}{\partial t} = -\lambda \frac{\partial T_1}{\partial x} \Big|_{x=0}, \quad (4)$$

$$T_1 \Big|_{x=y(t)} = T_2 \Big|_{x=y(t)} = T_k, \quad (5)$$

где $y(t)$ — движущаяся граница фазового перехода, $a=\lambda/c\rho$, λ , c — соответственно, теплопроводность, теплопроводность и удельная теплоемкость, ρ — плотность материала, $Q(t)$ — поглощенная энергия на единицу поверхности за время $t < \tau$, τ — длительность импульса, T_k — температура фазового перехода, T_{in} — начальная температура. Индекс 1 соответствует жидкой фазе, а 2 — твердой. Координата x отсчитывается от поверхности.

Подробное решение уравнений (1), (2) с граничными условиями (3)-(5), а также задачи об охлаждении расплавленного слоя за счет теплоотвода вглубь твердой фазы представлено в [11,14]. Используя вариационный принцип для основных законов теплопроводности и кинетическое уравнение из теории зародышеобразования, было получено выражение для характерного размера зародыша кристаллической фазы в переохлажденной жидкости [10]:

$$r(t) = v_0 d \exp\left(-\frac{U}{kT_k}\right) \frac{kT_k^2}{U\varepsilon} \times \left\{ \frac{h}{U+h} - \exp\left(-\frac{U\varepsilon t}{kT_k^2}\right) + \frac{U}{U+h} \exp\left[-\frac{\varepsilon t(U+h)}{kT_k^2}\right] \right\}. \quad (6)$$

Здесь v_0 — дебаевская частота колебаний атомов в переохлажденной жидкости, U — энергия активации перемещения атома, kT — тепловая энергия, d — характерный размер, приходящийся на один атом, h — теплота фазового превращения на один атом, ε — средняя скорость охлаждения расплава.

Используя выражение (6) можно оценить характерный радиус зародыша кристаллической фазы, то есть, другими словами, размер наноструктур, образующихся на поверхности материала при ее оплавлении лазерными наносекундными импульсами [14].

3. Экспериментальная установка

Формирование микро- и наноструктур на поверхности материала в значительной степени определяется процессом перехода из жидкого состояния в твердое. На ход этого процесса влияют такие параметры лазерного излучения, как длина волны, длительность, плотность энергии, частота следования импульсов. Из анализа влияния данных параметров, проведенных в [15], следует, что для формирования микро и наноструктур важным параметром является время, в течение которого среда находится в жидком состоянии. Время жизни расплава зависит от энергии излучения и показателя поглощения. Чем больше глубина проникновения излучения в материал, тем короче должна быть длительность импульса. Для получения структур с характерными размерами меньше нескольких микрон нужно использовать импульсы короче нескольких десятков наносекунд.

Целесообразным является использование лазеров с пико- и фемтосекундными длительностями импульса или лазеров, работающих в ультрафиолетовой области, где многие материалы обладают большим поглощением. На сегодняшний день пико- и фемтосекундные лазеры имеют высокую стоимость и не достаточно широко распространены, поэтому в установке решено использовать импульсный ArF-лазер с длительностью импульса 10 нс. У него длина волны излучения составляет 193 нм и сильно поглощается большинством материалов (оптический показатель поглощения составляет около 10^5 см^{-1}), что позволяет получать резкие температурные градиенты, необходимые для получения наноструктур.

Схема установки показана на рис.1. В ее состав входят два лазера 1 и 1'. Эксимерный лазер 1 СЛ-5200 (ООО Оптосистемы, Россия) обладает следующими характеристиками:

- длина волны излучения - 193 нм;
- энергия в импульсе - до 30 мДж;
- частота следования импульсов - до 200 Гц;

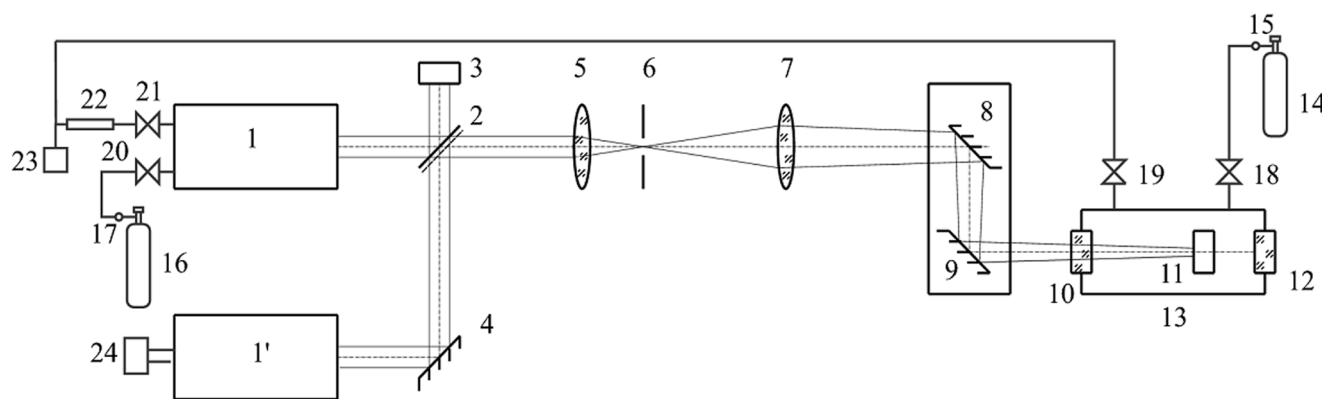


Рис. 2. Схема установки для микро- и нано-структурирования.

- длительность импульса - 10 нс.

Импульсный твердотельный лазер 1' Opolette HR 2731 (OPOTEC Inc., USA) имеет следующие параметры:

- длины волн излучения - 353 нм и 503 нм;
- энергия в импульсе - до 8 мДж;
- частота следования импульсов - до 100 Гц;
- длительность импульса - 10 нс.

Использование двух лазеров позволяет создавать микро- и наноструктуры на самых различных материалах, как металлических, так и диэлектрических.

Известно, что форма и размеры получающихся микро- и наноструктур зависят в том числе и от числа импульсов, энергии, длины волны излучения, частоты следования импульсов. Все перечисленные параметры можно менять в программах управления лазерами.

Излучение от выбранного лазера при помощи системы из дихроичных зеркал 2, 2' и зеркала 4 направляется в формирующую оптическую систему, состоящую из конденсора 5, маски 6 и проекционного объектива 7. Система создает в плоскости обрабатываемой поверхности пятно определенных размеров.

Для контроля энергии лазерного импульса используется измеритель 3.

Для обработки больших площадей требуется сканирование по поверхности объекта. В установках подобного типа сканирование можно осуществлять или перемещением образца, или лазерным лучом. Сканирование образцом в неподвижной камере в условиях агрессивной среды сопряжено со значительными трудностями. Сканирование путем перемещения газовой камеры требует мощных подвижек. Поэтому в данной установке сканирование осуществляется путем перемещения зеркал 8 и 9, введенных в ход луча. При перемещении зеркал в плоскости, параллельной обрабатываемой поверхности, происходит перемещение лазерного пятна по поверхности, при этом размеры последнего не меняются.

Перемещение поворотных зеркал происходит при помощи подвижек 8MT180, управляемых контроллером 8SMC1-USBhF (Standa Ltd, Lithuania) от персонального компьютера.

Скорость перемещения луча по поверхности обрабатываемого образца можно менять в диапазоне от 1.25 мкм/с до 800 мкм/с.

Обрабатываемый образец 11 помещается в газовую камеру 13 с флюоритовыми окнами 10 и 12. Один вывод камеры через вентиль 19 подключен к вакуумному насосу 23 N823.3ANE (KNF Neuberger GmbH, Germany). Второй вывод камеры через вентиль 18 подключается к газовой системе, состоящей из редуктора 15 и баллона с газом 14. Газовая камера позволяет проводить обработку при давлениях от 50 до 2000 мБар.

Характер образующихся структур и их размеры сильно зависят от окружающей газовой среды. Например, при обработке в воздухе в периферийной зоне пятна наблюдаются осажденные продукты реакций, проходящих при абляции. Эти продукты в ряде случаев являются нежелательными, т.к. препятствуют образованию микро- и наноструктур. Для устранения нежелательных продуктов обработка может проводиться в специальной газовой среде, например в инертных газах (He, Ar, Ne и т.д.).

4. Результаты и их обсуждение

Для проведения эксперимента по прямому лазерному наноструктурированию в качестве образцов в работе использованы пластины из титана марки BT1-0 с поперечными размерами 8x8 мм и толщиной 2 мм. Поверхности пластин были отполированы до 14 класса чистоты. После необходимой обработки образцы помещались в камеру 13 (рис.2) и облучались в неподвижном лазерном пучке. Для детального анализа профилей облученных образцов и выявления субмикронных и наноструктур на поверхности использовался атомно-силовой микроскоп (АСМ) Solver P47.

Интенсивность лазерного излучения была максимальной в центре пятна облучения и спадала к его периферии. При многократном импульсном воздействии на один и тот же участок поверхности в центре пятна возникал глубокий кратер, из которого произошло удаление материала. Однако на периферии, где интенсивность лазерного излучения снижалась, наблюдалось только оплавление поверхности. С помощью АСМ-анализа в центральной высокоинтенсивной части пятна не было выявлено структур субмикронных размеров. Однако формирование интересующих нас наноструктур было

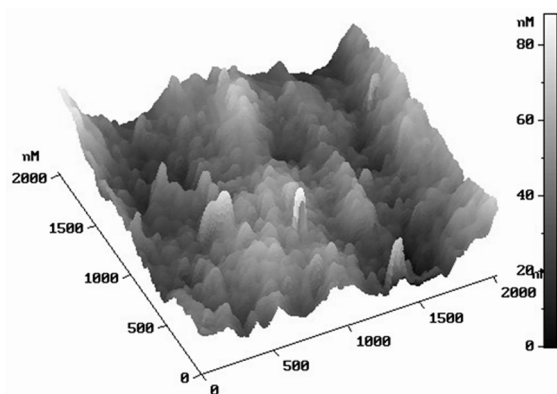


Рис. 3. Полученное с помощью АСМ 3D-изображение необлученной поверхности титана.

обнаружено в периферийной низкоинтенсивной части зоны облучения.

На рис.3 представлено изображение исходной поверхности образца титана, где можно наблюдать шероховатость с характерными размерами вдоль поверхности 200-500 нм и высотой 40-50 нм, а также шероховатость в виде выпуклостей с размерами вдоль поверхности около 100 нм и высотой 20 нм.

После обработки наносекундным лазерным излучением на поверхности титана в периферийной низкоинтенсивной области пятна наблюдались шероховатости с характерными размерами вдоль поверхности около 300-600 нм и высотой 100 нм, а также наложенная на нее мелкомасштабная шероховатость в виде выпуклостей с характерными размерами 50-60 нм (рис.4).

Расчет с помощью приведенной выше теоретической модели для титана [11] дает величину характерного размера (радиуса) зародыша около 25 нм при плотности энергии 2 Дж/см² и времени воздействия 10⁻⁶ с. Это соответствует поверхностной наноструктуре округлой формы с диаметром около 50 нм, что согласуется с данными, полученными в ходе эксперимента.

5. Заключение

Проведенные исследования продемонстрировали возможность формирования наноструктур на поверхности титана при ее обработке лазерным наносекундным излучением. Облучение образцов производилось с помощью установки прямого лазерного микро- и наноструктурирования на основе ArF-лазера с длиной волны 193 нм.

Измерения с помощью атомно-силового микроскопа показали образование нанорельефа с характерными размерами вдоль поверхности около 300-600 нм и высотой 100 нм, а также наложенной на нее мелкомасштабной шероховатости в виде выпуклостей с характерными размерами 50-60 нм. Расчет параметров формирующихся наноструктур на основе предложенной теоретической модели дает величину порядка 50 нм, что согласуется с результатами эксперимента.

Работа была поддержана грантом РФФИ 14-02-31288-мол_а.

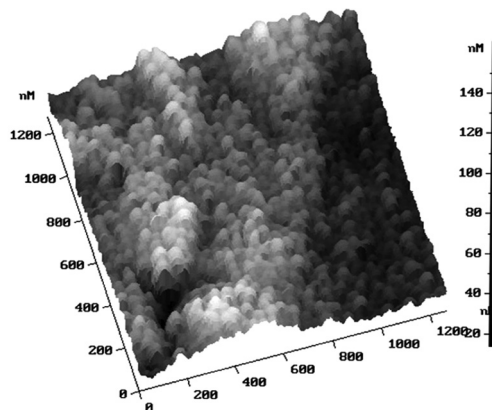


Рис. 4. Полученное с помощью АСМ 3D-изображение поверхности титана, облученной ArF-лазером.

Литература

1. H.A. Quintana, E. Song, G.T. Wang, J.A. Martinez. Chem. Eng. Process Tech. **1**, 1008 (2013).
2. C.-T. Hsieh, J.-M. Chen, H.-H. Lin, H.-C. Shih. Appl. Phys. Lett. **83**, 3383 (2003).
3. V.Y. Fominskii, S.N. Grigor'ev, R.I. Romanov, V.N. Nevolin. Tech Phys. **57**(4), 516 (2012).
4. E.A. Remeeva, I.B. Rozanova, V.M. Elinson, V.I. Sevastianov. Int. J. Artif. Organs. **28**(9), 89 (2005).
5. P.F. Rios, H. Dodiuk, S. Kenig, S. McCarthy, A. Dotan. J. Adhesion Sci. Technol. **20**(6), 563 (2006).
6. M.C. Ferrara, L. Pilloni, S. Mazzarelli, L. Tapfer. J. Phys. D: Appl. Phys. **43**, 095301 (2010).
7. V.N. Tokarev, V.Yu. Khomich, V.A. Shmakov, V.A. Yamschikov. Fiz. Khim. Obrab. Mater. **4**, 15 (2008). (in Russian) [В.Н. Токарев, В.Ю. Хомич, В.А. Шмаков, В.А. Ямщиков. Физика и химия обработки материалов. **4**, 15 (2008).]
8. V.N. Tokarev, V.Yu. Khomich, V.A. Shmakov, V.A. Yamschikov. Doklady Physics. **53**(4), 206 (2008).
9. K.E. Lapshin, A.Z. Obidin, V.N. Tokarev, V.Yu. Khomich, V.A. Shmakov, V.A. Yamschikov. Rossiiskie Nanotekhnologii. **2**(11-12), 50 (2007). (in Russian) [К.Э. Лапшин, А.З. Обидин, В.Н. Токарев, В.Ю. Хомич, В.А. Шмаков, В.А. Ямщиков. Российские нанотехнологии. **2**(11-12), 50 (2007).]
10. V.N. Tokarev, V.A. Shmakov, V.Yu. Khomich, R.R. Khasaya, S.I. Mikolutsky, S.V. Nebogatkin, V.A. Yamschikov. Proc. of the 29th Intern. Congress on Applications of Lasers and Electrooptics. 1257 (2010).
11. S.I. Mikolutskiy, V.Yu. Khomich, V.A. Shmakov, V.A. Yamschikov. Nanotechnologies in Russia. **6**(11-12), 733 (2011).
12. V.Yu. Khomich, Yu.M. Urlichich, V.A. Shmakov, V.N. Tokarev, A.M. Galstyan, S.I. Mikolutskiy, T.V. Malinskiy, D.V. Ganin. Inorganic Materials: Applied Research. **4**(3), 201 (2013).
13. V.Yu. Khomich, V.A. Shmakov. Doklady Physics. **56**(6), 309 (2011).
14. V.Yu. Khomich, S.I. Mikolutskiy, V.A. Shmakov, V.A. Yamschikov. Proc. of the International Conference Nanomaterials: Application and Properties. **1**(4), 04RES01 (2012).
15. K.W. Kolasinski. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. **11**(5-6), 76 (2007).