

Создание и исследование нанопористых плёнок двуокиси титана методом импульсной интерференционной литографии

Ю.К.Верёвкин, В.Н.Петряков, В.Н.Буренина, Д.О.Филатов, Д.А.Воронцов

Исследован простой и недорогой способ создания глубоких нанопор на поверхности двуокиси титана, основанный на использовании прямого воздействия на неё лазерного излучения в режиме интерференции четырёх мощных когерентных пучков. Одновременно с созданием нанопор плёнки переходят из аморфного в поликристаллическое состояние. Модификация плёнок TiO_2 , возникающая при воздействии лазерного излучения в таком режиме, может использоваться для усиления их биофотокаталитических свойств, оптимизации солнечных элементов и других приложений.

Ключевые слова: нанопористые структуры, интерференция мощного излучения, кристаллизация двуокиси титана.

1. Введение

Свойства двуокиси титана активно исследуются с точки зрения возможности его применения в различных приложениях. Отметим направление, связанное с созданием недорогих и надёжных солнечных элементов [1–6]. Перспективны и интересны исследования по фотобиокатализу [7–11], в том числе по получению водорода при разложении воды в присутствии TiO_2 [12–15]. Достаточно полный обзор применения двуокиси титана представлен в работе [16]. Двуокись титана обладает высокой химической стойкостью, совместимостью с биотканями, большим коэффициентом преломления (свыше 2) в видимом и ИК диапазонах излучения. Эти свойства важны для создания дифракционных решёток, фотонных кристаллов, молекулярных сепараторов. Для развития многих приложений, указанных выше, используются пористые плёнки TiO_2 , которые получают при обработке плёнок пучками ионов. Хорошо известно, что развитая поверхность катализаторов увеличивает эффективность их работы. Существенный интерес к методам создания нанопор связан с такими материалами как германий, кремний, SiN [17–20].

2. Результаты экспериментальных исследований

В наших исследованиях для создания нанопористых плёнок TiO_2 используется мощное импульсное излучение ХеСI-лазера в режиме интерференции четырёх пучков. Преимущество этого метода заключается в том, что нанопоры получаются в результате прямого лазерного воздействия в одностадийном процессе. В результате по-

верхность основного материала не подвергается химическому загрязнению, что может оказаться важным для прикладных целей. Выходное излучение лазера имело следующие параметры: энергия в импульсе до 200 мДж, длительность импульсов 15–20 нс, расходимость излучения близка к дифракционной, длина когерентности более 30 см. Для разделения исходного излучения на четыре пучка и последующего их сведения для интерференции на образце применялись диэлектрические зеркала. Оптическая схема лазерной установки и схема интерференции четырёх пучков на образце использовались ранее авторами [21–23]. Одна пара пучков имела ТЕ поляризацию, а другая – ТМ поляризацию. При выбранных углах падения излучения на образец такое распределение поляризаций обеспечивает эффективную интерференцию всех четырёх пучков. Исследованы два способа получения нанопор: при воздействии на плёнку одним и двумя лазерными импульсами. В экспериментах использовались плёнки TiO_2 , полученные по золь-гельной технологии на кварцевых подложках. Толщина плёнок изменялась в пределах 450–650 нм.

На рис.1 показано полученное с помощью атомносилового микроскопа (АСМ) изображение участка поверхности плёнки TiO_2 после воздействия на него одного лазерного импульса. Плотность энергии на образце в этих экспериментах составляла ~ 300 мДж/см². Из этих измерений видно, что глубина пор не превышает 30 нм. При такой глубине площадь поверхности увеличивается незначительно.

Характер модификации плёнки при воздействии на неё двух импульсов лазерного излучения был существенно иным (рис.2). Плотность лазерной энергии в этом случае изменялась от 300 до 500 мДж/см². Статистическая обработка морфологии рельефа поверхности показала, что разность между его максимальной и минимальной высотами изменялась в пределах 320–600 нм. Такой перепад высот рельефа поверхности плёнки обеспечивает увеличение площади более чем на 50 %.

В процессе экспериментов мы обнаружили полезный эффект кристаллизации плёнки после облучения. Исходная плёнка была аморфной, что видно из картины дифракции электронов (рис.3). Измерения выполнялись на

Ю.К.Верёвкин, В.Н.Петряков, В.Н.Буренина. Институт прикладной физики РАН, Россия, 603950 Н.Новгород, ул. Ульянова, 46; e-mail: verevkin@appl.sci-nnov.ru
Д.О.Филатов, Д.А.Воронцов. Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского, Россия, 603950 Н.Новгород, просп. Гагарина, 23

Поступила в редакцию 7 июля 2010, после доработки – 16 августа 2010.

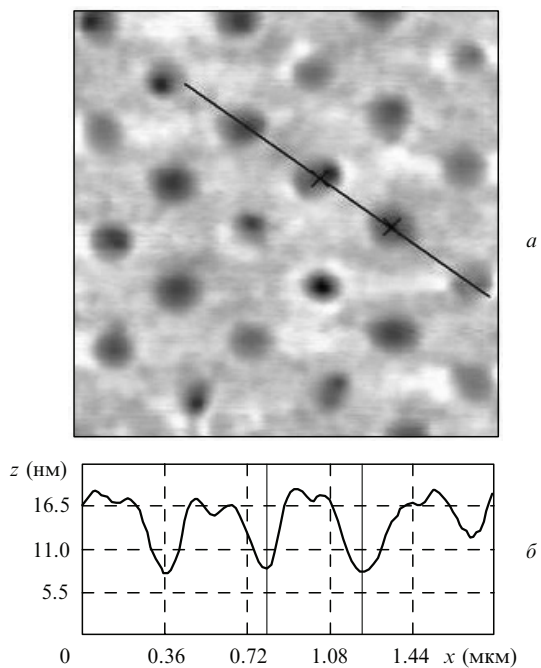


Рис.1. АСМ-изображение участка поверхности плёнки TiO₂ после воздействия одного импульса лазерного излучения в режиме интерференции четырёх пучков (а) и поперечный профиль этого изображения вдоль жирной линии на рис.1,а (б).

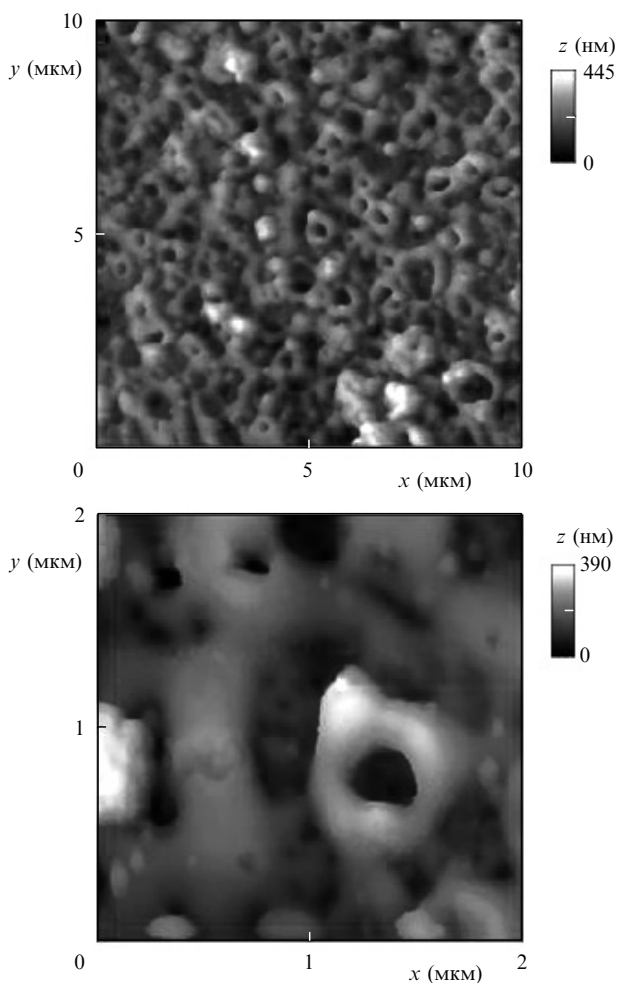


Рис.2. АСМ-изображения участка поверхности плёнки TiO₂ в различном масштабе после воздействия двух импульсов лазерного излучения в режиме интерференции четырёх пучков.

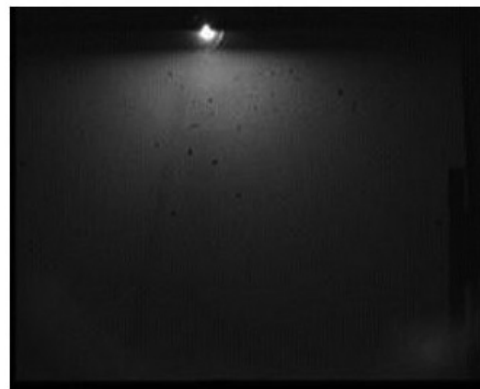


Рис.3. Картина дифракции электронов на исходной плёнке, полученная на электронографе ЭМР-102.

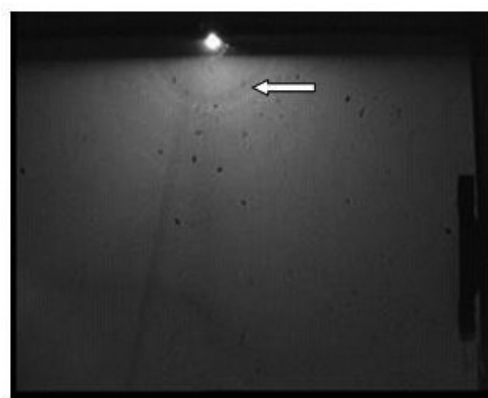


Рис.4. Картина дифракции электронов на плёнке после воздействия на неё лазерного излучения, полученная на электронографе ЭМР-102. Стрелка указывает на кольца в распределении дифрагировавших электронов.

электронографе ЭМР-102 в режиме отражения электронов при ускоряющем напряжении 50 кВ. После воздействия лазерного излучения плёнка стала проявлять поликристаллические свойства, что видно из появления колец в распределении дифрагировавших электронов (рис.4).

Такое существенное различие результатов модификации плёнки двуокиси титана при воздействии одного и двух лазерных импульсов можно объяснить следующими процессами. Исходно аморфная плёнка, полученная по золь-гельной технологии, имеет мелкодисперсную структуру и обладает высоким порогом оптической модификации. При воздействии первого лазерного импульса плёнка становится поликристаллической и порог лазерной модификации понижается. Второй лазерный импульс действует на эту поликристаллическую (более рыхлую) плёнку, что приводит к созданию нанопор глубиной 350–650 нм, что в десять–двадцать раз больше, чем при воздействии одного импульса.

3. Заключение

В настоящей работе обнаружен и исследован недорогой способ создания глубоких нанопор на поверхности двуокиси титана, основанный на использовании интерференции четырёх мощных когерентных пучков лазерного излучения. Модификация плёнок TiO₂, возникающая при воздействии лазерного излучения, может использоваться для усиления её биофотокаталитических

свойств, оптимизации солнечных элементов и других приложений. В ближайшее время авторы планируют провести исследования бактерицидных свойств плёнок TiO_2 с нанопористыми структурами.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке гранта Комиссии европейского сообщества ЕС FP-6 IST-4 № 027976 и гранта Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 27.

1. Fan X., Demaree D.P., John J.M.St., Tripathi A., Oliver S.R.J. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 193108 (2008).
2. Menzies D.B., Dai Q., Bourgeois L., Caruso R.A., Cheng Y.-B., Simon G.P., Spiccia L. *Nanotechnol.*, **18**, 125608 (2007).
3. Al-Dmour H., Taylor D.M., Cambridge J.A. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, 5034 (2007).
4. Lin C.-J., Yu W.-Y., Chien Sh.-H. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 233120 (2007).
5. Lin C.-J., Yu W.-Y., Chien Sh.-H. *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 133107 (2008).
6. Tien T.-C., Pan F.-M., Wang L.-P., Lee C.-H., Tung Y.-L., Tsai S.-Y., Lin C., Tsai F.-Y., Chen S.-J. *Nanotechnol.*, **20**, 305201 (2009).
7. Wu Y., Jia W., An Q., Liu Y., Chen J., Li G. *Nanotechnol.*, **20**, 245101 (2009).
8. Tafer D.N., Wang J., Wu N., Lewis J.P. *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 093101 (2009).
9. Eufinger K., Poelman D., Poelman H., De Gryse R., Marin G.B. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **40**, 5232 (2007).
10. Yu H., Yu J., Cheng B., Liu S. *Nanotechnol.*, **18**, 065604 (2007).
11. Chuang H.-Y., Chen D.-H. *Nanotechnol.*, **20**, 105704 (2009).
12. Lin C.-J., Lu Y.-T., Hsieh C.-H., Chien S.-H. *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 113102 (2009).
13. Chi C.-F., Liao S.-Y., Lee Y.-L. *Nanotechnol.*, **21**, 025202 (2010).
14. Dai K., Peng T., Ke D., Wei B. *Nanotechnol.*, **20**, 125603 (2009).
15. Das P.P., Mohapatra S.K., Misra M. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**, 245103 (2008).
16. Перменова Е.П. *Канд. дис.* (М., Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, 2009).
17. Jing C., Zhang C., Zang X., Zhou W., Bai W., Lin T., Chu J. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **10**, 065001 (2009).
18. Dawood M.K., Liew T.H., Lianto P., Hong M.H., Tripathy S., Thong T.L., Choi W.K. *Nanotechnol.*, **21**, 205305 (2010).
19. Escorcía-García J., Martínez O.S., Gracia-Jiménez J.M., Agarwal V. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**, 145101 (2009).
20. Popa A.-M., Niedermann P., Heinzelmann H., Hubbel J.A., Pugin R. *Nanotechnol.*, **20**, 485303 (2009).
21. Верёвкин Ю.К., Петряков В.Н., Гущина Ю.Ю., Пенг Ч.С., Тан С., Песса М., Ванг З., Олайзола С.М., Тиссеранд С. *Квантовая электроника*, **40** (1), 73 (2010).
22. Tan C., Peng C.S., Petryakov V.N., Verevkin Yu.K., Zhang J., Wang Z., Olaizola S.M., Berthou T., Tisserand S., Pessa M. *New J. Phys.*, **10**, 023023 (2008).
23. Бредихин В.И., Верёвкин Ю.К., Дауме Э.Я., Кузнецов С.П., Мальшакова О.А., Петряков В.Н., Востоков Н.В., Полужкин Н.И. *Квантовая электроника*, **30** (4), 333 (2000).