

PACS numbers: 79.20.Ds, 79.20.Eb, 81.07.Bc, 81.15.Fg, 81.16.Mk, 81.16.Rf

Одержання плівок із упорядкованою структурою за лазерно-стимульованого випаровування водного розчину мідного купоросу

І. І. Бондар¹, В. В. Суран¹, О. Й. Міня¹, А. К. Шуаїбов¹,
В. М. Красилинець², А. М. Соломон²

¹ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,
пл. Народна, 3,
88000 Ужгород, Україна

²Інститут електронної фізики НАН України,
вул. Університетська, 21,
88000 Ужгород, Україна

Наведено методику, техніку та результати дослідження структурування поверхні скла за лазерно-стимульованого випаровування водних розчинів мідного купоросу з поверхні скляної підкладки в повітрі атмосферного тиску. Використовувалося випромінення лазера з довжиною хвилі генерації $\lambda = 1,06$ мкм. Тривалість лазерних імпульсів складала 40 нс, частота їхнього слідування $f = 1$ Гц. В дослідженнях використовувалися дві практично однакові за об'ємами та розмірами краплі одновідсоткового водного розчину мідного купоросу. В експерименті одна з цих крапель опромінювалася лазерним випроміненням, а інша залишалася контрольною. Густина потужності лазерного випромінення на поверхні досліджуваної краплі розчину $\approx 1,8 \cdot 10^{10}$ Вт/м². Тривалість опромінювання лазерним випроміненням досліджуваної краплі дорівнювала тривалості повного висихання контрольної краплі та складала 210 хв. При цьому із обох крапель на поверхні скла утворилися плівки, які істотно відрізняються між собою. Контрольна плівка є однорідною та не має структури. А плівка, яку одержано під дією лазерного випромінення, є сильно структурованою. Структура цієї плівки містить як упорядковані, так і неупорядковані елементи. Характерні розміри цих елементів складала близько 0,1–2 мкм. Дослідження спектрів пропускання одержаних плівок у видимій області спектру (400–800 нм) показали, що пропускання контрольної плівки залежить від довжини хвилі світла; воно відчутно зменшується при переході до світлових хвиль з великими довжинами хвиль. Пропускання ж плівки, утвореної під дією лазерного випромінення, приблизно в 2–3 рази менше за пропускання контрольної плівки, але воно практично не залежить від довжини хвилі випромінення. Ре-

зультати наших досліджень вказують на принципову можливість одержання відносно прозорих плівок із упорядкованими структурами методом опромінення потужним наносекундним лазерним випроміненням водних розчинів солей перехідних металів.

The methodology, technique and results of investigation of structurization of a glass surface at laser-stimulated evaporation of water solutions of copper vitriol from a surface of a glass substrate in air of atmospheric pressure are presented. We used laser radiation with a wavelength of $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$. The duration of the laser pulses was 40 ns; their frequency was $f = 1 \text{ Hz}$. The studies used two drops of one percent water solution of copper sulphate, which were almost identical in volume and size. In the experiment, one of these drops was irradiated with laser radiation, and the other one remained as a control one. The power density of laser radiation on the surface of the investigated drop of solution was $1.8 \cdot 10^{10} \text{ W/m}^2$. The duration of laser irradiation of the investigated drop was equal to the duration of complete drying of the control drop and was 210 minutes. In this case, from both drops on the surface of the glass, films were formed and they differ significantly from each other. The control film is homogeneous and has no structure. Moreover, the film, which is obtained under the action of laser radiation, is highly structured. The structure of this film contains both ordered and unordered elements. The typical dimensions of these elements were of about 0.1–2 μm . Studies of the transmission spectra of the obtained films in the visible region of the spectrum (400–800 nm) showed that the transmission of the control film depends on the wavelength of light; it is significantly reduced in the transition to light waves with large wavelengths. The transmission of film formed under the action of laser radiation is approximately 2–3 times less than the transmission of the control film, but it is almost independent on the wavelength of the radiation. The results of our investigation indicate the fundamental possibility of obtaining relatively transparent films with ordered structures by irradiation with a powerful nanosecond laser radiation of aqueous solutions of salts of transition metals.

Ключові слова: випромінювання лазера на ітрій-алюмінієвому гранаті, водний розчин мідного купоросу, лазерно-стимульоване випаровування, плівки, мікрофотографії, упорядкована структура, спектри пропускання.

Key words: yttrium–aluminium garnet laser radiation, water solution of copper sulphate, laser-stimulated evaporation, films, microphotographs, ordered structure, transmission spectra.

(Отримано 17 листопада 2020 р.)

1. ВСТУП

Поверхневі наноструктури мають перспективи практичних застосувань у високодисперсних системах, зокрема, адсорбентах, ката-

лізаторах, наповнювачах композитних матеріалів, мембранних і ряді інших низькорозмірних системах з квантовими ефектами [1]. Утворення таких структур на поверхні твердих тіл здійснюють різними хемічними та фізичними методами [2–4]. Так, в [2] проаналізовано основні досягнення в області електрохемічної синтези наноструктурованих оксидних покриттів на алюмінії, титані та ніобії, розглянуто експериментальні дані з досліджень морфології та фізико-хемічних характеристик наноструктурованих оксидних покриттів на вентильних металах, а також їхні можливі практичні застосування.

Дослідження відбитків на поверхні електрод сильнострумowego наносекундного розряду в повітрі атмосферного тиску, ініційованого втікаючими електронами, показало, що на поверхні аноди формуються різні поверхневі структури мікро- та нанорозмірності, що уможливорює проводити модифікування та структурування її поверхні [3].

Використання перенапруженого біполярного розряду наносекундної тривалості в повітрі атмосферного тиску між електродами з міді, цинку та неіржавійної сталі уможливило одержати поверхневі наноструктури оксидів перехідних металів, які були осаджені на діелектричну підкладинку, розміщену біля системи електрод [4–6].

В [7] розглянуто досягнення в області технологій одержання періодичних структур на поверхні напівпровідників, металів і діелектриків переважно за дії лазерного випромінення нано-, піко- та фемтосекундної тривалості та відзначено, що періодичні поверхневі структури можуть застосовуватися для виготовлення нових типів МДН-транзисторів рідкокристалічних дисплеїв і комірок сонячних елементів.

В [8] повідомлялося, про одержання тонкої наноструктурованої плівки оксиду Феруму на підкладинці з сапфіру за дії лазерного випромінення з довжиною хвилі у 1064 нм. Плівка, ймовірно, знаходилася в суперпарамагнетному стані, що важливо для використання в газочутливих сенсорах і різних магнетних пристроях медицини та біофізики.

Характеристики структурованої й модифікованої поверхні та механізми її структурування із застосуванням лазерно-стимульованого випаровування розчинів солей з поверхні твердих тіл, зокрема, під дією розфокусованих лазерних променів інфрачервоного діяпазону спектру, на даний час мало досліджені та представляють інтерес для більш детального вивчення з метою практичного використання їх. Особливу зацікавленість представляють такі дослідження, що можуть проводитися з використанням широко доступних твердотільних лазерів з тривалістю імпульсів генерації в межах 5–50 нс.

В даній роботі наведено методику, техніку та результати дослідження структурування поверхні скла при лазерно-стимульованому випаровуванні водних розчинів солі CuSO_4 з поверхні скляної підкладки в повітрі атмосферного тиску.

2. ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА РЕЗУЛЬТАТИ

Для створення плівок із водного розчину мідного купоросу (CuSO_4) використовувалося випромінення лазера на ітрій-алюмінієвому гранаті (ЛІАГ). Схему експерименту наведено на рис. 1. Основним вузлом експериментальної устатковини служив оптичний квантовий генератор з модульованою добротністю резонатора (1). Він випромінював імпульси інфрачервоного світла з довжиною хвилі у 1,06 мкм. Тривалість лазерного імпульсу була 40 нс. Частота слідування лазерних імпульсів складала 1 Гц. Генерація здійснювалася на одній поперечній і багатьох повздовжніх модах. При цьому лазерний імпульс мав Гаусові просторовий і часовий розподіли.

Випромінення від генератора направлялося у підсилювальний каскад (2), який складався із трьох однопрохідних підсилювачів лазерного випромінення. Енергія в лазерному імпульсі після підсилення складала 0,05 Дж. Після виходу із підсилювального каскаду лазерне випромінення за допомогою поворотної призми 4 направлялося вертикально вниз на предметний столик 5. На ньому розміщувалася скляна пластинка 6 із двома практично ідентичними за об'ємами та розмірами краплями 7 і 8 водного розчину мідного купоросу. Під час експерименту одна з цих крапель (7) опромінювалася лазерним випроміненням, а інша залишалася контрольною (вона не опромінювалася лазерним випроміненням і висихала за нормальних атмосферних умов). Для збі-

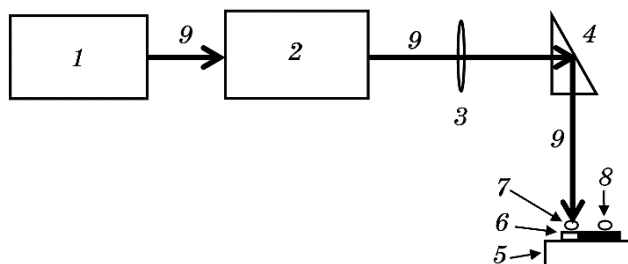


Рис. 1. Схема експериментальної устатковини: 1 — оптичний квантовий генератор на ітрій-алюмінієвому гранаті; 2 — каскад із трьох підсилювачів лазерного випромінення; 3 — розсіювальна лінза; 4 — поворотна призма; 5 — предметний столик; 6 — скляна пластинка; 7 і 8 — ідентичні краплі розчину мідного купоросу; 9 — лазерне випромінення.¹

льшення діаметра пучка лазерного випромінення (4 мм) до діаметра крапель розчину (15 мм) в експерименті використовувалася розсіювальна лінза 3.

Наведені вище енергетичні та геометричні характеристики лазерного випромінення вказують на те, що середня густина потужності лазерного випромінення на поверхні досліджуваної краплі розчину складала приблизно $1,8 \cdot 10^{10}$ Вт/м².

В експерименті використовувався одновідсотковий водний розчин мідного купоросу. Тривалість опромінювання лазерним випроміненням досліджуваної краплі дорівнювала тривалості повного висихання контрольної краплі та складала 210 хв. Зазначимо, що крапля, яка опромінювалася лазерним випроміненням, висохла приблизно за 150 хв., так що решту часу лазерне випромінення уже діяло на пляму, що висохла. При цьому із обох крапель на поверхні скла утворилися плівки, які за структурою істотно відрізняються між собою.

За допомогою оптичного мікроскопу було здійснено фотографування обох цих плівок. На відповідних світлинах реєструвалися центральні частини плівок. У випадку плівки, одержаної під дією лазерного випромінення, в цю частину попадало випромінення з максимальними інтенсивностями. Відповідні світлини наведено на рис. 2. Підсвічування плівок у мікроскопі здійснювалося лампою розжарювання. Збільшення мікроскопа дорівнювало $\times 1500$. Ширини наведених на рис. 2 світлин відповідають розміру в 2 мкм на відповідних плівках.

Як впливає із наведених світлин, контрольна плівка (рис. 2, *a*) є достатньо однорідною із дрібними вкрапленнями темного кольору, які, ймовірно, є кристалами мідного купоросу. Що ж сто-

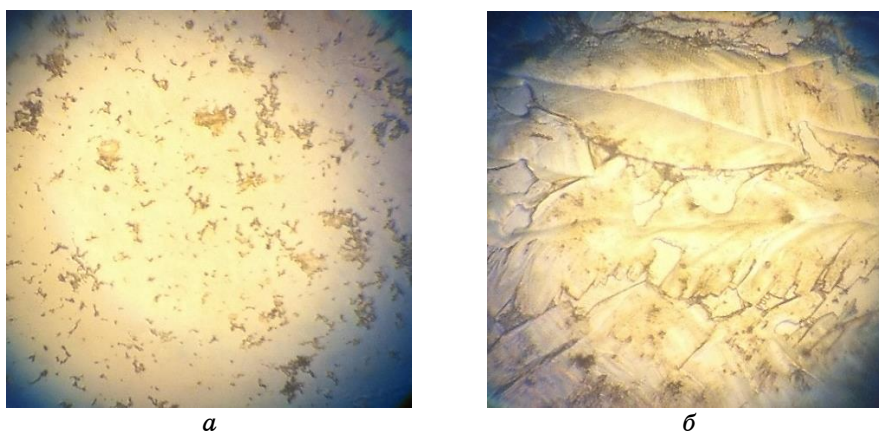


Рис. 2. Вигляд під мікроскопом контрольної плівки (*a*) та плівки, одержаної під дією лазерного випромінення (*б*).²

сується плівки, одержаної під дією лазерного випромінення (рис. 2, б), то, на відміну від контрольної, вона є сильно неоднорідною та має чітко проявлену структуру. Ця структура складається із ряду хаотично розміщених плям, які розділені чіткими темними та світлими межами. В свою чергу деякі плями мають чітко виявлені впорядковані структури. Це достатньо добре видно на плямах, які знаходяться у верхній частині світлини (рис. 2, б).

Ці упорядковані структури складаються із темних і світлих ліній і смуг, які в межах однієї плями розміщені паралельно одна одній і, разом з тим, під різними кутами до структур, що відповідають сусіднім плямам. Розміри елементів як упорядкованих, так і неупорядкованих структур складають близько 0,1–2 мкм.

В цілому обидві плівки є прозорими для випромінення лампи розжарювання, але плівка, одержана під дією лазерного випромінення, виглядає темніше за контрольну плівку. Тому нами було проведено детальні дослідження спектрів пропускання одержаних плівок. Вимірювання цих спектрів проводилися на спектральному комплексі КСВУ-23 на базі монохроматора МДР-23 за кімнатної температури в діапазоні довжин хвиль 400–800 нм. Для цих досліджень використовувалася установка, схему якої наведено на рис. 3.

В цих дослідженнях використовувалося випромінення лампи розжарювання. Випромінення лампи збиралося кварцовим конденсором (4) і фокусувалося на вхідну щілину монохроматора МДР-23 (6). Монохроматичне світло падало на зразок (1), закріплений у тримачі, який розміщувався у вимірювальній камері (2). Інтенсивність пропущеного зразком світла визначалася фотоелектронним помножувачем (ФЕП) (7) за допомогою системи реєстрації (8). Приймачем випромінення служив фотоелектронний помножувач типу ФЭУ-100. Реєстрація експериментальних даних на виході ФЕП забезпечувалася використанням програми, яка задавала необхідну кількість підрахунків фотонів у кожній точці заданого спектрального діапазону та крок сканування спектру, початкове та кінцеве значення довжини хвилі. Крім того, дана програма уможлиблює керувати кроковим двигуном монохроматора. Більш детально методику дослідження пропускання світла плівками на цій установці наведено в [9].

Нами досліджувалося інтегроване пропускання плівок, тобто пропускання порівняно великих ділянок плівок. Результати цих досліджень наведено на рис. 4.

Очевидно, що представлені на рис. 4 спектри (1) і (2) включають у себе як пропускання самих плівок, так і пропускання скла та чутливість ФЕП, а спектер (3) — пропускання скла та чутливість ФЕП. Тому для одержання спектрів пропускання самих

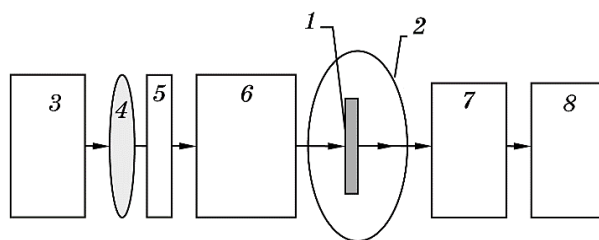


Рис. 3. Оптична система устатковини для дослідження спектрів пропускання плівок: 1 — зразок; 2 — вимірювальна камера; 3 — джерело світла; 4 — конденсор; 5 — світлофільтри; 6 — монохроматор МДР-23; 7 — фотоелектронний помножувач; 8 — система реєстрації випромінювання.³



Рис. 4. Спектри пропускання утвореної під дією лазерного випромінювання (1) і контрольної (2) плівок на скляній пластинці та самої скляної пластинки (3).⁴

плівок необхідно дані спектрів (1) і (2) розділити на дані спектру (3). Спектри пропускання самих плівок, одержані в результаті такої процедури, представлено на рис. 5.

Із даних рис. 5 випливає, що пропускання контрольної плівки залежить від довжини хвилі світла; воно відчутно зменшується при переході до світлових хвиль з великими довжинами хвиль. Що стосується плівки, утвореної під дією лазерного випромінювання, то її пропускання в залежності від довжини хвилі приблизно в 2–3 рази менше за пропускання контрольної плівки. Разом з тим її пропускання у всьому досліджуваному спектральному діапазоні практично не залежить від довжини хвилі світла.

3. ВИСНОВКИ

Нами досліджувався процес утворення плівок в результаті впли-

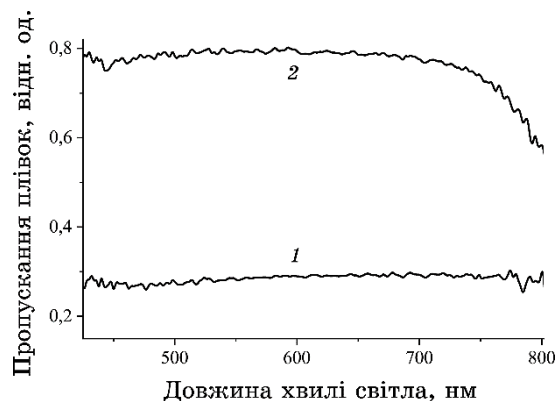


Рис. 5. Спектри пропускання утвореної під дією лазерного випромінювання (1) і контрольної (2) плівок.⁵

ву на розчин мідного купоросу в дистильованій воді потужного інфрачервоного наносекундного лазерного випромінювання. При цьому було одержано структуровану плівку, в тому числі із упорядкованими структурами. Характерні розміри структур цієї плівки складають 0,1–2 мкм. Одержана плівка є прозорою у видимому діапазоні спектру світлових хвиль (400–800 нм). Її пропускання у цьому діапазоні спектру не залежить від довжини хвилі світла.

В цілому результати наших досліджень, наведені в цій роботі, вказують на принципову можливість одержання відносно прозорих плівок із упорядкованими структурами методом опромінення потужним наносекундним лазерним випромінюванням розчинів хемічних сполук.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. М. А. Завьялова, *Компьютерная оптика*, **40**, № 6: 863 (2016); [doi:10.18287/2412-6179-2016-40-6-863-870](https://doi.org/10.18287/2412-6179-2016-40-6-863-870)
2. И. А. Токарева, Б. И. Байрачный, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **15**, № 4: 713 (2017); <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/140672>
3. В. Ф. Тарасенко, М. В. Ерофеев, Е. Х. Бакшт, А. Г. Бураченко, М. А. Шулепов, В. С. Рипенко, *Электрофизические исследования при высоких интенсивностях воздействия*, **2**: 282 (2016).
4. A. Shuaibov, A. Minya, A. Malinina, R. Golomb, I. Shevera, Z. Gomoki, and V. Danilo, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, **9**, No. 3: 035016 (2018); <https://doi.org/10.1088/2043-6254/>
5. О. К. Shuaibov, О. У. Minya, М. Р. Chuchman, А. О. Malinina, О. М. Malinin, V. V. Danilo, and Z. T. Gomoki, *Ukr. J. Phys.*, **63**, No. 9: 790

- (2018); <https://doi.org/10.15407/ujpe63.9.790>
6. A. K. Shuaibov, A. Y. Minya, A. A. Malinina, A. N. Malinin, V. V. Danilo, M. Yu. Sichka, and I. V. Shevera, *American Journal of Mechanical and Materials Engineering*, **2**, No. 1: 8 (2018).
 7. O. O. Havryluk and O. Yu. Semchuk, *Ukr. J. Phys.*, **62**, No. 1: 20 (2017); [doi:10.15407/ujpe62.01.0020](https://doi.org/10.15407/ujpe62.01.0020)
 8. Ю. В. Клунникова, С. П. Малюков, А. В. Саенко, Д. А. Сарычев, В. В. Китаев, *Письма в ЖТФ*, **44**, вып. 12: 68 (2018); [doi:10.21883/PJTF.2018.12.46293.16989](https://doi.org/10.21883/PJTF.2018.12.46293.16989)
 9. О. Й. Міня, В. М. Красилиця, О. К. Шуайбов, І. В. Шевера, З. Т. Гомокі, М. М. Чаварга, А. М. Соломон, В. І. Мікла, *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*, вип. 46: 84 (2019); <https://doi.org/10.24144/2415-8038.2019.46.84-91>

REFERENCES

1. M. A. Zavyalova, *Kompiuternaya Optika* [Computer Optics], **40**, No. 6: 863 (2016) (in Russian); [doi:10.18287/2412-6179-2016-40-6-863-870](https://doi.org/10.18287/2412-6179-2016-40-6-863-870)
2. I. A. Tokarieva and B. I. Bayrachny, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **15**, No. 4: 713 (2017) (in Russian); <http://dspace.nbu.gov.ua/handle/123456789/140672>
3. V. F. Tarasienko, M. V. Erofiev, E. Kh. Baksht, A. G. Burachenko, M. A. Shulieпов, and V. S. Ripenko, *Ehlektrofizicheskie Issliedovaniya pri Vysokikh Intensivnostyakh Vozdeistviya* [Electrophysical Studies at High Exposure Intensities], **2**: 282 (2016) (in Russian).
4. A. Shuaibov, A. Minya, A. Malinina, R. Golomb, I. Shevera, Z. Gomoki, and V. Danilo, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, **9**, No. 3: 035016 (2018); <https://doi.org/10.1088/2043-6254/>
5. O. K. Shuaibov, O. Y. Minya, M. P. Chuchman, A. O. Malinina, O. M. Malinin, V. V. Danilo, and Z. T. Gomoki, *Ukr. J. Phys.*, **63**, No. 9: 790 (2018); <https://doi.org/10.15407/ujpe63.9.790>
6. A. K. Shuaibov, A. Y. Minya, A. A. Malinina, A. N. Malinin, V. V. Danilo, M. Yu. Sichka, and I. V. Shevera, *American Journal of Mechanical and Materials Engineering*, **2**, No. 1: 8 (2018).
7. O. O. Havryluk and O. Yu. Semchuk, *Ukr. J. Phys.*, **62**, No. 1: 20 (2017); [doi:10.15407/ujpe62.01.0020](https://doi.org/10.15407/ujpe62.01.0020)
8. Yu. V. Klunnikova, S. P. Malyukov, A. V. Saienko, D. A. Sarychev, and V. V. Kitaiev, *Pisma v ZhTF* [Technical Physics Letters], **44**, Iss. 12: 68 (2018) (in Russian); [doi:10.21883/PJTF.2018.12.46293.16989](https://doi.org/10.21883/PJTF.2018.12.46293.16989)
9. O. J. Minya, V. M. Krasilinets, O. K. Shuaibov, I. V. Shevera, Z. T. Gomoki, M. M. Chavarga, A. M. Solomon, and V. I. Mikla, *Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics*, Iss. 46: 84 (2019) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.24144/2415-8038.2019.46.84-91>

¹*Uzhhorod National University,
Narodna Sq., 3,
UA-88000 Uzhhorod, Ukraine*

²*Institute of Electronic Physics N.A.S. of Ukraine,
21, Universytets'ka Str.,
UA-88000 Uzhhorod, Ukraine*

¹ Fig. 1. Scheme of experimental setup: 1—optical quantum generator on yttrium–aluminium garnet; 2—a cascade of three amplifiers of laser radiation; 3—scattering lens; 4—rotating prism; 5—subject table; 6—glass plate; 7 and 8—identical drops of copper sulphate solution; 9—laser radiation.

² Fig. 2. Microscopic view of the control film (a) and the film obtained under the action of laser radiation (б).

³ Fig. 3. Optical system of setup for investigations of spectra of transmission of films: 1—sample; 2—measuring chamber; 3—light source; 4—condenser; 5—light filters; 6—monochromator MDR-23; 7—photoelectron multiplier; 8—radiation registration system.

⁴ Fig. 4. The transmission spectra formed by the laser radiation (1) and the control (2) films on the glass plate and the glass plate itself (3).

⁵ Fig. 5. Transmission spectra of films formed under the action of laser radiation (1) and control (2).