

Получение пленок при облучении водного раствора медного купороса инфракрасным лазерным излучением

И. И. Бондарь^{а*}, В. В. Суран^а, А. Й. Миня^а, А. К. Шуайбов^а, В. Н. Красилицец^б

^аУжгородский национальный университет,
г. Ужгород, 88000, Украина

^бИнститут электронной физики НАН Украины, г. Ужгород, 88017, Украина
*e-mail: bondar.ivan@gmail.com

Поступила в редакцию 18.01.2021

После доработки 16.05.2022

Принята к публикации 19.05.2022

Приведены методика, техника и результаты исследований образования пленок на поверхности стекла при облучении водных растворов медного купороса лазерным излучением. Использовалось наносекундное излучение лазера на иттрий-алюминиевом гранате с длиной волны генерации $\lambda = 1,06$ мкм. В исследованиях применялись растворы с различной концентрацией медного купороса. Структура полученных при этом пленок сравнивается со структурой пленок, полученных в результате высыхания растворов без воздействия лазерного излучения. Полученные пленки имеют как упорядоченную, так и неупорядоченную структуру. Характерные размеры структурных элементов пленок составляют 0,5–10 мкм. Исследовалось пропускание пленок в видимой области спектра (400–800 нм). Полученные пленки являются прозрачными в этой области. Их пропускание практически не зависит от длины волны, но является различным для разной концентрации использованного раствора медного купороса.

Ключевые слова: образование структурированных пленок, излучение лазера на иттрий-алюминиевом гранате, водный раствор медного купороса, микрофотографии пленок, спектры пропускания

УДК 535:621.373.8:539

<https://doi.org/10.52577/eom.2022.58.3.13>

ВВЕДЕНИЕ

Поверхностные наноструктуры имеют в перспективе практическое применение в высокодисперсных системах, в частности, адсорбентах, катализаторах, наполнителях композитных материалов, мембранных и ряде других низкоразмерных систем с квантовыми эффектами [1]. Образование таких структур на поверхности твердых тел осуществляют различными химическими и физическими методами [2–4]. Так, в [2] проанализированы основные достижения в области электрохимического синтеза наноструктурированных оксидных покрытий на алюминии, титане и ниобии, рассмотрены экспериментальные данные по исследованиям морфологии и физико-химических характеристик наноструктурированных оксидных покрытий на вентильных металлах, а также их возможные практические применения.

Исследование отпечатков на поверхности электродов сильноточного наносекундного разряда в воздухе атмосферного давления, инициированного убегающими электронами, показало, что на поверхности анода формируются различные поверхностные структуры с микро- и наноразмерностями, что позволяет

проводить модификацию и структурирование его поверхности [3].

Использование перенапряженного биполярного разряда наносекундной длительности в воздухе атмосферного давления между электродами из меди, цинка и нержавеющей стали позволило получить поверхностные наноструктуры оксидов переходных металлов, которые были осаждены на диэлектрическую подложку, размещенную вблизи системы электродов [4–6].

В [7] рассмотрены достижения в области технологий получения периодических структур на поверхности полупроводников, металлов и диэлектриков, преимущественно при воздействии лазерного излучения нано-, пико- и фемтосекундной длительности, и отмечено, что периодические поверхностные структуры могут применяться при изготовлении новых типов МДП-транзисторов жидкокристаллических дисплеев и ячеек солнечных элементов.

Кроме поверхностных наноструктур с размерами в области нано-, пикометров, в [8] сообщалось о синтезе поверхностных образований с размерами на уровне десяти–ста микрометров при взаимодействии излучения мощного CO₂-лазера непрерывного действия и твердотельного лазера с импульсами генерации 1 мс.

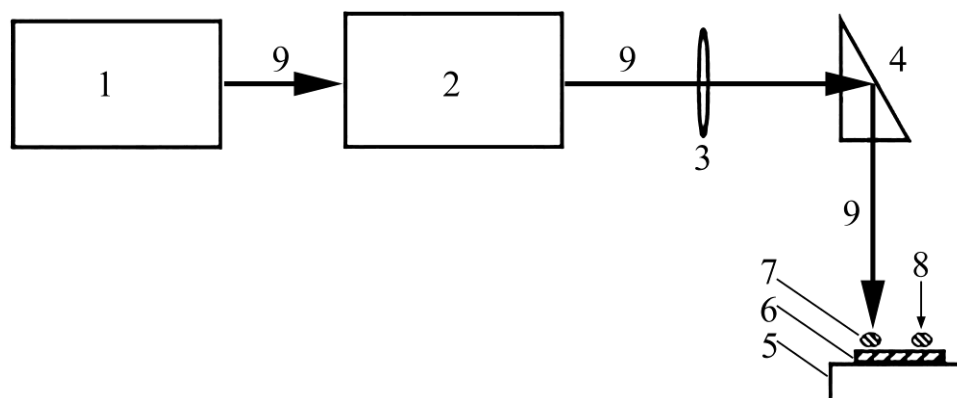


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для получения пленок: 1 – оптический квантовый генератор на иттрий-алюминиевом гранате; 2 – каскад из трех усилителей лазерного излучения; 3 – рассеивающая линза; 4 – поворотная призма; 5 – предметный столик; 6 – стеклянная пластинка; 7 и 8 – идентичные капли раствора медного купороса; 9 – лазерное излучение.

В [9] сообщалось о получении тонкой наноструктурированной пленки оксида железа на подложке из сапфира при воздействии лазерного излучения с длиной волны $\lambda = 1064$ нм. Пленка, вероятно, находилась в суперпарамагнитном состоянии, что важно для использования в газочувствительных сенсорах и различных магнитных устройствах медицины и биофизики.

Характеристики структурированной и модифицированной поверхности и механизмы ее структурирования при применении лазерно-стимулированного испарения растворов солей из поверхности твердых тел, в частности под действием лазерного излучения инфракрасного диапазона спектра, в настоящее время мало изучены и представляют интерес для более детального исследования с целью их практического использования. Особый интерес представляют такие исследования, которые могут проводиться с применением широко распространенных твердотельных лазеров с длительностью импульсов генерации в пределах 5–50 нс.

В данной работе приведены методика, техника и результаты исследований структурирования на поверхности стекла при лазерно-стимулированном испарении водных растворов медного купороса (CuSO_4) со стеклянной подложки в воздухе атмосферного давления.

ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для создания на поверхности стеклянных подложек пленок из водного раствора медного купороса использовалось излучение лазера на иттрий-алюминиевом гранате. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Основным узлом использованной установки был оптический квантовый генератор с модулированной добротностью резонатора (1). Он излучал импульсы инфракрасного света с длиной волны

1,06 мкм. Длительность лазерного импульса равнялась 40 нс. Частота следования лазерных импульсов составляла 1 Гц. Генерация осуществлялась на одной поперечной и многих продольных модах. При этом лазерный импульс имел Гауссовы пространственное и временное распределения.

Излучения от генератора направлялись в усилительный каскад (2), который состоял из трех однопроходных усилителей лазерного излучения. Энергия в лазерном импульсе после усиления составляла 0,05 Дж. Поляризация лазерного излучения была линейной. После выхода из усилительного каскада лазерное излучение с помощью поворотной призмы (4) направлялось вертикально вниз на предметный столик (5). На нем размещалась стеклянная пластинка (6) с двумя практически идентичными по объемам и размерам каплями (7) и (8) водного раствора медного купороса одинаковой концентрации. Во время эксперимента одна из этих капель (7) облучалась лазерным излучением, а другая – оставалась контрольной (она не облучалась лазерным излучением и высыхала при нормальных атмосферных условиях). Для увеличения диаметра пучка лазерного излучения (4 мм) к диаметру капель раствора (15 мм) в эксперименте использовалась рассеивающая линза (3).

Приведенные выше энергетические и геометрические характеристики лазерного излучения указывают на то, что средняя плотность мощности лазерного излучения на поверхности исследуемой капли раствора составляла примерно $1,8 \times 10^{10}$ Вт/м². В эксперименте использовались капли с разной концентрацией водного раствора медного купороса – $N = 1; 2; 5$ и 20%. Во всех исследованиях использовалось шесть капель соответствующих растворов. Эксперименты проводились при комнатной температуре и атмосферном давлении.

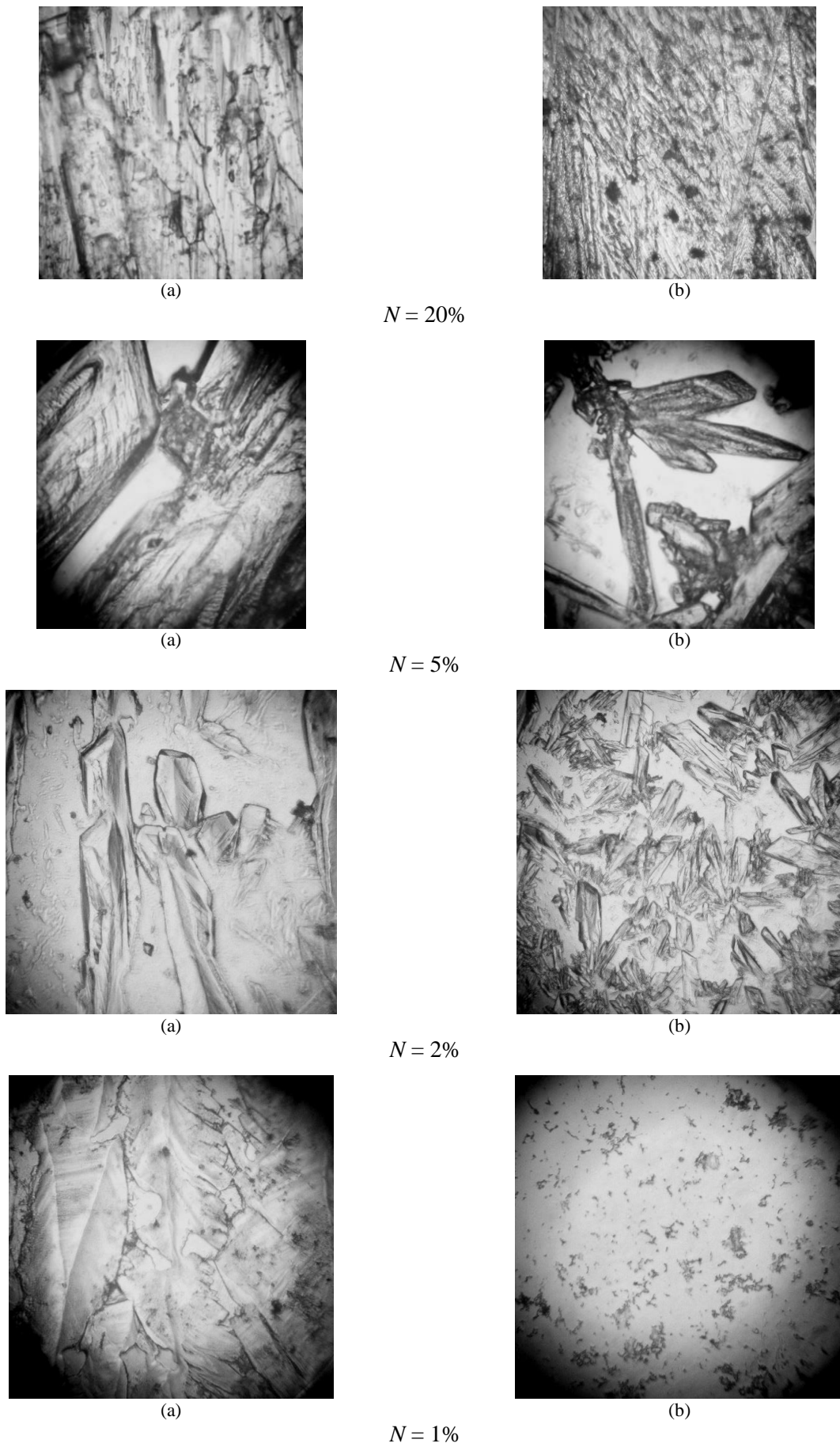


Рис. 2. Вид под микроскопом пленок, полученных под действием лазерного излучения (а), и контрольных пленок (б) при использовании водного раствора медного купороса с разными концентрациями N .

Продолжительность облучения лазерным излучением исследуемых капель была равной продолжительности полного высыхания контрольных капель, которая составляла в среднем 200 мин. Заметим, что капли, которые облучались лазерным излучением, высыхали скорее (примерно за 120–150 мин). Так что в остальное время лазерное излучение уже действовало на высохшие пленки.

С помощью устройства, собранного из оптического микроскопа и фотокамеры, нами проводилось фотографирование пленок, образовавшихся в результате высыхания контрольных пятен, а также пленок, которые образовались из пятен под действием лазерного излучения. При этом делалось порядка 20 фотографий различных участков, соответствующих центральным частям полученных пленок. В случае пленок, полученных под действием лазерного излучения, в эти части попадало излучение с максимальными интенсивностями. Подсветка пленок в микроскопе осуществлялась лампой накаливания. Общее увеличение фотографического устройства было равным 300.

На рис. 2 приведены фотографии, которые содержат характерные особенности полученных пленок. Ширина приведенных на рис. 2 фотографий соответствует размеру в 10 мкм на соответствующих пленках. Как следует из рис. 2, характерные размеры элементов структур полученных пленок составляют 0,5–10 мкм.

Рассмотрим основные особенности структур полученных пленок.

Так, контрольная пленка, полученная при использованной нами максимальной концентрации раствора медного купороса ($N = 20\%$), состоит из хаотически разбросанных сравнительно мелких кристаллов. При этом поверхность стекла полностью покрыта этими кристаллами. Рассмотрим теперь пленку, полученную при этой концентрации раствора под воздействием лазерного излучения. Эта пленка является неоднородной. Она не содержит четких прямолинейных форм, характерных для кристаллических структур. Плотность покрытия стеклянной подложки в этом случае также большая – вся поверхность стекла покрыта пленкой.

При концентрации раствора $N = 5\%$ обе пленки имеют четкую кристаллическую структуру. При этом кристаллы существенно больше, чем в предыдущем случае. Причем на пленке, полученной под действием лазерного излучения, кристаллы имеют несколько большие размеры, чем на контрольной пленке. Плотность покрытия подложки в этом случае значительно меньше, чем в предыдущем случае, – на стекле имеют место области, не покрытые кристаллами.

В случае раствора медного купороса с $N = 2\%$ имеет место существенное отличие в структурах контрольной пленки и пленки, полученной под действием лазерного излучения. Так, в случае контрольной пленки поверхность стекла равномерно покрыта хаотично расположенными небольшими кристаллами. Плотность покрытия поверхности стекла составляет примерно 50%. Структура же пленки, полученной под действием лазерного излучения, содержит существенно большие по размерам кристаллы. Выделяются сравнительно длинные кристаллы. Они имеют желобовидную форму – вдоль этих кристаллов практически по всей длине идут углубления. Обращает на себя внимание ориентация этих длинных кристаллов – они размещены практически параллельно друг другу. Такая их ориентация является перпендикулярной к вектору напряженности электрического поля лазерного излучения. Плотность покрытия поверхности стекла этими кристаллами небольшая в сравнении с покрытием контрольной пленки.

При концентрации 1% раствора медного купороса полученные пленки по структуре еще более отличаются между собой. Их структура также существенно отличается от структуры пленок, полученных для больших концентраций раствора медного купороса. Так, контрольная пленка не содержит кристаллической структуры. Она достаточно однородна с очень мелкими вкраплениями частиц темного красно-коричневого цвета. Судя по цвету, эти вкрапления, вероятно, являются микроскопическими частицами оксидов меди. Что же касается пленки, полученной под действием лазерного излучения (рис. 2б), то, в отличие от контрольной, она сильно неоднородна и имеет четко проявленную структуру. Покрытие поверхности стекла этой пленкой достаточно плотное. Характерной особенностью структуры этой пленки является отсутствие объектов с четкими прямолинейными формами, которые характерны для кристаллических структур и проявляются в наших пленках, полученных для больших концентраций раствора. Зато структура этой пленки состоит из ряда пятен листовидной формы, разделенных четкими темными криволинейными границами.

Основная часть листовидных пятен вытянута по длине и имеет ориентацию, перпендикулярную электрическому вектору лазерного излучения. Это хорошо видно на примере двух листовидных пятен, которые приведены на фотографии. В свою очередь, некоторые листовидные пятна имеют четко проявленные упорядоченные структуры. Эти упорядоченные структуры состоят из темных и светлых линий и

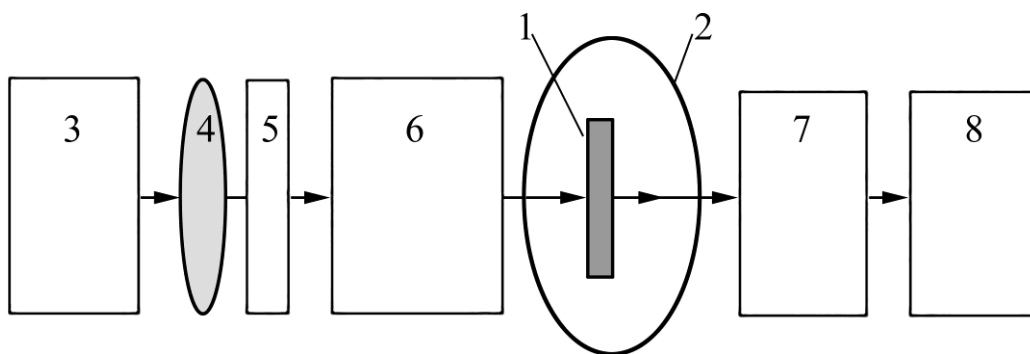


Рис. 3. Оптическая система установки для исследований спектров пропускания пленок: 1 – образец; 2 – измерительная камера; 3 – источник света; 4 – конденсор; 5 – светофильтры; 6 – монохроматор МДР-23; 7 – фотоэлектронный умножитель; 8 – система регистрации излучения.

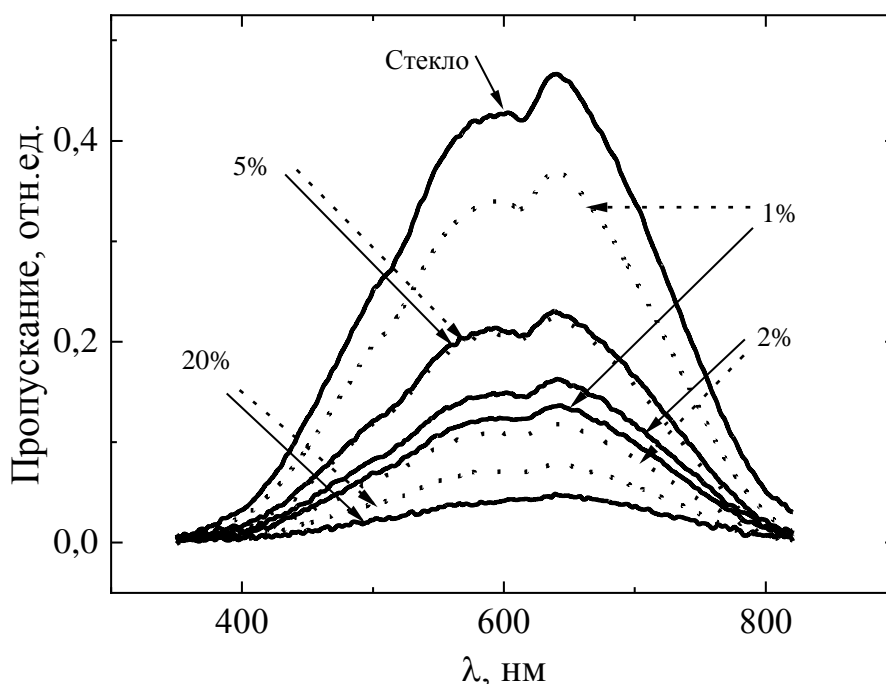


Рис. 4. Спектры пропускания пленок на стеклянных подложках, а также стеклянной подложки. Штриховые кривые со стрелкой соответствуют контрольным пленкам, а сплошные – пленкам, образованным под действием лазерного излучения, и стеклянной подложке.

полос, которые в пределах одного пятна расположены параллельно друг другу и вместе с тем под разными углами к структурам, соответствующим соседним пятнам. Это хорошо видно на пятне, находящемся в нижней части соответствующей фотографии на [рис. 2](#).

Нами были проведены детальные исследования спектров пропускания полученных пленок в видимой области. Измерения этих спектров проводились с использованием спектрального комплекса, собранного на базе монохроматора МДР-23. В исследованиях использовались излучение с длинами волн $\lambda = 400\text{--}800$ нм и установка, схема которой приведена на [рис. 3](#).

В этих исследованиях применялось излучение лампы накаливания, которое собиралось кварцевым конденсором (4) и фокусировалось на входной щели монохроматора МДР-23 (6). Монохроматический свет падал на образец (1), закрепленный в держателе, который размещался

в измерительной камере (2). Интенсивность пропущенного образцом света определялась фотоэлектронным умножителем (ФЭУ) (7) с помощью системы регистрации (8). Приемником излучения служил фотоэлектронный умножитель типа ФЭУ-100. Регистрация экспериментальных данных на выходе ФЭУ обеспечивалась с использованием программы, которая задавала необходимое количество счета фотонов в каждой точке заданного спектрального диапазона, шаг сканирования спектра, начальное и конечное значения длин волн. Эта программа также управляет шаговым двигателем монохроматора. Более подробно методика исследования пропускания света пленками на этой установке приведена в [10].

Отметим, что нами исследовалось интегрированное пропускание пленок – пропускание участков диаметром примерно 2–3 мм, соответствующих центральным частям пленок.

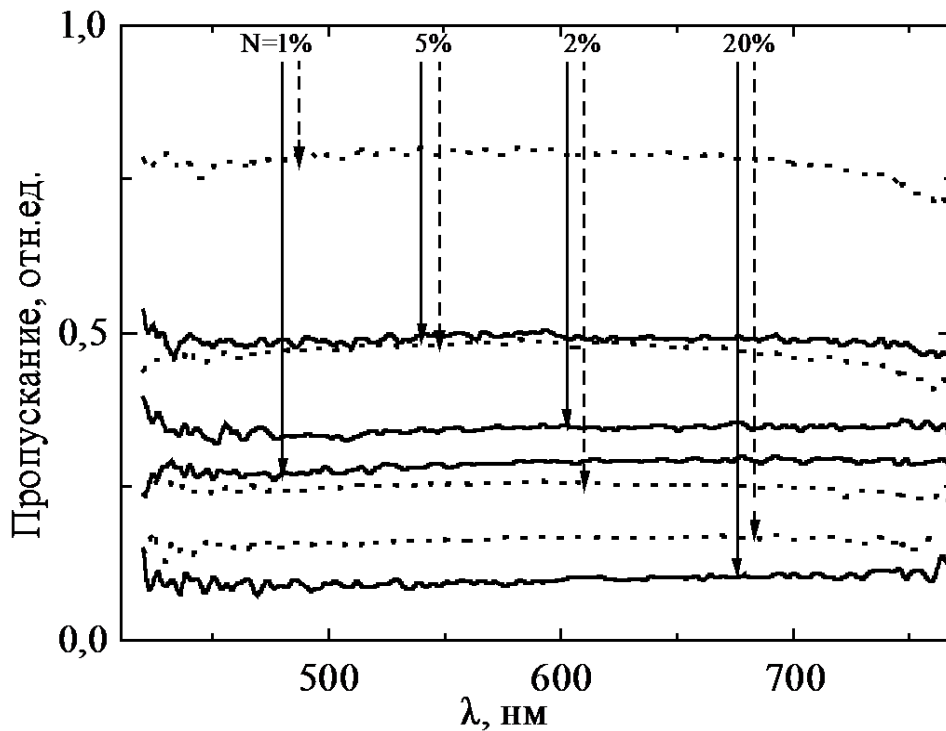


Рис. 5. Спектры пропускания самих пленок (при исключении пропускания стеклянных подложек). Штриховые кривые со стрелкой соответствуют контрольным пленкам, а сплошные – пленкам, образованным под действием лазерного излучения.

Очевидно, что в эти участки попадает значительное количество объектов структуры пленок, которые приведены на [рис. 2](#). Результаты исследований спектров пропускания приведены на [рис. 4](#).

Очевидно, что представленные на [рис. 4](#) спектры пленок включают в себя как пропускание самих пленок, так и пропускание стекла, спектр излучения источника света и чувствительность ФЭУ, а спектр, соответствующий стеклянной подложке, – пропускание стекла, спектр излучения источника света и чувствительность ФЭУ. Поэтому для получения данных спектров пропускания самих пленок необходимо данные спектров пропускания пленок на стекле разделить на данные спектра пропускания стекла.

Анализ приведенных на [рис. 4](#) результатов показывает, что применение описанной выше процедуры дает достоверные результаты в области 420–770 нм. Спектры пропускания самих пленок, полученные в результате такой процедуры, представлены на [рис. 5](#).

Как следует из [рис. 5](#), пропускание как контрольных пленок, так и пленок, полученных под воздействием лазерного излучения, в пределах разброса экспериментальных точек спектра не зависит от длины волны. Вместе с тем значение коэффициента пропускания является различным для разных пленок. Следует отметить, что для полученных результатов какой-либо корреляции между концентрацией исполь-

зованного раствора и пропусканием соответствующих пленок не обнаружено.

Очевидно, что для пленок, которые содержат кристаллические структуры, основными причинами потери интенсивности падающего излучения наряду с поглощением являются отражение и преломление света на гранях кристаллов. Поэтому пропускание таких пленок должно зависеть от размеров кристаллов и плотности покрытия этими кристаллами поверхности стеклянных подложек.

Следует отметить, что данные по спектрам пропускания пленок с кристаллической структурой, которые приведены на [рис. 4](#) и [5](#), в целом хорошо согласуются с особенностями их кристаллических структур, в том числе и тех, что приведены на [рис. 2](#).

Для примера рассмотрим данные по спектрам, полученные на пленках, соответствующих раствору медного купороса с концентрацией $N = 2\%$. Как следует из [рис. 2](#), плотность покрытия кристаллами пленки, полученной под действием лазерного излучения, в этом случае значительно меньше плотности покрытия контрольной пленки. И соответственно пропускание первой пленки больше, чем пропускание контрольной пленки.

Кроме того, плотность покрытия кристаллами стеклянной подложки для обеих пленок, полученных из раствора купороса с концентрацией $N = 5\%$, примерно одинакова и сравнительно небольшая. И соответственно в этом случае пропускание обеих пленок примерно

одинаково и больше пропускания пленок, соответствующих раствору с концентрацией $N = 2\%$.

В целом, как следует из рис. 5, в случаях, когда пленки содержат кристаллические структуры, пропускание контрольных пленок и пленок, полученных под действием лазерного излучения, не сильно отличаются между собой. Что же касается пленок, которые не содержат четких кристаллических структур (пленки, полученные с помощью растворов медного купороса с концентрациями $N = 1$ и 20%), то очевидно, что основной причиной потери интенсивности излучения должно быть поглощение. И в этом случае имеет место существенное отличие в пропускании контрольных пленок и пленок, полученных под воздействием лазерного излучения. Так, пропускание света пленкой, полученной под воздействием лазерного излучения в случае $N = 20\%$, примерно в 2 раза, а в случае $N = 1\%$ примерно в 3 раза меньше пропускания соответствующих контрольных пленок (см. рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами исследовался процесс образования пленок в результате воздействия на раствор медного купороса в дистиллированной воде с различными концентрациями мощного инфракрасного наносекундного лазерного излучения. При этом был получен ряд пленок. Часть полученных пленок имеет четко проявленную кристаллическую структуру, а у части пленок кристаллическая структура отсутствует. Размеры элементов структур пленок составляют $0,5\text{--}10$ мкм. Структуры пленок, полученных нами при воздействии лазерного излучения, в основном отличаются от структур контрольных пленок. На пленках, полученных под воздействием лазерного излучения из растворов с малыми концентрациями медного купороса (1 и 2%), проявляется выделенная ориентация элементов структуры пленок по отношению к поляризации использованного излучения.

Контрольные пленки и пленки, полученные под воздействием лазерного излучения, являются прозрачными для видимого диапазона спектра. Их пропускание не зависит от длины волны света. Однако коэффициент пропускания пленок является различным для разных пленок. Причем какой-либо корреляции между пропусканием пленок и концентрацией соответствующих растворов не обнаружено. На пленках, которые содержат кристаллические структуры, соотношение коэффициентов пропускания согласуется с особенностями этих структур. Пропускание пленок, не содержащих кристаллических структур, значительно меньше в сравнении с

пропусканием соответствующих контрольных пленок.

В целом результаты наших исследований, приведенных в этой работе, указывают на принципиальную возможность получения относительно прозрачных структурированных пленок с различными оптическими свойствами методом облучения мощным наносекундным лазерным излучением растворов химических соединений.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Завьялова, М.А., Поверхностная модификация кварцевого стекла импульсами пикосекундного лазера, *Компьютерная оптика*, 2016, т. 40, № 6, с. 863. doi: 10.18287/2412-6179-2016-40-6-863-870.
2. Токарева, И.А., Байрачный, Б.И., Наноструктурированные анодные оксидные покрытия на вентильных металлах – задачи и возможности, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, 2017, т. 15, № 4, с. 713. <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/140672>.
3. Тарасенко, В.Ф., Ерофеев, М.В., Бакшт, Е.Х., Бураченко, А.Г., и др., Воздействие диффузного разряда, формируемого за счет убегающих электронов, на анод, *Электрофизические исследования при высоких интенсивностях воздействия*, 2016, вып. 2, с. 282.
4. Shuaibov, A., Minya, A., Malinina, A., Golomb, R., et al., Synthesis of nanostructured transition metal oxides by a nanosecond discharge in air with assistance of the deposition process by plasma UV-radiation, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, 2018, vol. 9, no. 3, p. 035016. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2043-6254/aadc4b>.
5. Shuaibov, O.K., Minya, O.Y., Chuchman, M.P., Malinina, A.O., et al., Parametrs of nanosecond overvoltage discharge plasma in a narrow air gap between the electrodes containing electrode material vapor, *Ukr. J. Phys.*, 2018, vol. 63, no. 9, p. 790. <https://doi.org/10.15407/ujpe63.9.790>.
6. Shuaibov, A.K., Minya, A.Y., Malinina, A.A., Malinin, A.N., et al., Synthesis of copper oxides nanostructures by an overstressed nanosecond discharge in atmospheric pressure air between copper electrodes, *Amer. J. Mechan. Mater. Engineer.*, 2018, vol. 2, no. 1, p. 8.
7. Havryluk, O.O., Semchuk, O.Yu., Formation of periodic structures on the solid surface under laser irradiation, *Ukr. J. Phys.*, 2017, vol. 62, no. 1, p. 20. doi: 10.15407/ujpe62.01.0020. 2017
8. Клунникова, Ю.В., Малюков, С.П., Саенко, А.В., Сарычев, Д.А., и др. Получение пленки оксида железа на сапфировой подложке, *Письма ЖТФ*,

- 2018, т. 44, вып. 12, с. 68. doi: 10.21883/PJTF.2018.12.46293.16989.
9. Bonchuk, O.Yu., Kiyak, S.G., Mohylyak, I.A., Popovych, D.I., Peculiarities of morphology formation of silicon surface under the action of laser pulses, *Phys. Chem. Solids*, 2017, vol. 18, no. 3, p. 309. doi: 10.15330/pcss.18.3.309-312
10. Миня, О.Й., Красилицець, В.М., Шуаїбов, О.К., Шевера, І.В., и др., Спектри пропускання тонких наноструктурованих плівок на основі міді, алюмінію та халькопіриту, отримані імпульсним газорозрядним способом, *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія фізика*, 2019, т. 46, с. 84. <https://doi.org/10.24144/2415-8038.2019.46.84-91>.

Summary

The methodology, technique, and results of studies of the formation of films on the glass surface during laser irradiation of water solutions of copper sulfate with radia-

tion are presented. The nanosecond radiation of an yttrium-aluminum garnet laser with a generation wavelength $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$ was used. Solutions with different concentrations of copper sulfate were applied. The structure of the films obtained in this case was compared with the structure of the films obtained as a result of drying solutions without exposure to laser radiation. The resulting films have both ordered and disordered structures. The characteristic dimensions of the structural elements of the films are 0.5–10 μm . The transmission of films in the visible spectral region (400–800 nm) was studied. In general, the resulting films are transparent in this area. Their transmission practically does not depend on the wavelength, but is different for different concentrations of the used solutions of copper sulfate.

Keywords: formation of structured films, yttrium-aluminum garnet laser radiation, copper sulfate aqueous solution, microphotographs of films, transmission spectra