

УДК 535.375.5

ИЗМЕНЕНИЕ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ОТ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВЫХ ФОЛЬГ ПРИ ИХ ФТОРИРОВАНИИ

© 2024 г. П. Б. Сергеев^{1,*}, Н. Н. Мельник¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Физический институт имени П.Н. Лебедева
Российской академии наук», Троицкое обособленное подразделение, Москва, Россия

*E-mail: sergeevpb@lebedev.ru

Поступила в редакцию 15.07.2024

После доработки 19.08.2024

Принята к публикации 30.08.2024

Экспериментально изучена трансформация спектров комбинационного рассеяния света от титановых фольг при их фторировании в газовых смесях. Обнаружено, что фторирование ведет к сильному повышению интенсивности полос рассеяния от исходных компонентов нанопокрытия титановых фольг. Появляется также новая сильная полоса на $905 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ и широкий континуум с максимумом $\approx 1700 \text{ см}^{-1}$, интенсивность которых возрастает в процессе фторирования.

Ключевые слова: комбинационное рассеяние света, титановая фольга, фторирование, оксид титана, нитрид титана

DOI: 10.31857/S0367676524120138, **EDN:** EWE0BY

ВВЕДЕНИЕ

Изделия из титана, его сплавов и соединений находят все более широкое применение. Это сопровождается интенсивными поисками методов повышения их функциональности, в частности, за счет модификации поверхностей деталей [1–3]. Контролировать результаты такой модификации можно с помощью методов и инструментария спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), что часто и делается [4–10]. Но здесь есть сложности, которые обусловлены свойствами титана. Из-за его химической активности уже на стадии изготовления при первом контакте с воздухом поверхность титановых изделий покрывается пленкой оксида титана толщиной $\approx 10–100 \text{ нм}$. Эта пленка неоднородна по толщине, а величина x в TiO_x варьируется от 1 до 2 [11]. При этом надо отметить, что даже идеальное по стехиометрии TiO_2 может существовать в разных кристаллических состояниях, ключевые из которых известны как анатаз и рутил [12, 13]. Кроме того, размеры кристалликов всех фаз могут различаться. И весь набор приведенных факторов у оксидной титановой нанопленки по-своему проявляется в ее спектрах КРС (зависимости интенсивности комбинационного рассеянного света от рамановского сдвига ΔE) [12, 14]. А в воздухе есть еще и азот, который может приводить к образованию в поверхностном слое титана соединений TiN и встраиваться в решетку TiO_x [7, 9, 15]. Поэтому спектры КРС с поверхности Ti образцов могут сильно различаться из-за разнообразия их предыстории.

Это обстоятельство и осложняет использование спектроскопии КРС для характеристики поверхностей титановых изделий и указывает на необходимость расширения базы данных по этой теме.

В наибольшей степени состояние поверхности может сказываться на потребительских свойствах тонких, $\approx 10 \text{ мкм}$, титановых фольг. Такие фольги используются, в частности, в качестве окон для вывода электронных пучков (ЭП) из вакуумных объемов электронных пушек в разные газовые среды [16–20]. Так, в электронно-пучковых эксимерных лазерах (ЭПЛ) фольговый узел является одним из ключевых элементов, обуславливающих относительно низкий ресурс их работы до ремонта, $\approx 10^4$ импульсов [17, 20]. Здесь ресурс Ti фольг может ограничиваться процессами на поверхностях, контактирующими с разными газами в процессе облучения ЭП [16, 19–20]. Изучение таких процессов методами КРС здесь может быть плодотворным.

Это подтверждает работа [21]. В ней был отмечен факт многократного роста интенсивности спектров КРС от поверхности Ti фольг после их работы в контакте с газовыми смесями KrF -ЭПЛ, содержащими фтор. Сразу же возник вопрос: связан ли этот рост с электронно-пучковым воздействием на фольги или он вызван травлением поверхности титана фтором? Целью данной работы был поиск ответа на данный вопрос путем экспериментального изучения влияния фторирования в газовых смесях $\text{Ar}/\text{Kr}/\text{F}_2$ на спектры КРС от титановых фольг с разными вариантами их облучения электронным пучком.

МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальные результаты получены при исследовании титановых фольг, используемых на электронно-пучковой лазерной установке ЭЛА. Ее детальное описание можно найти в [17, 20–22]. Здесь приведем лишь ключевые параметры, важные для характеризации воздействия ЭП на фольги.

Электронный пучок установки ЭЛА импульсный с длительностью 80 нс и частотой повторения не более 5 мГц. ЭП выводится из электронной пушки в лазерную камеру или в воздух через разделитель — слойку, состоящую из двух титановых фольг толщиной 13–20 мкм и полиимидной пленки между ними толщиной около 40 мкм [20–22]. Такая конструкция разделителя, как показал длительный опыт эксплуатации установки ЭЛА, обеспечивает и высокую прозрачность для ЭП, и достаточно высокую надежность [17, 20–22].

Средняя энергия электронов ЭП за импульс составляет около 300 кэВ, а плотность энергии ЭП на входной и выходной поверхности разделителя — до 9 и 5 Дж/см², соответственно. Внешняя титановая фольга разделителя, расположенная со стороны лазерной камеры, получает за импульс дозу от ЭП в центральной зоне облучения на уровне $1.7 \cdot 10^5$ Гр при мощности $2 \cdot 10^{12}$ Гр/с. В конце импульса ЭП эта фольга нагревается примерно на 200°C. Использованные в разделителях установки ЭЛА титановые фольги, исходя из измерений их примесного состава, изготавливались из сплавов типа BT1–0.

В одной из серий экспериментов на установке ЭЛА [22] фольги разделителя выдержали 5630 импульсов ЭП при его выводе в воздух. Внешняя титановая фольга разделителя и полиимидная пленка за эту серию импульсов получили суммарную дозу облучения на уровне 1 ГГр [20, 21]. Полоски из этой фольги, как и чистые образцы Ti фольг, использовались в опытах по травлению в газовых смесях Ar/F₂ при общем давлении 1 атм и первичным содержанием F₂ до 40 Торр. Травление образцов проводилось в лазерной камере установки ЭЛА в темноте при комнатной температуре. Время травления было от 1 до 29 сут.

Спектры КРС с поверхности всех этих фольг будут представлены в следующем разделе. Там же будут показаны и спектры от третьей группы Ti фольг, проработавших при выводе ЭП в лазерную камеру KrF-ЭПЛ в контакте с его газовой смесью из Ar/Kr/F₂ = 300/30/1. При давлении 2 атмосферы эта смесь содержала около 5 Торр фтора. Общее время пребывания этих Ti фольг в контакте с фтором не превышало 2 сут. За это время было сделано до 200 импульсов ЭП, а фольги получили дозы облучения до 40 МГр.

Полученные после таких испытаний спектры КРС от Ti фольг, как будет показано далее, имеют

сложную структуру. Для их понимания и сравнения понадобились спектры КРС от наиболее вероятных первичных компонентов титановых покрытий: TiN и TiO₂. Они измерялись на чистых порошках соответствующих соединений титана с размерами частиц около 1 мкм. В придачу к спектрам чистых порошков были получены еще и спектры этих же порошков после их травления вместе с фольгами в газовых смесях Ar/F₂.

Спектры КРС у образцов Ti фольг и порошков регистрировались на установке inVia (Renishaw). Возбуждение КРС и регистрация спектров осуществлялись в стандартной геометрии “на отражение” при использовании возбуждающего лазерного излучения на длине волны $\lambda = 785$ нм. Спектр КРС из [21], который для сравнения будет так же показан далее, измерялся с использованием лазера, излучающего на длине волны 532 нм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 под номером 1 представлен спектр КРС чистой поверхности титановой фольги толщиной 14 мкм, которая используется в сборках слоек для фольгового узла установки ЭЛА. Данный спектр был получен в режиме максимальной чувствительности рамановского спектрофотометра. Спектр мало информативен. В нем лишь угадываются полосы в области $\Delta E \approx 110$ и 230 см⁻¹ и наличие широкого континуума с максимумом около 1500 см⁻¹.

Под номером 2 на рис. 1 показан спектр КРС титановой фольги, отработавшей в слойке установки ЭЛА 5630 импульсов с выводом ЭП в воздухе. Эта фольга получила общую дозу облучения около 1 ГГр. Отметим, что спектр КРС с внутренней стороны этой фольги, контактировавшей в слойке с полиимидной пленкой и остатками воздуха, практически не отличался от спектра с поверхности, контактировавшей

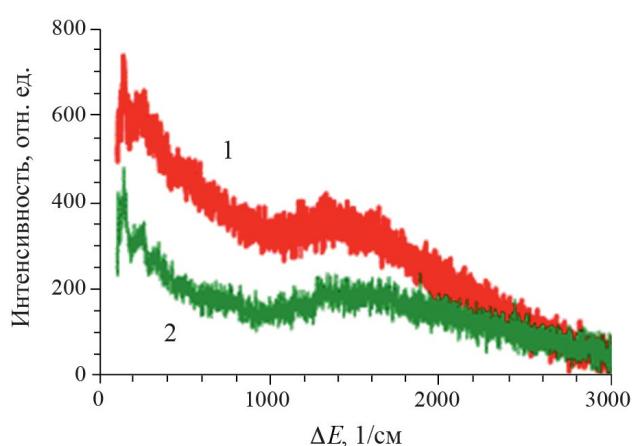


Рис. 1. Спектры КРС чистой титановой фольги (1) и фольги после облучения на воздухе электронным пучком установки ЭЛА с дозой 1 ГГр (2).

с воздухом. По интенсивности, по общему виду, да и по информативности спектр 2 очень похож на 1. Меньшая интенсивность второго спектра может быть обусловлена очисткой поверхности титановой фольги от загрязнений под действием электронного пучка.

На рис. 2 приводятся спектры КРС порошков TiN и TiO_2 до и после их максимально сильного травления в газовой смеси Ar/F_2 . Травление продолжалось 29 суток при содержании фтора в исходной смеси 30 Торр.

Общая структура спектра КРС у порошка TiN после травления фтором не изменилась, сохранилось положение трех исходных основных максимумов на 208, 288 и 556 cm^{-1} . Подробности о природе всех полос КРС в TiN можно найти в [23] и приводимых в ней ссылках. Здесь лишь отметим достаточно сильное, почти в 5 раз, увеличение интенсивность всего спектра после фторирования.

Номерами 3 и 4 на рис. 2 помечены спектры КРС порошка TiO_2 до (№ 3), и после травления фтором — № 4. Сильные и практически сливающиеся полосы с максимумом на $\Delta E = 143 \text{ cm}^{-1}$ и имеющие интенсивность около 20000 у порошка до фторирования, а после — 26300, здесь были обрезаны для более четкой передачи особенностей спектра у менее интенсивных полос. Природа полос КРС у разных состояний TiO_2 изучается давно, что отражено в списках литературы уже приводившихся ссылок [5, 12–15], а также в [24, 25]. Данные, приведенные в работах [12–15, 24], позволяют провести идентификацию полос TiO_2 с рис. 2 по виду и положению их максимума. Для краткости далее будем помечать соответствующие полосы буквой A, если они могут принадлежать анатазу, и P — рутилу. Кроме этого, результаты [14] позволяют по соотношению интенсивностей ряда полос A и P оценивать отношение

масс рутила и анатаза. По использованному порошку TiO_2 эти оценки показывают, что оно близко к 1, т. е. массы рутила и анатаза в частицах порошка почти одинаковы.

Далее, наряду с идентификацией, покажем рост интенсивности полос TiO_2 с рис. 2 после фторирования. A(143 cm^{-1}) — увеличение в 1.3 раза; A(196) — 1.4; A(396) — 1.5; A(516) — 1.4; A(640) — 1.4; P(242) — 1.5; P(447) — 1.5; P(608) — 1.6. В среднем интенсивность полос анатаза после травления порошка TiO_2 фтором повысилась в 1.4 раза, а у рутила — в 1.5 раза. Напомним, что у порошка TiN после аналогичного травления интенсивность полос КРС выросла почти в 5 раз. В заключение комментария по рис. 2 отметим факт отсутствия новых линий КРС у порошков TiN и TiO_2 после их фторирования в газовой смеси Ar/F_2 .

На рис. 3 представлены типичные спектры КРС поверхности Ti фольг с разной предысторией до фторирования. Спектр № 1 принадлежит поверхности чистой Ti фольги толщиной 14 мкм после ее фторирования 5 сут в газовой смеси Ar/F_2 с содержанием F_2 в 40 Торр. Спектр под № 2 принадлежит Ti фольге получившей на установке ЭЛА дозу в 1 ГГр, а затем проправленной вместе с порошками 29 суток. На обоих спектрах 1 и 2 проявилась новая сильная полоса (далее N) с максимумом на $\Delta E = 905 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ и шириной на полувысоте $84 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$. Эти цифры получены усреднением по 18 разным спектрам КРС. Ни в одной известной нам публикации не удалось найти даже намека на наличие данной сильной полосы с приведенными параметрами в спектрах КРС от поверхностей титановых изделий с разной предысторией.

Появление и рост при фторировании Ti фольг полосы N в спектрах КРС сопровождается ростом в области $\Delta E > 1000 \text{ cm}^{-1}$ интенсивного широкого континуума (далее K) с максимумом в области 1700 cm^{-1} , который простирается примерно до 3200 cm^{-1} . Экстраполяция показывает, что левое крыло этого K может сказываться на структуре спектра КРС и в области малых $\Delta E > 1000 \text{ cm}^{-1}$. На фоне K присутствуют две относительно узких полосы с максимумами на $1265 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ (K_1) и $1755 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ (K_2), интенсивность которых растет при фторировании Ti фольг синхронно с ростом K. С учетом результатов по порошкам можно сделать вывод, что новые полосы N и K на Ti фольгах после фторирования не связаны с химической трансформацией TiO_2 и Ti N.

В спектрах 1 и 2 на рис. 3 в области $\Delta E < 800 \text{ cm}^{-1}$ наблюдаются очень похожие структуры, на которых выделяются отдельные полосы анатаза, рутила и Ti N. Отметим, что интенсивность этих полос почти на порядок выше, чем различимые на рис. 1 первичные полосы у Ti фольг до фторирования.

Пара спектров 3 и 4 на рис. 3 принадлежат одной Ti фольге, отработавшей на установке ЭЛА в контакте с $\text{Ar}/\text{Kr}/\text{F}_2$ газовой смесью KrF-ЭПЛ. Спектр 3, приводившийся ранее в [21], получен на приборе

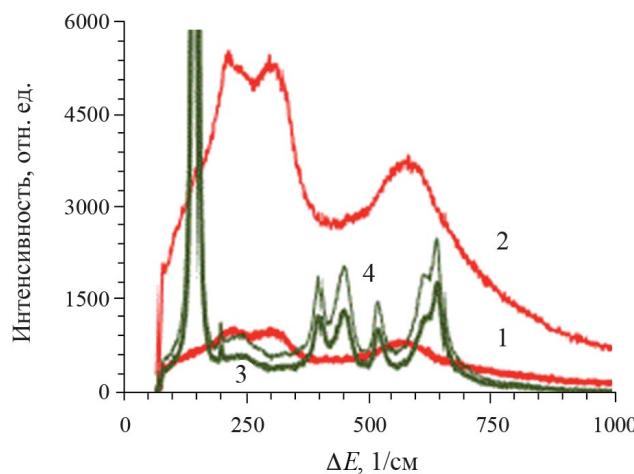


Рис. 2. Спектры КРС порошков TiN и TiO_2 с размерами частиц около 1 мкм, соответственно, до (1 и 3) и после (2 и 4) фторирования 29 сут в газовой смеси Ar/F_2 при 1 атм с содержанием фтора 30 Торр.

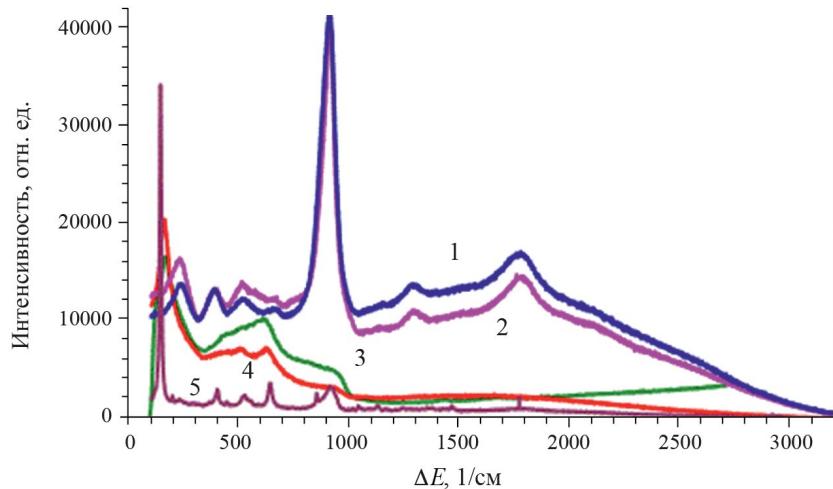


Рис. 3. Спектры КРС: исходная Ti фольга после 5 суток фторирования (1); фольга с предварительным облучением ЭП с дозой 1 ГГр и фторирования 29 сут (2); одна и та же фольга, проработавшая в KrF-ЭПЛ (3 и 4; 3 — прописана на приборе с возбуждающим лазером 532 нм [21]; а 4 — 785 нм); Ti фольга в области микрокристалла анатаза, проправлена 1 сут (5).

с возбуждающим лазером на 532 нм, а 4 — на 785 нм. У спектров 3 и 4 структура в области $\Delta E < 800 \text{ см}^{-1}$ существенно отличается от структур на спектрах 1 и 2 при незначительной разнице общих интенсивностей, которые более чем на порядок выше интенсивностей исходного спектра (рис. 1). В спектрах 3 и 4 угадывается наличие полосы в области 910 см^{-1} , но ее выделение требует специфических методов анализа спектров КРС [21] не гарантирующих высокой точности.

На рис. 3 представлен еще и спектр под № 5. Этот спектр получен после суточного фторирования чистой Ti фольги в области, где на поверхности был найден кристалл анатаза микронного размера. Узкие линии анатаза на данном рисунке являются реферерами, указывающими на возможное положение соответствующих полос в спектрах 1—4. Еще одна

особенность этого спектра — наличие у него полосы с максимумом в области 905 см^{-1} , т. е. полосы N. Но у порошков TiO_2 эта полоса не наблюдалась, а, значит, на титановой фольге она принадлежит структурам, которые располагаются под покровом нанопленки TiO_2 , находящейся в данном месте в состоянии анатаза.

Дополнительное подтверждение этого утверждения дают спектры 2 и 3 на рис. 4. Они получены с соседних участков чистой Ti фольги после ее суточного фторирования. На рис. 4 под № 3 показан тот же спектр, что и № 5 с рис. 3, но, как видно по шкале «Интенсивность», в другой детализации. Вид спектра 2 с рис. 4 показывает, что покрытие TiO_2 в точке его измерения находится в состоянии рутила. Однако и здесь есть полоса N, которая практически сливается с аналогичной полосой в спектре 3.

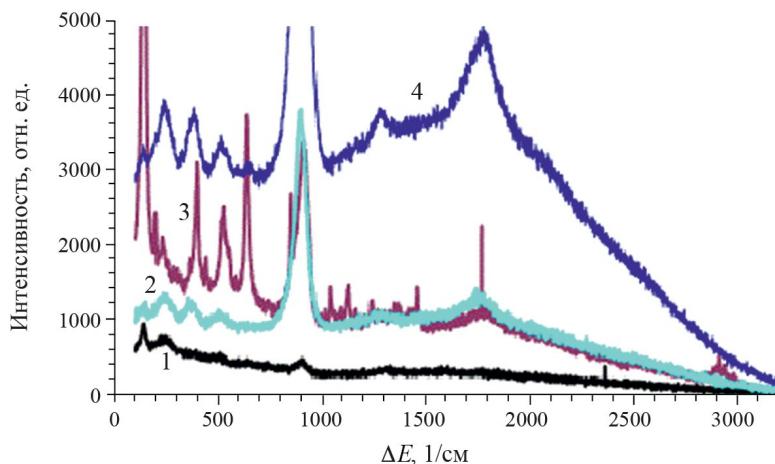


Рис. 4. Спектры КРС чистой Ti фольги в области минимального травления (1); разные участки чистой фольги после суточного травления (2 и 3); та же фольга после 5 сут травления в Ar/F_2 газовой смеси (1 атм, 40 Торр F_2) (4).

Получается, что состояние TiO_2 на поверхности Ti фольги, анатаз это или рутил, не влияет на процессы образования структур, ответственных за полосу N. Совпадение континуумов у спектров 2 и 3 в области $\Delta E > 1000 \text{ cm}^{-1}$ так же указывает на то, что порождающие их структуры находятся под пленкой TiO_2 . Что это за структуры — вопрос открытый.

Под номером 1 на рис. 4 приводится спектр КРС у чистой Ti фольги с минимальным уровнем фотирорования, после которого становится заметным полоса N. Спектр 4 на рис. 4 получен с фольги после 5 сут фотирорования. Набор спектров 1, 2 и 4 здесь иллюстрирует полную картину трансформации спектров КРС от чистой Ti фольги с увеличением уровня фотирорования с привязкой к расположению характерных узких полос анатаза от спектра 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в работе результаты по экспериментальному изучению изменения спектров КРС от поверхностей титановых фольг с разными комбинациями облучения электронным пучком и фотирорования показывают, что основной причиной трансформации спектров является фотирорование. Оно приводит к повышению интенсивности спектра КРС в области $\Delta E < 800 \text{ cm}^{-1}$, где расположены ключевые полосы оксидов, нитридов и фторидов титана. Это можно использовать для повышения чувствительности методов КРС спектроскопии при изучении этих соединений на титановых изделиях.

Кроме этого, фотирорование титана в газовых смесях ведет к появлению в спектрах КРС от его поверхности новой сильной полосы с максимумом на $905 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$. Появляется, так же интенсивный континуум с максимумом в области 1700 cm^{-1} , на фоне которого выделяются две полосы на $1265 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$ и $1755 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$. Природа всех этих полос пока не понятна, но можно утверждать, что ответственные за появление этих новых полос структуры, возникают под первичной поверхностной нанопленкой из TiO_2 или Ti N .

Работа выполнена по теме государственного задания Физического института им. П. Н. Лебедева РАН (код темы FFMR-2024-0017).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Хохлов В.А., Жаховский В.В., Иногамов Н.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2022. Т. 115. № 9. С. 576; *Khokhlov V.A., Zhakhovsky V.V., Inogamov N.A. et al. // JETP Lett. 2022. V. 115. No. 9. P. 523.*
- Воробьев В.Л., Гильмутдинов Ф.З., Сюгаев А.В. и др. // Физ. металл. и металловед. 2020. Т. 121. № 5. С. 509; *Vorob'ev V.L., Gil'mutdinov F.Z., Syugaev A.V. et al. // Phys. Metals Metallogr. V. 121. No. 5. P. 460.*
- Комаров Д.В., Коновалов С.В., Жуков Д.В. и др. // Ползуновский вестн. 2022. № 3. С. 204.
- Тимченко П.Е., Фролов О.О., Тимченко Е.В. и др. // Опт. и спектроск. 2023. Т. 131. № 6. С. 728; *Timchenko P.E., Frolov O.O., Timchenko E.V. et al. // Opt. Spectrosc. 2023. V. 131. No. 6. P. 684.*
- Kiselyova E.S., Sypchenko V.S., Nikitenkov N.N. et al. // Lett. Materials. 2017. V. 7. No. 2. P. 117.
- Lohse B.H., Calka A., Wexler D. // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. P. 114912.
- Mahalingam S., Edirisinghe M.J. // J. Phys. D. Appl. Phys. 2008. V. 41. No. 21. Art. No. 215406.
- Sarycheva A., Gogotsi Y. // Chem. Mater. 2020. V. 32. P. 3480.
- Бронников К.А., Гладких С.А., Окотруб К.А. и др. // Квант. электрон. 2022. Т. 52. № 11. С. 1042.
- Popova A.D., Sheveyko A.N., Kuptsov K.A. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2023. V. 15. No. 31. P. 37274.
- Жиরухин Д.А., Капустин Ю.И., Ваграмян Т.А. // Успехи в хим. и химич. технол. 2021. Т. 35. № 8. С. 108.
- Hanaor D.A.H., Sorrell C.C. // J. Mater Sci. 2011. V. 46. P. 855.
- Hardcastle F.D. // JAAS. 2011. V. 65. Art. No. 9.
- Zanatta A.R. // AIP Advances. 2017. V. 7. Art. No. 075201.
- Surmacki J., Wronski P., Szadkowska-Nicze M., Abramczyk H. // Chem. Phys. Lett. 2013. V. 566. P. 54.
- Blanco-Pinzon C., Liu Z., Voisey K. et al. // Corros. Sci. 2005. V. 47. P. 1251.
- Sergeev P.B. // J. Russ. Laser Res. 1993. V. 14. No. 4. P. 237.
- Бодакин Л.В., Гусаков А.И., Комаров О.В. и др. // ЖТФ. 2016. Т. 86. № 9. С. 122; *Bodakin L.V., Gusa-kov A.I., Komarov O.V. et al. // Tech. Phys. 2016. V. 61. No. 9. P. 1404.*
- Egorov I., Smolyanskiy E., Poloskov A., Serebrennikov M. // Vacuum. 2022. V. 199. Art. No. 110921.
- Сергеев П.Б., Морозов Н.В. // Опт. и спектроск. 2019. Т. 126. № 3. С. 280; *Sergeev P.B., Morozov N.V. // Opt. Spectrosc. 2019. V. 126. No. 3. P. 200.*
- Сергеев П.Б., Ковалец Н.П., Кожина Е.П., Бедин С.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2023. Т. 87. № 12. С. 1819; *Sergeev P.B., Kovalets N.P., Kozhina E.P., Bedin S.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. 12. P. 1890.*
- Сергеев П.Б., Сергеев А.П., Зворыкин В.Д. // Квант. электрон. 2007. Т. 37. № 8. С. 706; *Sergeev P.B., Sergeev A.P., Zvorykin V.D. // Quantum. Electron. 2007. V. 37. No. 8. P. 706.*
- Cheng Y.H., Tay B.K., Lau S.P. et al. // J. Appl. Phys. 2002. V. 92. No. 4. P. 1845.
- Balachandran U., Eror N.G. // J. Solid State Chem. 1982. V. 42. P. 276.
- Pawar T.J., Contreras Lypez D., Olivares Romero J.L. et al. // J. Mater Sci. 2023. V. 58. P. 6887.

Changes in Raman spectra from the surface of titanium foils under their fluorination**P. B. Sergeev¹, *, N. N. Melnik¹**

¹*Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences, Branch in Troitsk,
Moscow, 108840 Russia*
*e-mail: sergeevpb@lebedev.ru

The transformation of Raman spectra from titanium foils during their fluorination in gas mixtures was experimentally studied. It was found that fluorination leads to a strong increase in the intensity of scattering bands from the initial components of the nanocoating of titanium foils. A new strong band also appears at $905 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ and a wide continuum with a maximum of $\approx 1700 \text{ cm}^{-1}$, increasing during fluorination.

Keywords: Raman scattering, titanium foil, fluorination, titanium oxides, titanium nitrides.