

На правах рукописи

Хорьков Кирилл Сергеевич

**МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР И
МИКРОКРИСТАЛЛОВ ПРИ ФЕМТОСЕКУНДНОМ ЛАЗЕРНОМ
ВОЗДЕЙСТВИИ НА ПОВЕРХНОСТЬ ТВЕРДОГО ТЕЛА
В ЖИДКОМ АЗОТЕ**

Специальность 01.04.21 – лазерная физика

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

автор:



Владимир – 2018

Работа выполнена во Владимирском государственном университете имени
Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых (ВлГУ)

Научный руководитель:

Прокошев Валерий Григорьевич
доктор физико-математических наук,
профессор

Официальные оппоненты:

Новодворский Олег Алексеевич
доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник,
заведующий лабораторией
наноструктур и тонких пленок
ИПЛИТ РАН – филиал ФНИЦ
«Кристаллография и фотоника» РАН

Сметанин Сергей Николаевич
кандидат физико-математических наук,
доцент, старший научный сотрудник
Института общей физики
им. А.М. Прохорова РАН

Ведущая организация:

Институт автоматизации и процессов управления
Дальневосточного отделения
Российской академии наук

Защита состоится «03» октября 2018 г. в 15 час. 00 мин. на заседании
диссертационного совета Д 212.130.05 на базе Национального
исследовательского ядерного университета «МИФИ» по адресу: 115409, г.
Москва, Каширское шоссе, дом 31, телефон: 8(499)324-84-98.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ и на сайте
<http://ods.mephi.ru>

Автореферат разослан «__» августа 2018 г.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в двух
экземплярах, заверенный печатью организации, по адресу НИЯУ МИФИ.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук



Стариков Р.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследований

Разработка методов получения функциональных элементов на основе микро- и наноструктур является одним из важнейших и перспективных направлений развития современных технологий. Углеродные наноструктуры, такие как графен, нанотрубки и наноалмазы широко применяются в различных областях фотоники, микро- и оптоэлектроники в качестве детекторов отдельных молекул газа [1-2], материала обкладок суперконденсаторов с высокой удельной поверхностью и внутренней ёмкостью [3], насыщающихся поглотителей (за счёт сверхбыстрого времени релаксации и сильного поглощения) [2,4] и др. Большой промышленный интерес к наноструктурированным тугоплавким металлам обусловлен их высокой каталитической активностью [5], возможностью использования в неорганических светодиодах, фотоэлектрических элементах [6] и др.

Несмотря на многочисленные работы в области взаимодействия лазерного излучения с твердыми телами в жидкости, механизмы формирования наноструктур и микрокристаллов при взаимодействии лазерных импульсов фемтосекундной длительности с материалами в жидком азоте до сих пор недостаточно исследованы. Обладая высокой мощностью в сочетании с ультракороткой длительностью, импульсное лазерное излучение позволяет достичь локальных условий в области воздействия, достаточных для удаления, структурирования или изменения фазового состава материала; использование жидкого азота в качестве криогенной и/или реакционной жидкости способствует дополнительному охлаждению и стабилизации сформированных микро- и наноструктур. Исследование и разработка новых методов лазерного синтеза наноструктур и микрокристаллов в жидком азоте является актуальной задачей создания современной элементной базы фотоники, микро- и оптоэлектроники.

Все известные в настоящее время методы получения графена можно разделить на две группы: синтеза (метод химического осаждения паров, получение графена в электрической дуге, эпитаксиальное выращивание на металлической поверхности и т.п.) и отделения (микромеханическое расслоение графита, жидкофазное расслоение графита, окисление графита и т.п.). Представленные методы позволяют получить графен высокого качества, но являются длительными и дорогостоящими, в том числе требующими его очистки от вспомогательных и технологических сред. Разработка методов лазерно-индуцированного расслоения графена при взаимодействии

фемтосекундного лазерного излучения с углеродными образцами в жидком азоте позволяет устранить два серьезных недостатка существующих реализаций метода жидкофазного расслоения: длительность обработки и загрязнение примесями.

Обработка и модификация тугоплавких металлов является сложной технологической задачей. Однако на сегодняшний день разработан ряд методов синтеза наноструктур оксидов и нитридов тугоплавких металлов. Существуют технологии, основанные на гидро- и сольвоотермальных методах синтеза, различных вариантах пиролиза и др. Для этих целей так же применяются лазерные методы. Обработка поверхности образцов фемтосекундным лазерным излучением в жидком азоте, выступающим в качестве криогенной и реакционной жидкости, позволяет сформировать микроструктурированный слой из нитридов тугоплавких металлов (титан, молибден, вольфрам).

Цели и задачи исследования

Целью настоящей диссертации является разработка новых методов формирования наноструктур и микрокристаллов при фемтосекундном лазерном воздействии на углеродные образцы (высокоориентированный пиролитический графит, стеклоуглерод) и тугоплавкие металлы (вольфрам, молибден, титан) в жидком азоте.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Изучить влияние условий воздействия и параметров фемтосекундного лазерного излучения на углеродные образцы и тугоплавкие металлы в жидком азоте.

2. Разработать экспериментальные схемы воздействия фемтосекундного лазерного излучения на материалы с различными физико-химическими свойствами в жидком азоте для формирования наноструктур и микрокристаллов.

3. Исследовать механизмы лазерно-индуцированного расслоения графена при фемтосекундном лазерном воздействии на углеродные образцы в жидком азоте.

4. Изучить и обосновать механизмы процессов подповерхностного перегрева и формирования углеродных монокристаллов при воздействии фемтосекундного лазерного излучения в жидком азоте.

5. Исследовать механизмы образования поверхностных микро- и наноструктур, физико-химические и фазовые изменения тугоплавких металлов при воздействии фемтосекундного лазерного излучения в жидком азоте.

Научная новизна работы

1. Получены графеновые материалы (ленты и пластины графена, скомканный графен) при воздействии фемтосекундного лазерного излучения ($\lambda = 1030$ нм, $f = 10$ кГц, $\tau = 280$ фс, $E_{pulse_{max}} = 150$ мкДж) в жидком азоте. Показано, что графеновые материалы представляют собой многослойный графен с толщиной листов до 14 нм. Разработанный подход не уступает традиционным методам микромеханического или жидкофазного расслоения и намного превосходит их по скорости получения графена.

2. На основании проведенных экспериментов установлены механизмы расщепления графеновых листов (эксфолиация) при воздействии фемтосекундного лазерного излучения на углеродные образцы в жидком азоте: 1) разрыв слабых межплоскостных π -связей, вследствие нагрева интеркалированного азота в решетку графита; 2) отрыв поверхностных слоев мишени за счёт формирования области высокого давления в стенках лазерной каверны.

3. Получены углеродные микрокристаллы различной формы с размерами $1 \div 10$ мкм, произведен анализ процессов, развивающихся при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов на углеродные образцы в жидком азоте.

4. Экспериментально обнаружен эффект подповерхностного перегрева при лазерном воздействии излучения ($\lambda = 800$ нм, $\tau = 50$ фс, $E_{pulse_{max}} = 1$ мДж, $f = 1$ кГц) на углеродные образцы в жидком азоте, приводящий к формированию углеродных монокристаллов.

5. Предложена методика определения фазового состава образующихся углеродных микро- и наноструктур путем сопоставления габитуса получаемых монокристаллов с модельными формами роста известных углеродных (алмаз, C2/m) кристаллических структур.

6. Экспериментально установлено формирование микроструктурированных слоёв нитридов металлов (титан, вольфрам, молибден) при воздействии фемтосекундного лазерного излучения на металлические подложки в жидком азоте.

Научная и практическая значимость работы

Результаты исследований могут быть использованы при разработке технологий получения углеродных материалов и наноструктурированных тугоплавких металлов и их нитридов, а также представляют интерес для теоретических и экспериментальных научных работ в области лазерного взаимодействия с веществом.

Полученный с помощью разработанных методов графен является крайне привлекательным материалом для разнообразных практических применений, включая высокоэффективные нанокomпозиты, прозрачные проводящие пленки, датчики, устройства наноэлектроники. В частности, скомканный графен, благодаря своей высокой удельной поверхности, высокой электропроводимости и устойчивости к графитизации по сравнению с плоскими графеновыми листами, может использоваться в качестве перспективного электродного материала для накопителей энергии – электрохимических конденсаторов, имеющих высокую удельную мощность, быстрый заряд-разряд и длинный цикл жизни. Методы формирования углеродных микрокристаллов в жидком азоте представляют интерес для изучения структурных фазовых превращений углерода в нестационарных условиях.

Результаты диссертации были положены в основу работ по государственному заданию ВлГУ 3.5531.2017/8.9 ГБ-1106/17, грантов Российского фонда фундаментальных исследований (№16-42-330651, №16-32-00760 и №14-02-97508), а также задействованы в учебном процессе на кафедре ФиПМ ВлГУ.

Положения, выносимые на защиту

1. Обработка углеродных мишеней (высокоориентированный пиролитический графит и стеклоуглерод) фемтосекундным лазерным излучением ($\lambda = 1030$ нм, $f = 10$ кГц, $\tau = 280$ фс, $E_{pulse_{max}} = 150$ мкДж) в жидком азоте позволяет получить графеновые материалы различной конфигурации (ленты и пластины, скомканный графен).

2. Формирование графена при фемтосекундном лазерном воздействии в жидком азоте происходит вследствие нагрева интеркалированного азота в решетку графита и разрыва межплоскостных углеродных связей или отрыве поверхностных слоев мишени за счёт формирования области высокого давления в стенках лазерной каверны.

3. Воздействие фемтосекундного лазерного излучения ($\lambda = 800$ нм, $\tau = 50$ фс, $E_{pulse_{max}} = 1$ мДж, $f = 1$ кГц) на углеродную мишень в жидком азоте приводит к формированию монокристаллических углеродных структур с дальнейшим выводом сформированных кристаллов на поверхность вследствие развития механизма фазового взрыва в подповерхностном слое мишени.

4. Обработка фемтосекундным лазерным излучением тугоплавких металлов (титан, молибден, вольфрам) в жидком азоте позволяет сформировать микроструктурированный слой нитридов металлов (нитрида титана, нитрида вольфрама, нитрида молибдена).

Личный вклад автора. Все выносимые на защиту результаты и положения получены автором лично, либо при его непосредственном участии. Автор принимал участие в постановке, проведении и обработке результатов всех представленных в работе экспериментов.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на следующих всероссийских и международных семинарах и конференциях: Третий междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы» (Москва, 2017); 6-ая, 5-ая Международная конференция по современным нанотехнологиям и нанофотонике для науки и промышленности (Суздаль, 2017, 2016); X Международная конференция молодых ученых и специалистов «Оптика - 2017» (Санкт-Петербург, 2017); 26th Annual International Laser Physics Workshop «LPHYS'17» (Kazan, 2017); Международная конференция молодых ученых, работающих в области углеродных материалов (Троицк, 2017); The 9th International Conference on Photonic Technologies «LANE 2016» (Fürth, Germany, 2016); ICONO/LAT (Minsk, Belarus, 2016; Moscow, 2013); The 17th & 15th International Conference «Laser Optics» (Saint Petersburg, 2016, 2014); 10-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Троицк, 2016); Первый Российский кристаллографический конгресс (Москва, 2016); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов - 2016» (Москва, 2016); International Conference “Advanced Carbon Nanostructures”, ACNS’2015 (Saint Petersburg, 2015); Fifth Russian-Chinese workshop and school for young scientists on laser physics and photonics «RCWLP&P-2015» (Novosibirsk, 2015); I Международная научно-практическая конференция "Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение (Тамбов, 2015); XI Всероссийская конференция «Лазеры и лазерно–информационные технологии: фундаментальные проблемы и применения», ILLA 2014 (Шатура, 2014) и др.

Публикации по теме работы. По материалам диссертации опубликовано 11 печатных работ в рецензируемых научных изданиях, входящих в Перечень ВАК и международные базы данных Web of Science и Scopus, 3 патента на изобретения и свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ, а также 20 статей и тезисов в сборниках научных трудов международных и всероссийских конференций и форумов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и изложена на 117 страницах машинописного текста, включая 50 рисунков, 2 таблицы и список литературы, содержащий 141 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, дан обзор работ в данной области исследований, сформулирована цель диссертации, отражена новизна и практическая значимость, приведены выносимые на защиту основные результаты и положения работы, кратко изложено содержание работы.

В первой главе «Взаимодействие фемтосекундного лазерного излучения с веществом и используемое оборудование» описаны процессы, протекающие при фемтосекундной лазерной абляции, в том числе в жидких средах, способы формирования микро- и наноструктур с помощью лазерного излучения, методы анализа и диагностики свойств полученных материалов, а также описываются материалы, оборудование и методы проведения исследований, которые используются в настоящей работе.

Во второй главе «Лазерно-индуцированное расслоение графена при взаимодействии фемтосекундного лазерного излучения с углеродными образцами в жидком азоте» представлены результаты реализации разработанного метода и экспериментальных исследований. Метод обеспечил получение графена разной конфигурации за времена, на несколько порядков меньшие, чем в других способах жидкофазного расслоения графена [7], а также не загрязненного остатками примесей.

Обработка поверхности мишеней осуществлялась излучением иттербиевого фемтосекундного лазера ТЕТА-10. Параметры воздействующего лазерного излучения: длина волны излучения $\lambda=1029$ нм, длительность импульса излучения $\tau=280$ фс, частота повторения импульсов $f=10$ кГц, энергия в импульсе $E_{max}=150$ мкДж. Обработка поверхности графита производилась в жидком азоте, который покрывал ее слоем толщиной 10 мм (Рисунок 1). Диаметр пятна лазерного излучения на поверхности мишени достигал 100 мкм. В качестве исходных образцов для получения графена использовались мишени из высокоориентированного пиролитического графита ВОПГ-1,7-10х10х1-1 и стеклоуглерода СУ-2000.

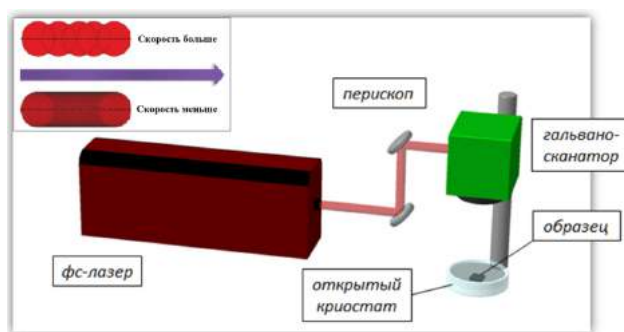


Рисунок 1. Схема эксперимента по формированию графена и схематичное представление перекрытия импульсов лазерного излучения (на вставке)

В зависимости от скорости сканирования пучка ($10-100$ см/с), каждая область поверхности мишени подвергалась воздействию от 1 до 10 импульсов фемтосекундного лазерного излучения (вставка на Рисунке 1). Отщепление графена происходит при скорости движения лазерного пучка 25 см/с, когда поверхность графита подвергается воздействию четырех лазерных импульсов (перекрытие – 75%). При большем перекрытии начинается сильное разрушение поверхности мишени и одновременно отслоенного углеродного материала.

Микроскопические исследования углеродного материала, отслоенного от поверхности ВОПГ под действием фемтосекундного лазерного излучения, подтвердили получение графеновых листов различной формы. Выявлены графеновые ленты шириной до 50 мкм и длиной более 150 мкм (Рисунок 2,а), а также графеновые пластины произвольной формы с характерным размером более 150 мкм (Рисунок 2,б).

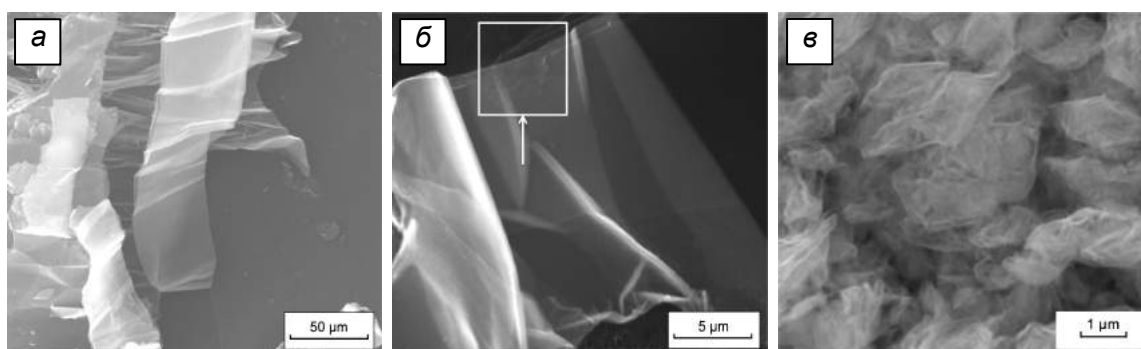


Рисунок 2. Графеновые ленты (а), пластины (б), отщепленные от основного образца, и скомканный графен (в)

Графеновые структуры, получаемые при лазерной обработке поверхности стеклоуглерода, имеют принципиально другую форму (Рисунок 2,в). Графеновые листы образуют комки со сложной складчатой структурой с характерным размером порядка 1 мкм.

При взаимодействии ультракоротких лазерных импульсов с графитовым образцом в жидком азоте можно выделить несколько вариантов протекания процессов структурных изменений материала. При мощности лазерного излучения недостаточной для протекания процессов лазерной абляции, происходит поглощение энергии фотонов решеткой углерода и интеркалированного азота. Имея меньший размер, молекулы азота проникают в межплоскостное расстояние в местах, имеющих дефекты, а также с торцов самого образца. В виду резкого увеличения колебаний решетки и молекул азота разрушаются слабые межплоскостные π -связи (Рисунок 3,а). Соответственно, увеличение количества молекул азота в решетке материала способствует более интенсивному расслоению графеновых листов (Рисунок 4,а).

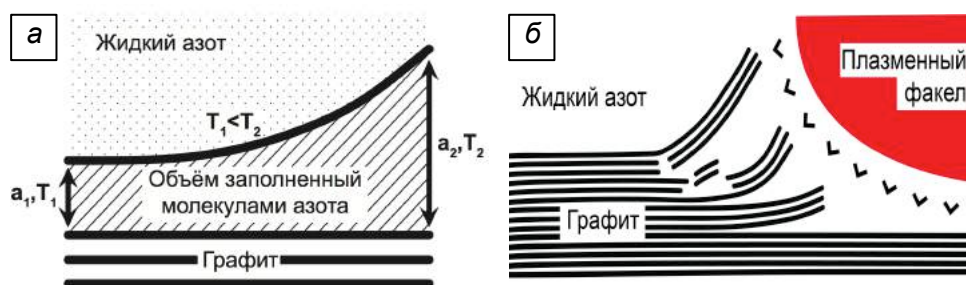


Рисунок 3. Схематичное представление процесса отслоения графена в результате теплового расширения азота (а), при запуске режима лазерной абляции (б)

При энергии лазерного излучения свыше порога развития абляции происходит разрушение поверхности графита в области воздействия [8]. В результате процессов, протекающих при лазерной абляции, образуется область высокого давления на стенках образованной каверны. В качестве возможного механизма расслоения структуры графита на многослойный графен может выступать результат действия ударных волн давления, образующихся в области лазерного воздействия. На Рисунке 3,б представлено схематичное изображение процесса расслоения графена. В виду присутствия различного рода дефектов происходит отрыв графеновых слоев от основного образца (Рисунок 4,б).

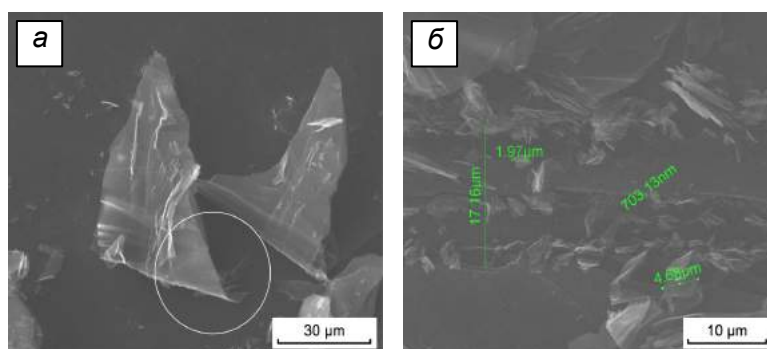


Рисунок 4. РЭМ-изображения графеновых листов в результате теплового расширения азота (а), при запуске режима лазерной абляции (б)

В третьей главе «Формирование и моделирование углеродных монокристаллов при воздействии фемтосекундного лазерного излучения в жидком азоте» представлены результаты экспериментального исследования формирования углеродных микрокристаллов методом прямого лазерного воздействия на поверхность углеродной мишени при температуре жидкого азота. Продемонстрировано, что формирование микрокристаллов происходит в подповерхностном слое и вызвано достижением критических температуры и давления. На основании экспериментальных данных построена упрощенная модель подповерхностного перегрева, позволяющая оценить характер нагрева материала при лазерном воздействии при низких температурах. В рамках модели послойного роста разбиений и графов рассчитаны формы углеродных кристаллов и сравнены с полученными при экспериментах микрокристаллами.

В качестве источника лазерного излучения в экспериментах использовалась лазерная система со следующими параметрами: $\lambda = 800$ нм, $\tau = 50$ фс, $f = 1$ кГц, $P_{cp} = 500$ мВт. Диаметр сфокусированного лазерного пятна на поверхности образца составлял порядка 80 мкм. Плотность мощности лазерного излучения в импульсе достигала 2×10^{14} Вт/см².

При режимах воздействия, сопровождающихся дополнительным лазерно-индуцированным механизмом – подповерхностным перегревом вещества, возможно образование промежуточного метастабильного состояния [9]. Подповерхностный нагрев и достижение критических значений давления в течение воздействия последовательности импульсов лазерного излучения, позволяют создать неравновесные условия, инициирующие фазовый взрыв, сопровождающийся образованием монокристаллических углеродных микро- и наноструктур [10]. Быстрое охлаждение необходимо для стабилизации полученных форм.

Исследование облученной лазером поверхности с помощью сканирующего электронного микроскопа выявило углеродные кристаллические структуры различной формы размером порядка $1 \div 10$ мкм (Рисунок 5).

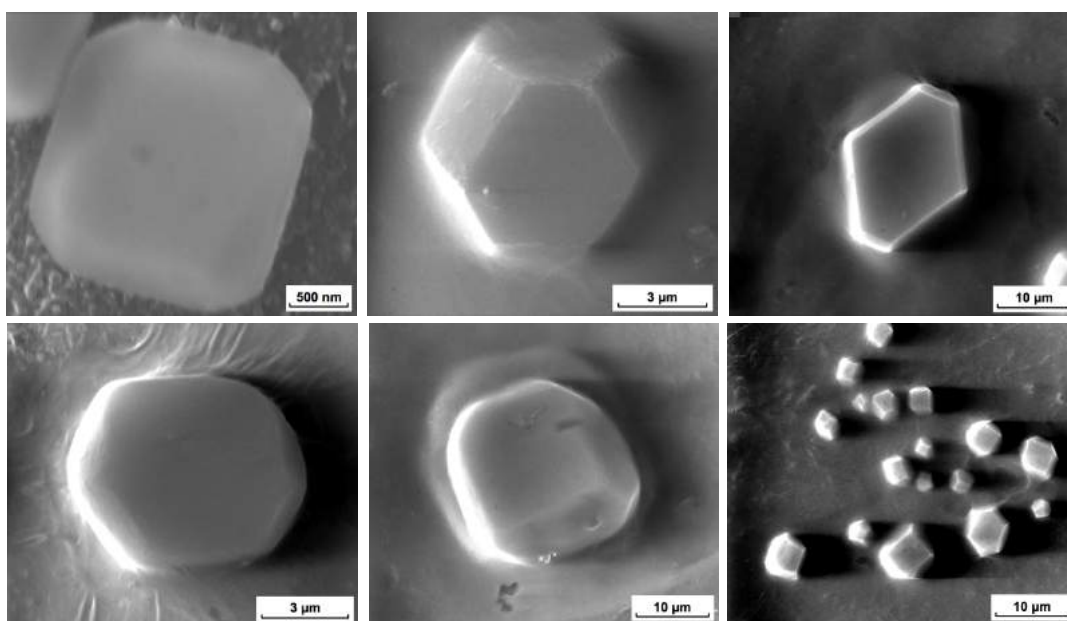


Рисунок 5. Примеры форм углеродных кристаллических структур, сформировавшихся при воздействии фемтосекундного лазерного излучения на пирографит

Кристаллические структуры, зарегистрированные после лазерно-индуцированного откола поверхностного слоя стеклоуглерода, также имеют сравнимые размеры, что намного больше, чем размеры наноалмазов. Тем не менее, можно предположить, что в основе синтеза как наноалмазов, так и более крупных кристаллов, лежат общие принципы. Прежде всего, это обеспечение необходимых температуры и давления.

В рамках подхода к определению внешней формы полученных образцов предлагается методика сопоставления габитуса с совокупностью многогранников роста. В качестве периодического графа соседства, на котором реализуется послойный рост, предлагается использовать граф, вершины которого совпадают с атомами углерода некоторой алмазоподобной структуры с ребрами, соответствующими химическим связям атомов в кристаллической структуре, а также подграфы этого графа, полученные путем удаления некоторых ребер. В результате для одной структуры получается совокупность многогранников послойного роста (Рисунок 6), названная спектром многогранников послойного роста кристаллической структуры [11].

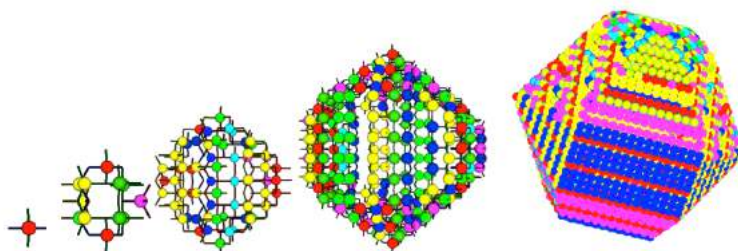


Рисунок 6. Моделирование роста углеродных кристаллов

На Рисунке 7 представлен спектр многогранников послойного роста рассчитанной из энергетических соображений кристаллической структуры, имеющей пространственную группу симметрии $C2/m$ [12], а также алмаза ($Fd3m$). Полученные спектры многогранников роста являются пилотными результатами и предложенная методика может быть использована при расчете других пространственных групп симметрии.

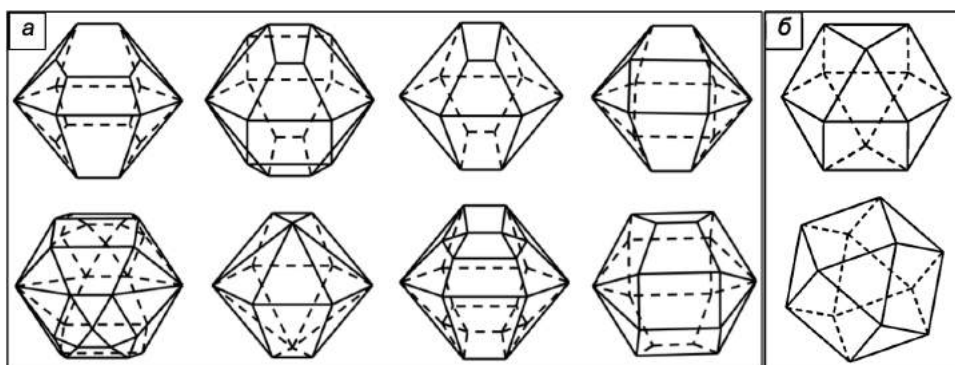


Рисунок 7. Спектр многогранников послойного роста, имеющей пространственную группу симметрии $C2/m$ (а) и алмаза (б)

Формирование кристаллических структур в подповерхностном слое можно проследить, основываясь на РЭМ-изображениях. На Рисунке 8,а показана область воздействия фемтосекундного лазерного излучения на образец пиролитического графита. Оставшиеся участки поверхностного слоя указывают на то, что его удаление имеет более нестационарный характер. Более детальное рассмотрение областей отрыва позволило увидеть места, где остатки

поверхностного слоя закрывают некоторые кристаллы и пространство рядом с ними (Рисунок 8,б). Времена формирования кристаллических структур значительно больше, чем время воздействия одного фемтосекундного лазерного импульса. Энерговклад от одиночного импульса является также недостаточным для образования подобной структуры, следовательно, происходит накопление энергии в подповерхностном слое, стимулирующее рост кристаллов до определённого момента.

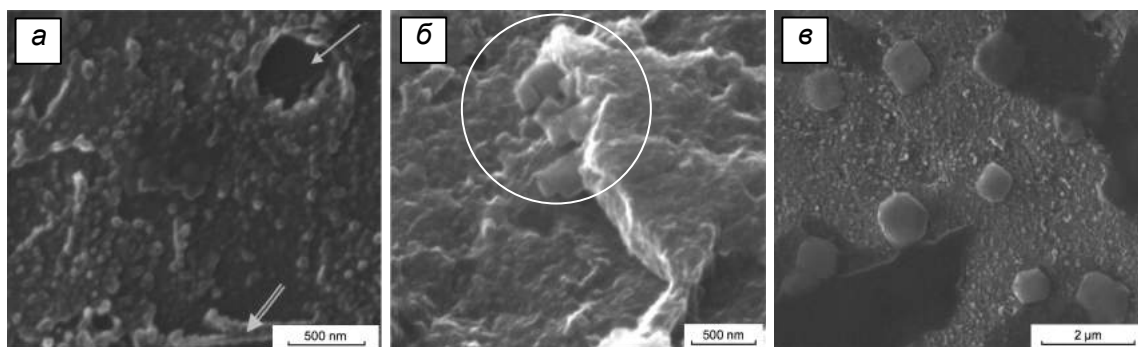


Рисунок 8. РЭМ-изображения области воздействия лазерного излучения на образец: а) области отрыва; б) остатки поверхностного слоя отрываемого при фазовом взрыве; в) кристаллы на поверхности

На Рисунке 9 схематично представлена динамика развития физических процессов. Расширение и неоднородная деформация кристаллической решетки вызвана нестационарным ростом температуры и давления в области перераспределения электрон-фононной энергии. Расширение данной области вглубь материала ограничено «подвижностью» решетки ввиду сильного «захолаживания» объема образца, отвод тепла, в свою очередь, ограничен теплопроводностью. Объемное расширение материала в среду жидкого азота происходит более интенсивно ввиду меньшей плотности среды.

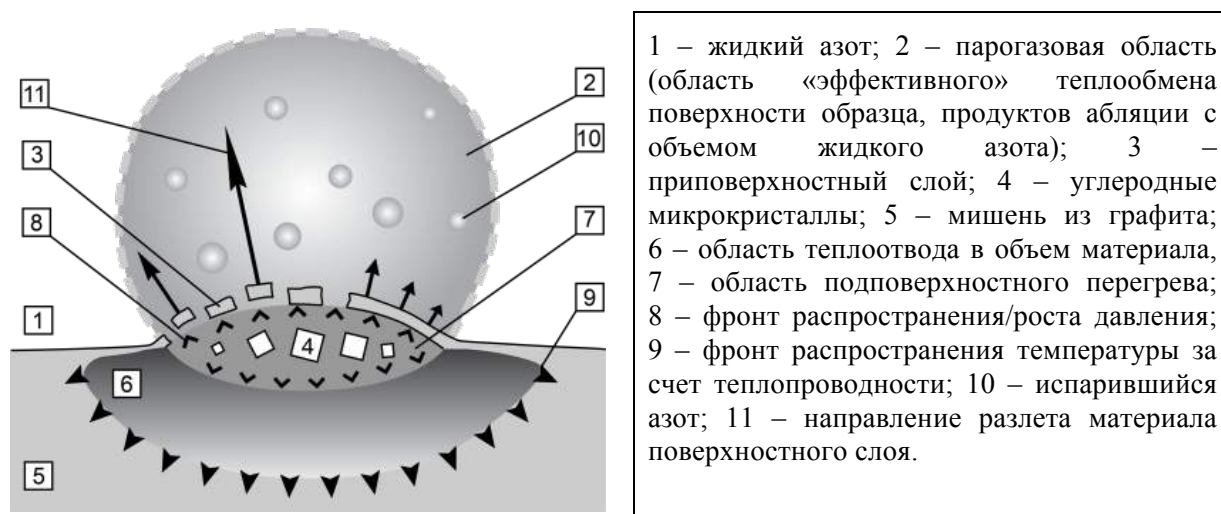


Рисунок 9. Схема физических процессов подповерхностного перегрева при взаимодействии последовательности фемтосекундных лазерных импульсов с графитом в жидком азоте

В направлении среды (жидкого азота) формируются условия, способствующие охлаждению поверхности образца. В направлении же объема основного материала, в виду незначительного теплоотвода и невозможности расширения вглубь, образуются условия для значительного роста температуры и давления, что в свою очередь приводит к структурным изменениям решетки материала. Описанный механизм протекания процессов, сопутствующих энергообмену в системе, соответствует результатам экспериментов.

Разработанная модель подповерхностного перегрева позволяет производить качественную оценку распределения температуры в объеме материала. Моделируется распределение температуры в результате передачи энергии материалу мишени и наложение теплового эффекта в объеме образца от серии фемтосекундных лазерных импульсов. Результаты моделирования подтверждают явление подповерхностного перегрева. Возможна адаптация модели к различным условиям эксперимента и исследуемым явлениям в соответствии с наблюдаемыми экспериментальными данными.

В момент времени τ_1 ультракороткий импульс воздействует на мишень, в результате чего формируется начальное температурное распределение, после чего, в соответствии с уравнением теплопроводности (однородным), при $t \geq \tau_1$ происходит процесс охлаждения. В момент τ_1 реализовано начальное условие $u(x, 0) = \varphi(x)$, где $\varphi(x)$ – начальная функция. Решение однородного уравнения теплопроводности $u_t = a^2 u_{xx}$, нулевое при $t < \tau_1$, при $t > \tau_1$ может быть выражено при помощи интеграла Пуассона:

$$u(x, t - \tau_1) = \frac{1}{2a\sqrt{\pi(t-\tau_1)}} \cdot \int_0^{+\infty} e^{-\frac{(x-x')^2}{4a^2(t-\tau_1)}} \varphi(x') dx', \quad (1)$$

В последующий момент времени $\tau_2 > \tau_1$, приходит новый импульс, который рассматривается самостоятельно, отдельно от предыдущего, но при аналогичных условиях. При $t \geq \tau_2$, воздействие второго лазерного импульса приводит к формированию точно такого же температурного профиля, как и воздействия предыдущего, в результате чего происходит наложение нового профиля импульса на уже распространяющийся. В моменты времени, когда происходит воздействие ультракоротких импульсов $\{\tau_k\}$, удовлетворяющие условию $\tau_k < t$, профиль выражается формулой (базовый сценарий):

$$\tilde{u}(x, t) = \sum_{\{\tau_k\}} u(x, t - \tau_k) = \sum_{\{\tau_k\}} \left(\frac{1}{2a\sqrt{\pi(t-\tau_k)}} \cdot \int_0^{+\infty} e^{-\frac{(x-x')^2}{4a^2(t-\tau_k)}} \varphi(x') dx' \right), \quad (2)$$

Охлаждение на границе вызывает уменьшение значения температуры в области поверхности мишени. При условии, что энергии одного импульса

недостаточно для перегрева на границе, происходит инициирование процесса подповерхностного перегрева вглубь мишени. Данный процесс носит кумулятивный характер и зависит от энергии, количества импульсов, частоты их следования, а также от условий охлаждения на границе мишени.

Использование при моделировании дополнительного слагаемого, описывающего пространственную область (Δ_x – область вблизи границы, на которой происходит теплообмен между образцом и жидким азотом), позволяет обеспечить достижение такого баланса энергий, при котором происходит подповерхностный перегрев.

Таким образом, итоговая формула в виде суммы решений базового сценария и слагаемого, которое используется из предположений о наличии некоторой Δ_x -зоны и её влиянии на температурный профиль внутри мишени, выглядит следующим образом:

$$U(x, t - \tau) = u(x, t - \tau) + (2\gamma - 1) \cdot \frac{1}{2a\sqrt{\pi(t-\tau)}} \int_0^{+\infty} e^{-\frac{(x+x'+2\Delta_x)^2}{4a^2(t-\tau)}} \varphi(x') dx', \quad (3)$$

где $\varphi(x) = (1 - R)I_0 \cdot \alpha e^{-\alpha x}$ – начальная функция, формирующая одинаковое типовое начальное условие, α – коэффициент поглощения, γ – параметр профиля распределения.

На Рисунке 10 показаны результаты расчётов по разработанной модели. На Рисунке 10,а показана зависимость температуры на некоторой глубине внутри образца от времени. На Рисунке 10,б представлен график зависимости температуры от глубины образца при воздействии серии фемтосекундных лазерных импульсов, построенный в соответствии с предложенной моделью. При задании параметров расчета можно получить распределение температуры, при котором возможны фазовые превращения углеродного материала.

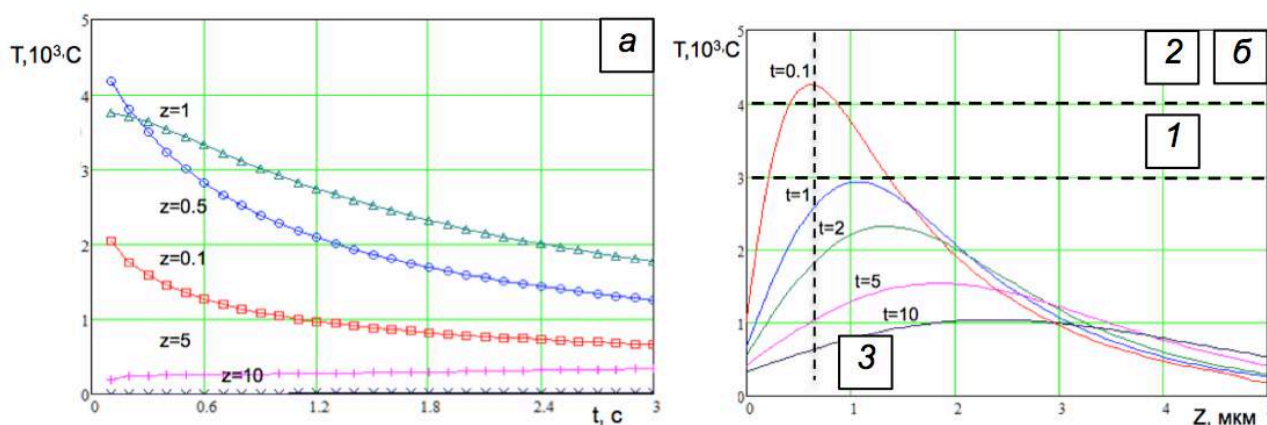


Рисунок 10. Зависимость температуры от времени (а) и глубины образца (б) при воздействии серии фемтосекундных лазерных импульсов

На Рисунке 10,б цифрой 1 отмечены значения температуры, при которой возможны фазовые превращения углерода (плавление). При достижении значений температуры 2 происходит развитие фазового взрыва, образование углеродных кристаллов в частности. Цифрой 3 обозначено расположение зон возможных фазовых превращений на некотором расстоянии от поверхности при достижении необходимых температурных условий.

Четвертая глава «Особенности лазерного формирования поверхностных структур тугоплавких металлов на воздухе и в жидком азоте» посвящена методам микро- и наноструктурирования металлических материалов фемтосекундным лазерным излучением. Представлены экспериментальные схемы и результаты лазерного формирования пространственно-периодических структур на поверхности тугоплавких металлов. Описаны экспериментальные результаты формирования системы микрократеров на поверхности титана при воздействии фемтосекундного лазерного излучения в условиях быстрого охлаждения в результате пространственной модуляции интенсивности лазерного излучения. Представлены результаты обработки материалов в режиме множественной филаментации фемтосекундного лазерного излучения с формированием на поверхности комбинированного на микро- и наноуровне рельефа.

В результате лазерной обработки на поверхности образцов из вольфрама были сформированы массивы наноструктур двух основных типов. Первый тип лазерно-индуцированных поверхностных наноструктур – системы линейных структур (рипл-структуры). Их появление объясняется интерференцией падающей световой волны с волной, рассеянной на дефектах на поверхности [13]. Второй тип наноструктур – наностержни. Они зарегистрированы как на гребнях риплов, так и между ними.

Характерные РЭМ-изображения наноструктур на поверхности вольфрама и молибдена при обработке на воздухе и жидком азоте показаны на Рисунке 11.

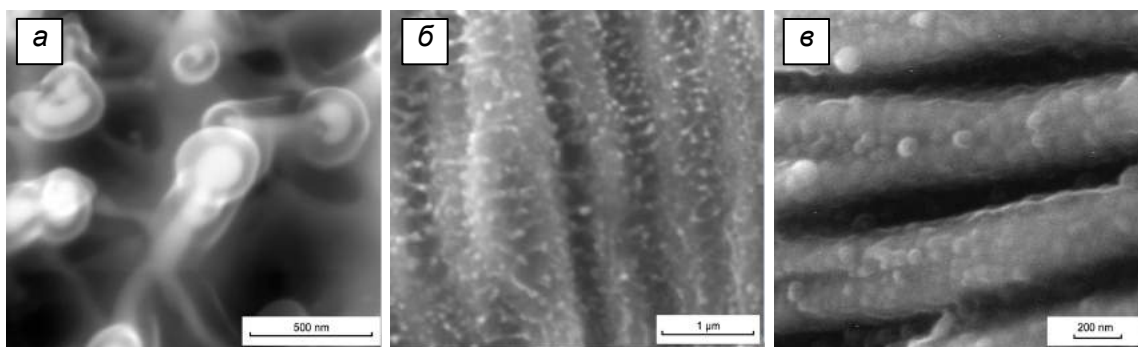


Рисунок 11. РЭМ-изображения наноструктур на поверхности вольфрама (а), нитрида вольфрама (б) и нитрида молибдена (в)

Тугоплавкие металлы обладают высокой стойкостью к внешним воздействиям. Данное свойство этих материалов позволило более детально исследовать сценарий наноструктурирования поверхности фемтосекундными лазерными импульсами. Результаты экспериментов позволяют выделить три стадии лазерного наноструктурирования тугоплавких металлов. Во-первых, синтез поверхностных наноструктур в виде наностержней или наносфер. Во-вторых, осаждение продуктов лазерной абляции и формирование рипл-картины. В-третьих, термическое воздействие лазерно-индуцированного плазменного факела, который или разрушает сформированные наноструктуры или выделяет их. Последний этап может быть исключен при обработке материалов в криогенных жидкостях, например, в жидком азоте. Однако именно термическое воздействие приводит к формированию сетеподобной системы наноструктур при фемтосекундной лазерной обработке вольфрама в атмосферном воздухе.

В экспериментах по обработке титановых образцов в жидком азоте, исследование химического состава застывшего расплава проводилось при помощи системы EDAX, входящей в РЭМ Quanta 200 3D. Элементный анализ показал, что лазерная обработка в присутствии жидкого азота привела к образованию на поверхности образца слоя, содержащего азот и титан. Результаты энергодисперсионного анализа подтверждаются спектрами комбинационного рассеяния, на поверхности произошло образование нитрида титана. Одновременно с микроструктурированием поверхности образца формируется слой с повышенной твердостью. При энергии в импульсе $\varepsilon=40$ мкДж модификация поверхности образца была зарегистрирована только в центральной области диаметром 25–30 мкм (Рисунок 12,а). Она проявилась в формировании системы неглубоких микрократеров (Рисунок 12,б). Тем не менее расплавленный материал выносится за пределы микрократера на расстояние 200–300 нм.

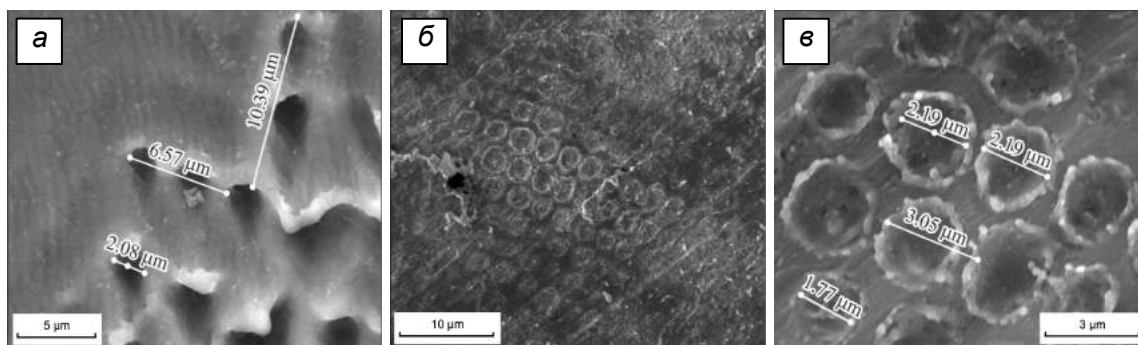


Рисунок 12. РЭМ-изображения поверхности титана, структурированной ослабленным лазерным излучением в жидком азоте: $\varepsilon = 1 \text{ mJ}$ (а); $\varepsilon = 40 \text{ μJ}$ (б-в).

Инициировать мелкомасштабные процессы может неоднородное распределение энергии в сечении лазерного пучка, причинами которого могут быть многомодовая генерация, формирование интерференционных и спекл-структур. В случае фемтосекундного лазерного излучения ярким примером такого пространственного перераспределения энергии является филаментация.

Исследование механизма возникновения множественной филаментации в прозрачных средах, в том числе жидком азоте, и распространения отдельных филаментов, направлено на обеспечение пространственной регуляризации всего массива филаментов. Развитие методов использования нелинейных эффектов, иницируемых фемтосекундным лазерным излучением, обеспечивает реализацию новых технологий микрообработки материалов [14].

В качестве основного источника лазерного излучения использовалась фемтосекундная Ti:Sapphire-лазерная система. Для исследования конической эмиссии суперконтинуума при филаментации фемтосекундного лазерного излучения в прозрачных средах была собрана экспериментальная схема (Рисунок 13,а).

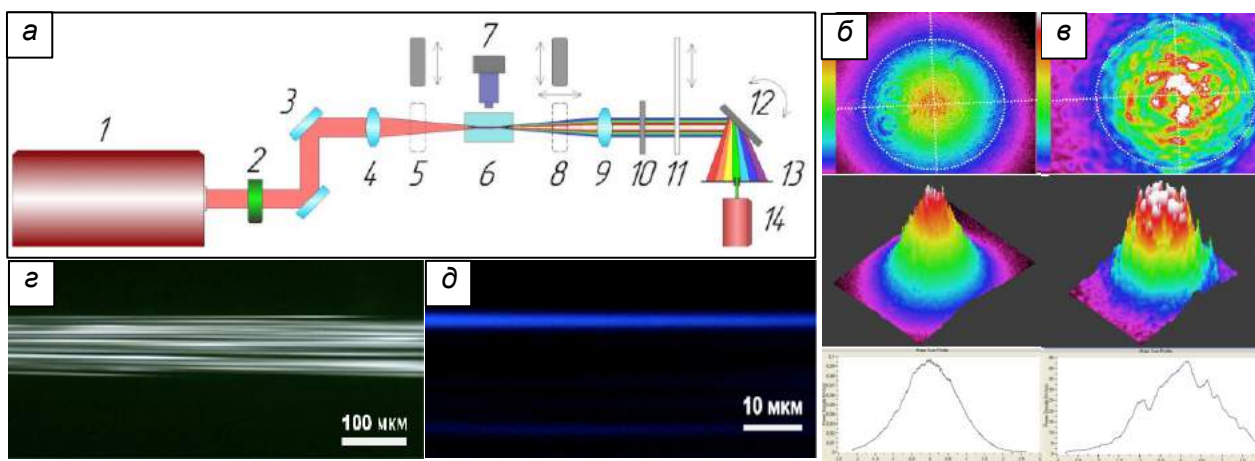


Рисунок 13. Схема экспериментальной установки (а): 1 – источник лазерного излучения, 2 – поляризационный ослабитель, 3 – перископ, 4 – фокусирующая линза, 5 – измеритель мощности, 6 – образец (стеклянная пластина), 7 –микроскоп с цифровой камерой, 8 – измеритель профиля поперечного пучка щель, 9 – объектив, 10 – нейтральный светофильтр, 11 – экран регистрации конической эмиссии, 12 – дифракционная решетка, 13 – щель, 14 – спектрометр; профиль распределения интенсивности до прохождения образца (б), после прохождения образца (в); изображения плазменных каналов, зафиксированных через боковую грань образца (г-д)

Изображения, полученные с помощью измерителя поперечного профиля пучка, приведены на Рисунке 13,б-в. Профиль исходного лазерного пучка имеет гауссово распределение с незначительными случайными флуктуациями. На профиле интенсивности лазерного пучка после прохождения прозрачного образца проявляется перераспределение интенсивности, что является следствием формирования филаментов и их дальнейшего распространения.

Проведение экспериментов при сканировании лазерным излучением по поверхности образца нержавеющей стали (*SS304*) осуществлялось при различных скоростях ($1-1000$ мм/с) с помощью гальваносканатора. Обработка осуществлялась с перекрытием сфокусированного лазерного пучка (диаметр 80 мкм) при каждой последующей линии сканирования. Геометрия эксперимента позволяет проводить обработку поверхности в пределах 100×100 мм. На поверхности обработанных образцов образовались выделенные структуры в виде конусов или микроколон (Рисунок 14).

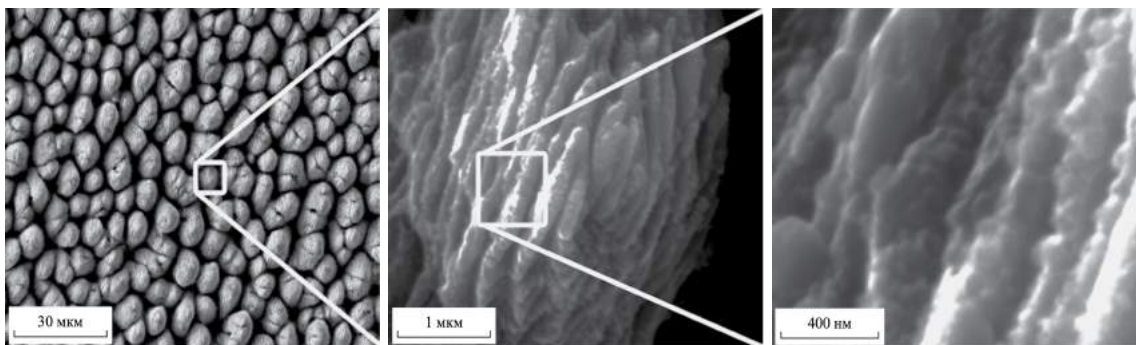


Рисунок 14. РЭМ-изображения области воздействия лазерного излучения ($\lambda=800$ нм, $\tau=50$ фс, $P_{cp}=400$ мВт, $f=1$ кГц) на нержавеющую сталь (*SS304*)

В заключении кратко сформулированы основные выводы и результаты, полученные в диссертационной работе.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Разработаны экспериментальные схемы и программное обеспечение для комплекса фемтосекундной лазерной обработки материалов, позволяющие исследовать влияние условий обработки и исходных материалов на характер сформированных нано- и микроструктур.

2. Разработан метод лазерно-индуцированного расслоения графена в жидком азоте. Получены графеновые листы (размером более 150 мкм), ленты (шириной до 50 мкм и длиной более 150 мкм), а также массивы скомканного графена (размером порядка 1 мкм).

3. Предложены механизмы расщепления графеновых слоев: 1) на дефектах обрабатываемой структуры, вследствие проникновения молекул жидкого азота в решетку графита и последующего их перехода в газовую фазу; 2) в результате действия ударных волн давления, образующихся в области лазерного воздействия.

4. При воздействии фемтосекундного лазерного излучения ($\lambda=800$ нм, $\tau=50$ фс, $f=1$ кГц, $I_{ipm}=2 \cdot 10^{14}$ Вт/см²) на углеродные образцы в жидком азоте получены углеродные микрокристаллы размеров ($1 \div 10$ мкм). Описаны физические процессы и предложены возможные механизмы формирования

монокристаллов, заключающиеся в подповерхностном перегреве при лазерном воздействии на углеродные образцы в жидком азоте, что подтверждается экспериментальными данными и результатами моделирования.

5. Предложены методы наноструктурирования и формирования нитридов тугоплавких металлов (титан, молибден, вольфрам) при взаимодействии фемтосекундного лазерного излучения, а также исследованы сопутствующие явления. Получены упорядоченные системы микрократеров на поверхности титановых образцов. Одним из возможных механизмов формирования таких структур является воздействие на материал в режиме множественной филаментации.

Основные результаты диссертации представлены в 11 печатных работах в рецензируемых научных изданиях входящих в Перечень ВАК и международные базы данных Web of Science и Scopus, 3 патентах на изобретения и свидетельстве о государственной регистрации программы для ЭВМ, а также 20 статьях и тезисах в сборниках научных трудов международных и всероссийских конференций и форумов:

Публикации в рецензируемых научных изданиях

1. Хорьков К.С., Малеев А.В., Чкалов Р.В., Кочуев Д.А., Аракелян С.М., Прокошев В.Г. Исследование структур углеродных монокристаллов, полученных методом лазерного синтеза // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2018. – № 4. – С. 105–108.

2. Abramov D.V., Antipov A.A., Arakelian S.M., Khor'kov K.S., Kucherik A.O., Kutrovskaya S.V., Prokoshev V.G. New advantages and challenges for laser-induced nanostructured cluster materials: functional capability for experimental verification of macroscopic quantum phenomena // *Laser Physics*. – 2014. – V.24. – №7. – P.074010.

3. Arakelian S., Kucherik A., Kutrovskaya S., Khorkov K., Istratov A., Osipov A. Progress in the Design of New Photonics and Optoelectronics Elements Using Advantages of Contemporary Femto-Nanophotonics // *Journal of Russian Laser Research*. – 2016. – V.37. – №5. – P.494-506.

4. Abramov D., Arakelian S., Kochuev D., Makov S., Prokoshev V., Khorkov K. Interaction of femtosecond laser radiation with carbon materials: exfoliation of graphene structures and synthesis of low-dimensional carbon structures // *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*. – 2016. – V.7. – №1. – P.220-225.

5. Khorkov K., Abramov D., Kochuev D., Arakelian S., Prokoshev V. Formation monocrystalline carbon micro- and nanostructures under femtosecond laser irradiation of graphite in liquid nitrogen // *Physics Procedia*. – 2016. – V.83. – P.182-187.

6. Абрамов Д.В., Аракелян С.М., Маков С.А., Прокошев В.Г., Хорьков К.С. Формирование системы микрократеров на поверхности титана при воздействии фемтосекундным лазерным излучением в условиях быстрого охлаждения // *Письма в Журнал технической физики*. – 2013. – Т.39. – №16. – С.14-22.

7. Khorkov K.S., Kochuev D.A., Ilin V.A., Chkalov R.V., Prokoshev V.G., Arakelian S.M. Mechanisms of graphene exfoliation under the action of femtosecond laser radiation in liquid nitrogen // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2018. – V.951. – №1. – P.12014.

8. Хорьков К.С., Звягин М.Ю., Кочуев Д.А., Чкалов Р.В., Аракелян С.М., Прокошев В.Г. Модель подповерхностного перегрева при лазерном воздействии на углеродные образцы в жидком азоте // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. – 2017. – Т.81. – №12. – С.1624-1629.

9. Хорьков К.С., Кочуев Д.А., Черников А.С., Чкалов Р.В., Аракелян С.М., Прокошев В.Г. Обработка материалов в режиме множественной филаментации фемтосекундного лазерного излучения // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. – 2017. – Т.81. – №12. – С.1630-1633.

10. Хорьков К.С., Абрамов Д.В., Кочуев Д.А., Башкиров Е.Р., Черников А.С., Аракелян С.М., Прокошев В.Г. Лазерное фемтосекундное наноструктурирование поверхности вольфрама // *Известия Российской академии наук. Серия физическая*. – 2017. – Т.81. – №12. – С.1619-1623.

11. Хорьков К.С., Кочуев Д.А., Абрамов Д.В., Корнилова А.Д., Чкалов Р.В., Аракелян С.М., Прокошев В.Г. Динамика распределения интенсивности лазерного излучения при множественной филаментации в прозрачной среде // *Динамика сложных систем — XXI век*. – 2015. – Т.9. – №4. – С.23-28.

Патенты на изобретения и свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ

1. Чкалов Р.В., Лоханов А.В., Хорьков К.С., Кочуев Д.А. Программа обеспечения управления комплексом фемтосекундной лазерной микрообработки // Свид. рег. прогр. ЭВМ № 2017613881 опубл. 03.04.2017.

2. Абрамов Д.В., Аракелян С.М., Кочуев Д.А., Маков С.А., Прокошев В.Г., Хорьков К.С. Способ получения графена // Патент РФ № 2572325 опубл. 10.01.2016 Бюл. № 1.

3. Абрамов Д.В., Кочуев Д.А., Маков С.А., Прокошев В.Г., Хорьков К.С. Способ формирования микроструктурированного слоя нитрида титана // Патент РФ № 2522919 опубл. 20.07.2014 Бюл. № 20.

4. Абрамов Д.В., Хорьков К.С., Прокошев В.Г. Способ пробивки микроотверстий лазерным импульсным излучением // Патент РФ № 2492036 опубл. 10.09.2013 Бюл. № 25.

Список использованной литературы:

- [1] Schedin F., Geim A.K., Morozov S.V., Hill E.W., Blake P., Katsnelson M. I., Novoselov K.S. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene // *Nature materials*. – 2007. – V. 6. – №. 9. – P. 652.
- [2] Hua-Qiang W., Chang-Yang L., Hong-Ming L., He Q. Graphene applications in electronic and optoelectronic devices and circuits // *Chinese Physics B*. – 2013. – V. 22. – №. 9. – P. 098106.
- [3] Liu C., Yu Z., Neff D., Zhamu A., Jang B.Z. Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density // *Nano letters*. – 2010. – V. 10. – №. 12. – P. 4863.
- [4] Bao Q., Zhang H., Wang Y. et al. Atomic-layer graphene as a saturable absorber for ultrafast pulsed lasers // *Advanced Functional Materials*. – 2009. – V. 19. – №. 19. – P. 3077.
- [5] Ochoa R., Bi X.X., Rao A.M., Eklund P.C. Transition metal nitride and carbide nanoparticles // *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*. – Springer, Dordrecht, 1996. – P. 489.
- [6] Tseng Y.C., Mane A.U., Elam J.W., Darling S.B. Ultrathin molybdenum oxide anode buffer layer for organic photovoltaic cells formed using atomic layer deposition // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2012. – V. 99. – P. 235.
- [7] Mortazavi S.Z., Parvin P., Reyhani A. Fabrication of graphene based on Q-switched Nd:YAG laser ablation of graphite target in liquid nitrogen // *Laser Physics Review Letters*. – 2012. – V. 9. – №. 7. – P. 547.
- [8] Ионин А.А., Кудряшов С.И., Самохин А.А. Абляция поверхности материалов под действием ультракоротких лазерных импульсов // *Успехи физических наук*. – 2017. – Т. 187. – №. 2. – С. 159.
- [9] Yang G. W. Laser ablation in liquids: applications in the synthesis of nanocrystals // *Progress in Materials Science*. – 2007. – V. 52. – №. 4. – P. 648.
- [10] Bulgakova N.M., Bulgakov A.V. Pulsed laser ablation of solids: transition from normal vaporization to phase explosion // *Applied Physics A*. – 2001. – V. 73. – №. 2. – P. 199.
- [11] Малеев А.В. Модель послойного роста разбиений, упаковок и графов: монография / А.В. Малеев, А.В. Шутов. – Владимир: ВГГУ, 2011. – 107 с.
- [12] Ivanovskii A.L. Search for superhard carbon: between graphite and diamond // *Journal of Superhard Materials*. – 2013. – V. 35. – №. 1. – P. 1.
- [13] Ахманов С.А., Емельянов В.И., Коротеев Н.И., Семиногов В.Н. Воздействие мощного лазерного излучения на поверхность полупроводников и металлов: нелинейно-оптические эффекты и нелинейно-оптическая диагностика // *Успехи физических наук*. – 1985. – Т. 147. – №. 12. – С. 675.
- [14] Косарева О.Г., Панов Н.А., Кандидов В.П. Сценарий многофиламентации и генерации суперконтинуума мощного фемтосекундного лазерного импульса // *Оптика атмосферы и океана*. – 2005. – Т.18. – №.3. – С.223.

Подписано в печать _____ Формат 60x84 1/16. Печ .л. 1,0.

Тираж 100 экз.

Типография Владимирского государственного университета имени Александра
Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, 600000, г. Владимир,
ул. Горького, 87.