

Научный центр волновых исследований
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (филиал)

На правах рукописи



Бармина Екатерина Владимировна

**Взаимодействие лазерного излучения с многофазными конденсированными средами
нанометрового масштаба**

(01.04.21 – лазерная физика)

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Москва – 2019

Оглавление

Список используемых сокращений	5
Введение.....	6
Список литературы к Введению	26
Глава 1. Лазерное микроstructuring твердых тел на воздухе.....	35
Введение к Главе 1	35
1.1. Создание материалов с низкой оптической отражательной способностью на основе лазерно-микроstructuringрованных поверхностей металлов	37
1.2. Солнечные элементы на основе лазерно-модифицированного кремния.....	50
Заключение к Главе 1.....	62
Список литературы к Главе 1.....	63
Глава 2. Лазерное наноструктурирование твердых тел на воздухе и в жидкостях	64
Введение к Главе 2	64
2.1. Исследование процесса лазерного формирования самоорганизующихся наноструктур и их физико-химических свойств	64
2.1.1. Влияние лазерных параметров на морфологию самоорганизующихся наноструктур на металлах при их абляции в жидкостях.....	65
2.1.2. Оптические свойства самоорганизующихся наноструктур на металлах при их лазерной абляции в жидкостях.....	80
2.1.3. Исследования смачиваемости наноструктурированных поверхностей.....	91
2.2. Получение двумерных периодических наноструктур с помощью метода двойной лазерной экспозиции	103
2.2.1. Образование двумерного массива наноструктур на поверхности кремния с использованием метода двойной экспозиции	104
2.2.2. Наноструктурирование вольфрама и вольфрамовых катодов с помощью метода двойной экспозиции	108
2.2.3. Лазерное наноструктурирование карбида кремния	114
2.3. Лазерное наноструктурирование пре-структурированных подложек	117

2.4. Теоретическое и экспериментальное исследование формирования мелкомасштабных периодических структур на металлах при воздействии на них ультракоротких лазерных импульсов.....	131
Заключение к Главе 2.....	149
Список литературы к Главе 2.....	152
Глава 3. Образование наночастиц уникальной морфологии при лазерной абляции твердых тел и коллоидных суспензий в жидкостях	155
Введение к Главе 3	155
3.1. Формирование удлинённых наночастиц при лазерной абляции золота в воде и водных растворах, содержащих двухвалентные ионы.....	155
3.1.1. Исследование морфологии наночастиц золота при лазерной абляции в воде, полученной с помощью обратного осмоса: зависимости от лазерных параметров	157
3.1.2. Исследование морфологии наночастиц золота с помощью лазерной абляции в воде Milli-Q с различными концентрациями CaCl_2 и MgSO_4	165
3.2. Образование оболочечных наночастиц Fe-Al и Co-Al при лазерном воздействии на смеси коллоидов в этаноле.....	173
3.2.1. Лазерное формирование оболочечных наночастиц Fe-Al	174
3.2.2. Образование оболочечных наночастиц Co-Al при лазерном воздействии на коллоидные суспензии	178
Заключение к Главе 3.....	181
Список литературы к Главе 3.....	183
Глава 4. Диссоциация жидкостей под действием плазмы оптического пробоя на наночастицах	185
Введение к Главе 4	185
4.1. Лазерный пробой чистых жидкостей	188
4.2. Лазерный пробой жидкостей в присутствии наночастиц	190
4.3. Исследование процесса лазерной генерации водорода в органических жидкостях	205
Заключение к Главе 4.....	211
Список литературы к Главе 4.....	212

Глава 5. Гидродинамические аспекты взаимодействия лазерного излучения с твердыми телами и самоорганизация пузырьков.	214
Введение к Главе 5	214
5.1. Бесконтактная передача момента вращения жидкости с помощью сканирующего лазерного пучка.....	216
5.2. Самоорганизация газовых пузырьков водорода, поднимающихся при травлении лазерно-модифицированных материалов.....	222
Заключение к Главе 5.....	247
Список литературы к Главе 5.....	249
Основные результаты и выводы работы.....	250

Список используемых сокращений

НС - наноструктуры

ППС - поверхностно-периодические структуры

СОНС - самоорганизующиеся наноструктуры

МПС - мелкомасштабные периодические структуры

НЧ - наночастицы

λ - длина волны лазерного излучения

τ_p - длительность лазерного импульса

f - частота следования импульсов

СЭ - солнечные элементы

СГП - супергидрофобные поверхности

АСМ - атомно-силовой микроскоп

СЭМПЭ - сканирующий электронный микроскоп с полевой эмиссией

ПЭМ - просвечивающий электронный микроскоп

ЛМК - лазерно-модифицированный кремний

ПЭВ - поверхностная электромагнитная волна

КР - комбинационное рассеяние

ГКР - гигантское комбинационное рассеяние

Введение

Диссертационная работа посвящена одному из активно развивающихся направлений современной лазерной физики - взаимодействию лазерного излучения с нанобъектами. Уникальность физико-химических свойств нанобъектов, получаемых с помощью лазерной абляции твердых тел, определяется как химической чистотой, так и большим разнообразием их морфологии - от упорядоченных микроконусов до наноразмерных (до 20 нм) периодических структур. Нанобъекты с различными физико-химическими свойствами уже нашли свои применения в биологии, медицине, микроэлектронике и промышленности. Представляется возможным расширить класс микро- и нанобъектов, которые будут иметь уникальные морфологические и физические свойства. Методы нанолитографии, ионного травления и электронно-лучевой эпитаксии позволяют создавать структуры с заданной морфологией, но требуют условий сверхвысокого вакуума, что обуславливает невозможность обработки крупногабаритных объектов. Получение микро- и нанобъектов с помощью лазерной абляции материалов отличается простотой реализации и практичностью, поскольку основано на самоорганизующихся процессах. При этом размеры облучаемого предмета не важны, благодаря быстро развивающимся технологиям управления лазерным пучком и созданию мощных лазеров с высокой частотой повторения импульсов.

Анализ литературы последних десятилетий показывает нарастающий интерес к новым эффектам, возникающим при взаимодействии лазерного излучения с многофазными нанобъектами, что связано с их уникальными свойствами, такими как усиление лазерного поля на нанобъектах вследствие плазмонного резонанса носителей и возникновение новых неустойчивостей в процессе лазерной абляции твердых тел. Взаимодействие лазерного излучения с наномасштабными объектами позволяет исследовать новые фундаментальные эффекты, не наблюдавшиеся ранее. Несомненна также и практическая значимость таких исследований, поскольку их результатом являются новые и улучшенные характеристики процессов, деталей и механизмов.

Целью диссертационной работы является исследование физико-химических аспектов взаимодействия импульсного лазерного излучения с многофазными конденсированными средами, а также выявление управляющих факторов в процессах, протекающих при лазерном формировании нанобъектов и их взаимодействии с лазерным излучением в жидкостях.

Задачами диссертационной работы являются поэтапные исследования многофазных процессов лазерной абляции твердых тел в жидкостях, а именно:
изменение рельефа поверхности твердого тела при лазерном воздействии;
изменение физико-химических свойств жидкости при лазерном нагреве и пробое;

выявление стадий лазерной модификации форм нанобъектов при переходе от абляции поверхности твердого тела к жидкости;

Защищаемые положения

1. Неупорядоченные микроструктурированные поверхности, полученные лазерной абляцией в воздухе, обладают высокой поглощательной способностью в оптическом и ближнем ИК-диапазонах.
2. Морфология самоорганизующихся и мелкомасштабных, периодических наноструктур не зависит от длины волны и поляризации лазерного излучения, в отличие от известных поверхностно-периодических структур.
3. Морфология наночастиц, получаемых при лазерной абляции металлов в водных растворах солей, зависит от валентности и концентрации ионов в них.
4. Взаимодействие лазерного излучения с нанобъектами в жидкостях приводит к изменению их химического состава.
5. Химическое травление лазерно-структурированных поверхностей приводит к образованию диссипативных структур нового типа.

Научная новизна

Экспериментально исследованы и описаны два типа новых наноструктур (самоорганизующихся и мелкомасштабных), которые образуются при лазерной абляции твердых тел в жидкостях субнаносекундными импульсами. Механизм формирования первых связан с выталкиванием расплава парами окружающей среды, а второго - с действием термокапиллярных сил и сил поверхностного натяжения на расплав, что подтверждается теоретической моделью.

Впервые детально рассмотрен процесс формирования плазмы пробоя при взаимодействии лазерного излучения с коллоидными системами на примере диссоциации жидкостей под действием электронов плазмы. Показано, что выход продуктов диссоциации напрямую зависит от материала наночастиц и их концентрации.

Обнаружен новый класс диссипативных структур при химическом травлении лазерно-микроструктурированных объектов с выделением пузырьков водорода. Теоретически и экспериментально показано, что эти пузырьки вследствие вязкого взаимодействия с жидкостью могут объединяться в самоорганизующиеся структуры, определяющиеся геометрией облученной поверхности.

Практическая значимость работы

Впервые созданы солнечные элементы на лазерно-структурированном кремнии с эффективностью на 20% по сравнению с солнечными батареями на основе плоского кремния.

Показано, что эффективная работа выхода наноструктурированного W катода на 0,3 эВ меньше по сравнению с исходной поверхностью. Это может существенно увеличить срок службы такого катода в приборах и изделиях.

Установлено, что формирование наноструктур на карбиде кремния как основе светодиодов приводит к увеличению пропускания излучения в красной области спектра в 60 раз. Этот результат лег в основу международного патента: E. V. Barmina, G. A. Shafeev, E. Stratakis, C. Fotakis, «Nanostructuring of single crystal silicon carbide by picosecond UV laser radiation»-международный патент № 1008582, дата выдачи 06.10.2015.

Разработана технология лазерного наноструктурирования объектов скольжения, которая ведет к улучшению их антифрикционных свойств на 40% за счет формирования поверхностно-периодических структур заданной шероховатости и ориентации.

Развита технология направленного лазерного облучения твердых тел, позволяющая дистанционно структурировать объекты любой формы и размера.

Достоверность полученных результатов обеспечена применением современных апробированных методов исследования, использованием оборудования, обеспечивающего необходимую чувствительность и точность эксперимента, согласием полученных экспериментальных результатов с выводами теоретических моделей, а также полученным патентом.

Личный вклад диссертанта

Диссертационная работа является результатом многолетней работы автора по взаимодействию лазерного излучения с нанообъектами в Научном центре волновых исследований (НЦВИ ИОФРАН). Автором предложены методы и схемы экспериментальных исследований. В экспериментах, анализе образцов и обсуждении полученных результатов участвовали также А. В. Симакин, Н. А. Кириченко, С. В. Гудков, И. В. Баймлер, К. О. Айыбыжы, М. И. Жильникова, А. А. Серков, И. А. Сухов, В. Ю. Прищепа, О. В. Уваров, И. И. Раков, В. И. Стегайлов, С. И. Тютюнников, С. Н. Седых, И. А. Щербаков, С. Н. Андреев, П. И. Родин, Ю. Л. Калачев, Э. Стратакис, К. Фотакис, В. Скулас, М. Барбероглоу, А. Монусаки, Г. Вьё.

Апробация работы

Результаты работы докладывались на международных и российских конференциях, в частности, на конференциях European Material Research Society EMRS- 2009 (г. Страсбург, Франция), EMRS- 2011 (г. Ницца, Франция), Laser precision microfabrication (LPM 2017, 2018), Advanced nanoparticles generation in liquids (ANGEL 2014, 2016, 2018), International Conference on Inertial Fusion Sciences and Applications (IFSA 2013, г. Нара, Япония). Результаты были

доложены в форме приглашенных докладов на ANGEL 2018 и Российско-Китайской конференции технического обмена и сотрудничества по новым материалам на высоком уровне. Результаты работы были представлены на конференции «Современные нанотехнологии и нанофотоника для науки и производства», (г. Владимир, 2009), Всероссийской школе по лазерной физике и лазерным технологиям, (г. Саров, 2010, 2017), 54-ой, 60-ой, 61-ой Научной конференции МФТИ (г. Долгопрудный, 2011, 2017, 2018 гг.), Conference of laser ablation (COLA 2013-Искья, Италия), на XIII Забабахинских научных чтениях (г. Снежинск, 2017).

Результаты, полученные в диссертационной работе, неоднократно докладывались на научных семинарах Научного центра волновых исследований (филиал) Института общей физики им. А. М. Прохорова РАН (НЦВИ ИОФРАН), семинарах ИОФРАН. Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) 11-08-00574-а, 10-02-90044-Бел_а, 12-02-31053-мол_а, 15-32-20296, 07-02-00757_а, 15-02-04510_а, 16-02-01054_а, 18-52-70012-е-Азия_а, грантами Научной школы Ф. В. Бункина № 8108.2006.2, № 214.2012.2, Стипендией Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики СП-1442.2012.3 и грантами президента МК-4194.2015.2, МК-3606.2017.2, программами Президиума РАН I.42П «Фундаментальные и прикладные проблемы фотоники и физика новых оптических материалов», № I7 «Актуальные проблемы фотоники, зондирование неоднородных сред и материалов», государственными контрактами №009/53/2012 от 12.05 2012 г., № 8383р/13450 от 14.09.2010, № 467/10/675-Г от 01.12.2010, № 8720-П от 15.10.2014, х/д № 8626-П и х/д № 8627-П от 10.09.2013, международным проектом ERA-Net-Rus 065 LAG NP, и Министерством образования РФ № 2013-1.3-14-513-0118.

Публикации

За время работы опубликовано 44 научные работы в международных рецензируемых изданиях, входящих в список ВАК, из них 33 - по материалам диссертации (список публикаций по теме диссертации приведен в конце работы).

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации составляет 255 страниц, включая 136 рисунков, 8 таблиц и библиографию из 230 наименований.

Анализ литературных данных по исследованию взаимодействия интенсивного лазерного излучения с нанообъектами

Лазерная абляция твердых тел является гибкой технологией модификаций поверхности. Ее исследования начались фактически сразу после создания оптических квантовых генераторов, или лазеров, в 1960 [1]. В 1960-80 гг. были разработаны тепловые модели, описывающие процесс абляции твердых тел лазерными импульсами нано- и микросекундной длительности. Развитие методов генерирования фемто- и пикосекундных импульсов привело к возникновению нового направления в области лазерной абляции - это взаимодействие лазерного излучения с твердыми телами на временах короче или порядка времен электрон-фононной релаксации последних. Благодаря этому были введены поправки в основы тепловой модели, а сама она была существенно расширена и уточнена.

В 1990-х гг. были получены результаты по формированию периодических микроконусов на поверхности кремния при его лазерной абляции в атмосфере элегаза SF₆ [2,3]. Явление состоит в резком изменении поверхностного рельефа кремниевой пластины, подвергаемой импульсно-периодическому лазерному облучению в контролируемой атмосфере. Если число лазерных импульсов превышает определенную пороговую величину, равную от 100 до 1000 в зависимости от длительности импульса, то на поверхности твердого тела образуется и развивается система самоорганизующихся микроконусов. Несколько позже такие структуры на кремнии были воспроизведены в [4,5]. То обстоятельство, что микроструктуры были реализованы только на кремнии и только в атмосфере элегаза (гексафторид серы SF₆), породило ряд моделей процесса их образования, специфических для взаимодействия кремния с фтором. Исследования, проведенные в [6-8], показали, что аналогичная морфология поверхности кремния наблюдается и при облучении кремния в вакууме, без добавления элегаза. Было показано также, что образование микроконусов при многоимпульсном лазерном воздействии на твердые тела является более универсальным явлением и может наблюдаться практически на любом твердом теле.

В обсуждении механизма образования микроконусов при многоимпульсном лазерном воздействии была выдвинута гипотеза о том, что их «затравкой» являются капиллярные волны на поверхности расплава. Действительно, период конусов весьма слабо зависит от длины волны лазерного излучения и длительности лазерного импульса. По-видимому, он определяется скорее материальными константами материала мишени, в первую очередь, коэффициентом поверхностного натяжения расплава, зависящим от температуры, и вязкостью расплава. Практически все металлы, на которых путем лазерного облучения сформирована система микроконусов, выглядят значительно более темными, чем исходная поверхность из-за многократного отражения падающего излучения на боковых поверхностях микроконусов.

Кроме того, было показано, что для формирования микроконусов необходимым условием является большое число лазерных импульсов ($10^3 - 10^4$) с плотностью энергии, достаточной для плавления твердого тела.

Экспериментальные результаты и гипотеза о затравочной роли капиллярных волн были подтверждены теоретическим моделированием [9, 10]. Системы периодических микроконусов образуются при развитии капиллярных волн на поверхности расплава, причем амплитуда капиллярного рельефа быстро возрастает с увеличением числа лазерных импульсов (рис. 1).

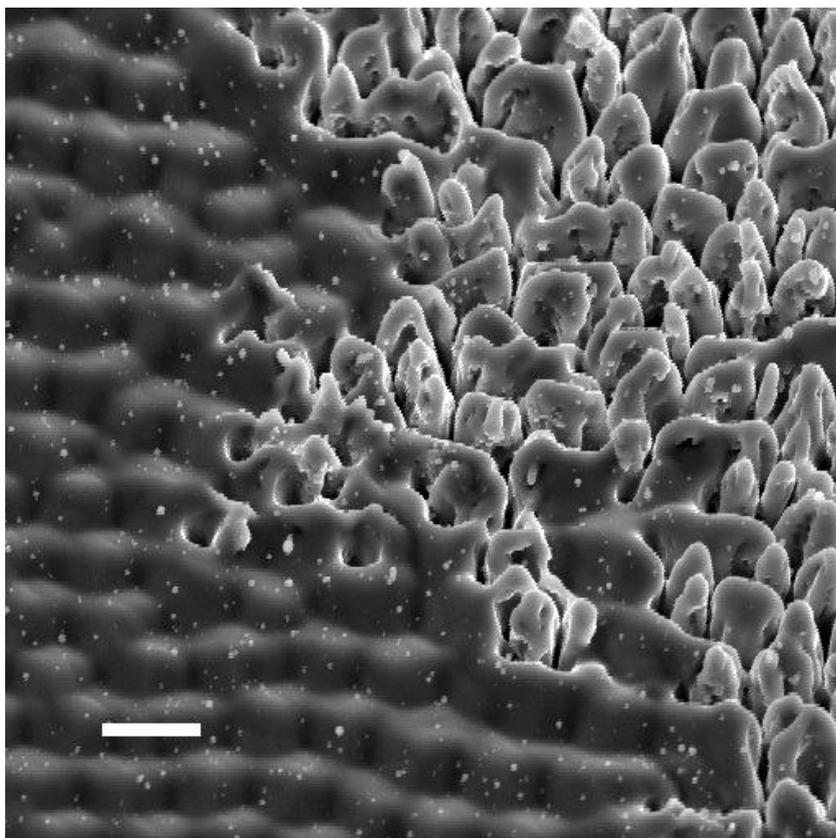


Рис. 1. Структуры, возникающие на поверхности Si при импульсном лазерном воздействии в вакууме. Виден переход от капиллярных волн к коническим структурам. Поверхность покрыта частицами, образовавшимися при конденсации испаренного материала. Плотность энергии лазерного излучения - 1 Дж/см^2 . Масштабная метка соответствует 25 мкм.

При некоторой критической амплитуде капиллярных волн впадины рельефа резко углубляются с одновременным выносом вещества над поверхностью мишени в соседней области. Другими словами, с увеличением числа лазерных импульсов во впадинах волн начинают формироваться углубления, а в их пучностях начинается рост конусов. Таким образом, микроконусы образуются в результате перераспределения вещества мишени вдоль поверхности. Перемещение расплава обусловлено температурной зависимостью коэффициента поверхностного натяжения расплава, а в качестве начального возмущения поверхности выступают капиллярные волны синусоидального профиля. Вариация температуры по

поверхности мишени обусловлена зависимостью поглощательной способности от угла падения лазерного излучения. Из модели следует, что формирование рельефа поверхности происходит как на стадии лазерного нагрева, так и после его окончания - вплоть до застывания расплава, причем стадия нагрева является самосогласованной. Показано, что рассмотренная модель описывает лишь начальную стадию формирования рельефа, а переход к микроконусам может быть связан с переотражением падающего лазерного пучка в синусоидальном рельефе и его преимущественной концентрацией во впадинах [9].

Микроструктурирование твердых тел позволило создать поверхности с низкопороговой полевой (холодной) эмиссией электронов [11], супергидрофобные материалы [12] как основа для синтеза нейронных сетей [13, 14]. Кроме того, было показано, что спектры теплового излучения микроструктур на ряде металлов практически совпадают со спектром излучения калиброванного черного источника в диапазоне от УФ (0, 2 мкм) до среднего ИК (10 мкм) [15]. В [5] было обнаружено, что в результате лазерного облучения в вакууме на поверхности Si возникают микроконусы с периодом около 20 мкм и отношением высоты к диаметру около 10. Облученная поверхность при этом выглядит черной вследствие многократного отражения падающего света в боковых поверхностях микроконусов (в связи с этим возник термин "black silicon"). Это уже представляло несомненный интерес для фотовольтаических применений «черного кремния». С точки зрения практического применения лазерной технологии для микроструктурирования кремния, однако, абляция в вакууме не является преимуществом, так как предполагает наличие вакуумной камеры, что заметно ограничивает прикладную применимость такого подхода.

Если крупномасштабные периодические структуры относятся к классу микроструктур, то поверхностно-периодические структуры (ППС), образующиеся при взаимодействии лазерного излучения с твердыми телами, относятся к классу периодических структур с пространственным масштабом, по порядку величины близким к длине волны лазерного излучения.

Еще в 1960 гг. с помощью техники лазерной абляции твердых тел были получены ППС (рипплы), формирование которых обеспечивает интерференция падающего излучения с возбуждаемыми этим излучением поверхностными электромагнитными волнами. Авторами работ [16, 17] был предложен и детализирован механизм образования таких структур. Типичная схема опыта по наведению решетки проста. Пучок импульсного лазера падает на поверхность поглощающего твердого тела; с поверхностью взаимодействует почти плоская световая волна, тем не менее, на освещаемой поверхности возникает периодическая модуляция рельефа. Она возникает в процессе лазерного облучения (его длительность изменяется от 10^{-3} до 10^{-11} с) и обычно сохраняется после его прекращения. Наиболее типичными материалами, на которых

возникают ППС по описанному механизму, являются металлы и сплавы, а также большинство полупроводников, переходящих в поверхностно-активное состояние по достижении температуры плавления. На рис. 2 показаны пример ППС, наведенных лазером на германии [18].



Рис. 2. Вид поверхностных периодических структур, сформированных при воздействии на германий в воздухе лазерного излучения: $\lambda = 1064$ нм, длительность лазерных импульсов 200 нс.

Видно, что поверхность образца покрыта регулярными периодическими структурами. Как выяснилось, образование периодических структур на поверхности твердых тел при воздействии лазерного излучения представляет собой универсальное явление, самопроизвольно возникающее всякий раз, когда интенсивность лазерного излучения оказывается достаточно высокой. Физика их возникновения связана с пространственно-неоднородным нагревом поверхности; необходимое для этого неоднородное поле является результатом интерференции падающей лазерной волны с полем, образовавшимся вследствие рассеяния (дифракции) лазерного излучения на флуктуационных модуляциях рельефа поверхности. Последние, как оказалось, представляют собой поверхностные электромагнитные волны (ПЭВ), существование которых является следствием решения уравнения Максвелла для границы двух сред. В процессе своего распространения ПЭВ интерферируют с падающим лазерным излучением. В результате интерференции этих двух бегущих в противоположных направлениях волн возникает результирующее пространственное "неподвижное" распределение интенсивности излучения, модулированное в пространстве с тем же периодом, что и резонансная решетка. При достаточной интенсивности излучения в сформированном интерференционном поле происходят неоднородный разогрев среды и вызванное им увеличение высоты резонансного рельефа вследствие активации различных тепловых процессов на поверхности. Последнее

замыкает цепь положительных обратных связей и приводит к росту резонансного рельефа, от высоты которого зависят эффективность возбуждения ПЭВ и глубина модуляции интерференционного поля. Конкретные вклады в образование ППС дают испарение, оплавление поверхности и вытеснение расплава избыточным давлением паров, термокапиллярные явления и термохимические реакции на поверхности. По окончании воздействия и остывания поверхности наведенный рельеф закрепляется в виде ППС, период которых порядка длины волны воздействующего лазерного излучения.

В теоретических работах С. А. Ахманова и др. [16] и М. Н. Либенсона [18] было показано, что период d ППС может быть представлен в виде:

$$d = \lambda / (n \pm \sin \alpha) \quad (1.1.1)$$

где λ - длина волны падающего плоско-поляризованного излучения, n - показатель преломления окружающей среды, α - угол падения излучения на мишень. В случае нормального падения излучения на мишень в воздухе период ППС $d = \lambda$, а в жидкости $d = \lambda / n$. Следует отметить, что при падении линейно - поляризованной волны на мишень ориентация образующихся ППС перпендикулярна вектору поляризации.

В ряде случаев наблюдается образование ППС с субволновым периодом при облучении мишеней на воздухе [19-25]. Образование ППС такого рода не может быть объяснено с помощью классической интерференционной модели, поскольку возбуждение ПЭВ на диэлектрических материалах невозможно. Вместе с тем, существует ряд эффектов, модели которых позволяют описать формирование ППС с субволновым периодом. В частности, это интерференция падающего излучения с поверхностной плазменной волной [26, 27], «sphere-to-plane transformation of nano-plasma bubbles» [24].

Помимо периодических наноструктур микронного и субмикронного масштаба при лазерной абляции твердых тел на воздухе и в жидкости возможно образование самоорганизующихся наноструктур (СОНС). Впервые такого рода наноструктуры были обнаружены на серебре при его лазерной абляции пикосекундными лазерными импульсами в воде (рис. 3) и меди на воздухе [28, 29].

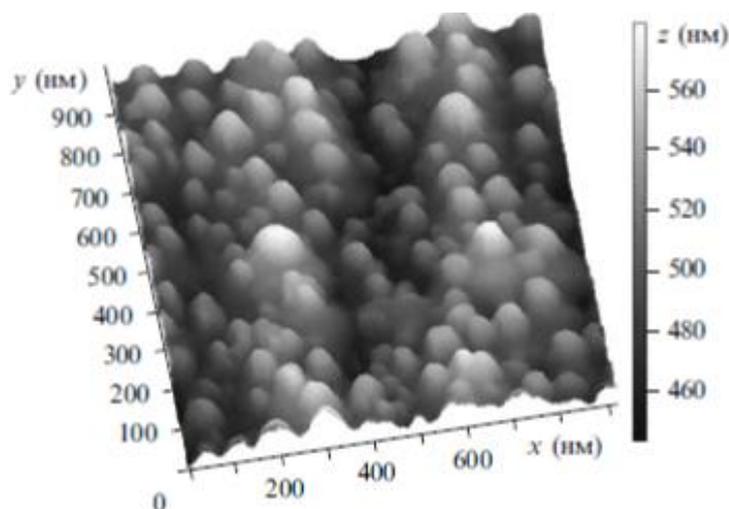


Рис. 3. Морфология поверхности серебра, подвергнутого воздействию лазерных импульсов с длительностью импульса 350 пс в воде.

При исследовании морфологии поверхности серебра, облученной в воде пикосекундными лазерными импульсами, с помощью атомно-силового микроскопа было установлено, что поверхность серебряного образца усеяна nanoобразованиями с высотой 50-70 нм и с таким же поперечным размером. Плотность структур составила 10^{10} см^{-2} . Позже были получены СОНС на поверхности золота и алюминия при их лазерной абляции пико - ($\lambda = 1064 \text{ нм}$) и фемтосекундными ($\lambda = 800 \text{ нм}$) лазерными импульсами в воде и этаноле, соответственно [30-33]. Средний поперечный размер таких структур, как было показано, составляет 100-200 нм, т.е. много меньше длины волны лазерного излучения.

Следует отметить, что с уменьшением размера наноструктуры большая часть составляющих ее атомов находится на поверхности, что в ряде случаев кардинально изменяет ее физико-химические свойства. Многие свойства веществ на масштабе нанометров связаны с длиной волны лазерного излучения лишь опосредованно, через зависимость их диэлектрической проницаемости, тогда как возникающие структуры имеют характерный размер на порядок меньший, чем длина волны. Это связано с самоорганизацией структуры вещества, и такая самоорганизация обусловлена, прежде всего, силами давления паров отдачи и силами поверхностного натяжения, доминирующими над всеми другими в масштабах нанометров. Следует подчеркнуть, что самоорганизующиеся наноструктуры образуются при воздействии на мишень лазерных импульсов с длительностью менее 1 нс. Это связано с тем, что при $\tau_p > 1 \text{ нс}$, за время существования расплава (десятки наносекунд) они успевают сглаживаться под действием сил поверхностного натяжения.

Как указано выше, были получены СОНС на поверхности серебра, золота, меди и алюминия. Однако остается неясным, является ли данное явление универсальным как для

металлов, так и для полупроводников. Представляется возможным расширить класс материалов, на которых будет возможно образование СОНС при лазерной абляции твердых тел в жидкостях. Кроме того, к началу диссертационной работы не была исследована зависимость морфологии наноструктуры от различных параметров. Возможным механизмом образования наноструктур является выталкивание расплава мишени парами окружающей среды при воздействии коротких и ультракоротких лазерных импульсов. Поэтому морфология и свойства СОНС могут зависеть от толщины ванны расплава материала, которая, в свою очередь, зависит от таких лазерных параметров, как длительность импульса, плотность энергии лазерного излучения, количество воздействующих импульсов. Кроме того, от импульса к импульсу толщина ванны расплава может изменяться, поскольку воздействие лазерного излучения приводит к изменению поглотительной способности поверхности. Исследование этих зависимостей делает возможным составить более ясное описание процесса образования наноструктур на поверхности твердых тел при их лазерной абляции в жидкостях.

В ряде случаев СОНС могут сосуществовать с ППС. Так, при воздействии лазерных импульсов (с длительностью импульсов 80 фс и $\lambda = 744$ нм) на титановую подложку в воздухе и воде были получены структуры, период которых зависел от плотности энергии и окружающей среды [34]. На рис. 4 представлена морфология поверхности титана после абляции лазерным излучением на воздухе.

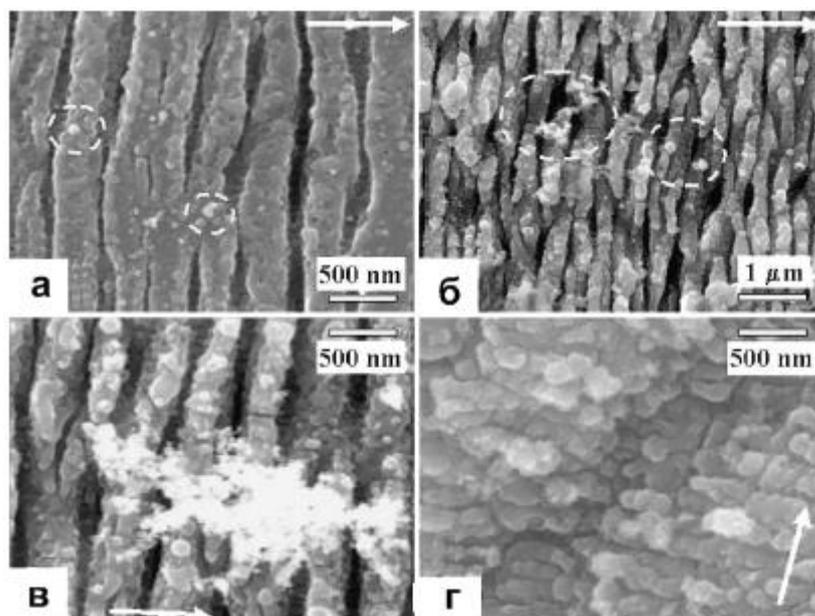


Рис. 4. Вид поверхности титана после воздействия на воздухе лазерных импульсов с длительностью 80 фс, длиной волны 744 нм и различной плотностью энергии: а- 17 мДж/см², б- 25 мДж/см², в- 33 мДж/см², г-250 мДж/см². Окружностями выделены примеры абляционных фрагментов.

Как видно, на поверхности титана после облучения сформировались ППС, на вершинах которых заметны наноконусы. Механизм образования последних в [34] описан как «указывающий на сверхкритическую термическую, а не докритическую природу абляции (ср. с [35]). Действительно, в таком случае можно ожидать конденсации паро - капельных продуктов абляции при их газодинамическом разлетном расширении из узких нанодолин рельефа поверхности (рис. 4)». Однако, при лазерной абляции мишени в жидкости испарение мишени подавлено внешним давлением паров окружающей среды, что указывает на реализацию именно механизма выталкивания расплава парами окружающей среды или, иными словами, формированием СОНС. Были получены также: ППС, декорированные наноструктурами с размером порядка 50- 100 нм, на поверхности алюминия [36], графита [37]; ППС, декорированные наноструктурами с размером порядка 50- 100 нм, на поверхности титана [25]. В [38-40] представлены результаты по лазерному микро- и наноструктурированию поверхностей, объединяющих перечисленные выше работы.

Помимо ППС и СОНС при лазерном облучении мишени на воздухе и в жидкости, возможно возникновение мелкомасштабных периодических структур (МПС), направление которых совпадает с вектором поляризации лазерного излучения, а период существенно меньше теоретического значения периода ППС (меньше 100 нм). Формирование МПС связывают с генерацией второй гармоники [22, 41], возбуждением новых типов плазмонных мод [42, 43], а также с самоорганизацией [44] или же возбуждением поверхностных плазмонных поляритонов [45]. Вместе с тем, возможно сосуществование МПС и классических ППС. В последнем случае ориентация МПС перпендикулярна ППС. Другими словами, возникает система взаимно ортогональных периодических структур с периодами разного порядка [22, 46-52].

Механизмы образования СОНС и МПС к настоящему моменту имеют только качественное описание. Теоретическое описание и компьютерное моделирование процесса образования наноструктур на поверхности мишени при ее абляции короткими лазерными импульсами в жидкостях чрезвычайно затруднено. Сложность этой задачи связана с необходимостью совместного решения уравнений теплопроводности и Навье-Стокса, описывающего гидродинамические течения при наличии фазовых переходов в обеих средах (жидкость - твердое тело). Таким образом, накопление экспериментальных данных о формировании наноструктур на различных материалах при лазерной абляции твердых тел в жидкостях имеет самостоятельную ценность.

Лазерная абляция твердых тел в жидкостях может сопровождаться не только формированием микро- или нанообъектов на поверхности мишени, но и образованием

наночастиц в самой жидкости. В 1993 г. впервые при использовании излучения импульсного лазера для абляции мишеней были получены наночастицы благородных металлов [53, 54].

Характерной для лазерного метода является потенциальная возможность генерировать «чистые» наночастицы, не содержащие нежелательных ионов и поверхностно-активных веществ. Основными направлениями исследований являются получение наночастиц методом лазерной абляции металлических мишеней в жидкостях [55-58], а также последующее изменение размера и формы наночастиц под действием лазерного излучения [59- 64].

Формирование наночастиц, как и СОНС, под действием лазерного излучения на твердую мишень обусловлено выталкиванием расплава материала парами окружающей среды. В большинстве случаев расплав приобретает наиболее энергетически выгодную форму сферы. Вместе с тем, возможно образование удлинённых наночастиц различных материалов под действием лазерного излучения на мишень в присутствии внешних электрических и магнитных полей [65]. В обоих случаях процесс формирования удлинённых наночастиц происходит не во время выдавливания расплава с поверхности мишени, а в последующем процессе агломерации наночастиц под действием дополнительного электромагнитного поля. Избыточный заряд ориентирует наночастицы в цепочки, а последующее действие на них лазерного излучения приводит к их сплавлению между собой. Так, в е [66] было показано, что лазерная абляция золота и титана в присутствии внешнего электрического поля 50 В/см приводит к формированию удлинённых наночастиц размером 200-500 нм с поперечным диаметром около 20 нм. Такого рода наноцепочки наблюдались впервые. В той же работе были представлены результаты по агломерации наночастиц под действием избыточного заряда (в присутствии тяжелой воды с тритием). На спектре поглощения коллоидного раствора наночастиц золота, полученных при абляции в D₂O с тритием (рис. 5) видны несколько максимумов. Два из них (710 и 1180 нм) соответствуют продольному плазмонному резонансу удлинённых наночастиц золота [67].

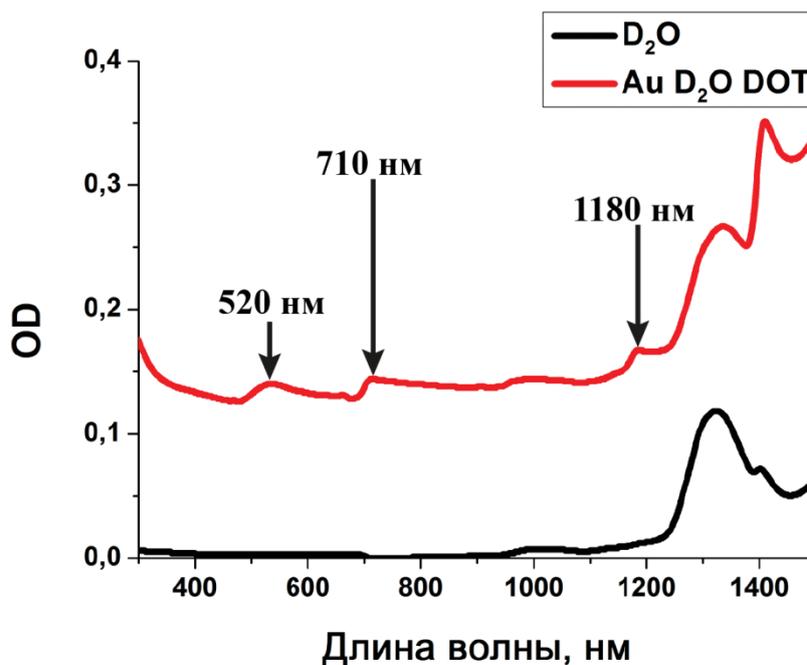


Рис. 5. Спектр экстинкции наночастиц золота, полученных при абляции массивной мишени в D₂O с тритием.

В последние годы лазерная абляция в жидкости активно используется для создания наночастиц с уникальной морфологией [68-71] и фазовым составом [72, 73], которые позволяют применять их для создания высокочувствительных сенсоров [74-79] и в плазмонике [80, 81]. Однако опубликованных работ, посвященных формированию удлинённых наночастиц при прямом взаимодействии лазерного излучения с массивной мишенью в жидкостях, согласно сведениям автора диссертационной работы, не существует.

При взаимодействии лазерного излучения с твердыми телами или разряженными средами может возникать лазерный пробой. Это явление исследуется практически со времени появления мощных импульсных лазеров. При фокусировке лазерного излучения на мишень, помещенную в вакуум или газовую атмосферу, происходит абляция мишени и образование в окружающей среде широкого спектра продуктов: ионов, атомов, кластеров и наночастиц. Если длительность лазерного импульса сопоставима со временем существования лазерного факела, то излучение может взаимодействовать с этими продуктами. Параметры плазмы, возникающей в таких условиях, подробно исследованы в большом числе работ, уже ставших классическими [82]. Несколько менее исследованы параметры плазмы, возникающей при лазерной абляции в конденсированных средах, например, в жидкости [83, 84]. Одним из главных отличий процесса образования плазменного факела на поверхности мишени в жидкости является влияние окружающей среды. За счет ограничения распространения факела парами жидкости изменяются такие его характеристики, как время жизни, светимость и др. Излучение плазмы, образующейся при лазерной абляции в жидкости, затухает быстрее, чем для плазмы в газовой

фазе, время жизни которой составляет примерно 1-2 мкс, в зависимости от газа. Для сравнения, в жидкости время жизни лазерной плазмы, как правило, сопоставимо с длительностью лазерного импульса [83, 85, 86], в то время как для газовой фазы оно может достигать нескольких микросекунд [87, 88]. Этот факт свидетельствует о том, что в жидкости плазма рекомбинирует значительно быстрее. Механизмами, отвечающими за передачу энергии, являются излучение в оптической области, электронно-ионная рекомбинация и перенос тепловой энергии в окружающую жидкость. При лазерной абляции в жидкости ширина спектра плазмы увеличивается за счет тормозного излучения электронов, пространственное распространение ограничено окружающей средой. Таким образом, плазма теряет свою энергию очень быстро и атомные линии наблюдаются только на очень коротких временах [89]. При высоких интенсивностях лазерного излучения плотность высокоэнергетических частиц увеличивается, тем самым позволяя наблюдать излучение на атомных частотах в больших промежутках времени. Говоря о пространственном ограничении плазменного факела, стоит отметить, что в процессе абляции в газовой фазе напыление методом pulsed laser deposition (PLD) идет на расстоянии в несколько сантиметров между мишенью и подложкой [90], в то время как в жидкости размеры факела ограничиваются единицами миллиметров [91].

К настоящему моменту ряд коллективов активно исследует параметры плазмы, возникающей над поверхностью мишени, погруженной в жидкость [83, 92]. Фактически речь идет о плазме, образующейся в пузырьке, расширяющемся в жидкость от поверхности мишени. Параметры такой плазмы незначительно отличаются от параметров плазмы, возникающей при лазерном пробое в разреженных средах. Регистрация спектра плазмы над мишенью, погруженной в жидкость, позволяет идентифицировать излучение атомов и ионов материала мишени и оценить температуру плазмы при абляции в жидкости.

Отдельным вопросом в исследовании свойств плазмы является характеристика пузырька, формирующегося над поверхностью мишени при ее лазерной абляции в жидкости. К настоящему моменту определены зависимость размера и времени жизни пузырька от параметров лазерного излучения [93-97]. Так, в [98] подробно рассмотрен процесс образования и схлопывания пузырька на поверхности оксида алюминия при его облучении наносекундными лазерными импульсами (рис. 6).

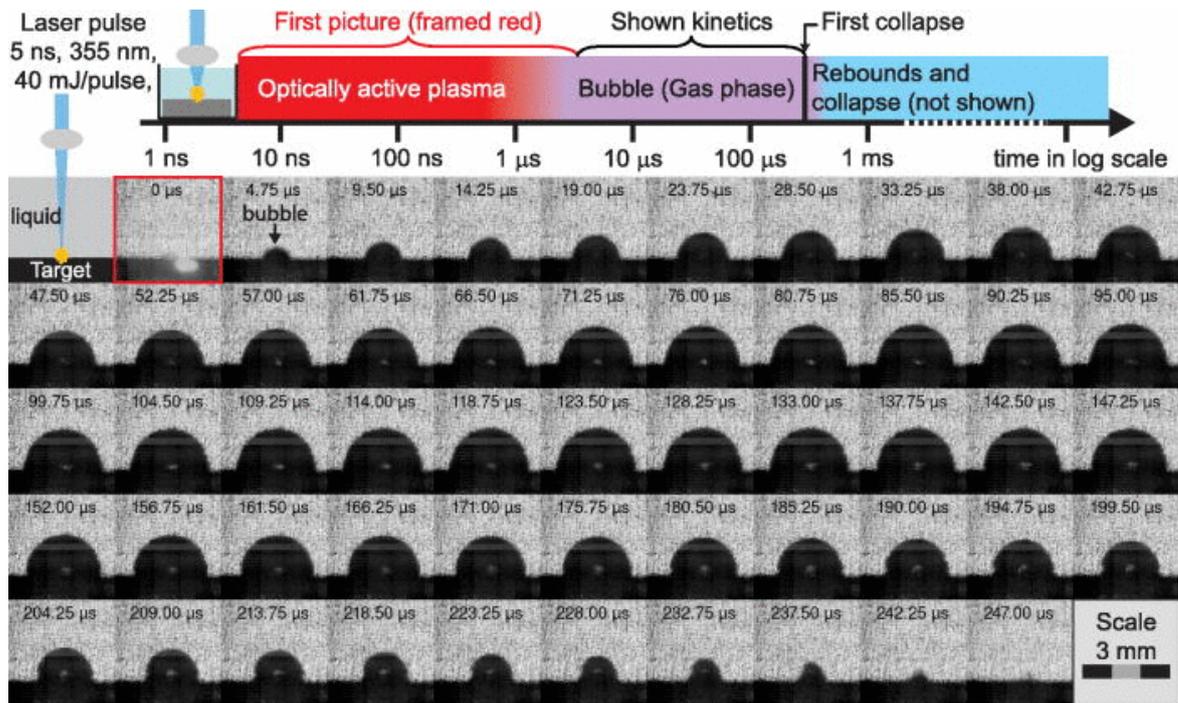


Рис. 6. Эволюция пузырька на поверхности Al_2O_3 после его абляции излучением наносекундной длительности в воде: 3-я гармоника Nd:YAG лазера, $\lambda=355$ нм, $\tau_p=5$ нс, $f=10$ Гц, энергия в импульсе 40 мДж. Каждая фотография имеет размер $3,78 \times 3,78$ мм², указано время, прошедшее после воздействия лазерного импульса.

Как видно, воздействие лазерного излучения на мишень в воде приводит к образованию пузырька размером несколько нанометров. Вместе с тем индуцированная лазерным излучением плазма быстро рекомбинирует, что приводит к расширению пузырька. Типичное время его расширения при типичных экспериментальных параметрах составляет 150 мкс, а время схлопывания около 300 мкс.

Процесс формирования наночастиц при лазерной абляции твердых тел в жидкостях также сопровождается образованием плазмы. В этом случае плазма образуется как на поверхности мишени, так и на самих наночастицах, находящихся в жидкости [99]. При воздействии лазерного импульса на коллоидный раствор наночастиц происходит поглощение энергии наночастицами, в результате чего они нагреваются и передают свое тепло окружающей жидкости, что выражается в формировании парогазовой оболочки или нанопузырьков вокруг наночастиц. Если интенсивность падающего излучения достаточна для достижения наночастицей температур $10^4 - 10^5$ К, возможна ионизация части ее атомов и нанопузырьков. Когда часть этих атомов достигает критического значения, происходит образование наноплазмы, т.к. ее размер определяется размером наночастиц и, как следствие, диаметром нанопузырька. К настоящему моменту есть несколько работ, посвященных исследованиям процесса формирования нанопузырьков [100, 101]. Экспериментальные данные и теоретическое

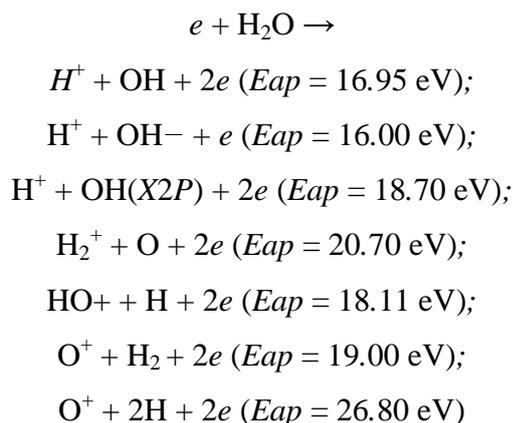
моделирование показывают, что при воздействии нано- и пикосекундных импульсов на коллоидный раствор наночастиц золота диаметром 20 нм происходит формирование нанопузырьков с размером 20-30 нм и временем жизни около 50 нс. Это время на порядок меньше времени схлопывания пузырька после его образования на поверхности мишени. Исследование свойств наноплазмы и нанопузырьков представляется затруднительным из-за короткого времени жизни пузырька и его размеров. Использование оптических методов в этом случае невозможно из-за дифракционного предела приборов, а регистрация динамики процесса проводится в пикосекундном диапазоне, т.е. вне времени регистрации обычных оптических детекторов.

Как отмечалось выше, исследованиями свойств плазмы при лазерном пробое жидкостей занимался ряд научных коллективов. Однако остается не до конца ясным, на чем происходил пробой. Действительно, при взаимодействии лазерного пучка с жидкостью, прозрачной на используемой длине волны, пробоя быть не должно, т.к. нет поглощающих излучения центров. Вместе с тем, образование плазмы все равно происходило [102-105]. Это может быть объяснено действием одного из двух механизмов: непосредственной ионизации среды многофотонным поглощением либо лавинной ионизации через поглощение тормозного излучения (direct ionization of the medium by multiphoton absorption or avalanche ionization via inverse bremsstrahlung absorption) [106, 107]. Процесс ионизации, или оптический пробой, возникает, когда превышена критическая плотность свободных электронов $\rho_{cr} \approx 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Для воды эта плотность составляет $1,5 \times 10^{-5} \text{ см}^{-3}$ [108, 109]. Для лавинной ионизации необходимо несколько свободных электронов, находящихся в области перетяжки лазерного импульса. Эти электроны могут появиться либо из-за нагрева поглощающих примесей либо из-за многофотонной ионизации. В чистых жидкостях многофотонная ионизация является единственным механизмом, который может обеспечивать затравочные электроны. Так, при воздействии излучения первой гармоники Nd:YAG лазера (1064 нм) необходимо 11 фотонов для того чтобы ионизовать одну молекулы воды с потенциалом ионизации 12,6 эВ, при этом вероятность многофотонной ионизации очень мала [110]. Оценки, предложенные С. Сакки [111], показывают, что для ионизации одной молекулы воды достаточно 6 электронов. В этом случае вероятность возбуждения многофотонного процесса больше. Вместе с тем, многофотонная ионизация является нелинейно-оптическим процессом и требует использования лазерных источников с высокой интенсивностью. В некоторых вышеупомянутых работах лазерный пробой наблюдался и при использовании источников наносекундного диапазона, не обеспечивающих указанной выше интенсивности.

Другим механизмом, описывающим лазерный пробой прозрачных жидкостей, является наличие бабстонов - нанопузырьков, стабилизированных ионами [112]. Такого рода пузырьки

находятся в равновесии с внешней газовой средой. В [113] было показано, что образование пузырьков, на которых возможен пробой, реализуемо в сильных электролитных растворах. Механизмом стабилизации этих пузырьков может служить адсорбция ионов [112].

С одной стороны, в результате образования плазмы поглощение лазерного излучения коллоидом определяется свойствами как материала наночастиц, так и плазмы. Характеристики плазмы напрямую зависят от параметров коллоидного раствора и самих наночастиц. С другой стороны, при лазерном пробое в жидкостях среда внутри лазерного пучка подвергается сильному перегреву и ионизации. В таких условиях и рабочая жидкость, и сами наночастицы (или примеси) претерпевают изменения химического состава. Поскольку прямое исследование характеристик наноплазмы представляется затруднительным, оценку ее температуры электронов можно осуществить с помощью регистрации косвенных продуктов разложения жидкости под действием лазерного пробоя. В [114] при воздействии электронных пучков с разной энергией на воду были установлены каналы реакций, происходящих при диссоциации молекул H_2O :



Символ «*ap*» отмечает значения энергии электронов, обеспечивающие появление указанных продуктов. Как видно, в процессе диссоциации молекулы водорода возникают лишь при единственном значении энергии электронов, а молекулы кислорода не образуются ни при какой из указанных энергий. В [115] было обнаружено, что при лазерном облучении углеродного нанопорошка в воде происходит генерация молекулярного водорода, а также CO , CO_2 и CH_4 . Авторы [115] предполагают, что частицы углерода действуют как катализатор реакций. Иначе говоря, наночастицы играют роль затравки, первично именно на них происходит поглощение лазерного излучения, а впоследствии появляются плазменные компоненты, обеспечивающие последующую диссоциацию молекул жидкости и, как следствие, образование продуктов реакции, свойства которых определяются температурой электронов плазмы.

Лазерная абляция твердых тел в жидкостях сопровождается также возникновением гидродинамических неустойчивостей - как на поверхности мишени, так и в объеме жидкости. Термокапиллярные потоки при лазерном нагреве поглощающих жидкостей неоднократно

наблюдались экспериментально. Такого рода течения обусловлены зависимостью коэффициента поверхностного натяжения жидкостей от температуры, концентрации примесей и т.д. Так, фотоконденсация йода наблюдалась в [116], при этом она связывалась с зависимостью коэффициента поверхностного натяжения жидкости от температуры. Позже образование структур внутри лазерного пучка наблюдалось в [117], это интерпретировалось как термодиффузия поглощающей примеси (йод) в тонком слое этанола. Самовоздействие лазерного пучка при его прохождении тонкого слоя поглощающей жидкости (раствор родамина 6Ж в этаноле) объяснялось как термокапиллярное явление [118]. Во всех перечисленных примерах термокапиллярные потоки исследовались при облучении поглощающей жидкости стационарным лазерным пучком.

Новые интересные гидродинамические эффекты могут возникать при абляции мишени, зафиксированной на оси вращения, лазерным пучком, сканирующим по замкнутой траектории.

Для визуализации гидродинамических потоков широко применяют маленькие твердые частицы. Например, алюминиевый порошок может быть использован для визуализации ячеек Бенара и конвективных потоков Марангони [119]. Достаточно маленькие твердые частицы друг с другом не взаимодействуют и являются трейсерами потоков жидкости. Между тем, было обнаружено, что взвешенные частицы образуют свои собственные траектории в условиях конвекции Марангони [119, 120]. Частицы упорядочиваются на симметричных замкнутых траекториях, которые вращаются с постоянной угловой скоростью. Объяснение этого факта было дано в [121]. Отклонение траекторий частиц от гидродинамического потока связано с их инертностью. Итоговая траектория есть результат действия сил вязкого трения и инерционности движущихся частиц. Другим примером двухфазной системы является жидкость с пузырьками газа. Потоки пузырьков с большой концентрацией возникают во многих природных и производственных процессах. Примеры поставляют кавитация в гидравлическом оборудовании, кипение в реакторах и множество других процессов - в центрифугах, смешивающих аппаратах, химических реакторах. Широко распространены на практике очистка воды от масел и минералов с помощью пузырьков (флотация) [122], озонирование воды и т.д. Исходя из вышесказанного, газовые пузырьки едва ли могут рассматриваться как трейсеры гидродинамических потоков. В гравитационном поле на их движение оказывает влияние выталкивающая сила, которая уравнивается силой Стокса на границе пузырек-жидкость. Небольшие по размерам пузырьки (100-200 мкм в диаметре) демонстрируют нестабильность своей формы при подъеме в жидкости. Более того, маленькие пузырьки поднимаются прямолинейно, в то время как пузырьки большего размера следуют по зигзагообразной траектории [123].

Всплывающие пузырьки могут взаимодействовать друг с другом. При подъеме пары пузырьков в спокойной жидкости под действием выталкивающей силы пузырьки притягиваются друг другу (или отталкиваются), когда угол между линией, соединяющей их центры, и вертикальным направлением лежит внутри (или вне) диапазона $[C, 180^{\circ}]$. Здесь C – это критический угол, лежащий в диапазоне от 35 градусов (когда два пузырька контактируют) до 54 градусов (когда они разделены) [124]. Расположенные рядом пузырьки взаимодействуют друг с другом за счет вихревых полей вокруг них. Изменение поведения пузырьков происходит при определенном критическом значении числа Рейнольдса. Достаточно близко расположенные друг к другу пузырьки формируют «горизонтальный кластер», который поднимается вертикально, так что линия, соединяющая центры пузырьков, перпендикулярна скорости подъема [125]. Большие пузырьки (4-5 мм) стремятся сформировать вертикальный кластер [126]. Тип кластеризации зависит от деформируемости пузырьков. В соответствии с уравнением Бернулли, более высокая скорость в следе пузырька приводит к более низкому давлению, поэтому второй пузырек смещается вниз. Подъем пузырьков в жидкости при высоких концентрациях (20% и более) – это уже коллективный эффект, в результате которого в поток может вовлекаться за счет вязкого трения объемная жидкость. В свою очередь, поток жидкости оказывает влияние на движение пузырьков и, как следствие, появляется обратная связь между потоками жидкости и концентрацией газовых пузырьков. Таким образом, такая положительная обратная связь может приводить к образованию диссипативных структур из газовых пузырьков, например, при травлении микроструктурированных поверхностей. В этом случае можно ожидать, что возникнет эффект самоорганизации поднимающихся пузырьков водорода.

Таким образом, несмотря на многочисленные разносторонние данные по взаимодействию лазерного излучения с веществом, трудно пока представить общую картину этого взаимодействия. Всестороннее детальное рассмотрение процессов, протекающих на микро- и наномасштабе, даст существенный вклад в области развития гидродинамики и лазерной абляции твердых тел.

Список литературы к Введению

1. Mainman T. H., Optical and microwave optical experiments in Ruby // *Physical Review Letters*. – 1960 – Vol. 4. – № 11. – P. 564-566.
2. Sanchez F. et al. Whiskerlike structure growth on silicon exposed to ArF excimer laser irradiation // *Applied physics letters*. – 1996. – T. 69. – №. 5. – C. 620-622.
3. Sanchez F. et al. Dynamics of the hydrodynamical growth of columns on silicon exposed to ArF excimer-laser irradiation // *Applied Physics A: Materials Science & Processing*. – 1998. – T. 66. – №. 1. – C. 83-86.
4. Pedraza A. J., Fowlkes J. D., Lowndes D. H. Self-organized silicon microcolumn arrays generated by pulsed laser irradiation // *Applied Physics A*. – 1999. – T. 69. – №. 1. – C. S731-S734.
5. Shen M. Y. et al. Formation of regular arrays of silicon microspikes by femtosecond laser irradiation through a mask // *Applied physics letters*. – 2003. – T. 82. – №. 11. – C. 1715-1717.
6. Voronov V. V. et al. Formation of conic microstructures upon pulsed laser evaporation of solids // *Quantum Electronics*. – 2000. – T. 30. – №. 8. – C. 710.
7. Voronov V. V. et al. Transition from capillary waves to conic microstructures at pulsed laser evaporation of solids // *Physics of Vibrations*. – 1999. – T. 7. – №. 3. – C. 131-136.
8. Dolgaev S. I. et al. Formation of conical microstructures upon laser evaporation of solids // *Applied Physics A*. – 2001. – T. 73. – №. 2. – C. 177-181.
9. Dolgaev S. I. et al. Initial stage of the development of three-dimensional periodic structures in laser melting // *Quantum Electronics*. – 2004. – T. 34. – №. 8. – C. 771..
10. Dolgaev S. I. et al. Microstructures produced on spatially confined substrates exposed to repetitively pulsed laser radiation // *Quantum Electronics*. – 2007. – T. 37. – №. 7. – C. 645-650..
11. Karabutov A. V. et al. Low-field electron emission of Si microtip arrays produced by laser beam evaporation // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*. – 2003. – T. 21. – №. 1. – C. 449-452.
12. Zorba V. et al. Making silicon hydrophobic: wettability control by two-lengthscale simultaneous patterning with femtosecond laser irradiation // *Nanotechnology*. – 2006. – T. 17. – №. 13. – C. 3234.
13. Ranella A. et al. Tuning cell adhesion by controlling the roughness and wettability of 3D micro/nano silicon structures // *Acta biomaterialia*. – 2010. – T. 6. – №. 7. – C. 2711-2720.
14. Papadopoulou E. L. et al. Silicon scaffolds promoting three-dimensional neuronal web of cytoplasmic processes // *Tissue Engineering Part C: Methods*. – 2009. – T. 16. – №. 3. – C. 497-502.
15. Starikov D. et al. Spectral and surface analysis of heated micro-column arrays fabricated by laser-assisted surface modification // *Infrared physics & technology*. – 2004. – T. 45. – №. 3. – C. 159-167.

16. Ахманов С. А. и др. Воздействие мощного лазерного излучения на поверхность полупроводников и металлов: нелинейно-оптические эффекты и нелинейно-оптическая диагностика //Успехи физических наук. – 1985. – Т. 147. – №. 12. – С. 675-745.
17. Sipe J. E. JE Sipe, JF Young, JS Preston, and HM van Driel, Phys. Rev. B 27, 1141 (1983) //Phys. Rev. B. – 1983. – V. 27. – P. 1141..
18. Либенсон М. Н. Поверхностные электромагнитные волны оптического диапазона //Соросовский образовательный журнал. – 1996. – Т. 10. – С. 92.
19. Q Zhao Q. Z., Malzer S., Wang L. J. Formation of subwavelength periodic structures on tungsten induced by ultrashort laser pulses //Optics letters. – 2007. – V. 32. – №. 13. – P. 1932-1934.
20. Tomita T. et al. Effect of surface roughening on femtosecond laser-induced ripple structures //Applied Physics Letters. – 2007. – V. 90. – №. 15. – P. 153115.
21. Ozkan A. M. et al. Femtosecond laser-induced periodic structure writing on diamond crystals and microclusters //Applied Physics Letters. – 1999. – V. 75. – №. 23. – P. 3716-3718.
22. Borowiec A., Haugen H. K. Subwavelength ripple formation on the surfaces of compound semiconductors irradiated with femtosecond laser pulses //Applied Physics Letters. – 2003. – V. 82. – №. 25. – P. 4462-4464.
23. Le Harzic R. et al. Sub-100 nm nanostructuring of silicon by ultrashort laser pulses //Optics Express. – 2005. – V. 13. – №. 17. – P. 6651-6656.
24. Buividas R. et al. Mechanism of fine ripple formation on surfaces of (semi) transparent materials via a half-wavelength cavity feedback //Nanotechnology. – 2010. – V. 22. – №. 5. – P. 055304.
25. Голосов Е. В. и др. Сверхбыстрые изменения оптических свойств поверхности титана и фемтосекундная лазерная запись одномерных квазипериодических нанорешеток ее рельефа //Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2011. – Т. 140. – №. 1. – С. 21-35.
26. Tang M., Zhang H., Her T. H. Self-assembly of tunable and highly uniform tungsten nanogratings induced by a femtosecond laser with nanojoule energy //Nanotechnology. – 2007. – V. 18. – №. 48. – P. 485304.
27. Huang M. et al. Origin of laser-induced near-subwavelength ripples: interference between surface plasmons and incident laser //ACS nano. – 2009. – V. 3. – №. 12. – P. 4062-4070.
28. Заведеев Е. В. и др. Образование наноструктур при лазерной абляции серебра в жидкостях //Квантовая электроника. – 2006. – Т. 36. – №. 10. – С. 978-980.
29. Vorobyev A. Y., Guo C. Femtosecond laser nanostructuring of metals //Optics express. – 2006. – V. 14. – №. 6. – P. 2164-2169.
30. Truong S. L. et al. Generation of Ag nanospikes via laser ablation in liquid environment and their activity in SERS of organic molecules //Applied Physics A. – 2007. – V. 89. – №. 2. – P. 373-376.

31. Truong S. L. et al. Generation of nanospikes via laser ablation of metals in liquid environment and their activity in surface-enhanced Raman scattering of organic molecules //Applied Surface Science. – 2007. – V. 254. – №. 4. – P. 1236-1239.
32. Stratakis E. et al. Femtosecond laser writing of nanostructures on bulk Al via its ablation in air and liquids //Applied Surface Science. – 2009. – V. 255. – №. 10. – P. 5346-5350.
33. Stratakis E. et al. Laser writing of nanostructures on bulk Al via its ablation in liquids //Nanotechnology. – 2009. – V. 20. – №. 10. – P. 105303.
34. Голосов Е. В. и др. Фемтосекундная лазерная запись субволновых одномерных квазипериодических наноструктур на поверхности титана //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2009. – Т. 90. – №. 2. – С. 116-120.
35. Анисимов С. И., Лукьянчук Б. С. Избранные задачи теории лазерной абляции //Успехи физических наук. – 2002. – Т. 172. – №. 3. – С. 301-333.
36. Голосов Е. В. и др. Формирование периодических наноструктур на поверхности алюминия под действием фемтосекундных лазерных импульсов// Российские нанотехнологии. – 2011. – Т. 6. – №. 3-4. – С. 59-63.
37. Golosov E. V. et al. Near-threshold femtosecond laser fabrication of one-dimensional subwavelength nanogratings on a graphite surface //Physical Review B. – 2011. – V. 83. – №. 11. – P. 115426.
38. Завестовская И. Н. Лазерное наноструктурирование поверхности материалов //Квантовая электроника. – 2010. – Т. 40. – №. 11. – С. 942-954.
39. Zvestovskaya I. N. Laser-assisted metal surface micro-and nanostructurization //Laser and Particle Beams. – 2010. – V. 28. – №. 3. – P. 437-442.
40. Kanavin A. et al. Laser Nanostructurization of the Metal and Alloy Surfaces //AIP Conference Proceedings. – 2010. – V. 1278. – №. 1. – P. 111-120.
41. Dufft D. et al. Femtosecond laser-induced periodic surface structures revisited: a comparative study on ZnO //Journal of Applied Physics. – 2009. – V. 105. – №. 3. – P. 034908.
42. Martsinovskii G. A. et al. Ultrashort excitations of surface polaritons and waveguide modes in semiconductors //Optics and Spectroscopy. – 2008. – V. 105. – №. 1. – P. 67-72.
43. Kudryashov S. I. et al. Nanostructuring of solid surfaces by femtosecond laser pulses //AIP Conference Proceedings. – AIP, 2010. – V. 1278. – №. 1. – P. 156-164.
44. Reif J. et al. Ripples revisited: non-classical morphology at the bottom of femtosecond laser ablation craters in transparent dielectrics //Applied Surface Science. – 2002. – V. 197. – P. 891-895.
45. Bonse J. et al. Sub-100-nm laser-induced periodic surface structures upon irradiation of titanium by Ti: sapphire femtosecond laser pulses in air //Applied Physics A. – 2013. – V. 110. – №. 3. – P. 547-551.

46. Höhm S. et al. Femtosecond laser-induced periodic surface structures on silica //Journal of Applied Physics. – 2012. – V. 112. – №. 1. – P. 014901.
47. Costache F., Henyk M., Reif J. Surface patterning on insulators upon femtosecond laser ablation //Applied Surface Science. – 2003. – V. 208. – P. 486-491.
48. Lang V., Rank A., Lasagni A. F. Large Area One-Step Fabrication of Three-Level Multiple-Scaled Micro and Nanostructured Nickel Sleeves for Roll-to-Roll Hot Embossing //Advanced Engineering Materials. – 2017. – V. 19. – №. 8. – P. 1700126.
49. Giannuzzi G. et al. Surface Texturing of Steel with Bursts of Femtosecond Laser Pulses// Proceedings of the 19th International Symposiumon Laser Precision Microfabrication (LPM2018) #18-005.
50. Fraggelakis F. et al. Controlling Micron and Submicron Scale Laser Induced Surface Structures on Stainless Steel with Industrial Femtosecond Lasers// Proceedings of the 19th International Symposiumon Laser Precision Microfabrication (LPM2018) #18-019.
51. Qi L., Nishii K., Namba Y. Regular subwavelength surface structures induced by femtosecond laser pulses on stainless steel //Optics letters. – 2009. – V. 34. – №. 12. – P. 1846-1848.
52. Barmina E. V. et al. Laser Nano-Structuring of Pre-Structured Substrates //Journal of Laser Micro Nanoengineering. – 2018. – V. 13. – №. 1. – P. 6-9.
53. Neddersen J., Chumanov G., Cotton T. M. Laser ablation of metals: a new method for preparing SERS active colloids //Applied Spectroscopy. – 1993. – V. 47. – №. 12. – P. 1959-1964.
54. Fojtik A., Henglein A. Laser ablation of films and suspended particles in a solvent: formation of cluster and colloid solutions //Berichte der Bunsen-Gesellschaft. – 1993. – V. 97. – №. 2. – P. 252-254.
55. Pyatenko A. et al. Synthesis of silver nanoparticles by laser ablation in pure water //Applied Physics A. – 2004. – V. 79. – №. 4-6. – P. 803-806.
56. Mafuné F. et al. Structure and stability of silver nanoparticles in aqueous solution produced by laser ablation //The Journal of Physical Chemistry B. – 2000. – V. 104. – №. 35. – P. 8333-8337.
57. Y Takeuchi Y., Ida T., Kimura K. Colloidal stability of gold nanoparticles in 2-propanol under laser irradiation //The Journal of Physical Chemistry B. – 1997. – V. 101. – №. 8. – P. 1322-1327.
58. Kabashin A. V. et al. Surface chemistry of gold nanoparticles produced by laser ablation in aqueous media //The Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – V. 108. – №. 43. – P. 16864-16869.
59. Mafuné F. et al. Dissociation and aggregation of gold nanoparticles under laser irradiation //The Journal of Physical Chemistry B. – 2001. – V. 105. – №. 38. – P. 9050-9056.
60. Satoh N. et al. Photoinduced coagulation of Au nanocolloids //The Journal of Physical Chemistry. – 1994. – V. 98. – №. 8. – P. 2143-2147.

61. Aguirre C. M. et al. Laser-induced reshaping of metallodielectric nanoshells under femtosecond and nanosecond plasmon resonant illumination //The Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – V. 108. – №. 22. – P. 7040-7045.
62. Link S. et al. Laser-induced shape changes of colloidal gold nanorods using femtosecond and nanosecond laser pulses //The Journal of Physical Chemistry B. – 2000. – V. 104. – №. 26. – P. 6152-6163.
63. Bosbach J. et al. Laser-based method for fabricating monodisperse metallic nanoparticles //Applied physics letters. – 1999. – V. 74. – №. 18. – P. 2605-2607.
64. Zavestovskaya I. N., Kanavin A. P., Makhlysheva S. D. Theoretical modeling of laser fragmentation of nanoparticles in liquid media //Bulletin of the Lebedev Physics Institute. – 2013. – V. 40. – №. 12. – P. 335-338.
65. Серков А. А. Влияние внешних электрических и магнитных полей на процесс лазерной абляции в жидкости : дисс. ... канд. физ.-мат. наук. – М., 2016.
66. Serkov A. A. et al. Self-assembly of nanoparticles into nanowires under laser exposure in liquids //Chemical Physics Letters. – 2015. – V. 623. – P. 93-97.
67. Jana N. R., Gearheart L., Murphy C. J. Wet chemical synthesis of high aspect ratio cylindrical gold nanorods //The Journal of Physical Chemistry B. – 2001. – V. 105. – №. 19. – P. 4065-4067.
68. Niu K. Y. et al. Morphology control of nanostructures via surface reaction of metal nanodroplets //Journal of the American Chemical Society. – 2010. – V. 132. – №. 28. – P. 9814-9819.
69. Niu K. Y. et al. One-step synthesis of MgO hollow nanospheres with blue emission //Nanotechnology. – 2010. – V. 21. – №. 29. – P. 295604.
70. Lin F. et al. Laser synthesis of gold/oxide nanocomposites //Journal of Materials Chemistry. – 2010. – V. 20. – №. 6. – P. 1103-1106.
71. Niu K. Y. et al. Hollow nanoparticles of metal oxides and sulfides: fast preparation via laser ablation in liquid //Langmuir. – 2010. – V. 26. – №. 22. – P. 16652-16657.
72. Drmosh Q. A. et al. Spectroscopic characterization approach to study surfactants effect on ZnO₂ nanoparticles synthesis by laser ablation process //Applied Surface Science. – 2010. – V. 256. – №. 14. – P. 4661-4666.
73. Liu P. et al. Micro-and nanocubes of carbon with C8-like and blue luminescence //Nano letters. – 2008. – V. 8. – №. 8. – P. 2570-2575.
74. Liu P. et al. Trapping high-pressure nanophase of Ge upon laser ablation in liquid //Crystal Growth and Design. – 2008. – V. 9. – №. 3. – P. 1390-1393.
75. Petersen S., Barcikowski S. In situ bioconjugation: Single step approach to tailored nanoparticle-bioconjugates by ultrashort pulsed laser ablation //Advanced Functional Materials. – 2009. – V. 19. – №. 8. – P. 1167-1172.

76. Petersen S. et al. Penetratin-Conjugated Gold Nanoparticles– Design of Cell-Penetrating Nanomarkers by Femtosecond Laser Ablation //The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – V. 115. – №. 12. – P. 5152-5159.
77. Petersen S., Barcikowski S. Conjugation efficiency of laser-based bioconjugation of gold nanoparticles with nucleic acids //The Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – V. 113. – №. 46. – P. 19830-19835.
78. Baranov D. G., Kudryashov S. I. et al. Nonlinear transient dynamics of photoexcited resonant silicon nanostructures //ACS Photonics. – 2016. – V. 3. – №. 9. – P. 1546-1551.
79. Ionin A. A. et al. Nonlinear optical feedback for nano-and micropatterning of silicon surface under femtosecond laser irradiation //Optical Materials Express. – 2017. – V. 7. – №. 8. – P. 2793-2807.
80. Stelzig S. H. et al. Compatibilization of laser generated antibacterial Ag-and Cu-nanoparticles for perfluorinated implant materials //European Polymer Journal. – 2011. – V. 47. – №. 4. – P. 662-667.
81. Zeng H. et al. Composition/structural evolution and optical properties of ZnO/Zn nanoparticles by laser ablation in liquid media //The Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – V. 109. – №. 39. – P. 18260-18266.
82. Radziemski L. J., Cremers D. A. Handbook of laser induced breakdown spectroscopy //John Wiley & Sons. – 2006. – V. 1. – P. 1-4.
83. Noack J., Vogel A. Laser-induced plasma formation in water at nanosecond to femtosecond time scales: calculation of thresholds, absorption coefficients, and energy density //IEEE journal of quantum electronics. – 1999. – V. 35. – №. 8. – P. 1156-1167.
84. Kovalchuk-Kogan T., Bulatov V., Schechter I. Optical breakdown in liquid suspensions and its analytical applications //Advances in Chemistry. – 2015. – V. 2015.
85. Michel A. P. M. et al. Laser-induced breakdown spectroscopy of bulk aqueous solutions at oceanic pressures: evaluation of key measurement parameters //Applied optics. – 2007. – V. 46. – №. 13. – P. 2507-2515.
86. Saxena I., Wolff S., Cao J. Unidirectional magnetic field assisted laser induced plasma micro-machining //Manufacturing Letters. – 2015. – V. 3. – P. 1-4.
87. Müller M. et al. Approach to detection in laser-induced breakdown spectroscopy //Analytical chemistry. – 2007. – V. 79. – №. 12. – P. 4419-4426.
88. Camacho J. J. et al. Time-resolved optical emission spectroscopy of laser-produced air plasma //Journal of applied physics. – 2010. – V. 107. – №. 8. – P. 083306.
89. De Giacomo A., Dell’Aglia M., De Pascale O. Single pulse-laser induced breakdown spectroscopy in aqueous solution //Applied Physics A. – 2004. – V. 79. – №. 4-6. – P. 1035-1038.

90. Kim T. H. et al. Effects of transverse magnetic field on a laser-produced Zn plasma plume and ZnO films grown by pulsed laser deposition //Applied surface science. – 2007. – V. 253. – №. 19. – P. 8054-8058.
91. Kim K. K. et al. Laser ablation dynamics in liquid phase: The effects of magnetic field and electrolyte //Journal of Applied Physics. – 2015. – V. 117. – №. 7. – P. 074302.
92. Kruusing A. Handbook of liquids-assisted laser processing. – Elsevier, 2007.
93. Dell'Aglio M. et al. Mechanisms and processes of pulsed laser ablation in liquids during nanoparticle production //Applied Surface Science. – 2015. – V. 348. – P. 4-9.
94. Tamura A. et al. Simultaneous observation of nascent plasma and bubble induced by laser ablation in water with various pulse durations //Journal of Applied Physics. – 2015. – V. 117. – №. 17. – P. 173304.
95. Lam J. et al. γ -Al₂O₃ nanoparticles synthesised by pulsed laser ablation in liquids: a plasma analysis //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2014. – V. 16. – №. 3. – P. 963-973.
96. Tanabe R. et al. Bubble dynamics in metal nanoparticle formation by laser ablation in liquid studied through high-speed laser stroboscopic videography //Applied Surface Science. – 2015. – V. 351. – P. 327-331.
97. Ibrahimkutty S. et al. Nanoparticle formation in a cavitation bubble after pulsed laser ablation in liquid studied with high time resolution small angle x-ray scattering //Applied Physics Letters. – 2012. – V. 101. – №. 10. – P. 103104.
98. Lam J. et al. Dynamical study of bubble expansion following laser ablation in liquids //Applied Physics Letters. – 2016. – V. 108. – №. 7. – P. 074104.
99. Takeda Y., Kondow T., Mafuné F. Degradation of protein in nanoplasma generated around gold nanoparticles in solution by laser irradiation //The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – V. 110. – №. 5. – P. 2393-2397.
100. Aitken F., McCluskey F. M. J., Denat A. An energy model for artificially generated bubbles in liquids //Journal of Fluid Mechanics. – 1996. – V. 327. – P. 373-392.
101. Lombard J., Biben T., Merabia S. Kinetics of nanobubble generation around overheated nanoparticles //Physical review letters. – 2014. – V. 112. – №. 10. – P. 105701.
102. Docchio F., Sacchi C. A., Marshall J. Experimental investigation of optical breakdown thresholds in ocular media under single pulse irradiation with different pulse durations //Lasers Ophthalmol. – 1986. – V. 1. – P. 83-93.
103. Docchio F., Dossi L., Sacchi C. A. Q-switched Nd: YAG laser irradiation of the eye and related phenomena: an experimental study. II. Shielding properties of laser-induced plasmas in liquids and membranes //Lasers Life Sci. – 1986. – V. 1. – P. 105-116.

104. Vogel A. et al. Plasma formation in water by picosecond and nanosecond Nd: YAG laser pulses. I. Optical breakdown at threshold and superthreshold irradiance //IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics. – 1996. – V. 2. – №. 4. – P. 847-860.
105. Vogel A. et al. Influence of optical aberrations on laser-induced plasma formation in water and their consequences for intraocular photodisruption //Applied optics. – 1999. – V. 38. – №. 16. – P. 3636-3643.
106. Raizer Y. P. Breakdown and heating of gases under the influence of a laser beam //Physics-Uspekhi. – 1966. – V. 8. – №. 5. – P. 650-673.
107. Bass M., Barrett H. Avalanche breakdown and the probabilistic nature of laser-induced damage //IEEE Journal of Quantum Electronics. – 1972. – V. 8. – №. 3. – P. 338-343.
108. Kennedy P. K. A first-order model for computation of laser-induced breakdown thresholds in ocular and aqueous media. I. Theory //IEEE Journal of Quantum Electronics. – 1995. – V. 31. – №. 12. – P. 2241-2249.
109. Barnes P. A., Rieckhoff K. E. Laser induced underwater sparks //Applied Physics Letters. – 1968. – V. 13. – №. 8. – P. 282-284.
110. Weyl G. M. Physics of laser-induced breakdown: An update// Radziemski L. J., Cremers D. A. Laser-induced plasmas and applications. – 1989- pp. 1–67.
111. Sacchi C. A. Laser-induced electric breakdown in water //Josa b. – 1991. – V. 8. – №. 2. – P. 337-345.
112. Бункин Н. Ф., Бункин Ф. В. Бабстонная структура воды и водных растворов электролитов //Успехи физических наук. – 2016. – Т. 186. – №. 9. – С. 933-952.
113. Bunkin N. F., Bunkin F. V. Bubston structure of water and aqueous solutions of electrolytes //Physics of Wave Phenomena. – 2013. – V. 21. – №. 2. – P. 81-109.
114. Linstrom P. J., Mallard W. G. NIST Standard Reference Database Number 69; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD, 2005 //Google Scholar.
115. Akimoto I., Maeda K., Ozaki N. Hydrogen generation by laser irradiation of carbon powder in water //The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – V. 117. – №. 36. – P. 18281-18285.
116. Bezuglyi B. A., Galashin E. A., Dudkin G. Y. Photocondensation of iodine //JETP Lett. – 1975. – V. 22. – №. 2.
117. Bunkin I. F., Luk'yanchuk B. S., Shafeev G. A. Thermal diffusion instability and formation of structures as a result of laser heating of absorbing liquids //Soviet Journal of Quantum Electronics. – 1985. – V. 15. – №. 12. – P. 1581.
118. Viznyuk S. A., Sukhodol'skiĭ A. T. Thermocapillary self-interaction of laser radiation in thin layers of an absorbing liquid //Quantum Electronics. – 1988. – V. 18. – №. 4. – P. 489-491.

119. Schwabe D. et al. Formation of dynamic particle accumulation structures in oscillatory thermocapillary flow in liquid bridges //Physics of Fluids. – 2007. – V. 19. – №. 7. – P. 072102.
120. Schwabe D. New features of thermocapillary convection in floating zones revealed by tracer particle accumulation structures (PAS) //Microgravity sci. technol. – 1996. – V. 9. – P. 163-168.
121. Pushkin D. O., Melnikov D. E., Shevtsova V. M. Ordering of small particles in one-dimensional coherent structures by time-periodic flows //Physical review letters. – 2011. – V. 106. – №. 23. – P. 234501.
122. Beychok M. R. Aqueous wastes from petroleum and petrochemical plants. – 1967. - 1st ed. (Wiley, N.Y, 1967).
123. M. Wu and M. Gharib, “Experimental Studies on the Shape and Path of Small Air Bubbles Rising in Clean Water,” Phys. Fluids. 14(7), L49 (2002).
124. Wu M., Gharib M. Experimental studies on the shape and path of small air bubbles rising in clean water //Physics of fluids. – 2002. – V. 14. – №. 7. – P. L49-L52.
125. Van Wijngaarden L. The mean rise velocity of pairwise-interacting bubbles in liquid //Journal of fluid mechanics. – 1993. – V. 251. – P. 55-78.
126. Mercado J. M. et al. On bubble clustering and energy spectra in pseudo-turbulence //Journal of fluid mechanics. – 2010. – V. 650. – P. 287-306.

Глава 1. Лазерное микроstructuring твердых тел на воздухе

Введение к Главе 1

Одним из широких направлений исследований взаимодействия лазерного излучения с веществом является изучение процесса формирования микроструктур и периодических микроконусов на поверхности твердых тел.

При воздействии на поверхность твердого тела лазерного пучка с достаточно высокой плотностью энергии происходит вынос материала мишени из лазерного пятна. Вынос вещества обусловлен многообразными физико-химическими процессами, скорость которых зависит от температуры, среди них – испарение, сублимация, деформирование слоя расплава давлением отдачи паров испаряемого материала мишени и т.д. Если при этом лазерный пучок сканируется по поверхности мишени, то на ней остается след в виде канавки с поперечными размерами, близкими к диаметру лазерного пятна. При равномерном перемещении лазерного пятна по поверхности мишени глубина канавки не является постоянной. Она представляет собой периодическую функцию координаты вдоль трассы лазерного пучка. Было обнаружено, что при многоимпульсном лазерном воздействии на поверхность твердых тел на ней возникает система квазипериодических самоорганизующихся микроструктур. Они представляют собой микроконусы, растущие навстречу лазерному пучку. Средний период таких микроконусов составляет 10 - 20 мкм, в зависимости от материала мишени и длительности лазерного импульса. Формирование микроструктур сопровождается изменением физико-химических свойств материала.

В настоящей главе основной уклон сделан на исследовании оптических свойств микроstructuringированных подложек, создаваемых лазерной абляцией. Как было упомянуто, падающий свет на систему микроконусов претерпевает многократное отражение от боковых стенок структур и практически полностью поглощается в них. Спектры теплового излучения микроструктур на ряде металлов практически совпадают со спектром излучения калиброванного черного источника в диапазоне от УФ (0,2 мкм) до среднего ИК (10 мкм) [15]. При коэффициенте серости, близком к 1, в соответствии с законом Кирхгофа, тепловое излучение такого тела близко к излучению идеального черного тела. Тем самым, микроstructuringированные поверхности можно рассматривать как покрытия с уникальными спектральными характеристиками, а именно, материалами с низкой отражательной способностью, в которых падающий свет практически полностью поглощается. Следовательно, лазерное микроstructuringирование поверхности твердых тел с помощью многоимпульсного облучения может являться одним из методов создания экранирующих покрытий на поверхности металлов и полупроводников. Кроме того, создание микроструктур на

поверхности кремния, и как следствие, создание черного покрытия может служить основой солнечных элементов. Было показано, что в результате лазерного облучения в вакууме на поверхности Si возникают микроконусы с периодом около 20 мкм и отношением высоты к диаметру около 10. Облученная поверхность при этом выглядит черной вследствие многократного отражения падающего света в боковых поверхностях микроконусов (“black silicon”[5]). Это представляет несомненный интерес для фото-вольтаических применений «черного» кремния. Однако, применения лазерной технологии для микроструктурирования кремния абляция в элегазе SF₆ приводит к легированию кремния атомами серы, что делает такие поверхности непригодными для фотовольтаики.

В настоящей главе представлен альтернативный подход к формированию экранирующих поверхностей с помощью метода лазерной абляции твердых тел на воздухе. Оригинальным является как создание массива микроструктур, где свет «теряется» между боковыми плоскостями конусов, так и изменение химического состава материала после воздействия на него импульсного лазерного излучения, а также комбинирование известных химических методов чернения с лазерным структурированием. Вместе с тем, предлагается техника лазерного микроструктурирования кремния на воздухе, позволяющая создать солнечные элементы (СЭ) на основе лазерно-модифицированного кремния (ЛМК). Для изготовления таких образцов было необходимо разработать целый ряд процессов, необходимых для солнечных элементов на основе такого кремния, таких, как легирование, нанесение прозрачного электрода, формирования омического контакта и т.д.

Результаты работы опубликованы в [A1, A2] совместно с П.И. Родиным, Г. А. Шафеевым, А. В. Симакиным, А. А. Серковым. Личный вклад автора состоит в выполнении всех экспериментов и создании технологической карты формирования солнечных элементов.

1.1. Создание материалов с низкой оптической отражательной способностью на основе лазерно-микроструктурированных поверхностей металлов

В настоящее время экранирующие покрытия с низким коэффициентом отражения в оптической области спектра изготавливаются с помощью химических или электрохимических методов обработки поверхности. Как правило, химической или электрохимической обработке подвергаются плоские поверхности с отклонением от плоскости, не превышающим единиц микрометров.

Одним из передовых методов «чернения» поверхности является создание никель-фосфорных покрытий SuperBlack [1.1]. Химическое осаждение никеля и его последующее травление в концентрированной азотной кислоте приводило к формированию полусферических впадин со средним размером от 50 до 200 нм, что вносило вклад в изменение поглощения поверхности. Кроме того, как утверждают авторы [1.1], никелевое покрытие после обработки в азотной кислоте состоит из оксида никеля NiO, который сам по себе выглядит черным, а его коэффициент диффузного отражения в видимой области составляет менее 0,4 %. Никель-фосфорные покрытия, безусловно, обладают низким коэффициентом отражения оптического излучения в широком спектральном диапазоне. Однако морфология протравленной поверхности такого покрытия такова, что при больших углах падения излучения поверхность начинает отражать заметно больше, чем при нормальном падении. Это связано с относительно небольшой величиной отношения диаметра отверстий в покрытии к их глубине

Как уже говорилось выше, этот раздел Главы 1 будет посвящен новым методам создания черных поверхностей на металлах при воздействии на них импульсного лазерного излучения на воздухе.

В качестве мишеней использовались пластины никеля, нержавеющей стали, меди и алюминия. Лазерное микроструктурирование материалов осуществлялось при воздействии излучения волоконного иттербиевого лазера с длиной волны 1.06...1.07 мкм, средней мощностью 20 Вт и длительностью импульса 100 нс. Частота повторения лазерных импульсов составляла 20 кГц. Излучение фокусировалась на поверхность мишени с помощью F-Theta объектива с фокусным расстоянием 20,9 см. Формирование микроструктур на поверхности от 1 до 45 мм² осуществлялось путем сканирования лазерного пучка на мишени с помощью 2D гальванической системы зеркал, которая позволяет изменять как скорость перемещения пучка, так его переналожение (overlapping). Облучение различного типа материалов требует подбора лазерных параметров облучения. В частности, скорость сканирования определяет количество импульсов на точку, а диаметр пятна лазерного излучения задает размер получаемых микроконусов. В некоторых случаях была использована методика поточечного лазерного воздействия в течение заданного времени с последующим перемещением пучка на заданное

расстояние, которое определялось его диаметром пятна на поверхности мишени. Во всех случаях лазерное взаимодействие импульсного излучения с материалами осуществлялось на воздухе.

Для анодного травления лазерно-модифицированного алюминия использовалась стандартная методика с подачей потенциалов на анод и катод (шлифованная алюминиевая пластина), помещенные в раствор серной кислоты, требуемая концентрация которой обратно пропорциональна интенсивности травления, что определялось экспериментально. Плотность анодного тока и время обработки увеличиваются при необходимости более глубокого травления.

Были исследованы физико-химические свойства (морфология, химический состав и спектральные характеристики) следующих материалов - никеля, нержавеющей стали, меди и алюминия, модифицированных лазерной абляцией в воздухе.

1.1.1. Нержавеющая сталь. Вид поверхности нержавеющей стали после воздействия на него излучения волоконного лазера при плотности энергии, значительно превышающей порог абляции, показан на рис. 1.1.

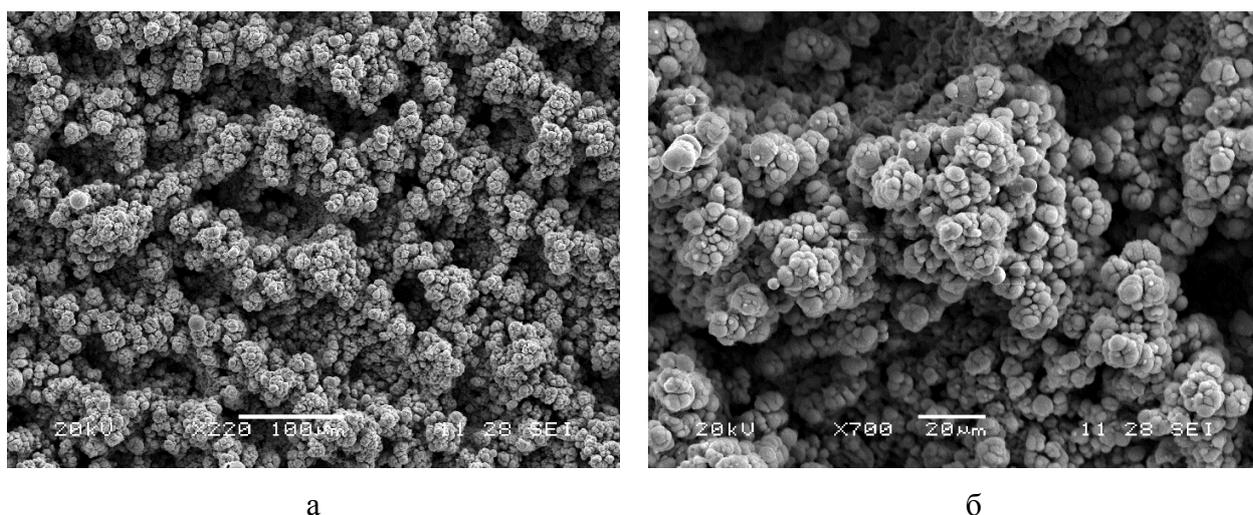


Рис. 1.1. Вид поверхности образца на основе нержавеющей стали после лазерного облучения в воздухе в режиме сканирования (а - масштабная метка 100 мкм, б - масштабная метка 20 мкм). Число импульсов на точку равно 3.

Воздействие лазерного излучения на поверхность нержавеющей стали приводит к формированию микровыступов высотой до 40 мкм со средним поперечным размером структур около 10-40 мкм. Кроме того, развитый поверхностный рельеф с амплитудой в десятки микрометров покрыт сферическими образованиями диаметром 0.5 – 5 мкм, сформировавшимися, по-видимому, вследствие выдавливания расплава материала мишени из

этих структур. Анализ морфологии облученной поверхности позволяет сделать вывод, что формирование поверхностных структур на нержавеющей стали приводит к сильно неоднородной поверхности, характеризующейся большой амплитудой рельефа (десятки микрометров). Это обуславливает высокий коэффициент поглощения оптического излучения в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне оптического спектра (200-1600 нм).

Вместе с тем, нержавеющая сталь устойчива к окислению при достаточно высокой температуре, но в условиях лазерной абляции устойчивость теряется, и поверхность облученного образца состоит (Таблица 1) из оксидов элементов, легирующих нержавеющую сталь (хром, титан, и т.д.).

Таблица 1. Химический состав поверхности нержавеющей стали, определенного по EDX.

	C	O	Al	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni
Необлученный	2,83	1,12	0,49	0,75	0,93	18,17	1,47	65,35	8,89
Облученный	4,64	16,9	0,06	0,53	0,74	19,09	2,26	50,02	5,77

Анализ химического состава поверхности нержавеющей стали до и после воздействия на него импульсного лазерного излучения на воздухе позволяет сделать вывод о том, что модифицированный образец частично окисляется. Изменяется относительное содержание металлов, входящих в состав мишени. Лазерное облучение формирует химический состав, обогащенный оксидами, которые обеспечивают высокий коэффициент поглощения в видимом и ближнем ИК диапазоне спектра (200-1600 нм).

На рис. 1.2. представлены спектры отражения поверхности нержавеющей стали до и после ее лазерной обработки на воздухе.

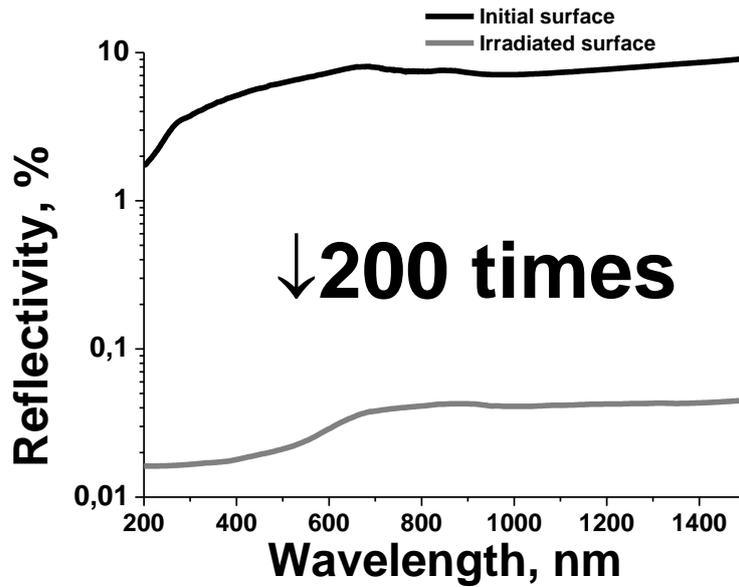


Рис. 1. 2. Спектры зеркального отражения образца нержавеющей стали до (верхняя кривая) и после (нижняя кривая) его лазерной абляции на воздухе в режиме сканирования лазерного пучка по поверхности.

Как видно на рис. 1.2, облученный образец нержавеющей стали имеет коэффициент отражения в видимом и ближнем ИК оптического спектра (200-1600 нм) 0.02 – 0.05 %, что на два порядка меньше по сравнению с исходной поверхностью. Таким образом, лазерное облучение нержавеющей стали в режиме сканирования приводит к существенному снижению отражательной способности, в видимой и ближней ИК области спектра. Вклад в изменение коэффициента отражения вносит изменение структуры поверхности образца и химического состава нержавеющей стали после воздействия лазерного излучения.

1.1.2. Никель. Вид поверхности никеля, модифицированной с помощью лазерной абляции в воздухе, представлен на рис. 1.3.

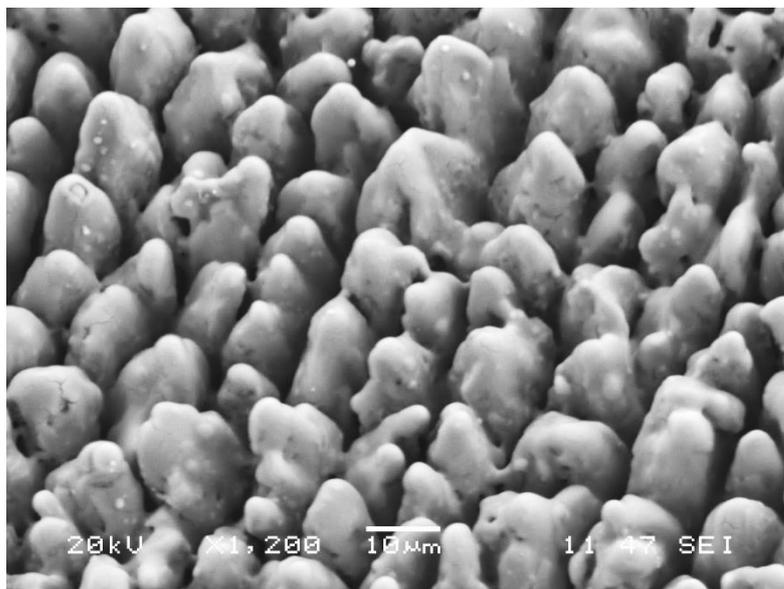


Рис. 1.3. Морфология поверхности никеля после его лазерной абляции излучением иттербиевого лазера на воздухе. Масштабная метка соответствует 10 мкм. Длина волны излучения лазера 1.06-1.07 мкм, длительность импульса 100 нс, частота повторения лазерных импульсов 20 кГц, мощность лазерного излучения 20 Вт. Число воздействующих лазерных импульсов на точку равно 17.

Анализ изображения на рис. 1.3 показывает, что на облученной мишени образуются конусы высотой около 20 мкм со средним поперечным размером 10 мкм, которые разделены глубокими канавками (по оценкам – 30-40 мкм), что приводит к образованию сильно неоднородной поверхности, которая характеризуется большой амплитудой рельефа (десятки микрометров). Вместе с тем, некоторые выступы покрыты сферическими образованиями с размерами порядка 1 мкм, сформировавшимися, по-видимому, вследствие выдавливания расплава материала мишени из выступов.

Такого рода рельеф способствует уменьшению коэффициента отражения, однако главный вклад в изменение оптических свойств облученных поверхностей вносит образование оксида никеля NiO в процессе лазерного облучения. Результаты исследования химического состава модифицированной подложки представлены в Таблице 2.

Таблица 2. Химический состав поверхности никеля, определенного по EDX.

	Ni	O	C
Необлученный	88.27	1.0	10.53
Облученный	45.95	45.95	8.10

Как видно из представленных данных, лазерная абляция приводит к формированию оксида никеля. Ширина запрещенной зоны NiO равна 3,47 эВ [1.2], т.е. полоса фундаментального поглощения этого оксида лежит в УФ области. Высокий коэффициент поглощения мишени в видимой области связан с внутриатомными переходами в d-d оболочках никеля в оксиде, характеризующихся энергией 1.2 – 1.3 эВ [1.3]. Это соответствует началу фундаментального поглощения в этом оксиде для длин волн 1030 – 950 нм и короче. На рис. 1.4. представлены спектры зеркального отражения до и после воздействия импульсного лазерного излучения на поверхность никеля.

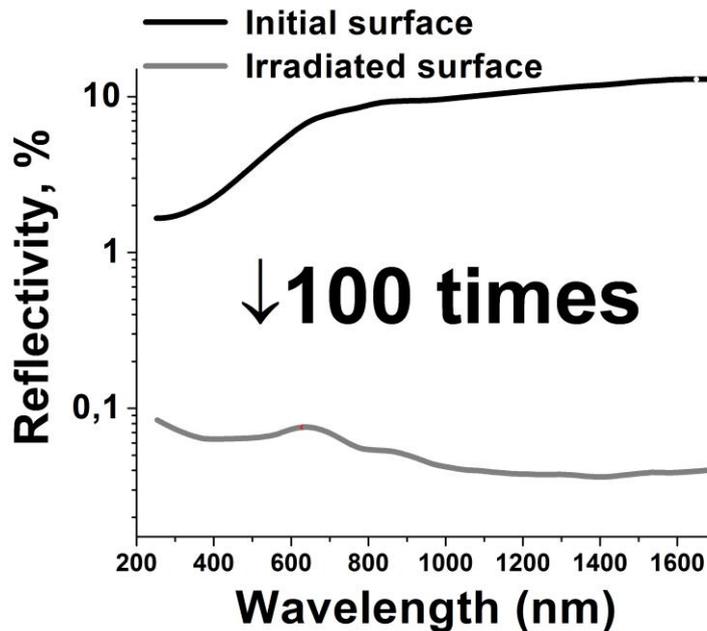
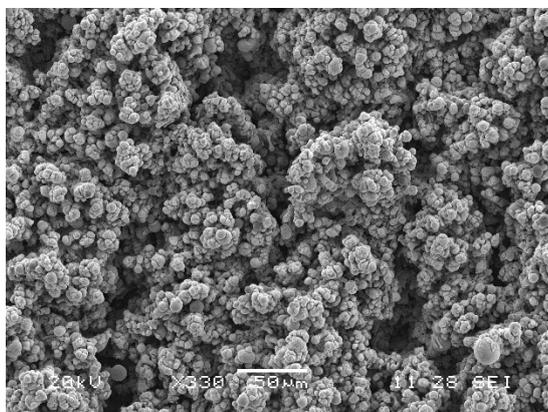


Рис. 1.4. Спектры зеркального отражения образца никеля до (верхняя кривая) и после (нижняя кривая) его лазерной абляции на воздухе.

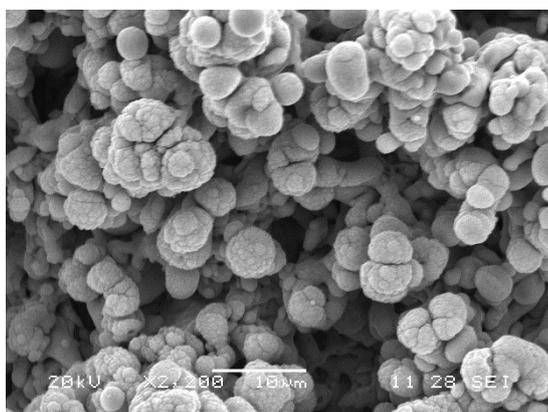
Анализ спектров зеркального отражения мишени никеля до и после облучения (рис. 1.4) показывает, что облученная поверхность никеля имеет коэффициент зеркального отражения в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне оптического спектра (200–1800 нм) в диапазоне 0.04–0.25 %, что на два порядка меньше коэффициента зеркального отражения исходного образца.

Таким образом, лазерное облучение мишени никеля в режиме сканирования приводит к существенному снижению отражательной способности, в видимой и ближней ИК области спектра. Вклад в изменение коэффициента отражения вносит как изменение структуры поверхности никеля, так и изменение химического состава образца после воздействия лазерного излучения.

1.1.3. Медь. Была исследована возможность уменьшения отражательной способности меди с помощью ее лазерного микроstructuring на воздухе в режиме сканирования. Морфология облученной поверхности меди представлена на рис. 1.5.



а



б

Рис. 1.5. Вид поверхности меди после облучения в воздухе сканирующим лазерным пучком. Масштабные метки соответствуют: а - 50 мкм, б - 10 мкм.

Как видно на рис. 1.5, морфология облученной поверхности меди близка к морфологии модифицированной поверхности нержавеющей стали. Поверхность облученной меди содержит высокие (до 50 мкм) выступы, разделенные глубокими ямками (по оценкам – 50-60 мкм), т. е, сильно неоднородна. Средний поперечный размер структур около 2-10 мкм. Некоторые структуры покрыты сферическими образованиями, сформировавшимися, по-видимому, вследствие выдавливания расплава материала мишени из этих структур. Это обуславливает высокий коэффициент поглощения оптического излучения в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне оптического спектра (200-1800 нм). Лазерное облучение поверхности меди приводит к изменению ее химического состава (Таблица 3).

Таблица 3. Энерго-дисперсионный анализ поверхности меди

	C	Cu	O
Хим. состав необлученной поверхности меди	0	99.95	0.05
Хим. состав лазерно- модифицированной меди	8.21	37.69	54.1

Как видно, при лазерной абляции мишени изменяется соотношение содержания меди, углерода и кислорода, входящих в состав мишени. Химический анализ поверхности свидетельствует о том, что образуются также оксиды меди. В частности, лазерное воздействие на поверхность образца приводит к образованию компактных слоев CuO и Cu₂O [1.4]. При этом слой CuO является внешним, а Cu₂O - внутренним, т.е., прилегающим непосредственно к металлу. Окисление происходит в результате реакций



Диффузия кислорода через слои окислов является лимитирующей стадией процесса в целом. Оксид CuO более насыщен кислородом и характеризуется шириной запрещенной зоны с энергией кванта 1,45 эВ [1.5], лежащей в ближнем ИК диапазоне, в то время как оксид Cu₂O имеет ширину запрещенной зоны 2,2 эВ, что свидетельствует о поглощении света в видимом диапазоне. Таким образом, формирование оксидных пленок на поверхности меди под действием на нее лазерных импульсов вносит дополнительный вклад в уменьшении отражательной способности модифицированной поверхности меди. Кроме того, окисление металла повышает его поглощательную способность на лазерной длине волны. Такое изменение поглощательной способности является каналом положительной обратной связи между лазерным излучением и температурой мишени [1.4].

Спектры зеркального отражения поверхностей меди до и после ее лазерного облучения представлены на рис. 1.6.

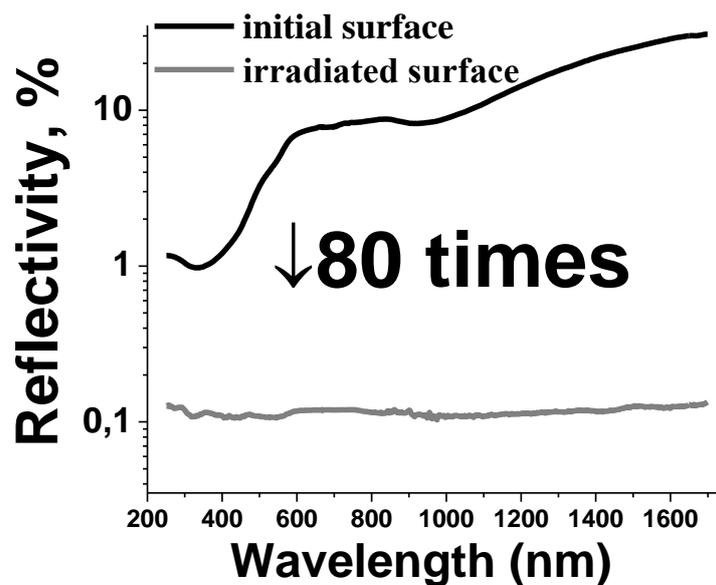
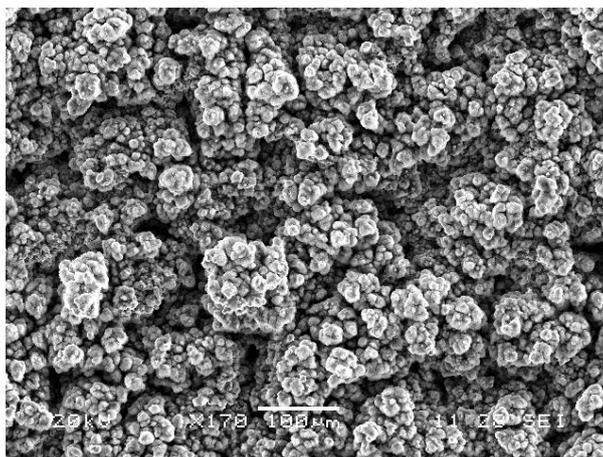


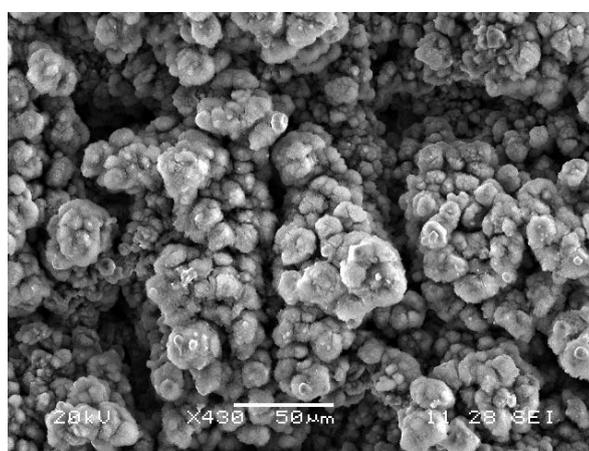
Рис. 1.6. Спектры зеркального отражения образца меди до (черная кривая) и после (серая кривая) его лазерной абляции на воздухе в режиме сканирования лазерного пучка по поверхности.

Как видно, облученная поверхность меди имеет коэффициент отражения в видимом и ближнем ИК диапазоне спектра (200-1800 нм) от 0.12 до 0.15 %, что на два порядка меньше коэффициента зеркального отражения исходного образца. Главный вклад в изменение коэффициента отражения вносят формирование микроструктур на поверхности меди и образование оксидных пленок CuO и Cu_2O после воздействия лазерного излучения на образец. Следует подчеркнуть, что в ИК области спектра отражения облученной поверхности не происходит резкого роста коэффициента зеркального отражения. Этот как раз обусловлено образованием оксида меди CuO , имеющим ширину запрещенной зоны 1,45 эВ.

1.1.4. Дюралюминий. Морфология поверхности образца из дюралюминия после воздействия на него наносекундных лазерных импульсов на воздухе представлена на рис. 1.7.



а



б

Рис. 1.7. Вид поверхности дюралюминия после облучения в воздухе сканирующим лазерным пучком. Масштабная метка соответствует а - 100 мкм, б - 50 мкм.

Как видно на рис. 1.7, морфология полученных микроструктур подобна морфологии микроструктур на поверхности меди и нержавеющей стали. Средний поперечный размер микроструктур 10-30 мкм, однако, можно также наблюдать агломераты микроструктур размером до 50-70 мкм. Высота рельефа этих микроструктур составляет 30 мкм.

Лазерное воздействие на поверхность дюралюминия приводит также к формированию оксида (Al_2O_3), что подтверждается данными энерго-дисперсионного (XRD) анализа (таблица 4)

Таблица 4. Химический состав поверхности дюралюминия

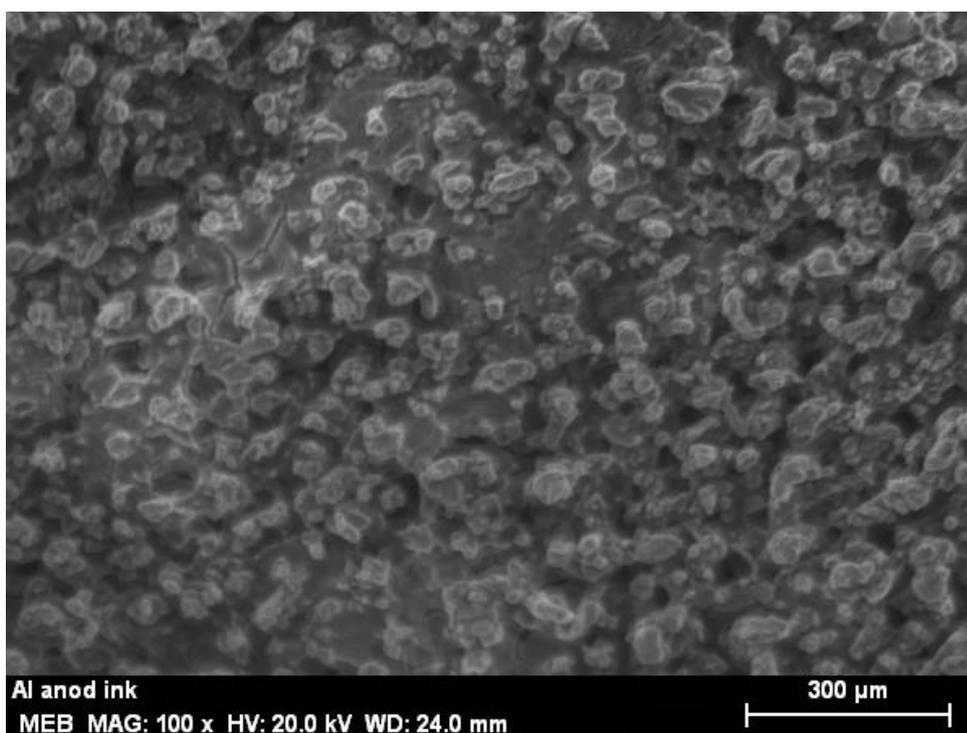
	O	Mg	Al	Mn	Cu
Хим. состав исходного Al	1,2	0,4	94,55	0,45	3,40
Хим. состав облученного Al	33,26	0,7	62,78	0,66	2,6

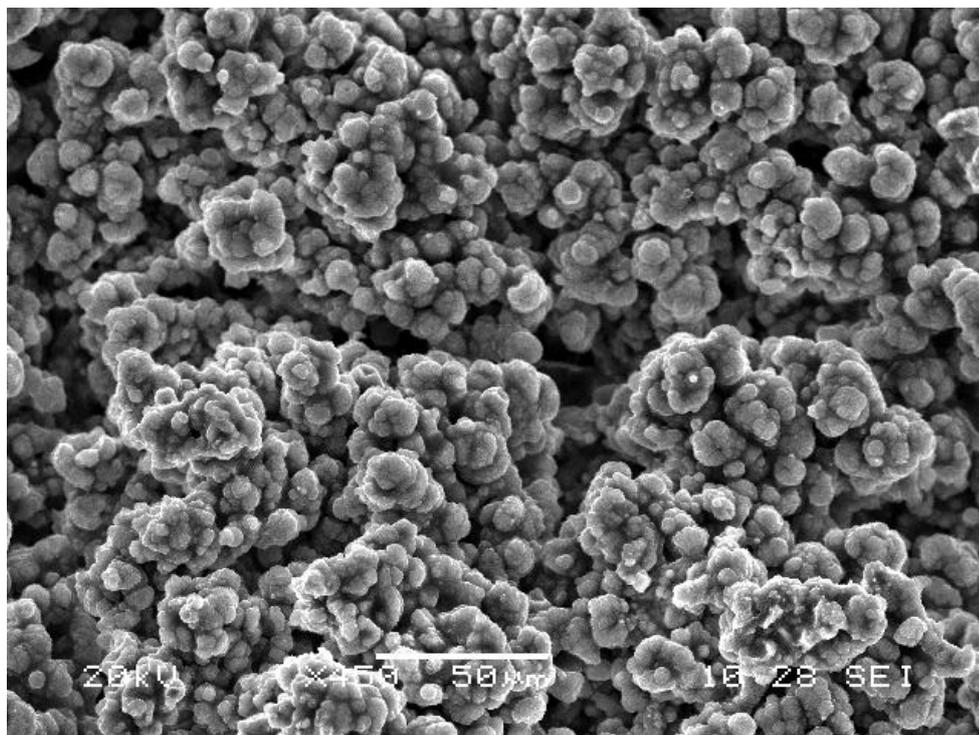
Из сопоставления химического состава исходной и облученной поверхности образца алюминия можно сделать вывод, что лазерное воздействие приводит к окислению мишени. Однако, в

отличие от сформировавшихся оксидных пленок на вышеупомянутых металлах, ширина запрещенной зоны оксида алюминия в зависимости от его толщины и качества варьируется от 4,5 до 7 эВ [1.6, 1.7]. Здесь следует подчеркнуть, что, несмотря на широкий диапазон указанных энергий, все они лежат в УФ области поглощения оксидной пленки, что не дает вклада в снижение отражательной способности микроструктурированного алюминия в видимой области. Таким образом, при лазерном облучении алюминия именно (и только) формирование микровыступов приводит к увеличению поглощательной способности подложки на порядок величины (см. ниже рис. 1.11).

В современных оптических приборах покрытия с низким коэффициентом отражения изготавливаются, как правило, с помощью анодирования алюминия или дюралюминия и последующим заполнением пор красителем с низким коэффициентом отражения. При этом рельеф поверхности остается близким к плоскому, что неизбежно приводит к увеличению коэффициента отражения покрытия при больших углах падения оптического излучения. Представляется очевидным, что применение известных технологий чернения для лазерно-структурированной поверхности позволит резко снизить коэффициент отражения поверхности при прочих равных условиях. Для определения возможностей дальнейшего уменьшения коэффициента зеркального отражения был предложен метод анодирования с последующим чернением уже микроструктурированного алюминия.

На рис. 1.8 показан вид поверхности структурированного алюминия после его анодирования и чернения.





б

Рис. 1.8. Морфология поверхности лазерно-модифицированного дюралюминия после его анодного травления и последующего чернения с помощью нанесения наночастиц углерода (а - масштабная метка 300 мкм, б - 50 мкм).

При малом увеличении микроскопа морфология поверхности лазерно-модифицированного алюминия после его анодирования и последующего чернения не сильно отличается лазерно-микроструктурированной. Вместе с тем, на поверхности алюминия при его анодировании образуются поры с размером около 20 нм. Вид поверхности алюминия после его анодирования представлен на рис. 1.9.

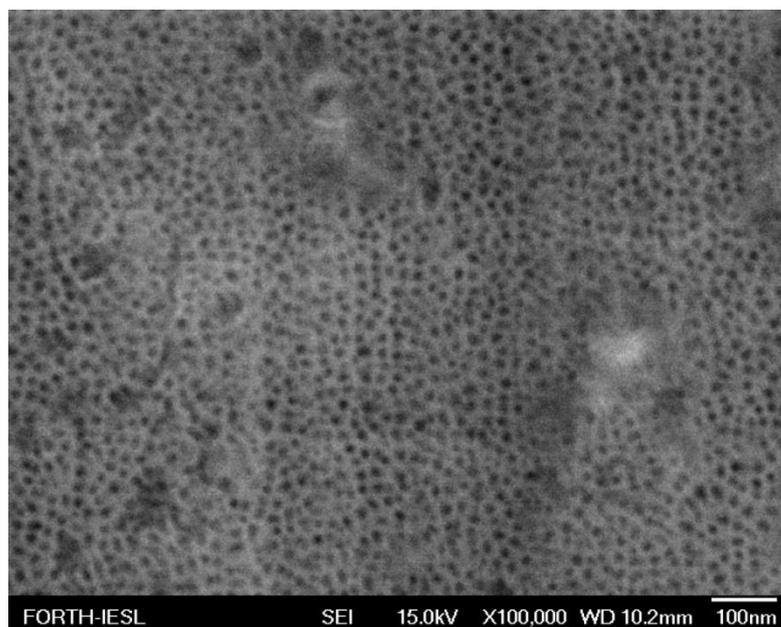
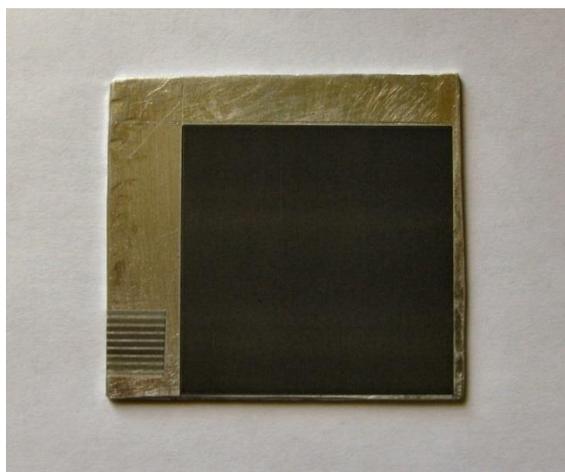
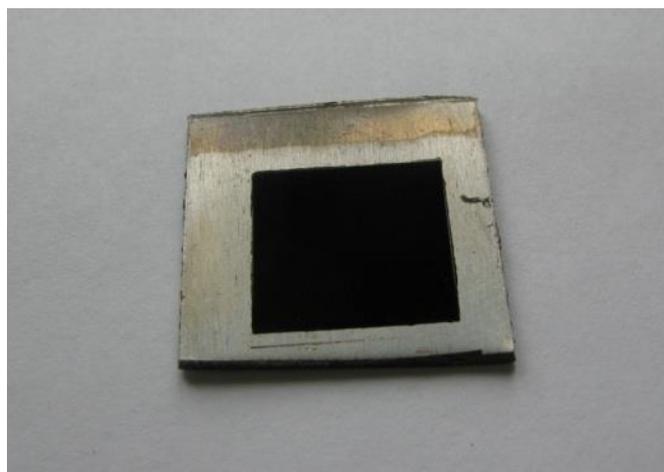


Рис. 9. Морфология поверхности алюминия после его анодного травления в серной кислоте.

После стандартной процедуры промывки и сушки эти поры заполнялись суспензией наночастиц углерода в воде. Общий вид такой поверхности представлен на рис. 1.10.



а



б

Рис. 1.10. Общий вид поверхности дюралюминия: а - после его лазерного облучения, б - после его лазерного микроструктурирования, последующего анодного травления и нанесения наночастиц углерода.

Как видно, анодное окисление облученной поверхности алюминия и его последующие чернение позволяют существенно уменьшить коэффициент зеркального отражения, что подтверждается соответствующими спектрами (рис. 1.11).

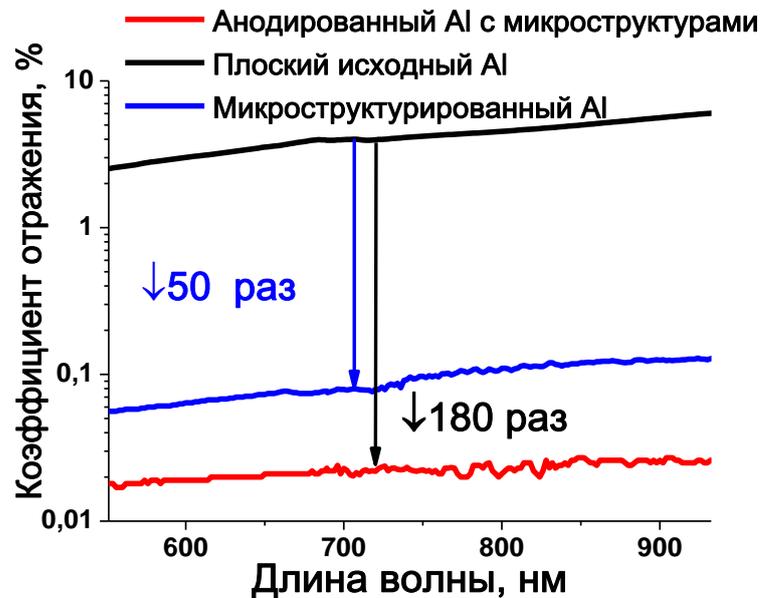


Рис. 1.11. Спектр зеркального отражения образца дюралюминия относительно алюминиевого зёркала. Верхняя (темно-серая) кривая – исходная поверхность. Средняя (серая) – алюминий, облученный в воздухе излучением наносекундного диапазона в режиме сканирования без анодирования. Нижняя (черная) – облученный излучением лазера на парах меди и анодированный дюралюминий, импрегнированный наночастицами углерода.

Как видно, формирование микроструктур на поверхности алюминия приводит к снижению коэффициента зеркального отражения в 50 раз. Создание нанопор на этих микрообъектах и заполнение пор наночастицами углерода позволяет уменьшить коэффициент зеркального отражения почти на два порядка.

Были проведены также исследования возможностей снижения отражательной способности титана, тантала и стеклоуглерода. Однако в этом случае коэффициент отражения уменьшался лишь в 2-10 раз.

1.2. Солнечные элементы на основе лазерно-модифицированного кремния

Одним из факторов, лимитирующих коэффициент преобразования световой энергии в электрическую с помощью солнечных элементов является отражение падающего солнечного излучения от поверхности полупроводникового преобразователя, например, кремния. Антиотражающие покрытия, которые наносятся на СЭ в современных технологических циклов изготовления СЭ на основе кремния, эффективны лишь в узком диапазоне углов падения солнечного излучения. Одной из возможностей увеличения КПД преобразования света в электричество является лазерная модификация поверхности кремния, приводящая к

формированию на его поверхности системы самоорганизующихся микроконусов, что сопровождается значительным увеличением коэффициента поглощения светового потока.

Следует отметить, что лазерное микроструктурирование кремния по технологии не отличается от метода создания низкоотражающих покрытий. Однако здесь следует учитывать, что коэффициент поглощения кремния в ближнем ИК диапазоне очень низкий. Поэтому в этой серии экспериментов было использовано излучения лазера на парах меди. Обе линии лазера на парах меди, 510,6 и 578,2 нм, попадают в область межзонного поглощения кремния, так что глубина проникновения лазерного излучения составляла около 0,5 мкм.

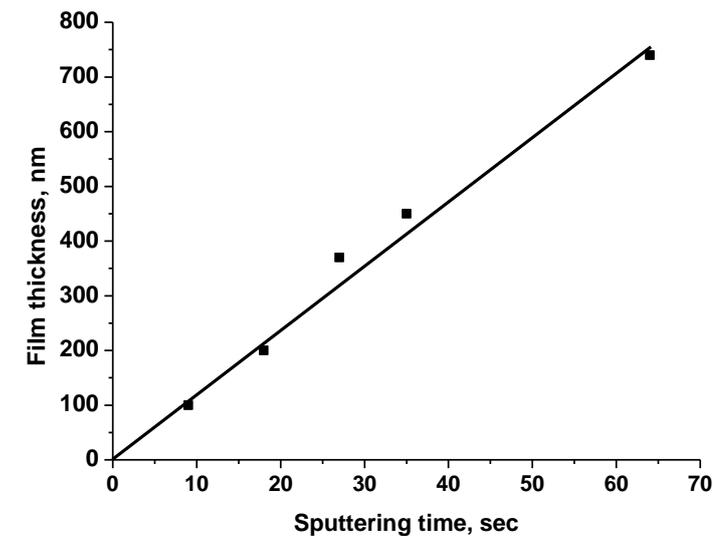
В работе использовались монокристаллы кремния с дырочной проводимостью, ориентацией 100 толщиной 400 мкм и поперечными размерами 10x10 мм. Облучение кремниевых образцов осуществлялось с помощью лазера на парах меди, длина волны излучения 510,6 и 578,2 нм, частота повторения импульсов 15 кГц, мощность 7 Вт, длительность импульсов 15 нс. Кремниевая мишень помещалась на управляемую от компьютера двухкоординатную платформу с управлением от компьютера. Плотность энергии лазерного излучения на мишени составляла около 10 Дж/см². Количество импульсов на точку мишени составляло около 10⁴. Это достигалось переналожением лазерного пучка при последующих сканах поверхности приблизительно на 1/3. Типичные размеры облученной области составляли 1 см².

Облучение на воздухе неизбежно сопровождается окислением кремния и пересаживанием испаренного материала на подложку. Для дальнейшей работы облученные образцы подвергались травлению в смеси плавиковой кислоты (30%) и этанола, что позволяло полностью удалять оксид кремния при сохранении кремния (изотропный травитель).

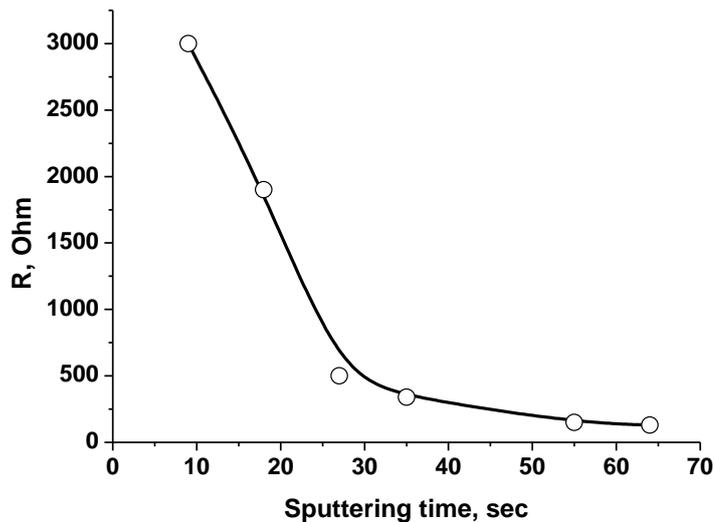
Для преобразования света в электричество необходим р-п переход, в котором происходит разделение носителей тока – электронов и дырок – при освещении солнечного элемента. В нашем случае создание такого перехода достигалось с помощью отжига ЛМК в воздухе слоя элементарного фосфора Р при температуре около 400° С, нанесенного на поверхность ЛМК из его суспензии в этаноле. При этом кремний дырочной проводимости легировался донорной примесью фосфора, что и позволяло создавать р-п переход.

Поверхность кремния после лазерного облучения и травления в плавиковой кислоте является сильно развитой. Для сбора носителей тока с такой поверхности необходим проводящий электрод. В традиционных солнечных элементах это достигается нанесением плоских металлических контактов на поверхность кремния. В случае развитой поверхности плоские контакты малоэффективны, так как длина пробега неравновесных носителей сопоставима или меньше характерного масштаба неоднородности поверхности ЛМК. В качестве такого электрода был выбран оксид олова SnO₂, прозрачный во всем видимом

диапазоне спектра и в ближней инфракрасной области. Этот оксид к тому же является проводником и может быть осажден с помощью распыления раствора прекурсора на нагретую кремниевую подложку (с помощью техники спрей-пиролиза) [1.8]. Распыленный прекурсор, состоящий из смеси этанола и четыреххлористого олова SnCl_4 , наносится на поверхность ЛМК при температуре около 400°C . Каждая новая порция наносилась после высыхания предыдущей (около 1 секунды). Осаждение SnO_2 на плоскую стеклянную подложку показывает, что толщина линейно растет со временем распыления, а сопротивление постепенно уменьшается (рис. 1.12, а, б).



а



б

Рис. 1.12. Зависимость толщины пленки оксида олова (а) и ее сопротивления (б) от времени распыления. Погрешность измерений составляла 3 %.

Благодаря многостадийному осаждению поверхность SnO_2 оказывается плотно прилегающей к рельефу ЛМК, что обеспечивает максимальный сбор неравновесных носителей заряда со сложного микрорельефа с нанонеоднородностями. Кроме того, SnO_2 обладает высокой химической инертностью и служит защитным слоем солнечного элемента на основе ЛМК.

Для работы СЭ необходим не только прозрачный электрод на поверхности ЛМК, но и омический контакт на тыльной стороне кремниевой пластины. Другой возможностью осаждения омических электродов к кремнию, найденной в литературе, является поочередное втирание в кремний металлов, образующих низкоплавкую эвтектику. Такими металлами оказались пары Au-Vi и In-Al. Обе эти пары при механическом втирании дают омический контакт к кремнию произвольной проводимости. Более подробно была исследована пара индий-алюминий в силу меньшей стоимости компонентов. Процедура нанесения омического контакта состояла из нескольких этапов. На первом этапе поверхность кремниевой пластины шлифовалась с помощью наждачной бумаги или камня для создания шероховатости. Затем в эту поверхность втирался металлический индий, оставлявший на ней металлические следы. Затем эти следы растирались дюралевой палочкой, а затем снова втирался индий. Как правило, натирание производилось до осаждения оксида олова, так что на стадии его осаждения эвтектика вжигалась. После отжига необходимо вновь втереть оба металла в поверхность кремния, так как предыдущий слой заметно утончается в результате отжига вследствие диффузии эвтектики внутрь кристалла. Вольт-амперная характеристика (ВАХ) такого контакта приведена на рис. 1.13.

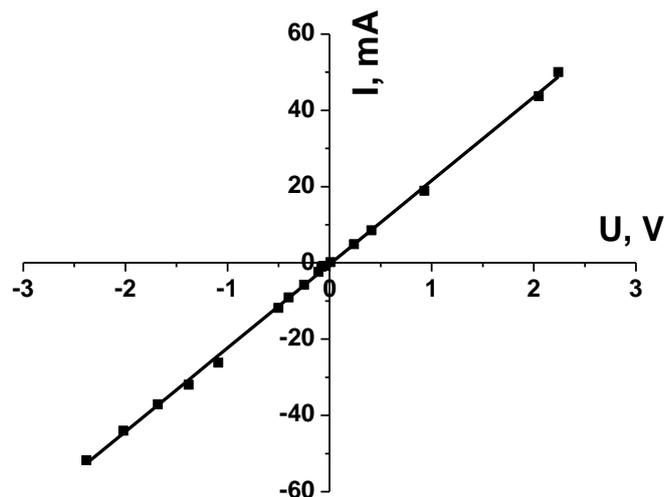


Рис. 1.13. Вольт-амперная характеристика (ВАХ) индий-алюминиевых контактов к дырочному кремнию. Погрешность измерений составляла 1 %.

Как видно, проводимость контактов одинакова при всех знаках приложенного напряжения, т.е. контакт является омическим. Адгезия таких контактов к кремнию весьма велика, а слой металла может быть сделан достаточно толстым для последующей припайки проводов к нему.

Схема реализуемых СЭ показана в разрезе на рис. 1.14.

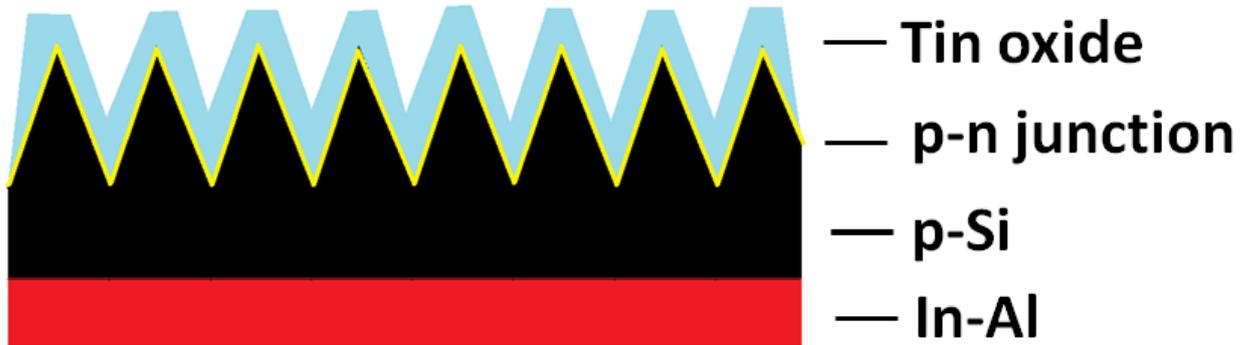


Рис. 1.14. Схема солнечного элемента на основе ЛМК в разрезе.

Для сравнения световых характеристик СЭ на основе ЛМК с обычным плоским кремнием изготавливались образцы из плоского кремния той же площади, с такими же контактами (In-Al и SnO₂).

Вид поверхности кремния после лазерного облучения на воздухе и снятие оксидного покрытия (ЛМК) показан на рис. 1.15.

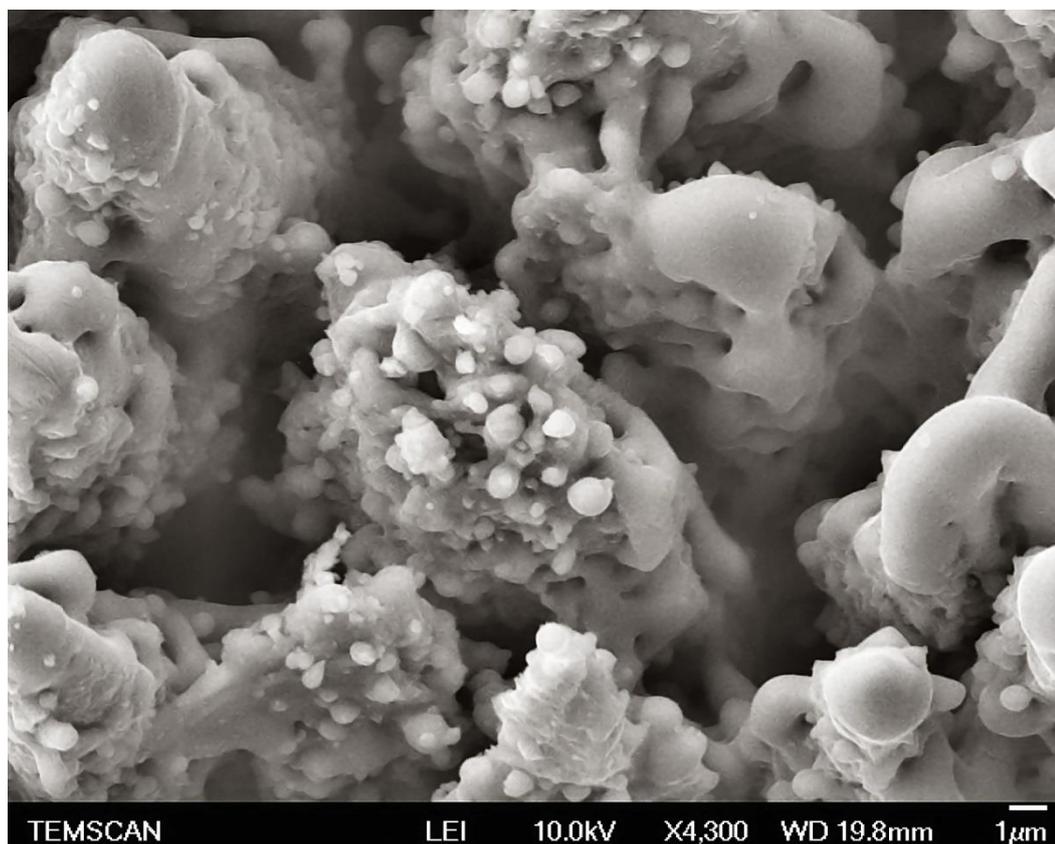
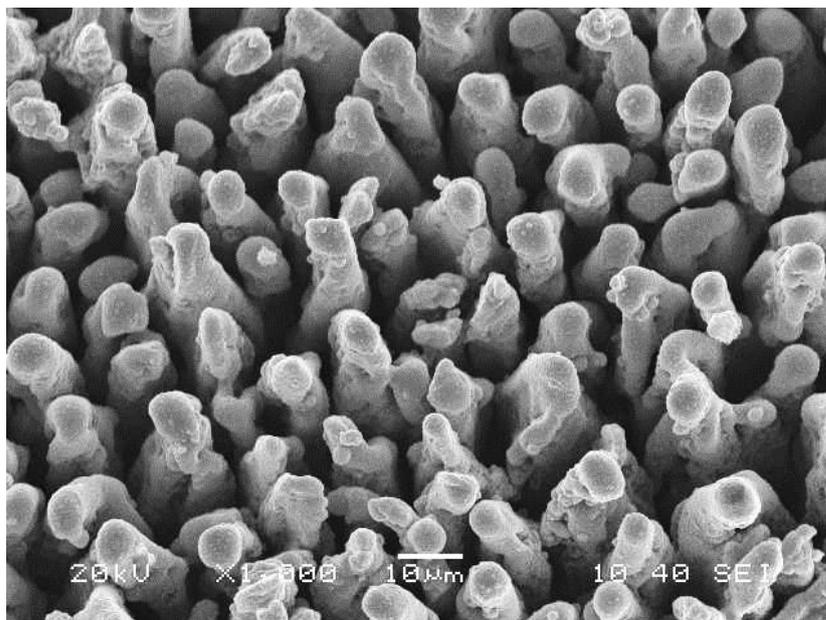
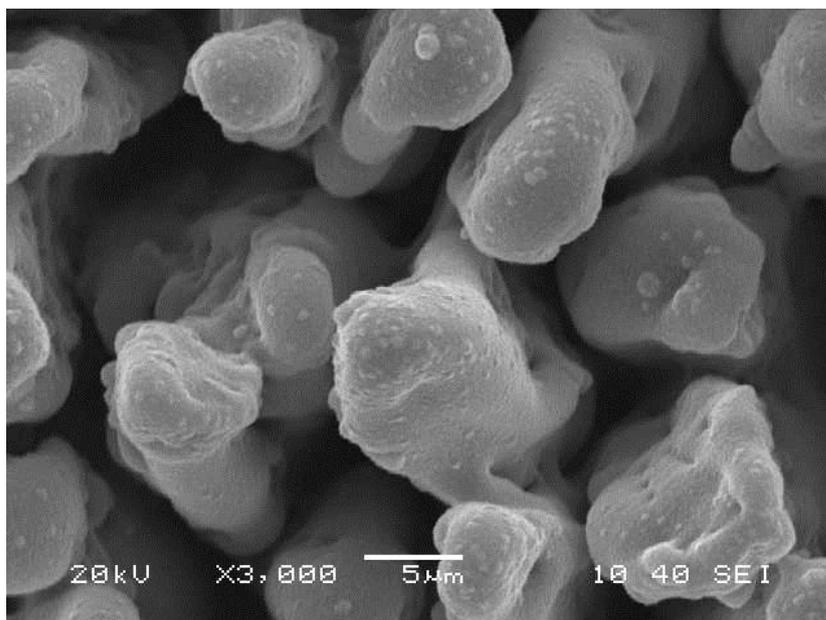


Рис. 1.15. Вид поверхности кремния после лазерного облучения на воздухе и травления в плавиковой кислоте. Масштабная метка 1 мкм. Лазер на парах меди.

Видно, что поверхность покрыта массивом микроконусов, на котором имеются субмикронные структуры. Амплитуда рельефа составляет 40 – 50 мкм, т.е., сопоставима с амплитудой рельефа, получаемой абляцией кремния в вакууме. Вид поверхности ЛМК после нанесения покрытия из оксида олова остается почти неизменным (рис. 1.16).



а



б

Рис. 1.16. Вид ЛМК после нанесения покрытия из оксида олова в различных масштабах. Метка – 10 мкм (а), 5 мкм (б).

Нанесение покрытия из оксида олова сохраняет развитую поверхность микро-конусов. При этом субмикронные структуры скрыты под слоем SnO₂. Само же покрытие из оксида олова имеет нанокристаллическую структуру с размерами кристаллитов менее 100 нм (рис. 1.17). Было установлено, что сопротивление SnO₂ покрытия выходит на минимум при толщине 700 –

800 нм. При большей толщине проводимость слоя больше не возрастает из-за многочисленных межзеренных границ.

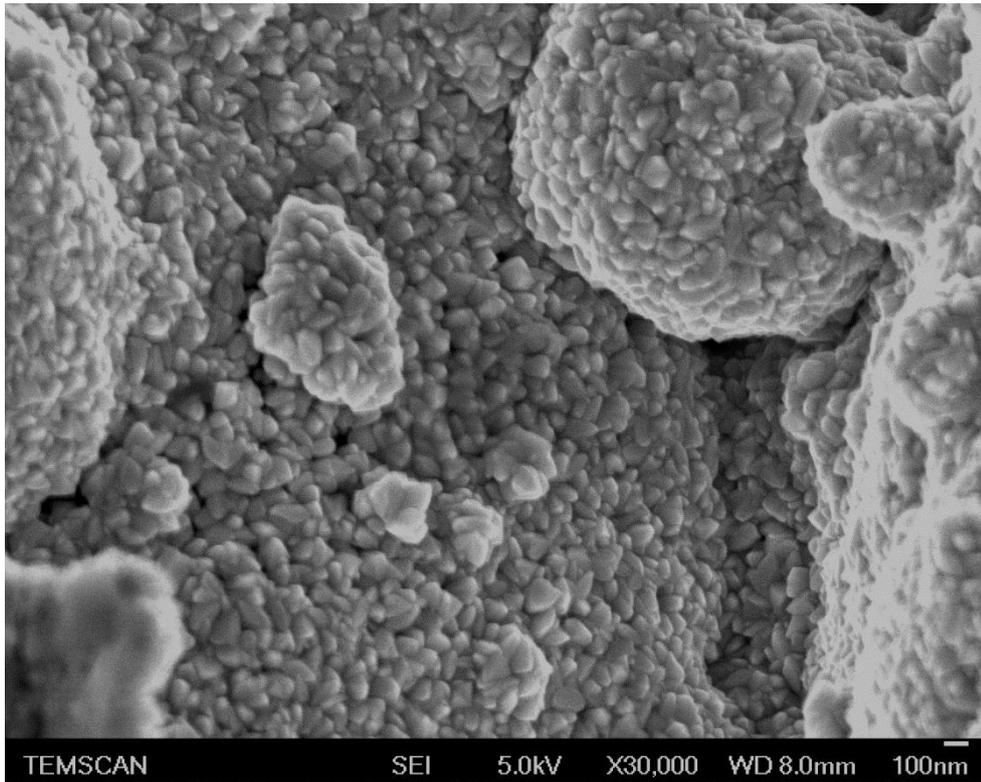


Рис. 1.17. Морфология проводящего слоя из оксида олова на поверхности ЛМК. Масштабная метка – 100 нм.

Общий вид пленки оксида олова, осажденной на кремний с участком ЛМК приведен на рис. 1.18.

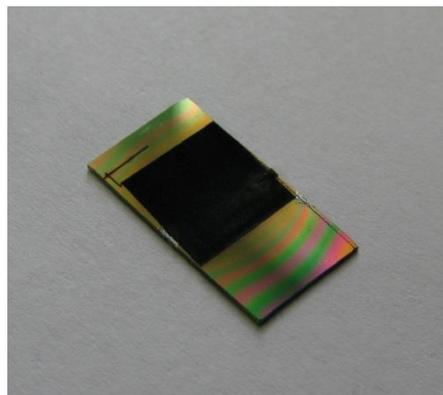


Рис. 1.18. Общий вид поверхности кремния с квадратным участком ЛМК, покрытой проводящей пленкой оксида олова. Размер площадки ЛМК составляет $10 \times 10 \text{ мм}^2$. Радужные полосы соответствуют полосам равной толщины оксида олова на плоской поверхности кремния.

Была исследована спектральная зависимость коэффициента отражения ЛМК по сравнению с поверхностью плоского кремния. Она приведена на рис. 1.19.

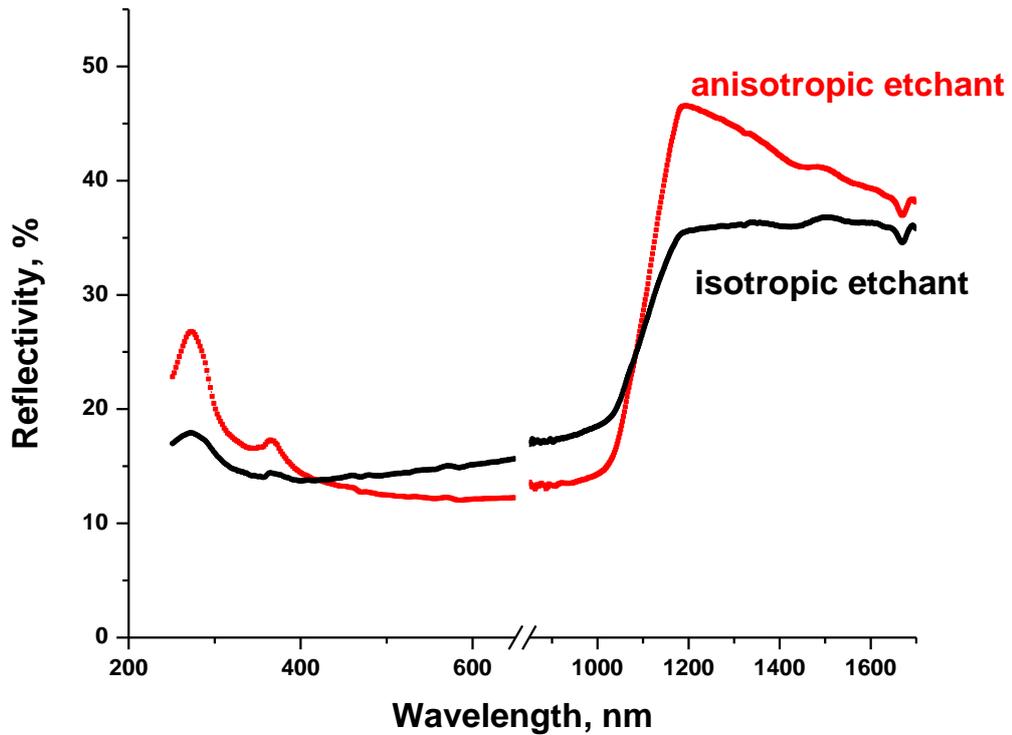


Рис. 1.19. Спектры зеркального отражения ЛМК, протравленного в анизотропном (anisotropic etchant) и изотропном травителе (isotropic etchant). Спектры сняты по отношению к исходной поверхности плоского кремния (100 %).

Видно, что практически во всей видимой области спектра коэффициент отражения ЛМК составляет 10 – 15 % от плоского кремния, т.е. ЛМК близок к «черному кремнию». Подъем коэффициента отражения после 1000 нм связан с тем, что это излучение уже прозрачно для кремния.

Было проведено сравнения световых характеристик СЭ, изготовленных по разработанной методике на плоском кремнии и на ЛМК. В качестве источника света использовалась галогенная лампа накаливания. Вольт-амперные характеристики обоих СЭ показаны на рис. 1.20.

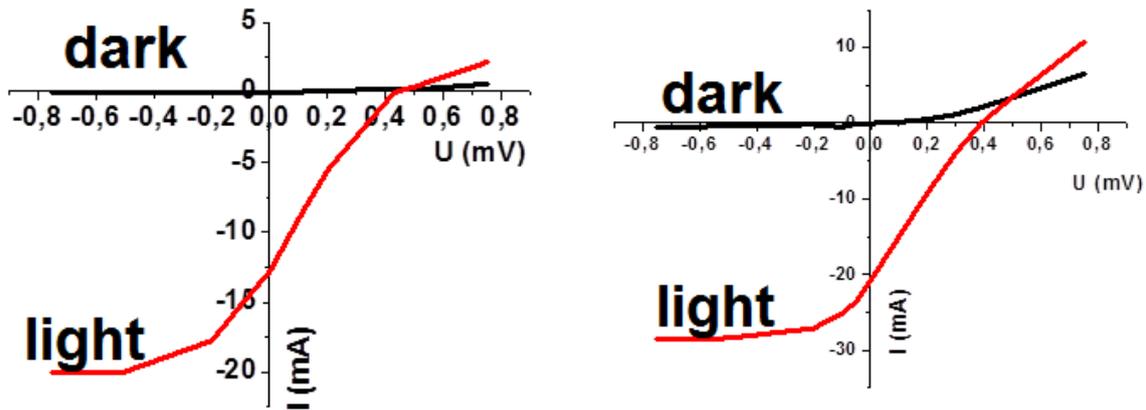


Рис. 1.20. Вольт-амперные характеристики СЭ на основе плоского кремния (слева) и на основе ЛМК (справа). Погрешность измерений составляла 1 %.

Видно увеличение до 20% эффективности преобразования света по сравнению с плоским кремнием. Аналогичные измерения фотоэдс были проведены несколькими днями после нанесения электродов. Было обнаружено систематическое увеличение фотоэдс с ЛМК, покрытого проводящей пленкой оксида олова, со временем. По-видимому, это объясняется диффузией оксида олова в развитую структуру микроконусов.

Дополнительно сравнение характеристик СЭ на основе плоского кремния и на основе ЛМК проводилось на стандартном источнике света, имитирующем солнечный спектр. Данные содержатся в Таблице 5.

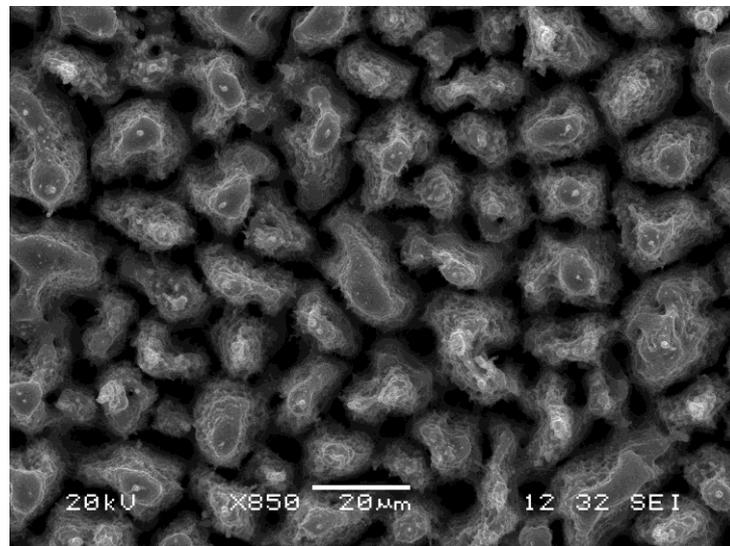
Таблица 5. Сравнение КПД на основе плоского кремния и на основе ЛМК.

№ п/п	Тип	КПД, %
1	Плоский Si	10
2	ЛМК	26
3	ЛМК	26
4	ЛМК	27
5	ЛМК	24

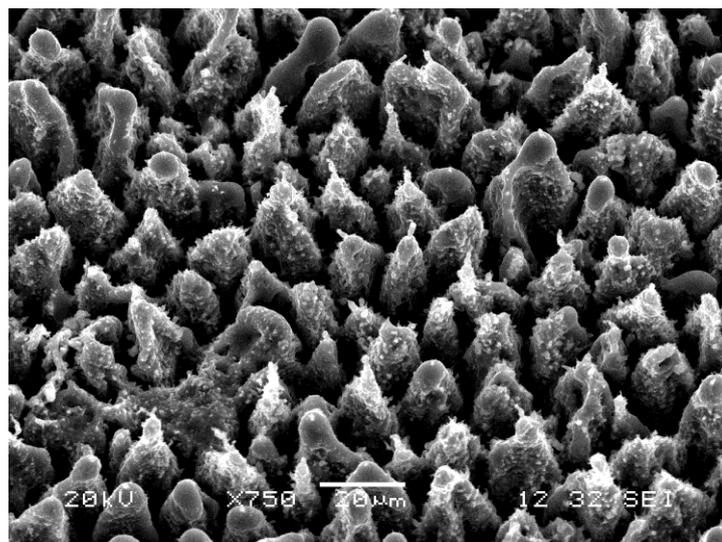
Из таблицы видно, что КПД СЭ на основе ЛМК более чем вдвое превышает КПД СЭ на основе плоского кремния, изготовленного с теми же подготовительными процедурами (создание p-n перехода, осаждение проводящего оксида и омического контакта).

Перемещение образца кремния под лазерным пучком с помощью стола с компьютерным управлением является одной из возможностей создания макетного образца кремния с лазерномодифицированной поверхностью. Другим вариантом является облучение неподвижного образца кремния перемещающимся по его поверхности лазерным пучком. Это осуществляется

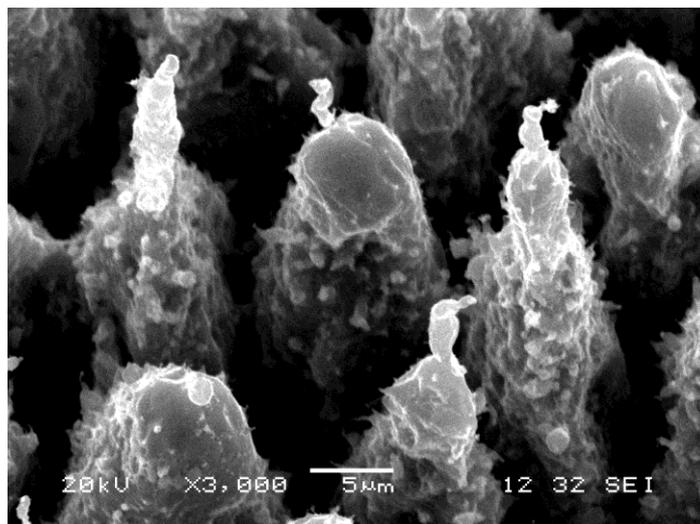
использованием сканатора – системы из двух зеркал, отклоняющих лазерный пучок с помощью гальванического привода. При этом лазерный пучок все время остается в пределах одной большой линзы, фокусирующей его на образец. Лазерным источником в такой системе являлся волоконный иттербиевый лазер, излучающий в диапазоне 1060 – 1070 нм. Энергия кванта такого излучения меньше, чем ширина запрещенной зоны кремния, но при достаточно высокой плотности энергии на мишени начинается нелинейное поглощение ИК излучения вследствие тепловой генерации носителей тока в зоне проводимости Si. Многоимпульсное облучение Si мишени таким излучением также приводит к образованию микро-конусов. Их вид после облучения в воздухе и травления в анизотропном травителе (скорость травления в котором которого зависит от кристаллографической ориентации кремния) показан на рис. 1.21.



а



б



в

Рис. 1.21. Вид ЛМК, изготовленного с помощью волоконного иттербиевого лазера и протравленного в анизотропном травителе. Вид сверху (а), вид под углом 30градусов (б), увеличенный вид вершин микроконусов (в). Сканирующий электронный микроскоп. Масштабная метка – 20 мкм (а, б), 5 мкм (в).

Возможность использовать ИК волоконный лазер со сканатором приводит к заметному снижению времени обработки кремния. Так, время, необходимое для создания ЛМК размером $10 \times 10 \text{ мм}^2$, в этом случае составляет 5 минут вместо 15 минут с помощью излучения лазера на парах меди. При этом оптические свойства такой поверхности практически не отличаются от ЛМК, полученного с помощью лазера на парах меди.

Заключение к Главе 1

Таким образом, экспериментально показано, что лазерное воздействие на металлы (никель, нержавеющая сталь, медь, алюминий) приводит к формированию микрорельефа и изменению химического состава образцов.

При падении света на такую систему микроструктур происходит его многократное переотражение между стенками микроконусов и, фактически, свет не выходит обратно наружу. Образование микроструктур на поверхности материалов позволяет уменьшить их коэффициент зеркального отражения на несколько порядков. Вместе с тем, образование оксидных пленок с шириной запрещенной зоны в ближней ИК области на ряде металлов также вносит вклад в снижение отражательной способности материалов. Экспериментально продемонстрирована совместимость лазерного микроструктурирования поверхности дюралюминия с традиционными технологиями чернения поверхности (анодирование), что позволяет получать рекордно низкие значения коэффициента зеркального отражения. Отметим еще одну особенность настоящей работы. Квазипериодические микроконусы, обсуждавшиеся во введении, как правило, возникают при плотности энергии лазерного излучения на мишени, близкой к порогу абляции материала. Для их образования требуется число лазерных импульсов на точку мишени составляет $10^3 - 10^4$. В этой работе в процессе абляции материалов (никель, нержавеющая сталь, медь) число импульсов на точку на порядки меньше, а сам процесс абляции происходит при многократно превышающей порог плотности энергии лазерного пучка. Это позволяет говорить о совершенно ином процессе образования «вспененных» микроструктур при лазерной абляции, отличном от процесса формирования квазипериодических микроконусов.

В некоторых случаях для усиления поглощательной способности материала приемлемо и применение классической технологии микроструктурирования поверхности (создание периодических микроконусов однородной морфологии). Например, показано, что отражательная способность кремния может быть заметно снижена с помощью его многоимпульсной абляции в воздухе. Это обстоятельство позволяет заметно упростить технологический цикл его создания. Эффективность солнечных элементов на основе лазерно-модифицированного кремния на 20% выше, чем световых элементов на основе плоского кремния.

Список литературы к Главе 1

- 1.1. Brown R. J. C., Brewer P. J., Milton M. J. T. The physical and chemical properties of electroless nickel–phosphorus alloys and low reflectance nickel–phosphorus black surfaces //Journal of Materials Chemistry. – 2002. – V. 12. – №. 9. – P. 2749-2754.
- 1.2. Григорьев И. С., Мейлихов Е. З. Физические величины //Справ., М.: Энергоатомиздат. – 1991.
- 1.3. Dong T., Suk H., Hosun H. Optical properties of black NiO and CoO single crystals studied with spectroscopic ellipsometry //Journal of Korean Physical Society. – 2007. – V. 50. – P. 632.
- 1.4. Карлов Н. В., Кириченко Н. А., Лукьянчук Б. С. Лазерная термохимия. – М. : Наука, 1992.
- 1.5. Sukhorukov Y. P. et al. Absorption spectra of CuO single crystals near the absorption edge and the nature of the optical gap in copper oxides // JETP. – 1995. – V. 81. – P. 998-1002.
- 1.6. Shamala K. S., Murthy L. C. S., Rao K. N. Studies on optical and dielectric properties of Al₂O₃ thin films prepared by electron beam evaporation and spray pyrolysis method //Materials Science and Engineering: B. – 2004. – V. 106. – №. 3. – P. 269-274.
- 1.7. Ienei E., Isac L., Duta A. Synthesis of alumina thin films by spray pyrolysis //Rev. Roum. Chim. – 2010. – V. 55. – №. 3. – P. 161-165.
- 1.8. Elangovan E., Ramamurthi K. Optoelectronic properties of spray deposited SnO₂: F thin films for window materials in solar cells //Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. – 2003. – V. 5. – №. 1. – P. 45-54.

Глава 2. Лазерное наноструктурирование твердых тел на воздухе и в жидкостях

Введение к Главе 2

Взаимодействие лазерного излучения с твердыми телами приводит к модификация приповерхностного слоя мишени и сопровождается вылетом микро- и наночастиц в окружающую среду. Изменение морфологии материала может выражаться в формировании как периодических микроструктур, обусловленном модуляцией расплава капиллярными волнами, так и неупорядоченного микрорельефа, вызванного перераспределением расплава под действием паров окружающей среды. Вместе с тем, при лазерной абляции твердых тел в жидкостях при плотностях энергии, существенно превышающих порог плавления материала мишени, происходит генерация наночастиц, а сама поверхность покрыта сферическими или полусферическими образованиями нанометрового диапазона (самоорганизующиеся наноструктуры (СОНС)), на ней могут образовываться поверхностно-периодические структуры (ППС), а также мелкомасштабные периодические структуры (МПС).

В настоящей главе представлены экспериментальные результаты и теоретическое описание процесса модификации поверхности материалов фемто- и пикосекундными лазерными импульсами на воздухе и в жидкостях, получение и исследование физико-химических свойств СОНС, ППС, МПС, а также разных форм их симбиоза.

2.1. Исследование процесса лазерного формирования самоорганизующихся наноструктур и их физико-химических свойств

В настоящем разделе будут представлены экспериментальные результаты по формированию СОНС на металлах при их лазерной абляции в жидкостях, определены основные лазерные параметры, определяющие морфологию СОНС, исследованы их оптические свойства и смачиваемость наноструктурированных поверхностей. Результаты опубликованы в [А3–А11]. Работа выполнена совместно с А. А. Серковым, Г. А. Шафеевым, Э. Стратакисом, М. Барбероглоу, К. Фотакисом, В. Зорбой А. В. Симакиным, Ж. Леви, С. Лау Труонг, Ф. Бозон-Вердюра.

Техника эксперимента

В качестве мишеней были использованы подложки из тантала, титана, вольфрама, никеля. Перед облучением образцы подвергались механической и оптической полировке. Мишени помещались на дно плоской кюветы. Образец стали облучался на воздухе, либо под тонким слоем жидкости (этанол, 95% или вода).

В качестве источников излучения использовались следующие лазеры:

1. Nd: YAG лазер $\lambda=1,06$ мкм, $\tau_p=350$ пс, $f=300$ Гц.

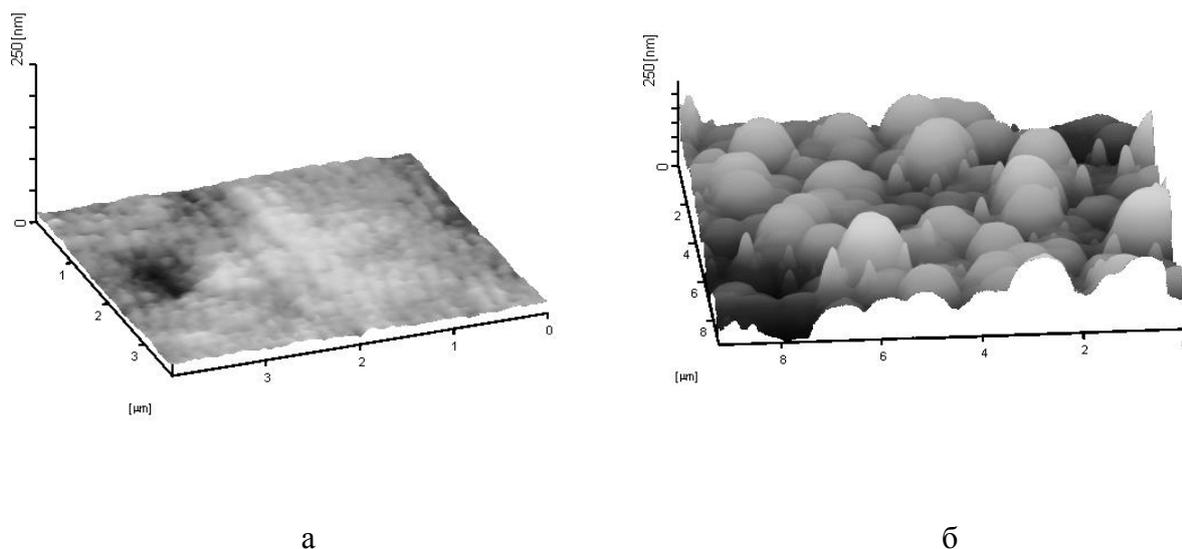
2. KrF лазер $\lambda=248$ нм, $\tau_p=5$ пс, $f=10$ Гц.
3. Ti:Sapphire лазер $\lambda=800$ нм, $\tau_p=70-210$ фс, $f=1$ кГц.
4. Nd: YAG лазер $\lambda=1,06$ мкм, $\tau_p=10$ пс, $f=50$ кГц-1 МГц.
5. Yb:KGW лазер $\lambda=1030$ нм, $\tau_p=160$ фс, $f=1$ кГц

Излучение лазера фокусировалось с помощью линзы или F-Theta объектива на образец сквозь слой жидкости толщиной 2 - 4 миллиметра. Диаметр лазерного пучка в плоскости мишени определялся по размерам облученной области.

Интерферометр Майкельсона использовался для создания задержки в пределах от 0 до 14 пс между двумя фемтосекундными лазерными импульсами. Морфология поверхностей экспериментальных образцов исследовалась при помощи нанопрофилометра NPX 2000 (атомно-силовой микроскоп) и сканирующего электронного микроскопа с полевой эмиссией Jeol 7500F (СЭМПЭ). Осаждение золота на наноструктурированной поверхности никеля происходило химическим путем с использованием раствора электролита дицианоаурата калия по рецепту [2.1]. В последующем эти поверхности тестировались с точки зрения существования на них эффекта гигантского комбинационного рассеяния (ГКР). Спектры КР молекул $C_{12}H_{10}N_2$ возбуждались при помощи He-Ne лазера с длиной волны излучения 632 нм. Излучение фокусировалось с помощью объектива со 100-увеличением на поверхность мишени. Спектры поглощения наноструктурированных пластинок регистрировались при помощи спектрометра Perkin-Elmer Lambda-90 с интегрирующей сферой от 250-2500 нм. Спектры комбинационного рассеяния наноструктурированного титана были исследованы при помощи спектрометра NICOLET ALMEGA XR, в этом случае спектры возбуждались с длиной волны излучения лазера 473 нм. Для исследований «плазмонной люминесценции» модифицированной подложки золота в качестве накачки использовался Ag^+ -лазер с длиной волны 457,9 нм.

2.1.1. Влияние лазерных параметров на морфологию самоорганизующихся наноструктур на металлах при их абляции в жидкостях

Типичный вид используемой пластинки в экспериментах после ее механической и оптической полировки представлен на рис. 2.1.1.



Морфология исходной поверхности полированного тантала (а) и после лазерного облучения в воде (б). Nd:YAG лазер, $\lambda=1,06$ мкм, $\tau_p=350$ пс, $f=300$ Гц, $J=0,36$ Дж/см², число импульсов на точку 20.

Как видно, воздействие лазерного излучения на тантал в воде приводит к формированию массива СОНС, которые имеют широкое распределение по размерам от 150 до 900 нм (рис. 2.1.2).

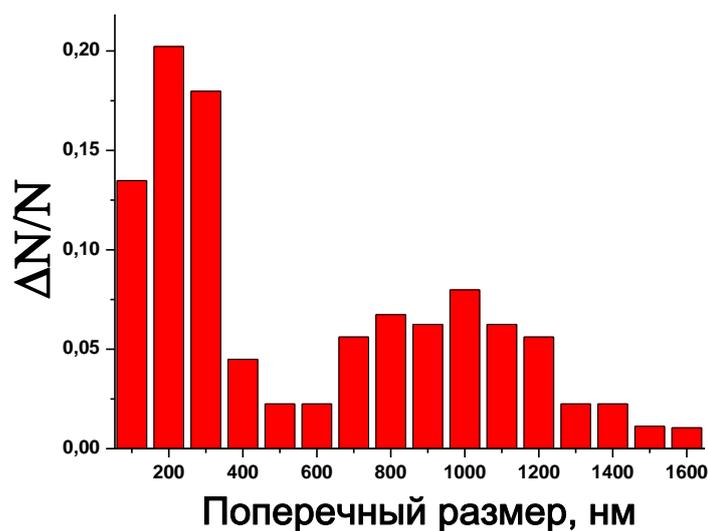


Рис. 2.1.2. Распределение наноструктур по размерам на поверхности тантала. Nd:YAG лазер, $\lambda=1,06$ мкм, $\tau_p=350$ пс, $f=300$ Гц, $J=0,36$ Дж/см², число импульсов на точку 20.

Распределение может иметь два максимума около 200 и 1000 нм вблизи длины волны воздействующего лазерного излучения. В этом случае первый максимум определяется лишь

работой давления паров окружающей жидкости, а второй отвечает за модуляцию расплава бегущими по нему ПЭВ. Образование структур такого размера можно интерпретировать как формирование ППС. На поверхности выраженных ППС не наблюдается, но свой период они «навязывают». Именно поэтому бимодальное распределение наблюдается на материалах, где ППС легко образуются (полупроводники, тугоплавкие металлы), в то время как на благородных металлах распределение по размерам имеет один максимум, т.к. ППС образуются лишь при высокой плотности энергии излучения, существенно превышающий порог плавления материала. Но в этом случае не происходит формирования СОНС.

Были исследованы лазерные параметры, влияющие на размер наноструктур. Поскольку механизм формирования СОНС связан с вытеснением расплава парами окружающей среды, их размер зависит от толщины слоя расплава. Глубина проплавления материала зависит также от плотности энергии лазерного излучения: $h \sim \log(J/J_0)$, где J - плотность энергии лазерного излучения, а J_0 - порог плавления материала мишени [2.2]. Следует отметить, что при воздействии лазерного излучения на мишень от импульса к импульсу «относительная» глубина проплавления будет разной, в силу образования наноструктур, дефектов, а также изменения поглощательной способности. Поскольку НС формируются из расплава, можно ожидать, что их поперечные размеры будут зависеть от длительности импульса и плотности энергии лазерного излучения. На рис. 2.1.3. представлена зависимость распределения наноструктур по размер в зависимости от плотности энергии лазерного излучения на мишени.

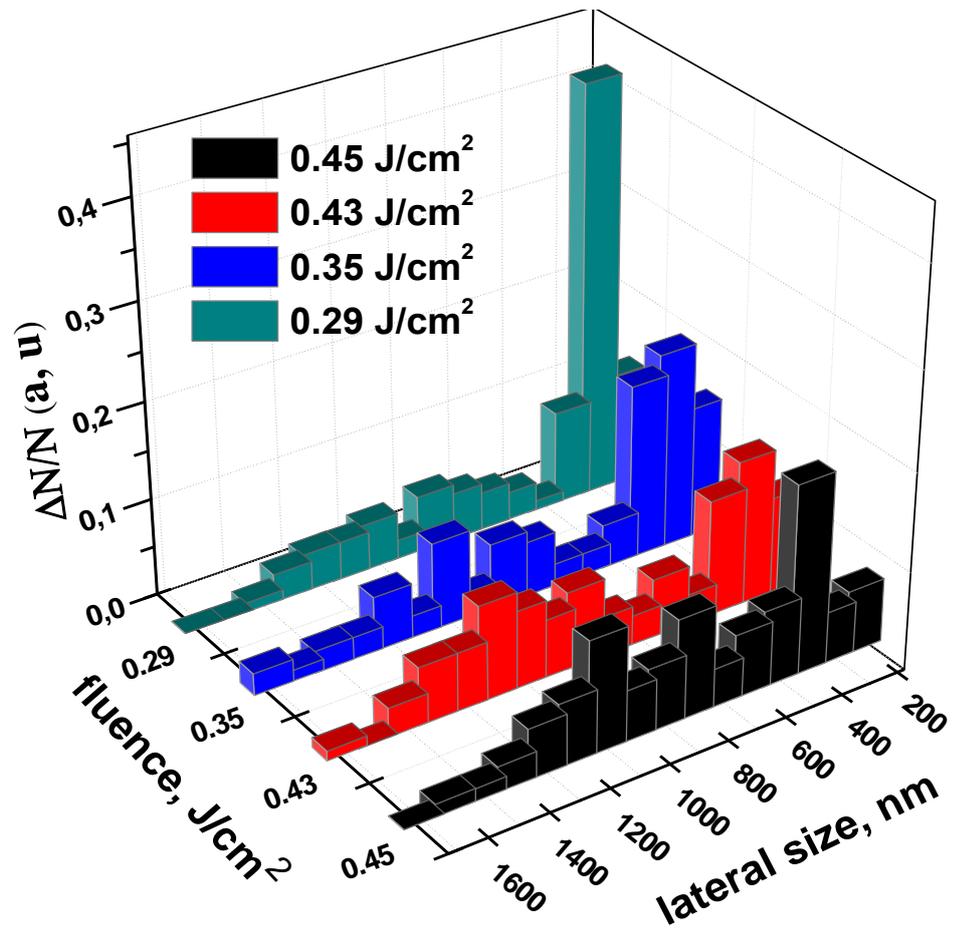


Рис. 2.1.3. Распределение по размерам структур на поверхности тантала, подвергнутой воздействию лазерного излучения длительностью 350 пс под слоем воды, в зависимости от плотности энергии лазерного пучка на мишени.

При увеличении плотности энергии лазерного излучения толщина слоя растёт, что и определяет морфологию СОНС. Как видно из рис. 2.1.3, при уменьшении плотности энергии лазерного излучения на поверхности образца происходит увеличение числа мелких структур (200 нм), максимум распределения смещается в область меньших размеров, а доля крупных структур заметно сокращается.

Аналогичная зависимость была получена при формировании СОНС на поверхности никеля при его лазерной абляции. На рис. 2.1.4 изображены участки никелевой мишени после воздействия излучения Nd:YAG лазера, длина волны излучения 532 нм.

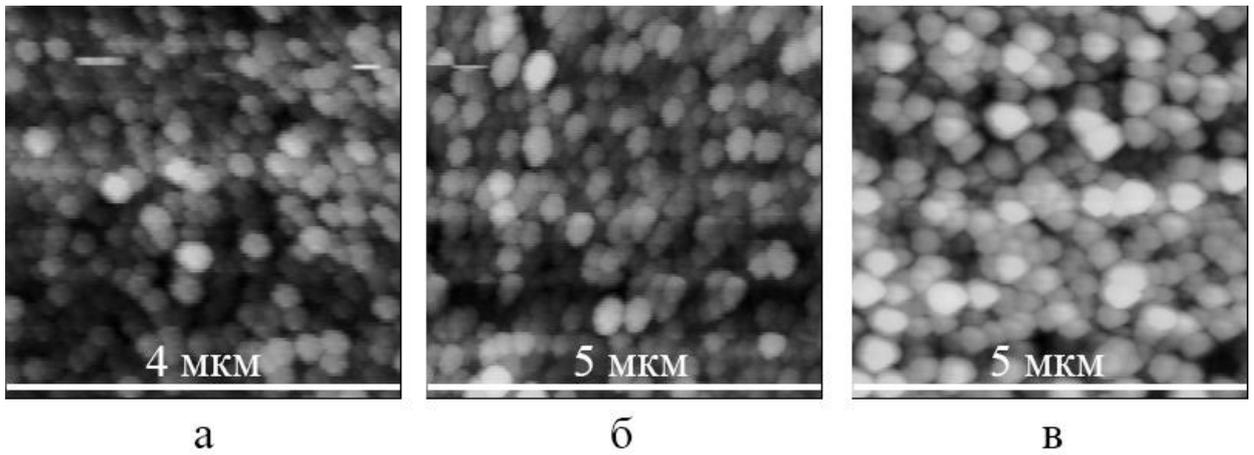


Рис. 2.1.4. Поверхность никелевой мишени после абляции ее в этаноле при различных плотностях энергии: а - $0,7 \text{ Дж/см}^2$; б - $0,8 \text{ Дж/см}^2$; в - 1 Дж/см^2 . Nd:YAG лазер, длительность импульса 10 пс, длина волны 532 нм, наноструктуры сформированы за 18 импульсов. Изображения получены с помощью АСМ. Поле зрения составляет 4 мкм (а) и 5 мкм (б, в).

Видно, что ППС при воздействии лазерных импульсов пикосекундной длительности не образуются. Связано это, судя по всему, с малой интенсивностью ПЭВ, возбуждаемых лазерным пучком. Поверхность мишени равномерно покрывается СОНС с поперечным размером, значительно меньшим длины волны лазерного излучения. На рис. 2.1.5 показаны распределения наноструктур по размерам в зависимости от плотности энергии.

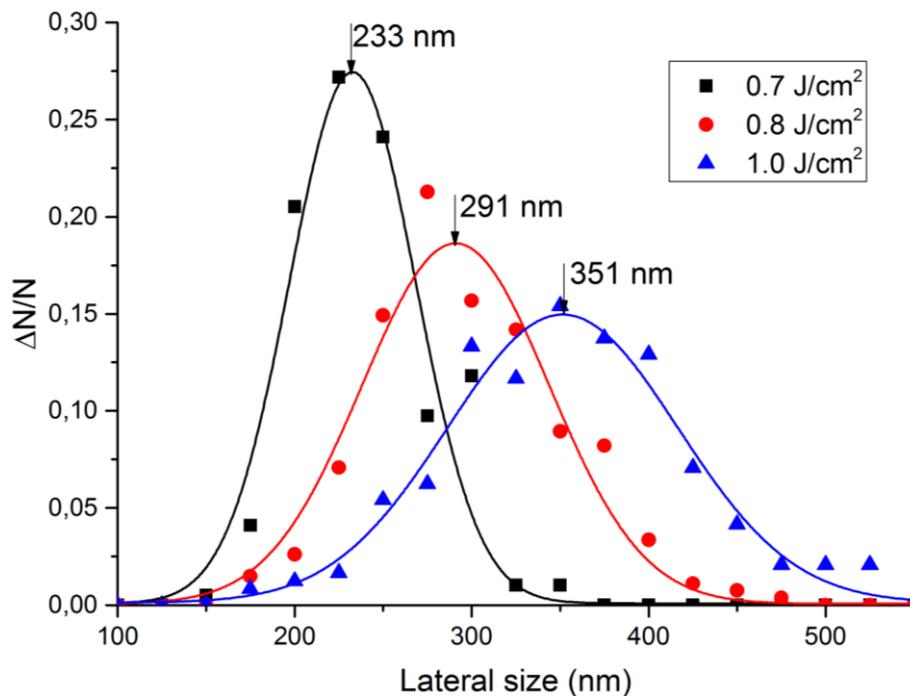


Рис. 2.1.5. Распределение самоорганизующихся наноструктур на поверхности никеля по размерам при разной плотности лазерного излучения.

Распределения наноструктур по размерам являются мономодальными, с высокой степенью точности аппроксимируются нормальным распределением. Наблюдается увеличение среднего размера наноструктур и уширение распределения с возрастанием плотности энергии. Отсутствие бимодальности распределения (второй пик в районе 50 нм) можно объяснить довольно низкой разрешающей способностью АСМ, использованного для исследования.

Аналогичная динамика изменения морфологии наноструктур наблюдается при варьировании длительности импульса лазерного излучения, воздействующего на мишень. Глубина проплавления материала мишени при воздействии лазерного импульса зависит от коэффициента температуропроводности. Если длительность импульса заметно превышает время электрон-фононной релаксации, то глубина распространения тепла в материал мишени за время лазерного импульса приблизительно определяется следующей формулой:

$$h \sim \sqrt{\chi t_p} \quad (1)$$

где $\chi = \frac{\kappa}{\rho c_p}$, коэффициент температуропроводности, κ - коэффициент теплопроводности,

ρ , c_p - коэффициент теплопроводности, c_p - изобарная удельная теплоемкость, t_p - длительность лазерного импульса. Эта зависимость (формула 1) хорошо прослеживается при изменении длительности воздействующего на мишень лазерного импульса. Установлено что при уменьшении длительности импульса с 350 до 5 пс средний поперечный размер наноструктур сокращается в пять раз (вставка на рис. 2.1.6).

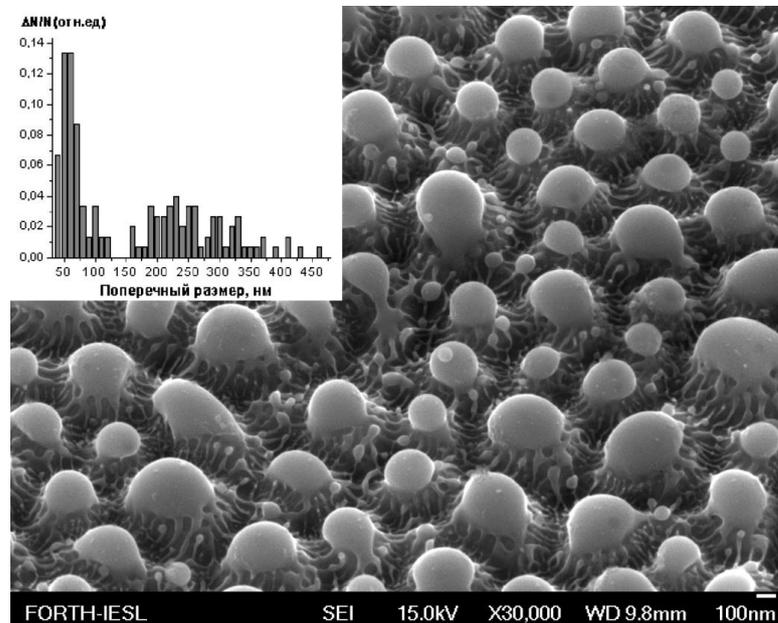


Рис. 2.1.6. Морфология поверхности Та после воздействия излучения KrF-лазера ($\lambda=248$ нм, $\tau_p=5$ пс, $f=10$ Гц), число импульсов на точку-200, $J=0,3$ Дж/см². На вставке показано распределение наноструктур по размерам.

Как видно из графика, распределение имеет два максимума около 60 и 200 нм. Последний обусловлен модуляцией расплава ПЭВ, как и в случае воздействия излучения с длительностью 350 пс (рис. 2.1.3). Вместе с тем, на рис. 6 можно заметить лишь образование полусферических наноструктур, у оснований которых заметны нанонити или струи застывшего расплава. В большинстве случаев происходит формирование как полусферических, так и сферических СОНС. В некоторых случаях при плотностях энергии, заметно превышающих порог плавления материала мишени, происходит образование СОНС на «ножках», т.е. соединенных перешейком с подложкой. Пример такой морфологии наноструктур представлен на рис. 2.1.7.

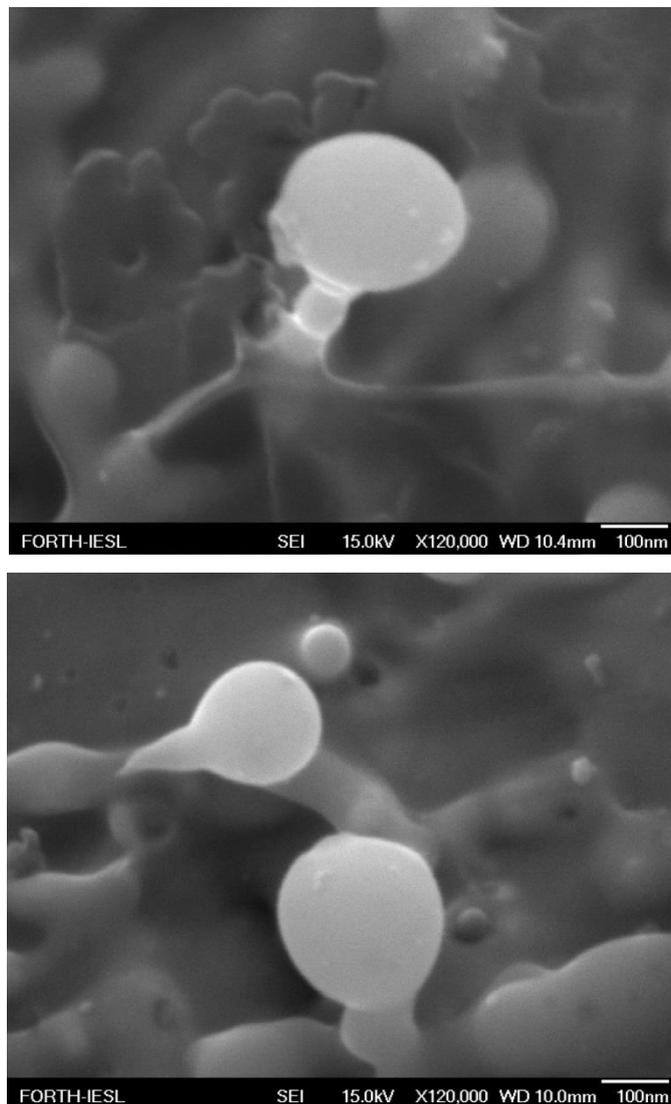


Рис. 2.1.7. Вид самоорганизующихся наноструктур на поверхности тантала. Абляция Та излучением Nd:YAG лазера ($\lambda=1,06$ мкм, $\tau_p=350$ пс, $f=300$ Гц), число импульсов на точку-20, плотность энергии лазерного излучения $0,5$ Дж/см².

Как следует из представленной морфологии, наноструктура имеет диаметр около 200 нм и соединена с массивной подложкой тонким наностержнем. Фактически это наночастица, которая не смогла оторваться от поверхности мишени из-за недостаточной работы сил давления и застыла в виде наноструктуры (рис. 2.1.8).

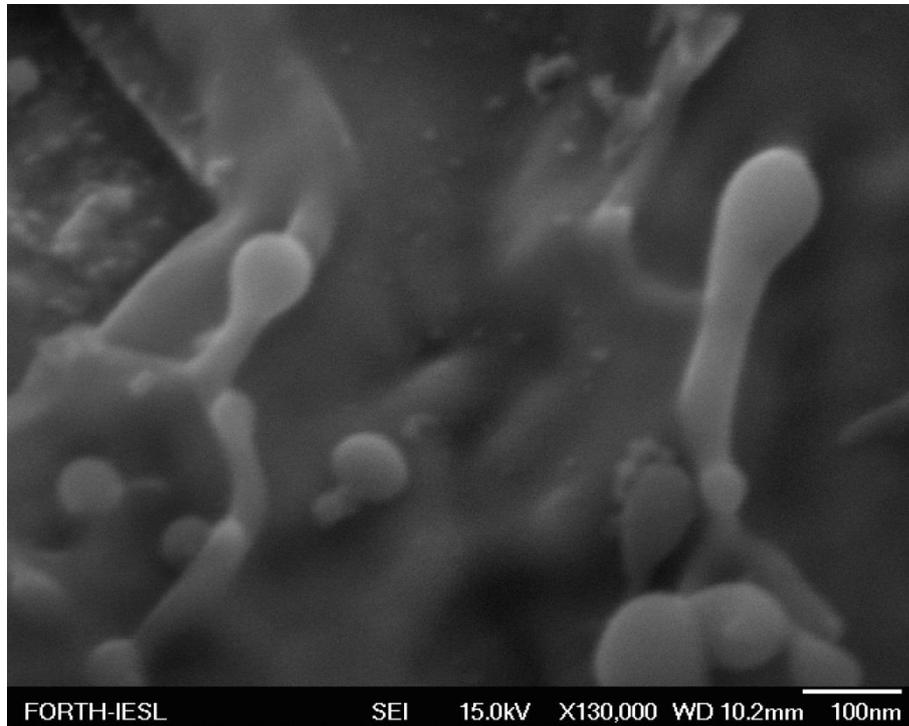


Рис. 2.1.8. Пример морфологии СОНС на поверхности тантала при его лазерной абляции в воде. Nd:YAG лазер ($\lambda=1,06$ мкм, $\tau_p=350$ пс, $f=300$ Гц), число импульсов на точку-20, плотность энергии лазерного излучения $0,8$ Дж/см².

Как видно, уже при плотности энергии лазерного излучения $0,8$ Дж/см² наноструктуры являются вытянутыми и стремящимися оторваться от подложки. По оценкам, работа сил давления для формирования сферической наноструктуры диаметром 200 нм составляет 400 атм. Таким образом, из анализа различной морфологии СОНС и сопоставления экспериментальных данных, можно сделать вывод, что формирования СОНС связано с выталкиванием расплава парами окружающей среды. Действительно, при воздействии лазерного импульса на мишень возникает слой расплава материала мишени, толщина которого зависит от длительности импульса и плотности энергии лазерного излучения, неровностей поверхностей и поглощательной способности материала. Если лазерная абляция мишени происходит под слоем жидкости, то последняя переходит в газообразное состояние вблизи расплава. Если на поверхности присутствуют нанонеоднородности или царапины, то они плавятся в первую очередь, тем самым обеспечивая большее давление паров отдачи окружающей жидкости. Другими словами, благодаря неоднородности рельефа, пространственное распределение

давления паров окружающей среды и температуры тоже неоднородно, что обуславливает выталкивание расплава из области более высокого в область более низкого давления. На рис. 2.1.7. можно заметить, что наноструктура окружена несколькими впадинами. Именно из-за вытеснения расплава из этих областей произошло формирование наноструктуры.

При воздействии нескольких импульсов нанорельеф лишь начинает формироваться. При каждом последующем лазерном воздействии уже сформировавшиеся наноструктуры плавятся в первую очередь, т.к. термически хуже связаны с подложкой. Уменьшение температуры плавления с размером структуры обусловлено тем, что нанометровые шероховатости имеют существенно больше поверхностных атомов, которые неупорядочены вследствие оборванных связей [2.3]. Таким образом, при повышении числа воздействующих лазерных импульсов происходит постепенное увеличение толщины слоя расплава материала, что способствует росту числа структур и их размеров. На рис. 2.1.9 представлена зависимость плотности СОНС на титане от числа импульсов лазерного излучения при его абляции в воде.

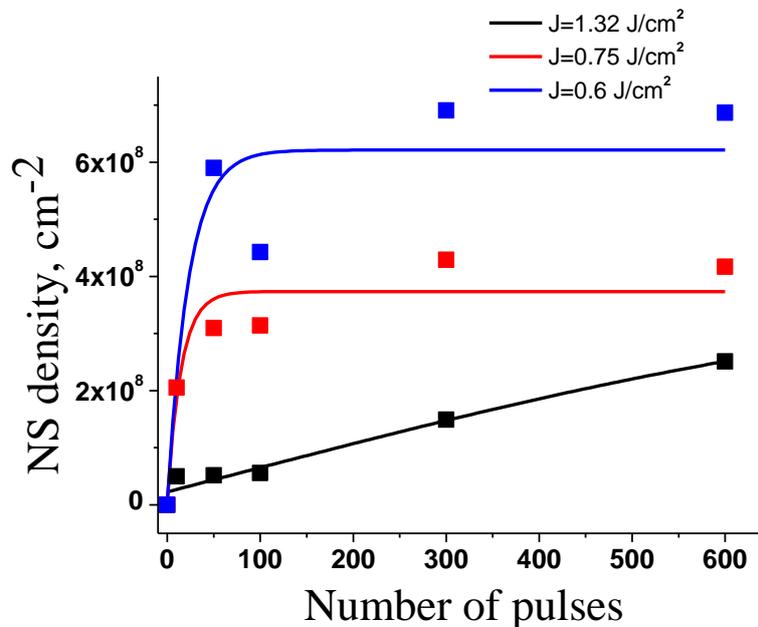
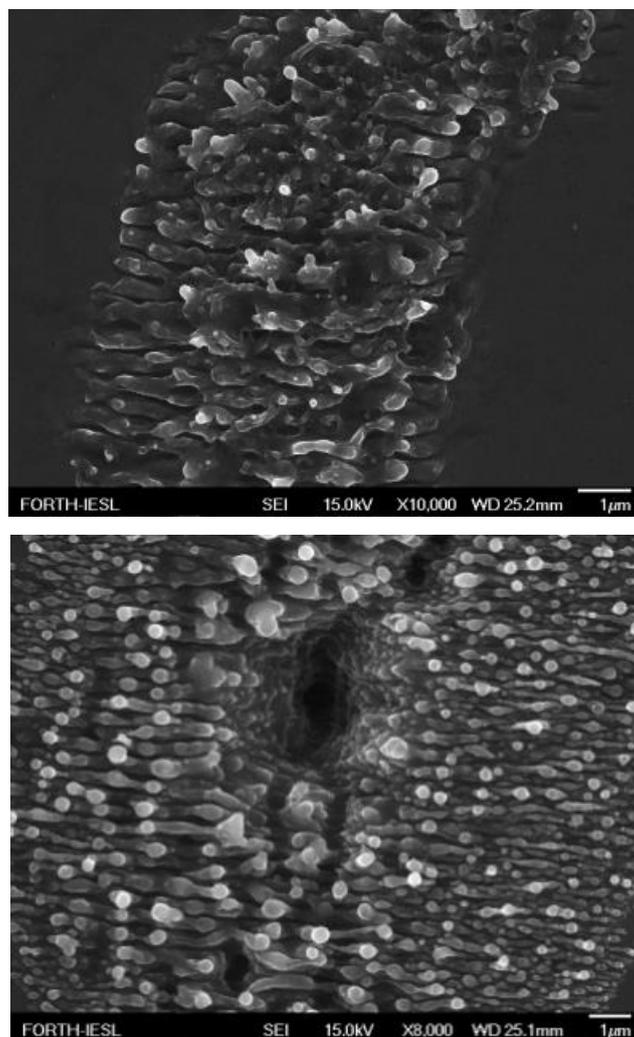


Рис. 2.1.9. Зависимость плотности наноструктур на титане от числа лазерных импульсов для различных плотностей энергии. Абляция в воде, КгF лазер $\lambda=248$ нм, $\tau_p=5$ пс, $f=10$ Гц.

Из анализа графика можно сделать вывод, что при низких плотностях энергии воздействующего лазерного излучения значение плотности наноструктур быстро выходит на стационарный уровень при варьировании числа импульсов. Это является следствием того, что при таких параметрах лазерного пучка происходит лишь начальная стадия образования наноструктур. Последующие увеличение плотности энергии излучения приводит к тому, что начинается процесс лазерной генерации наночастиц, которые поглощают излучение, и, как следствие, до поверхности мишени оно фактически не доходит, тем самым число

сформировавшихся СОНС уже существенно меньше. С другой стороны, чем плотнее массив СОНС, тем меньше между ними расстояние или их период. Можно говорить, что опять же толщина слоя расплава, из которого образуются СОНС, зависит от плотности энергии лазерного излучения. Соответственно, из слоя расплава различной толщины может быть сформировано различное количество наноструктур на единицу площади. В свою очередь, из этого следует, что период самоорганизующихся наноструктур на титане является функцией плотности энергии лазерного пучка на мишени, как видно из рис. 2.1.3 для абляции тантала в воде.

На рис. 2.1.10 представлен вид поверхности кремния после воздействия разного числа фемтосекундных лазерных импульсов в этаноле.



а

б

Рис. 2.1.10. Морфология поверхности кремния после ее облучения фемтосекундными лазерными импульсами. Абляция в этаноле, Ti:sapphire лазер, длина волны 800 нм, длительность импульса 70 фс, Число падающих импульсов: а - 40, б - 1000. Плотность энергии лазерного излучения $0,2 \text{ Дж/см}^2$.

Как видно, при лазерной абляции кремния на его поверхности, как и во многих других случаях, возникают СОНС, расположенные на вершинах ППС. По мере увеличения числа лазерных импульсов морфология становится более однородной, а наноструктуры – ближе к сферическим. На рис. 2.1.11 представлены распределения наноструктур по размерам в зависимости от числа импульсов.

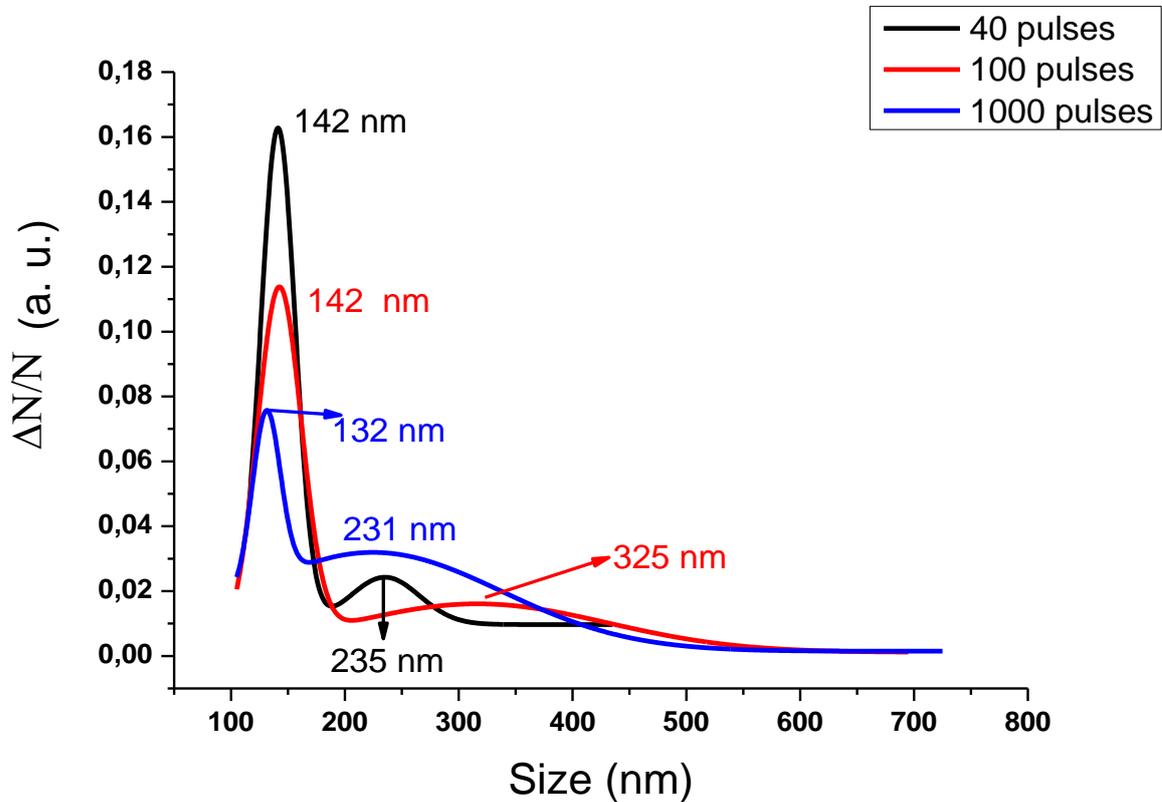


Рис. 2.1.11. Распределение наноструктур по размерам в зависимости от числа импульсов, после воздействия фемтосекундных лазерных импульсов в этаноле. Плотность энергии лазерного излучения $0,2 \text{ Дж/см}^2$.

Как видно, распределение по размерам является бимодальным, первый из пиков лежит в области 140 нм. Положение второго максимума не так однозначно. Вместе с тем, при росте числа импульсов распределение наноструктур по размерам становится более широким. Как и в случае абляции задержанными импульсами, положение второго пика не соответствует длине волны падающего излучения или теоретическому значению периоду ППС (560 нм).

На рис. 2.1.12 представлена зависимость плотности структур от числа импульсов.

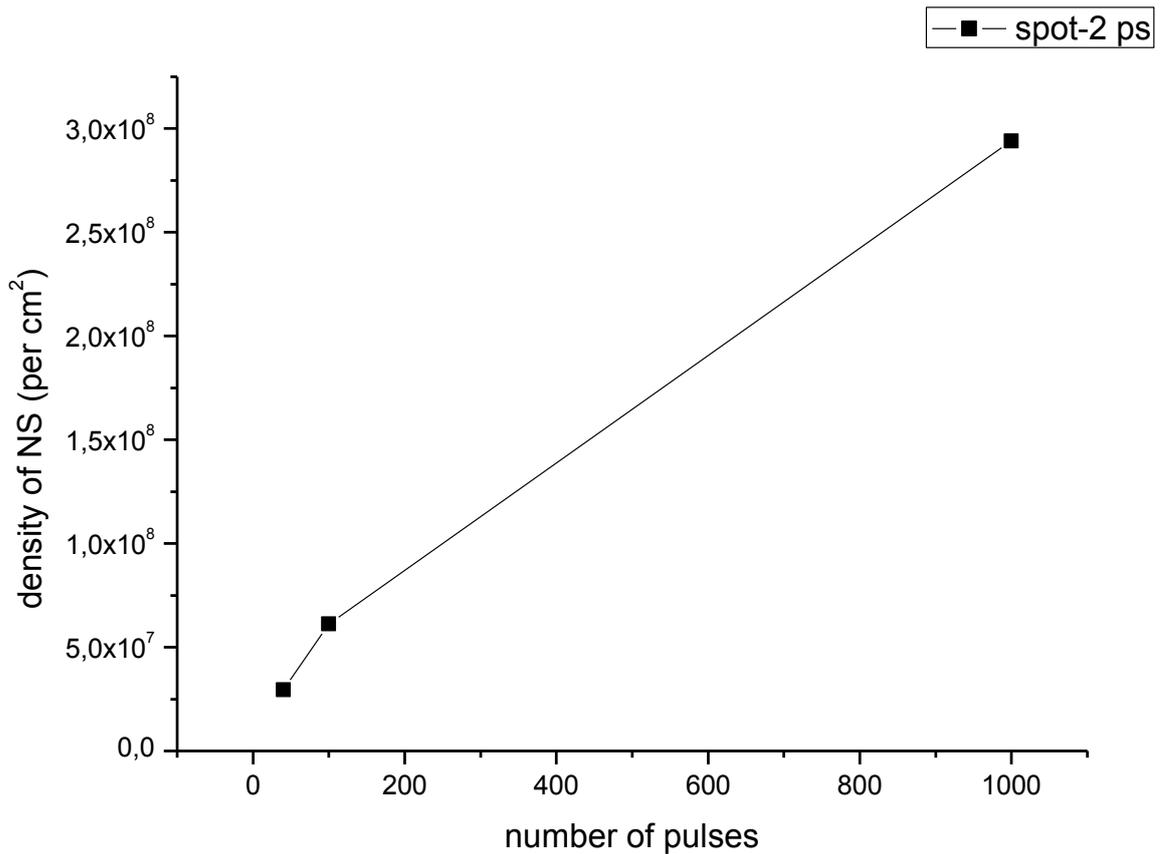


Рис. 2.1.12. Зависимость плотности структур на поверхности кремния при его абляции фемтосекундными лазерными импульсами с задержкой 2 пс в этаноле.

Как видно, плотность структур заметно возрастает при увеличении числа лазерных импульсов. Это может быть связано с тем, что начальная затравка (микроцарапины, дефекты в мишени) плавится быстрее всего и, как следствие, образование наноструктур в первую очередь происходит именно там. В данном случае, как и при абляции титана пикосекундными лазерными импульсами, при воздействии первого импульса происходит формирование наноструктур в областях с выступами и неровностями, при последующем облучении уже сформировавшиеся наноструктуры плавятся быстрее, чем впадины рельефа, поскольку они термически хуже связаны с подложкой. Поэтому по окончании действия импульса образуется большее число структур на единицу площади.

Как видно из представленных данных, морфология наноструктур определяется толщиной слоя расплава и давлением паров окружающей жидкости. Последние зависит как от температуры кипения и показателя поглощения жидкости, так и от температуры расплава, прилегающего к жидкости. Время образования расплава напрямую связано с временем электрон-фононной релаксации материала, т.е. временем, за которое электроны передают свою энергию кристаллической решетке металла. В результате перекачки энергии между

электронами и кристаллической решеткой возникает слой расплава материала мишени, из которого происходит формирование наноструктур. Таким образом, можно предположить, что морфология СОНС будет зависеть от времени воздействия лазерного импульса и задержки между ними. Характерное время электрон-фононной релаксации составляет несколько пикосекунд. При абляции двумя фемтосекундными импульсами равной энергии, задержанными друг относительно друга, толщина слоя расплава на мишени будет зависеть от времени задержки. Если задержка меньше, чем время релаксации, толщина слоя расплава может быть меньше, чем в случае одного импульса удвоенной энергии. Это обстоятельство сказывается на параметрах генерируемых наноструктур. На рис. 2.1.13 показана зависимость плотности СОНС от задержки между двумя фемтосекундными импульсами, воздействующими на поверхность вольфрама в этаноле. Следует отметить, что морфология облученной вольфрамовой мишени представляет собой симбиоз двух типов структур, здесь СОНС располагаются на вершинах ППС.

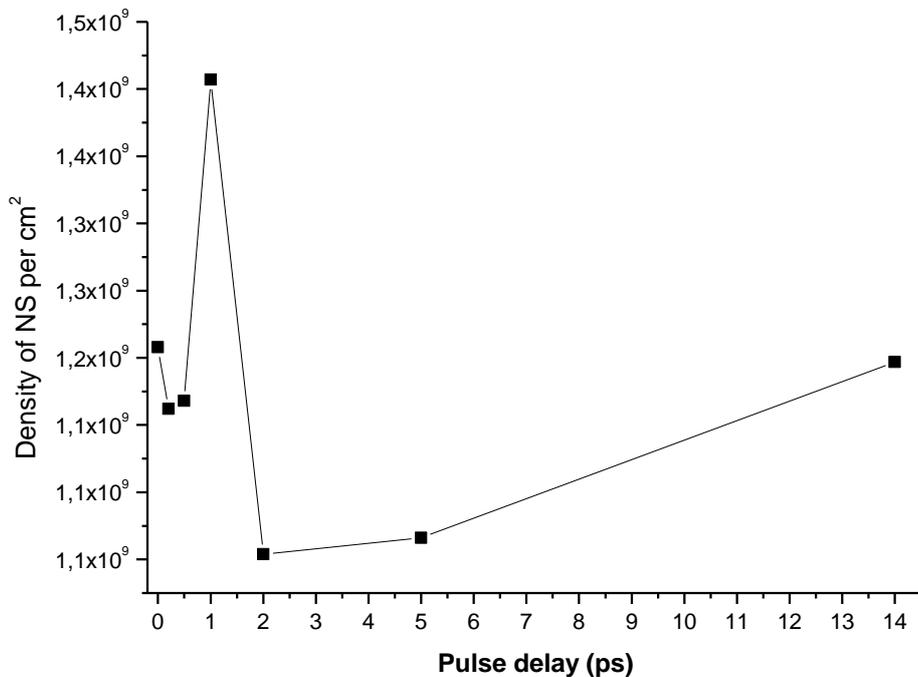


Рис. 2.1.13. Плотность самоорганизующихся наноструктур на поверхности вольфрама как функция задержки между воздействующими импульсами. Ti:Sapphire лазер $\lambda=800$ нм, $\tau_p=70$ фс, $f=1$ кГц, плотность энергии $0,15$ Дж/см².

Из графика видно, что задержка между импульсами существенно влияет на плотность структур, и существует задержка, равная 1 пс, при которой наблюдается максимум плотности СОНС. Следует отметить, что время электрон-фононной релаксации вольфрама составляет также порядка 1 пс. Теоретическое время электрон-фононной релаксации для вольфрама составляет

3,1 пс, при этом показано, что это время уменьшается при увеличении начальной электронной температуры [2.4]. Таким образом, экспериментальные данные находятся в хорошем согласии с теоретическими расчетами – минимум плотности наноструктур наблюдается при задержке между 2 и 4 пикосекундами. Такую зависимость плотности структур можно интерпретировать как изменение толщины слоя расплава от задержки между двумя импульсами. Когда задержка достигает значений порядка времени электрон-фононной релаксации, происходит передача энергии электронам кристаллической решетке, в результате чего достигается максимальная толщина слоя расплава на мишени и, как следствие, возрастает плотность наноструктур, формирующихся из этого слоя. В металлах теплоемкость вырожденных электронов мала, поэтому начальная электронная температура сильно превышает температуру металла в равновесном состоянии. В типичных экспериментальных условиях, например, при плотности энергии на мишени порядка 1 Дж/см^2 электронная температура составляет $50\,000 - 70\,000 \text{ К}$ [2.5]. При воздействии субпикосекундных лазерных импульсов решеточная подсистема не успевает отреагировать на энерговыход, и сразу после воздействия ее температура равна начальной. Поведение функции, представленной на рис. 2.1.13, может быть объяснено электронами, уже возбужденными первым импульсом, неравновесно возбуждаются вторым, задержанным импульсом. Оценим количество возбужденных электронов в слое поглощения при условии, что каждый поглощенный фотон переводит 1 электрон вверх по энергии. Показатель поглощения вольфрама на длине волны 800 нм равен $\chi = 2.760$ и коэффициент поглощения вольфрама $\alpha = \frac{2\pi\chi}{\lambda} = 2.16 \times 10^5 \text{ см}^{-1}$. Глубина проникновения излучения обратно пропорциональна коэффициенту поглощения и равна $\eta = 1/\alpha = 46 \text{ нм}$. Таким образом, в объеме $5 \times 10^{-6} \text{ см}^3$ содержится 3×10^{18} электронов. Будем считать, что каждый поглощенный фотон передал свою энергию электрону и оценим количество таких фотонов. Число падающих фотонов на см^2 равно $E/(h\nu)$, где $\nu = c/2\pi\lambda = 5.9 \times 10^{14} \text{ с}^{-1}$ и $h\nu = 4 \times 10^{-20} \text{ Дж}$, тогда при плотности энергии падающего излучения 1 Дж/см^2 оно равно 2.5×10^{18} . Как видно, число электронов, поглотивших энергию падающих фотонов практически такое же, другими словами, практически все электроны, находящиеся в поглощающемся слое (глубина проникновения), во время действия первого лазерного импульса возбуждаются и переходят на более высокие уровни энергии. Поэтому, если второй импульс приходит до того, как возбужденные электроны успеют передать свою энергию кристаллической решетке, они проникают еще глубже в материал мишени. В результате толщина слоя расплава может увеличиваться по сравнению со случаем одиночного импульса той же плотности энергии. Это проявляется в наличии максимума в функции плотности структур на рис. 2.1.13., образующихся в результате вытравливания расплава мишени из минимумов ППС на их вершины.

Аналогичная зависимость плотности СОНС от задержки между импульсами наблюдается и при лазерной абляции никеля в этаноле (рис. 2.1.14).

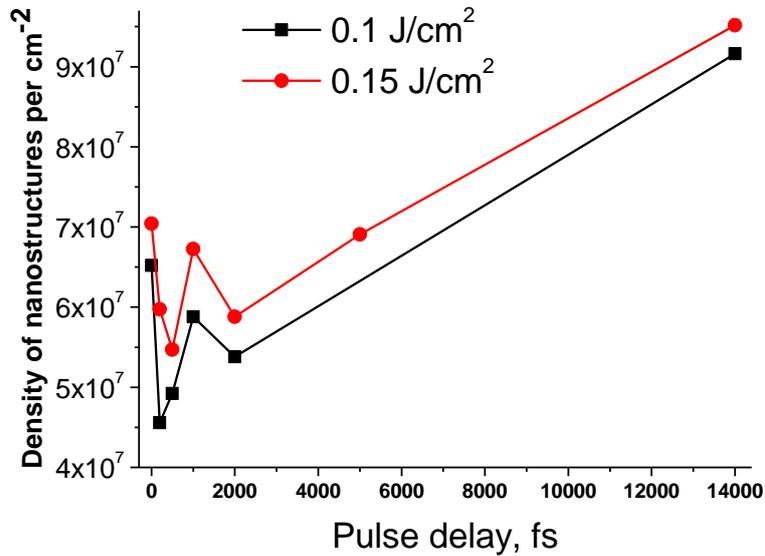


Рис. 2.1.14. Зависимость плотности наноструктур на никеле от задержки между двумя импульсами. Абляция в этаноле, Ti:sapphire лазер, длина волны - 800 нм, длительность импульса – 70 фс. Плотность энергии лазерного излучения для красной кривой 0,15 Дж/см², для черной 0,1 Дж/см².

На рис. 2.1.14 можно заметить, что максимум плотности структур наблюдается при задержке между импульсами, равной 1 пс, как и в случае СОНС на вольфраме. Литературные данные по значению времени электрон-фононной релаксации сильно разнятся и составляют от 0,4 до 6 пс [2.6- 2.11]. Это различие связано как с методом измерения или вычисления этого времени, так и с параметрами самой решетки материала. В [2.13] авторы отмечают, что время релаксации зависит от теплоемкости электронов и решетки, а также от структуры материала. Например, поликристаллические пленки никеля толщиной 60-100 нм можно рассматривать как объемные материалы с временем электрон-фононной релаксации 0,75-1,3 пс. Кроме того, авторами установлено, что время электрон-фононной релаксации фактически не зависит от плотности энергии воздействующего излучения, что соответствует рис. 2.1.14. Следует отметить также, что плотность структур зависит и от плотности энергии лазерного излучения, как и в случае лазерной абляции титана (рис. 2.1.9).

При абляции и никеля и вольфрама на их поверхности происходило формирование не только СОНС, но и ППС. При анализе морфологии облученных мишеней было установлено, что период ППС практически не меняется при увеличении задержки между импульсами.

2.1.2. Оптические свойства самоорганизующихся наноструктур на металлах при их лазерной абляции в жидкостях

В наноразмерных структурах металлов и наночастицах, когда размеры частиц становятся меньше длины свободного пробега электрона в массивном металле, изменяется частота коллективных колебаний электронов, обладающих осциллирующими дипольными моментами, которые взаимодействуют друг с другом через кулоновское поле, образуя коллективные моды. Благодаря этому шероховатые металлические поверхности должны обладать максимумами оптического поглощения, соответствующими возбуждению продольных и поперечных (по отношению к поверхности) мод плазмонных колебаний. Рассеяние при этом происходит преимущественно на поверхности, и плазмонная частота смещается из УФ области в видимый диапазон. Если размер наноструктур больше длины свободного пробега электронов, то с точки зрения оптического отклика они являются изолированными от подложки. Следовательно, оптические спектры наноструктурированных поверхностей должны содержать полосы поглощения, соответствующие плазмонным резонансам. Такие полосы поглощения действительно наблюдаются на наноструктурах, полученных при помощи лазерной абляции твердых тел в жидкостях [32, 33, 36, 2.14]. Так, воздействие коротких лазерных импульсов на поверхность алюминия приводит к изменению цвета его облученной области. Она приобретает желтый цвет. Можно предположить, что появление окраски связано с образованием оксидов на поверхности мишени. Известно, что некоторые оксиды металлов имеют пики поглощения в видимой области спектра, однако наблюдаемая окраска наноструктурированных поверхностей, как было установлено, не связана с образованием оксида [32, 22]. Такое же появление окраски было упомянуто в работе [2.15] при абляции алюминия фемтосекундными лазерными импульсами в воздухе. Убедительного объяснения наблюдаемого эффекта авторами представлено не было.

В настоящем разделе представлены результаты по исследованию оптических свойств наноструктурированных подложек серебра, золота, титана и Ni-Au.

Воздействие коротких лазерных импульсов на поверхность серебра в жидкостях приводит к формированию СОНС (рис. 2.1.15).

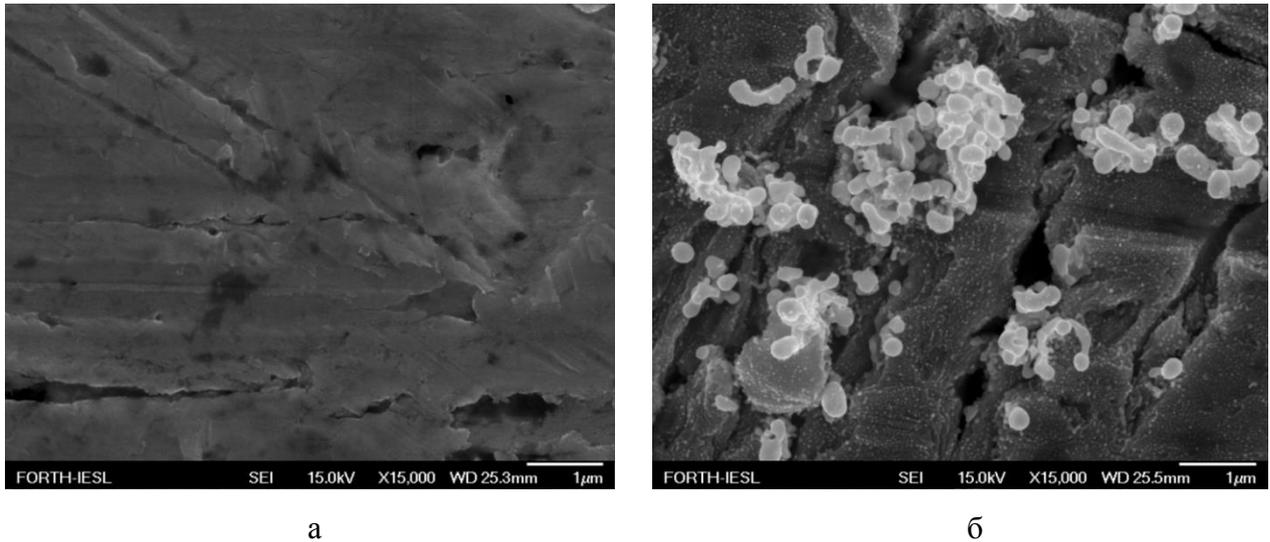


Рис. 2.1.15. Вид поверхности серебра: а - до облучения, б - после воздействия пикосекундных лазерных импульсов в воде.

Видно, что мишень усеяна нанометровыми образованиями с размерами 50- 70 нм, что обуславливает появление желтой окраски облученной области серебра. Другими словами, лазерное наноструктурирование серебра приводит к существенному изменению его спектра поглощения.

На рис. 2.1.16 представлен спектр отражения серебра до и после его облучения пико – и фемтосекундными лазерными импульсами в воде. Во всех случаях максимум поглощения начальной поверхности лежит в области 315 нм, что соответствует плазмонному резонансу электронов в объеме серебряной мишени. Воздействие лазерного облучения на образец приводит к уширению и смещению этого пика влево, что обусловлено образованием наноструктур.

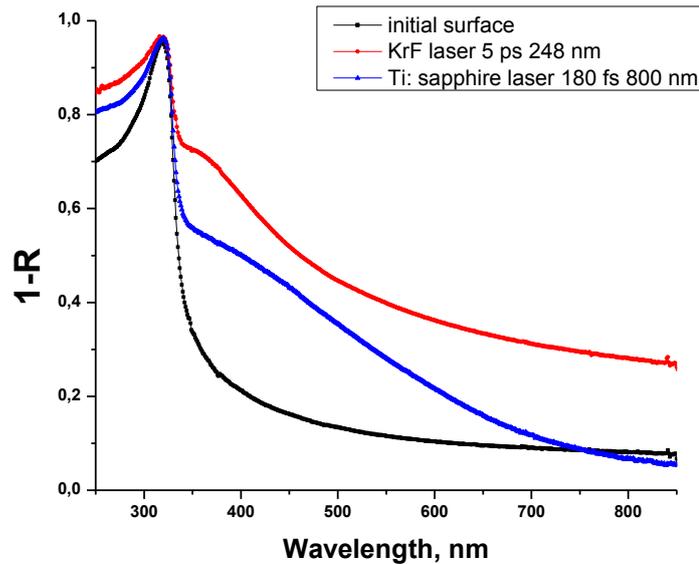


Рис. 2.1.16. Спектр отражения поверхности серебра: черная кривая - начальная поверхность, красная кривая - после воздействия излучения Nd:YAG лазера с длительностью импульса 350 пс и длиной волны 1064 нм в воде, синяя кривая - Ti:sapphire лазер с длительностью импульса 180 фс и длиной волны 800 нм в воде. В качестве эталона использовалось алюминиевое зеркало.

Вместе с тем, наблюдается появление нового широкого пика в ближней УФ области 370-380 нм, плечо которого лежит в видимой области. Именно возникновение новой полосы поглощения связано с изменением цвета облученных участков подложки. При лазерной абляции мишени окружающая ее жидкость также приобретает желтый цвет. Это связано с образованием наночастиц, которые диспергируются в окружающую жидкость. Теоретические расчеты положения максимума плазмонного резонанса для наночастиц серебра диаметром 10 нм, находящихся в воде с показателем преломления $n = 1,33$, согласно [2.16] показывают, что пик расположен на 400 нм. Несоответствие теоретических и экспериментальных данных (370-380 нм) связано с тем фактом, что измерения спектра отражения наноструктурированной подложки проводились на воздухе где $n = 1$ [28]. Спектр поглощения наноструктурированной подложки серебра характеризуется плазмонными резонансами как электронов в объеме металла, так и самих наноструктур. Пик в области 370 нм обусловлен именно наличием наноструктур и, как следствие колебаниями электронов в этих структурах. Это допущение верно, когда размер наноструктур больше, чем длина свободного пробега электронов в них. Кроме того, наличие наноструктур оказывает влияние и на максимум поглощения плазмонного резонанса объемного металла. Он становится шире и смещается влево. Таким образом,

наблюдаемое уширение пика свидетельствует об усилении рассеяния электронов в скин-слое мишени из-за наличия наноструктур на ней.

Появление пика в области 400 нм однозначно свидетельствует о формировании наноструктур на поверхности серебра с поперечными размерами, сопоставимыми с поперечными размерами наночастиц серебра, находящихся в жидкости, т. к. плазмонные колебания электронов в структурах такого размера на серебре соответствуют указанной длине волны [2.17].

Изменение цвета облученной поверхности также наблюдается при лазерной абляции золота в воде. Это выражается в появлении окраски мишени «медного» цвета, что соответствует появлению дополнительного пика поглощения в спектре экстинкции наноструктурированной подложки (рис. 2.1.17).

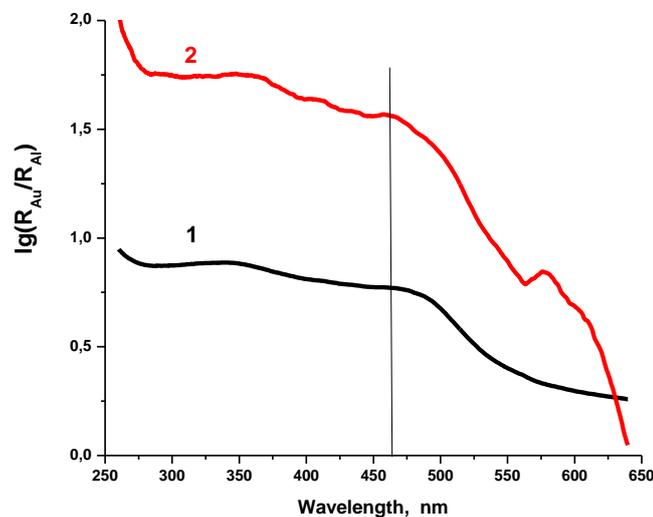


Рис. 2.1.17. Спектр поглощения мишени золота до (1) и после (2) воздействия пикосекундных лазерных импульсов в воде. Nd:YAG лазер $\lambda=1,06$ мкм, $\tau_p=10$ пс, $f=50$ кГц, $J=0,5$ Дж/см², 20 импульсов на точку. В качестве эталона использовалось алюминиевое зеркало.

Как и в случае облучения серебра, пик плазмонного резонанса объемного металла с наноструктурами смещается влево с 480 до 460 нм. Вместе с тем, заметно появление нового ярко выраженного максимума в области 575 нм. Наличие этого пика можно приписать образованию наноструктур на поверхности золота. Как уже отмечалось, наноструктурированные области золотой подложки приобретают «медный» цвет. Действительно, плазмонный резонанс наночастиц меди лежит вблизи 590 нм, что и придает золотой мишени такой цвет. Вместе с тем, положение максимума плазмонного резонанса наночастиц золота диаметром 10 нм в воде лежит вблизи 520 нм [2.16]. Следует заметить, что максимум поглощения наноструктур золота (570 нм) не совпадает с теоретическим и

экспериментальным значением для наночастиц золота. Это может быть обусловлено тем, что в этом случае размер и форма наноструктур изменяются (рис. 2.1.18).

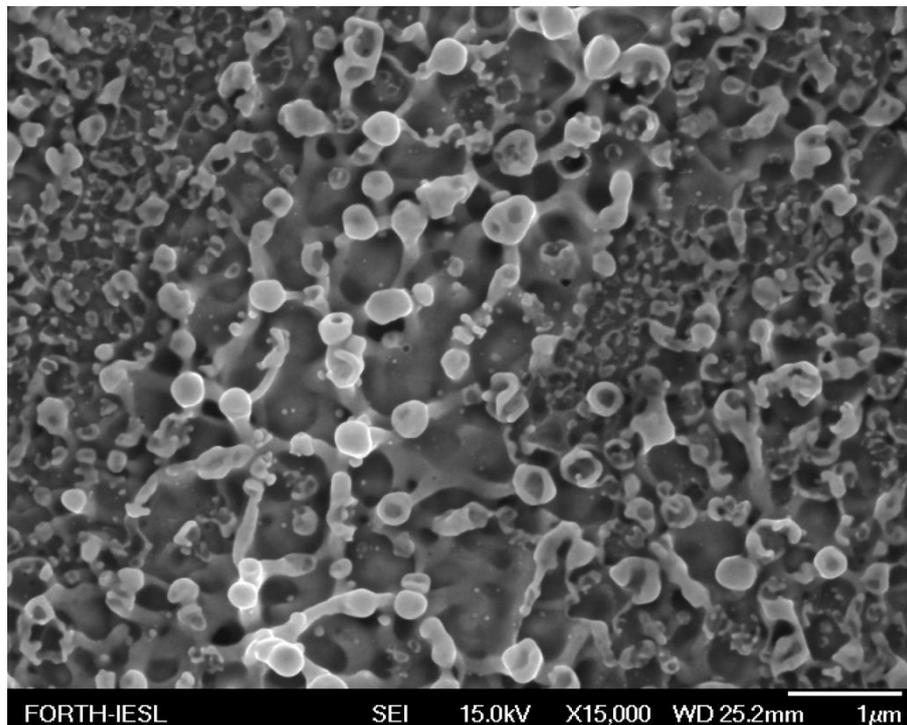


Рис. 2.1.18.. Вид поверхности золота, полученный с помощью СЭМПЭ, после воздействия на нее пикосекундных лазерных импульсов в воде. Nd: YAG лазер, $\lambda=1,06$ мкм, $\tau_p=10$ пс, $f=50$ кГц, $J=0,5$ Дж/см², 20 импульсов на точку.

Как хорошо видно на рис. 2.1.18, наноструктуры представляют собой эллиптические нанобразования, в некоторых случаях объединяющиеся между собой. Кроме того, размер структур варьируется от 20 до 200 нм, хотя большей частью преобладают структуры малого размера. Поэтому здесь следует сказать о том, что в максимум поглощения спектра дает вклад не только поперечный, но и продольный резонанс, поскольку структуры в большинстве своем не сферические. Именно поэтому происходит смещения пика плазмонного резонанса в красную область. Аналогичное смещение происходит и при формировании удлинённых наночастиц золота (см. Главу 3). Действительно, при формировании наностержней с соотношением длины к диаметру 2:1 либо сферических наночастиц диаметром 100-150 нм максимум плазмонных колебаний наблюдается в районе 580-600 нм [2.18, 2.19]. Классический пик вблизи 520 нм отвечает поперечным колебаниям в наночастицах и наблюдается как для сферических, так и для удлинённых наночастиц. Второй пик соответствует продольному плазмонному резонансу и проявляется, когда наночастица имеет вытянутую форму. Положение этого пика зависит от соотношения продольного и поперечного размеров наночастиц. Чем больше это отношение, тем

больше второй максимум смещается в красную область. Это хорошо иллюстрирует график на рис. 2.1.19 [2.20].

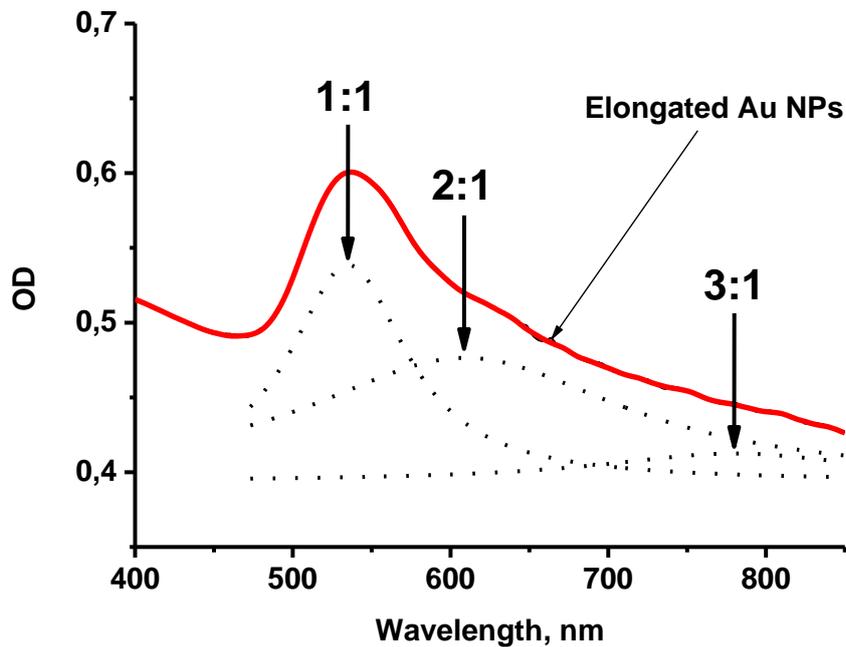


Рис. 2.1.19. Эволюция спектра экстинкции наночастиц золота в зависимости от отношения продольного размера к поперечному.

Из представленного графика видно, что при формировании наностержней вдвое большего продольного размера по сравнению с поперечным наблюдается максимум вблизи 600 нм. Это хорошо согласуется с размером структур, представленных на рис. 2.1.18, и их спектром поглощения (рис. 2.1.17).

В ходе работы была исследована люминесценция наноструктурированных подложек золота. Было установлено, что при возбуждении с помощью излучения с длиной волны 457,9 нм коллективных колебаний электронов в наноструктурах золота наблюдается пик в области 515 нм в спектре люминесценции, что хорошо совпадает с положением пика плазмонного поглощения.

Впервые была установлена корреляция между окраской и образованием наноструктур на титане. Исследование оптических свойств титана, облученного пикосекундными лазерными импульсами в воде и этаноле, также показывают изменение их спектров поглощения по сравнению с начальной поверхностью. Так, в случае воздействия лазерного излучения K_gF лазера с длительностью импульса 5 пс и длиной волны 248 нм на титановую мишень в этаноле, мишень приобретает желтый цвет, в случае же воды – синий (рис. 2.1.20).

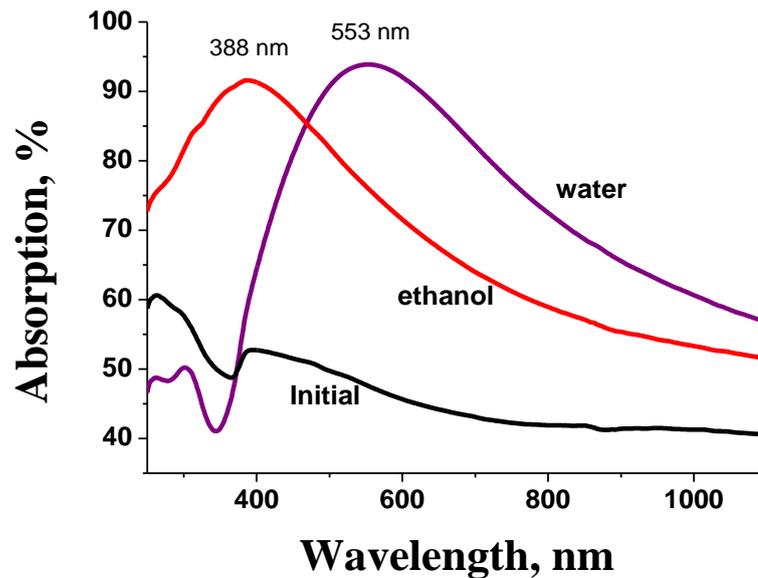


Рис. 2.1.20. Спектр поглощения поверхности титана. Черная кривая - начальная поверхность титана, красная - после воздействия лазерных импульсов длительностью 5 пс на мишень в этаноле, пурпурная – после воздействия такого же излучения в воде. Спектры снимались относительно белого диффузного отражателя на основе тефлона.

Это подтверждается появлением пиков в спектрах поглощения облученных подложек вблизи 390 и 560 нм, которые не наблюдаются на начальной поверхности

В ходе работы было показано, что спектры комбинационного рассеяния (КР) наноструктурированных мишеней в воде и этаноле подобны друг другу. Они отличаются от спектра КР исходного материала и соответствуют спектру КР рутила TiO_2 . Однако было показано, что образование тонкой пленки оксида не может отвечать за появление окраски на облученных участках мишени. Различное положение максимумов поглощения в случае абляции титановой мишени в воде и этаноле обусловлено различной морфологией наноструктур, образующихся при лазерной абляции в этих двух жидкостях. При облучении подложки в воде формируются «наностены», и, как следствие, вклад в спектр поглощения дает как поперечный, так и продольный резонанс.

Гигантское комбинационное рассеяния на наноструктурированных подложках Ni-Au

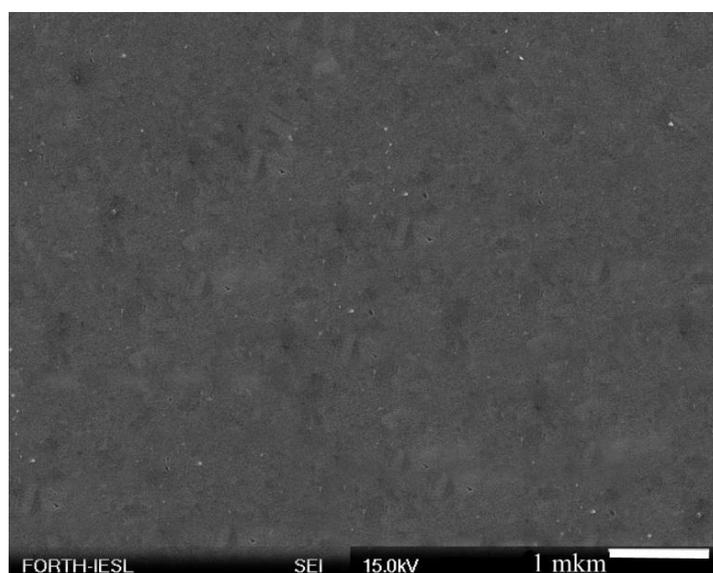
В [30, 31] было показано, что наноструктурированные подложки серебра и золота демонстрируют эффект ГКР с коэффициентом усиления 10^5 и 10^4 раз, соответственно. Эффект ГКР описывается электромагнитной теорией, в которой ключевую роль играют поля, создаваемые колебаниями электронов в геометрически ограниченных субмикроскопических структурах (шероховатостях поверхности или коллоидных частицах [2.21 - 2.23]). По существу,

теории последнего класса базируются на явлении резонансного возрастания, т. е. действующего на адсорбированную молекулу светового поля («локального»), возникающего в системе близко расположенных субмикроскопических частиц благородных металлов. В этом механизме усиление поля обусловлено возбуждением падающей световой волной поверхностных плазмонов в наноструктурах, которые, в свою очередь, усиливают локальное поле световой волны. Важно подчеркнуть, что в области частот, где расположены полосы поглощения осциллирующих электронов, обычная («объемная») диэлектрическая проницаемость металлов не испытывает никаких резонансов, и возникновение полос целиком связано с появлением здесь резонансов локального электрического поля световой волны внутри малых металлических частиц.

Эффект ГКР, несомненно, представляет интерес для практических применений в качестве датчиков для мониторинга состава окружающей среды, идентификации сложных молекул, включая основания ДНК и т.д. Как правило, эффект ГКР наблюдается на наноразмерных структурах благородных металлов, таких, как золото и серебро. Но изготовление таких подложек из массивных материалов слишком дорого, гораздо экономичнее осаждать золото или серебро на наноструктурированных поверхностях более дешевых металлов.

Поверхность ряда металлов с отрицательным электрохимическим потенциалом (никель, кобальт, алюминий) обладает способностью вытеснять более электроположительные металлы (медь, золото) из растворов их солей. Это обстоятельство может быть использовано для получения ГКР-активных подложек с наноструктурами. В настоящем разделе такая возможность исследована на примере никеля.

Морфология поверхности никеля до и после абляции под слоем этанола Nd:YAG лазерным излучением показана на рис. 2.1.21.



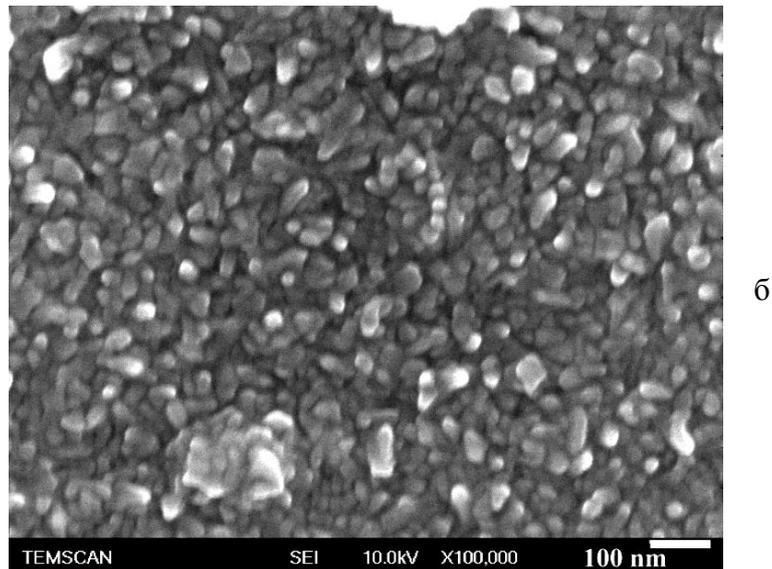


Рис. 2.1.21. Поверхность никеля: а до облучения, б - морфология поверхности никеля после воздействия на нее излучения Nd:YAG лазера с длительностью импульса 350 пс и длиной волны 1064 нм в этаноле.

Видно, что изначально плоская поверхность в результате лазерного облучения покрыта наноструктурами, средний поперечный размер которых составляет 30-50 нм. Данные об эффекте ГКР на поверхности наноструктурированного никеля в литературе отсутствуют. Однако полученные наноструктуры могут служить шаблоном для формирования nanoостровков других металлов, например, золота.

Вид поверхности после осаждения золота из стандартного раствора электролита на поверхность наноструктурированного никеля (рис. 2.1.21б) представлен на рис. 22.

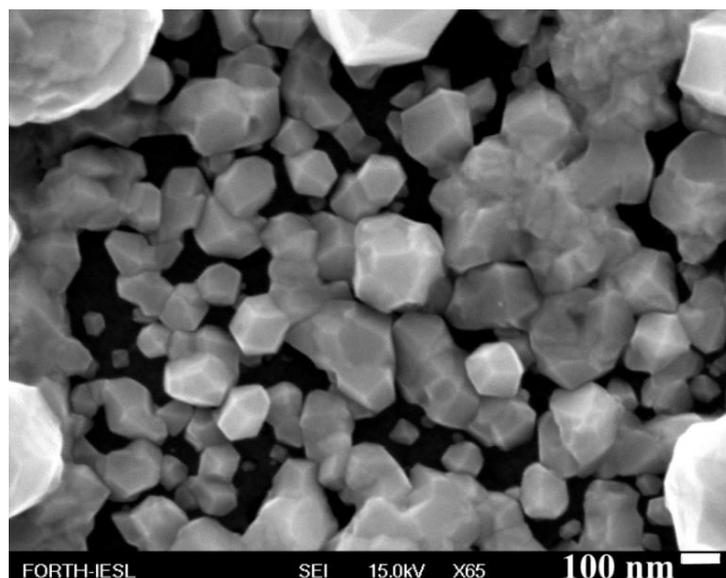


Рис. 2.1.22. Морфология (СЭМПЭ-изображение) поверхности наноструктурированного никеля после химического осаждения золота.

При осаждении золота из раствора сами никелевые наноструктуры постепенно переходят в раствор в ионной форме, а на место никелевых наноструктур осаждается золото. Видно, что образовавшиеся наноструктуры имеют форму многогранников, размер таких структур 50-250 нм. Осаждение золота происходит также на начальную поверхность мишени, при этом золотые кристаллы имеют значительно больший размер, что видно на периферии рисунка.

Наноструктуры никеля, декорированные золотом, были исследованы с точки зрения их активности в ГКР [А4]. Спектр комбинационного рассеяния модельных органических молекул 1,2-Bis(4-pyridyl)-ethylene (BPE, брутто-формула $C_{12}H_{10}N_2$) представлен на рис 2.1.23.

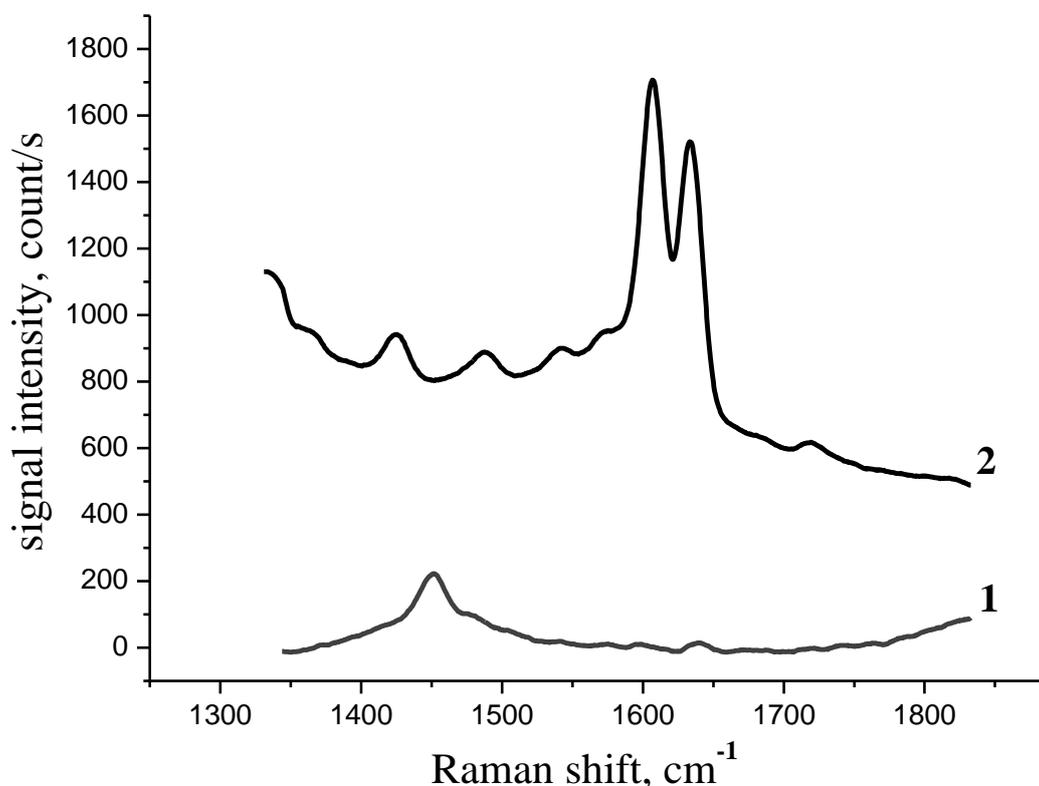


Рис. 2.1.23. Спектр комбинационного рассеяния молекул ВРЕ. 1- раствор ВРЕ концентрации 0.1 моль/литр в этаноле. 2- раствор ВРЕ концентрации 10^{-5} моль/литр в этаноле в присутствии наноструктурированного участка мишени никеля с осажденным золотом.

Сигнала от молекул ВРЕ в отсутствии подложки не наблюдается даже при концентрации 0.1 моль/литр при том же времени накопления сигнала. Можно лишь наблюдать пик КР молекул этанола вблизи 1450 см^{-1} . Усиление сигнала происходит в присутствии наноструктурированного участка никеля с осажденным золотом, при этом концентрация раствора была на 4 порядка меньше (10^{-5} моль/литр). На рис. 2.1.23 хорошо различимы два характерных пика молекулы ВРЕ вблизи 1607 и 1633 см^{-1} . Таким образом, наноструктуры

никеля, декорированные золотом, демонстрирует заметное усиление сигнала КР тестовых молекул.

Оценим это усиление. Как известно, усиление поля происходит вблизи наноструктур на расстоянии порядка их размера, поэтому для оценки коэффициента усиления посчитаем количество молекул, находящихся в слое 100 нм при концентрации раствора 10^{-5} моль/л. При диаметре лазерного пучка 1 мкм^2 на поверхности мишени, оно составляет 100 молекул. В отсутствие мишени при концентрации раствора 0.1 моль/л в объеме пучка ($1 \times 10 \text{ мкм}$, где 10 мкм - эффективная длина перетяжки) находится 10^8 молекул. Пик молекулы ВРЕ наблюдается при частоте сдвига 1605 см^{-1} . В присутствии мишени наноструктурированного никеля с осажденным золотом, интенсивность сигнала равна 1700 отсч/сек, а в растворе без подложки она составляет 10 отсчет/с. Следовательно, усиление сигнала КР на наноструктурированной подложке никеля с осажденным золотом равно 10^8 , т. е. наблюдается эффект ГКР. Отметим, что сигнал КР от плоских участков никелевой мишени, декорированных золотом, не превышает уровень шума. Это означает, что специфическая адсорбция молекул ВРЕ к золоту отсутствует.

Как отмечалось выше, наноструктуры на золоте, реализованные путем абляции в воде пикосекундными лазерными импульсами демонстрирует ГКР, и коэффициент усиления составляет 10^4 [30-31], в то время как наноструктурированная подложка никеля, декорированная золотом, дает усиление КР в 10^8 раз. Причина этого обусловлена различной морфологией наноструктур. Как видно на рис. 2.1.22, наноструктуры никеля, декорированные золотом, представляют собой многогранники с закругленными вершинами. Радиус кривизны таких закруглений гораздо меньше, чем радиус наноструктур на золоте ($\sim 100 \text{ нм}$), поэтому и поле вблизи таких наноструктур значительно больше. Таким образом, сигнал от наноструктурированной площадки никеля, декорированной золотом, превосходит на несколько порядков сигнал, наблюдаемый на наноструктурированной мишени золота от той же молекулы.

Как видно из представленных данных, наноструктурированная мишень никеля с осажденным золотом демонстрирует эффект ГКР с коэффициентом усиления 10^8 , что указывает на возможность использовать такие подложки в качестве сенсоров для мониторинга окружающей среды. При этом их изготовление гораздо экономичнее, чем из чистого золота, т.к. активный металл для ГКР (золото) наносится в виде тонкого слоя.

Другая возможность применения наноструктурированных никелевых подложек является создание носителей информации. Каждая из наноструктур является однодоменной и независимой от соседней. Плотность структур, оцененная из рис. 2.1.21б, составляет $4 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Если на каждую наноструктуру записать 1 бит информации путем ее намагничивания, то плотность записи составляет 10 гигабит/см^2 , что намного превышает существующую плотность записи.

2.1.3. Исследования смачиваемости наноструктурированных поверхностей

Супергидрофобные поверхности (СГП) представляют особый интерес, поскольку они могут обладать рядом новых полезных свойств, такими, как самоочистка, затрудненное образование льда и т.д. СГП часто сравнивают с листом лотоса, на поверхности которого капли могут долго лежать без смачивания вследствие наличия на его поверхности регулярных микроворсинок. В общем случае, преобразование исходно гидрофильной поверхности в СГП предполагает создание на ней специального рельефа. На этот рельеф потом может быть нанесено гидрофобное покрытие, например, слой углерода или ряда полимеров, но основную функцию гидрофобности обеспечивает все же сам рельеф.

Существуют две модели смачивания рельефа поверхности каплей. В первой модели – Венцеля – предполагается, что капля полностью смачивает рельеф [2.24]. В другой модели, модели - Касси и Бакстера - предполагается, что поверхность рельефа смачивается не полностью, поскольку воздух оказывается захваченным в минимумах рельефа [2.25]. Возникает весьма сложный тип интерфейса – твердое тело/воздух/жидкость/жидкость. Это сводится к тому, что измеряемый (видимый в микроскоп) угол смачивания всегда больше, чем на плоской неструктурированной поверхности.

По Венцелю, наблюдаемый угол смачивания θ_w определяется соотношением

$$\cos \theta_w = r \cos \theta_0, \quad (1)$$

где r – отношение раскрытой площади капли к наблюдаемой площади капли, θ_0 – угол смачивания на плоской поверхности без рельефа. Поскольку r всегда больше единицы, эта модель предсказывает, что контактный угол уменьшится/увеличится с увеличением шероховатости поверхности для поверхности, которая изначально была гидрофильной ($\theta_0 < 90^\circ$)/гидрофобной ($\theta_0 > 90^\circ$).

В модели Касси-Бакстера наблюдаемый контактный угол θ_{CB} определяется соотношением:

$$\cos \theta_{CB} = -1 + f(1 + \cos \theta_0), \quad (2)$$

где f определяет площадь проекции твердой поверхности, смоченной жидкостью, отнесенную к полностью покрытой поверхности. Поскольку f всегда меньше единицы, эта модель всегда предсказывает увеличение гидрофобности независимо от величины начального угла смачивания θ_0 . Чем меньше f , тем больше измеряемый контактный угол.

Определение преимущественного состояния капли на шероховатой поверхности часто является нетривиальной задачей. С другой стороны, наблюдаемый контактный угол со структурированной поверхностью является результатом минимизации поверхностной энергии капли. Было обнаружено, что наиболее энергетически выгодным состоянием будет состояние по модели Касси-Бакстера, если контактный угол на плоской поверхности θ_0 будет меньше, чем критический угол θ_c , определяемый соотношением

$$\cos \theta_c = (f - 1)/(r - f). \quad (3)$$

Если $\theta_0 > \theta_c$, то полное или частичное смачивание имеет место вследствие проникновения жидкости в рельеф.

Одним из наиболее перспективных способов применения гидрофобных структур на поверхности стали является уменьшение трения об лед [2.26]. Bowden [2.27] первым провел серию экспериментов, посвященных влиянию смачивания на трение об лед. Основным результатом его исследований стал тот факт, что для наиболее легко смачиваемых поверхностей коэффициент трения достигает своего максимального значения. Недавние исследования, посвященные шероховатости поверхности на микро- и наномасштабах, которая увеличивает гидрофобность (эффект лотоса) и гидрофильность поверхности, показали, что смачиваемость и шероховатость поверхность в наномасштабе тесно связаны между собой [2.28 - 2.34]

В настоящее время большинство работ по созданию СГП посвящено формированию микроструктур [2.35, 2.36]. Установлен характерный размер и морфология структур, обеспечивающая максимальный угол смачивания. Представляется возможным расширить класс структур, на которых возможно создание СГП, в частности, исследовать возможность изменения угла смачивания на СОНС и ППС.

В качестве мишени использовалась оптически полированная пластина нержавеющей стали толщиной 1 мм. На рис. 2.1.24 изображена поверхность образца после воздействия на нее излучения Nd:YAG лазера с длиной волны 1064 нм. Облучение проводилось на воздухе.

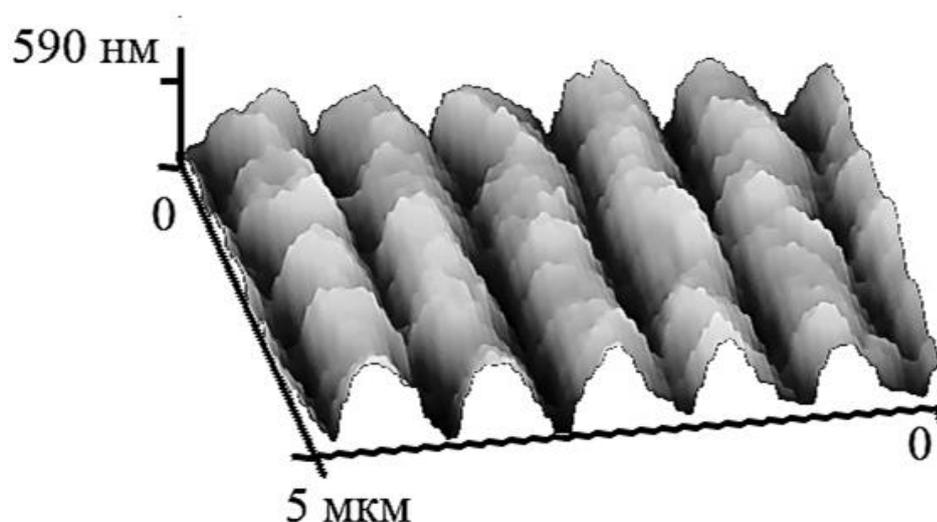


Рис. 2.1.24. Поверхность стальной мишени после воздействия излучения Nd:YAG лазера на воздухе, плотность энергии $0,16 \text{ Дж/см}^2$, длительность импульса 10 пс, длина волны 1064 нм, наноструктуры сформированы за 13 импульсов. Изображения получены с помощью АСМ.

Как видно на рис. 2.1.24, в результате воздействия лазерного излучения на поверхности мишени образуются ППС с периодом, близким к длине волны падающего излучения. Кроме того, при некоторых параметрах абляции в направлении, перпендикулярном основной решетке, были обнаружены мелкомасштабные периодические структуры с амплитудой около 50 нм (рис. 2.1.25). Механизм их формирования подробно рассмотрен в разделе 2.4.

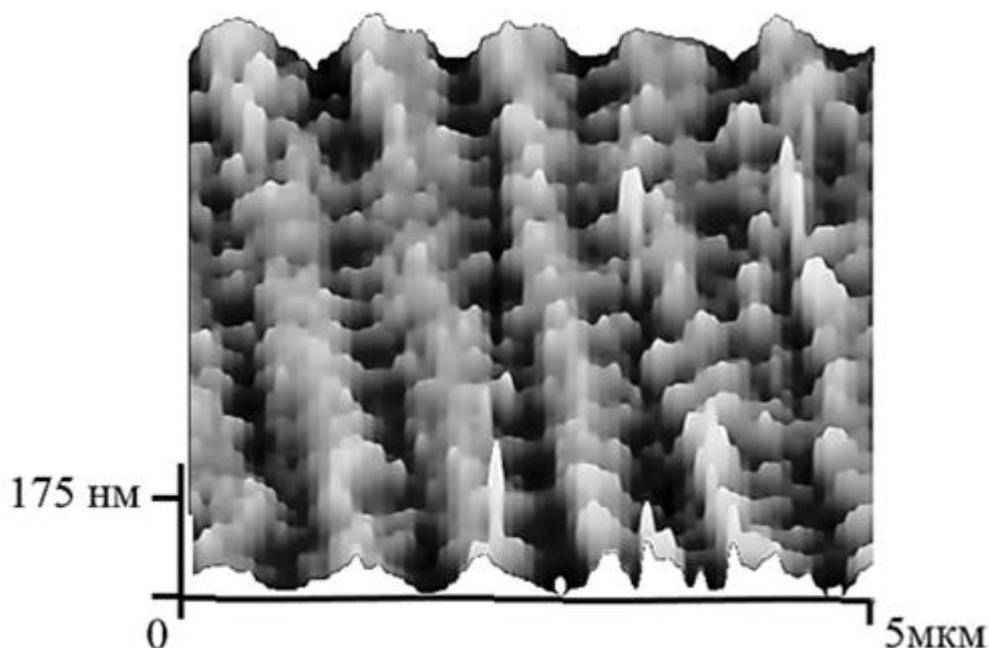


Рис. 2.1.25. Вид поверхности стальной мишени с мелкомасштабными периодическими наноструктурами (МПС), перпендикулярными к основным ППС. Nd:YAG, плотность энергии $0,16 \text{ Дж/см}^2$, 6 импульсов, длительность импульса 10 пс, длина волны 1064 нм. Изображения получены с помощью АСМ.

Следует подчеркнуть, что МПС образовались только в случае воздействия 6 импульсов на точку. При увеличении числа воздействующих импульсов МПС не наблюдались (рис. 2.1.24).

Морфология облученной поверхности нержавеющей стали, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа с полевой эмиссией, представлена на рис. 2.1.26-2.1.27.

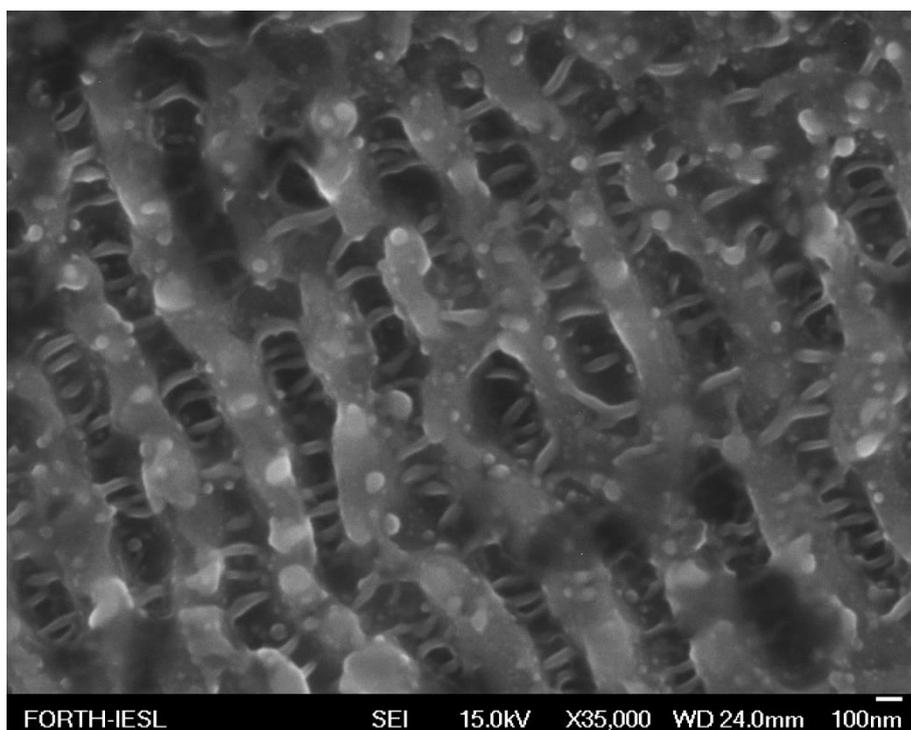
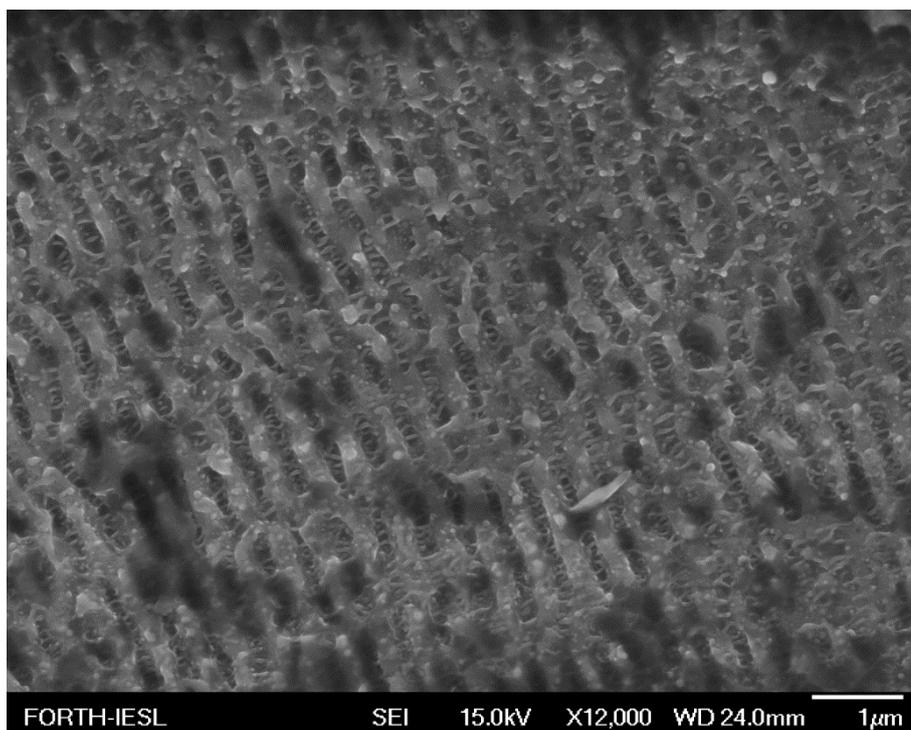


Рис. 2.1.26-2.1.27. Вид поверхности нержавеющей стали, облученной с помощью излучения видимого диапазона. Nd: YAG лазер $\lambda=532$ нм, $\tau_p=10$ пс, $f=50$ кГц, 6 импульсов на точку, $J=0,16$ Дж/см². Изображения получены с помощью СЭМПЭ.

На фотографиях отчетливо виден результат обработки: рельеф поверхности имеет периодическую структуру с периодом порядка длины волны лазерного излучения, при помощи которого проводилось облучение поверхности (532 нм) Направление периодической структуры

параллельно вектору поляризации падающего излучения. На вершинах периодических структур наблюдаются наноструктуры сферической формы размером 50-100 нм, а в углублениях – МПС, перпендикулярные основным периодическим структурам и имеющие размер порядка 50 нм.

В ходе работы была исследована зависимость морфологии облученной поверхности от лазерных параметров. Морфология поверхности образца (шероховатость, период структур и др.) определялась при помощи АСМ и СЭМПЭ. Параметры режимов абляции и характеристики полученных поверхностей приведены в табл. 6. Стоит особо отметить, что в результате воздействия лазерного излучения существенным образом возрастает площадь поверхности мишени.

Таблица 6. Параметры лазерного облучения и характеристики обработанных поверхностей

№	f, кГц	Число импульсов	Плотность энергии, Дж/см ²	Период ППС, нм	Ra, нм	RMS, нм	P-V, нм	S-ratio
5	250	6	0,16	1060	29	36	315	1,1
8	250	6	0,25	1019	49	60	600	1,35
10	250	6	0,33	941	56	70	567	1,49
12	250	8	0,48	1060	52	65	532	1,2
13	250	13	0,48	1075	68	84	703	1,6
14	250	20	0,48	980	108	135	827	1,44
15	250	13	0,16	1028	71	84	571	1,29
16	250	8	0,16	941	63	78	581	1,28
17	350	11	0,3	998	75	92	705	1,32
18	450	14	0,24	1048	81	100	773	1,32
19	450	10	0,24	1023	74	88	584	1,31
20	600	14	0,18	1093	70	86	628	1,28
21	800	18	0,14	992	68	86	695	1,32
22	1000	23	0,11	1015	67	86	670	1,32
24	150	5	0,66	982	62	78	612	1,18

Морфология облученных поверхностей определялась следующими параметрами:

$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |z(x)| dx$ – среднеарифметическое отклонение профиля,

$RMS = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L z(x)^2 dx}$ – среднеквадратичное отклонение профиля,

P-V – максимальный перепад высот,

S-ratio – коэффициент увеличения площади поверхности.

Во всех случаях на мишени возникали ППС. При малом числе импульсов ($n=3$) периодические структуры занимают отдельные области на облученной поверхности, с увеличением числа импульсов однородность ППС растет и при $n=6$ образуется равномерная решетка на всей обработанной поверхности с формированием МПС. При дальнейшем увеличении числа импульсов МПС не формируется. Эта эволюция показана на рис. 2.1.28.

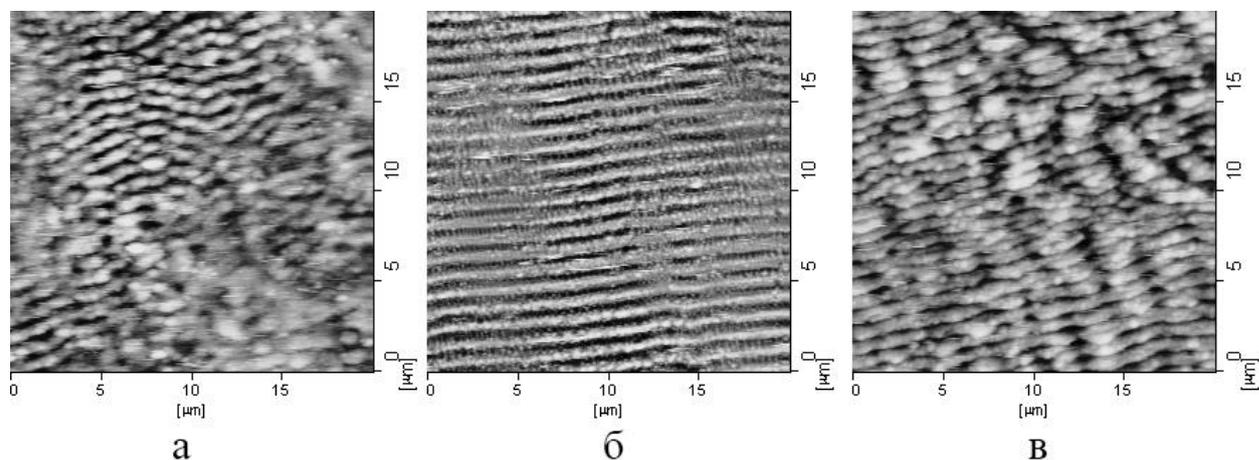


Рис. 2.1.28. Поверхность стали после ее облучения при различном числе импульсов n : а – 3 импульса, б – 6 импульсов, в – 20 импульсов. В моноимпульсном режиме ППС отсутствуют, при $n=3$ ППС занимают отдельные участки мишени. С увеличением n возрастает однородность ППС на обработанной поверхности. Плотность энергии излучения $0,16 \text{ Дж/см}^2$.

Помимо ППС, на обработанной поверхности также присутствуют СОНС.

В ходе работы были исследованы зависимости среднеарифметического отклонения профиля (R_a) и максимального перепада высот ($P-V$) в зависимости от плотности энергии лазерного излучения при неизменном числе импульсов, а также изменение этих параметров при вариации числа импульсов, под воздействием которых были сформированы наноструктуры на поверхности стали. Эти зависимости показаны на рис. 2.1.29.

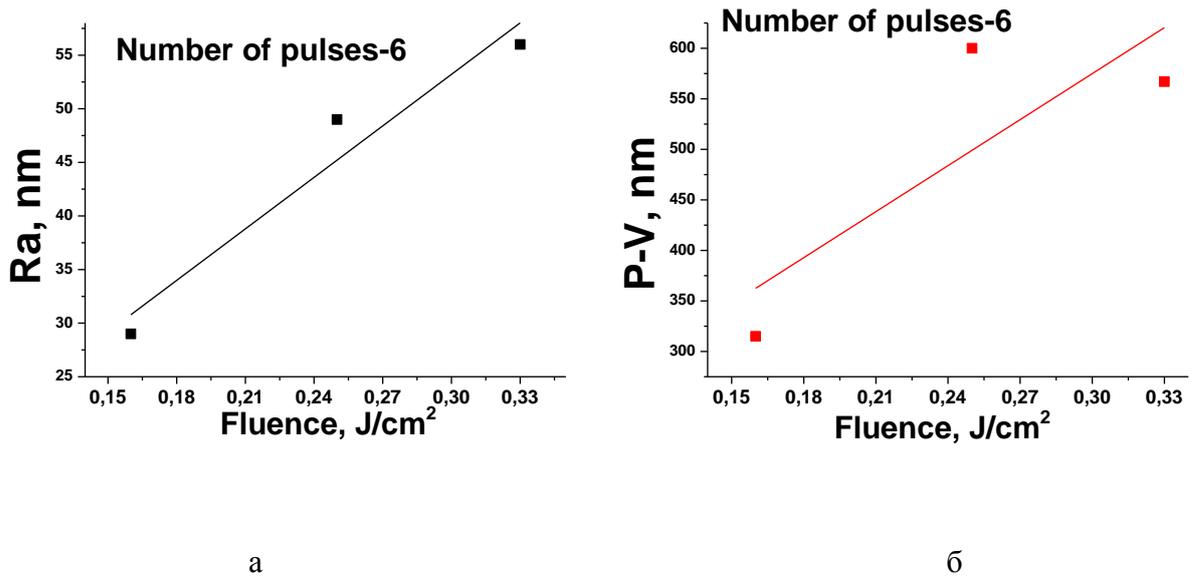


Рис. 2.1.29. Зависимость параметров Ra (а) и $P-V$ (б) шероховатой поверхности стали от плотности энергии при воздействии лазерных импульсов длительностью 10 пс, длина волны лазерного излучения 1064 нм, наноструктуры сформированы за 6 импульсов. Подписи к меткам соответствуют номеру образцов из табл. 1. Погрешность измерений составляла 0,5 %.

Видно, что при одинаковом числе импульсов параметры шероховатости поверхности образца существенно зависят от плотности энергии. Как упоминалось в разделе 2.1.1, с ростом плотности энергии лазерного излучения средний размер структур увеличивается и, как следствие, увеличивается их высота, что отражается на параметрах Ra и $P-V$ (рис. 2.1.30).

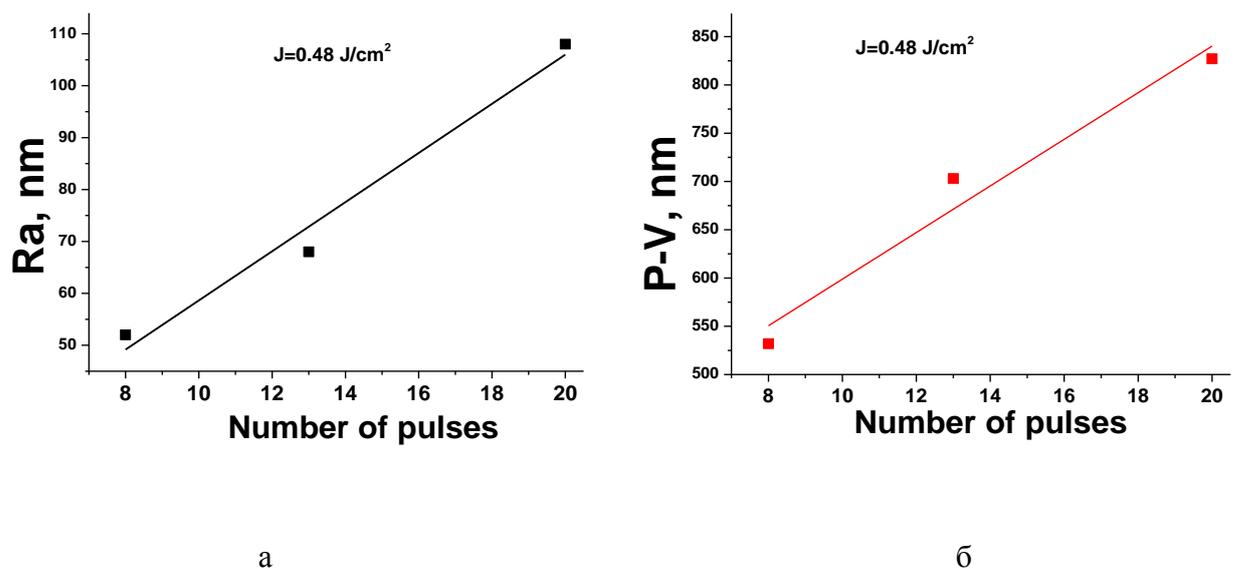


Рис. 2.1.30. Зависимость шероховатости поверхности стали от числа импульсов при воздействии лазерных импульсов длительностью 10 пс, длина волны излучения 1064 нм, а - среднеквадратичное отклонение, б- максимальный перепад высот. Погрешность измерений составляла 0,5 %.

Наблюдается практически линейное увеличение шероховатости поверхности мишени при возрастании числа лазерных импульсов. Как и на предыдущих графиках, видно, что шероховатость поверхности весьма слабо изменяется при существенном увеличении плотности энергии излучения.

При изменении плотности энергии падающего излучения было обнаружено изменение периода ППС. Соответствующая зависимость представлена на рис. 2.1.31.

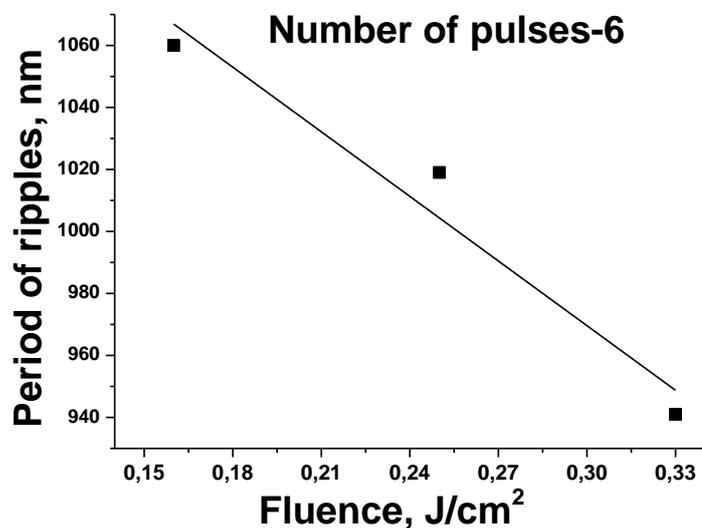


Рис. 2.1.31. Зависимость периода ППС на поверхности стали от плотности энергии лазерного излучения. Число импульсов на точку равно 6.

Видно, что при плотности энергии 0,16 Дж/см² период ППС совпадал с длиной волны лазерного излучения. При увеличении плотности энергии в 2 раза период ППС сократился на 10%. Подобная зависимость описана в работе [34] по наноструктурированию титана. Авторы связывают изменение периода ППС с изменением значения диэлектрической проницаемости, от которой зависит период структур.

На полученных наноструктурированных подложках был измерен их угол смачивания. Фотографии капли воды на таких подложках представлены на рис. 2.1.31.

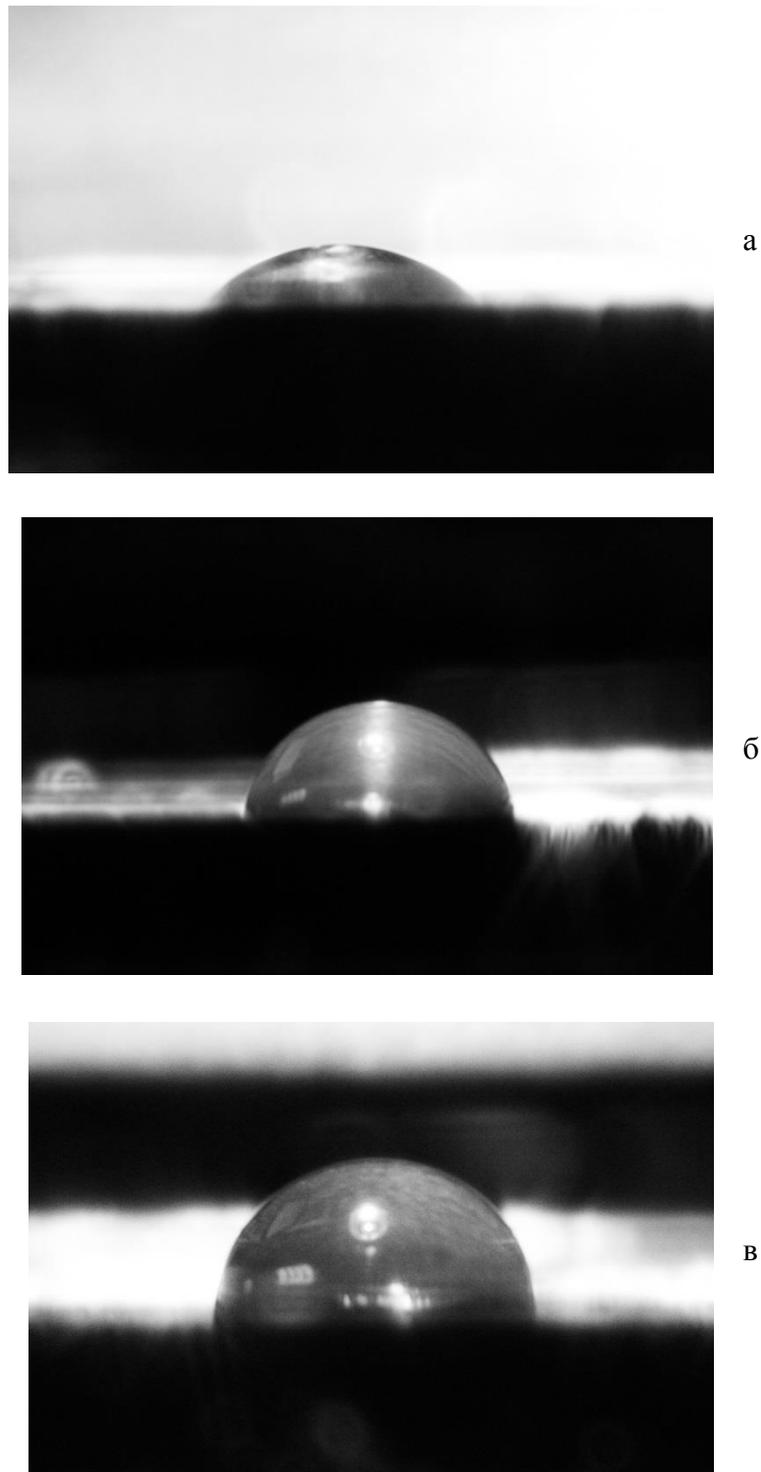


Рис. 2.1.31 . Смачивание поверхности нержавеющей стали каплей воды в зависимости от плотности энергии лазерного излучения, воздействующего на мишень: а - исходная поверхность, б - плотность энергии излучения $0,16 \text{ Дж/см}^2$, в - плотность энергии излучения – $0,48 \text{ Дж/см}^2$.

Как видно из рисунков, с увеличением плотности энергии воздействующего лазерного излучения на поверхность образца капля воды становится более округлой (контактный угол

растет), угол смачиваемости поверхности мишени увеличивается. Иными словами, поверхность становится гидрофобной. Было проведено подробное исследование зависимости угла смачивания наноструктурированной поверхности от воздействующего на нее лазерного излучения с различной плотностью энергии. Результаты представлены на рис. 2.1.32.

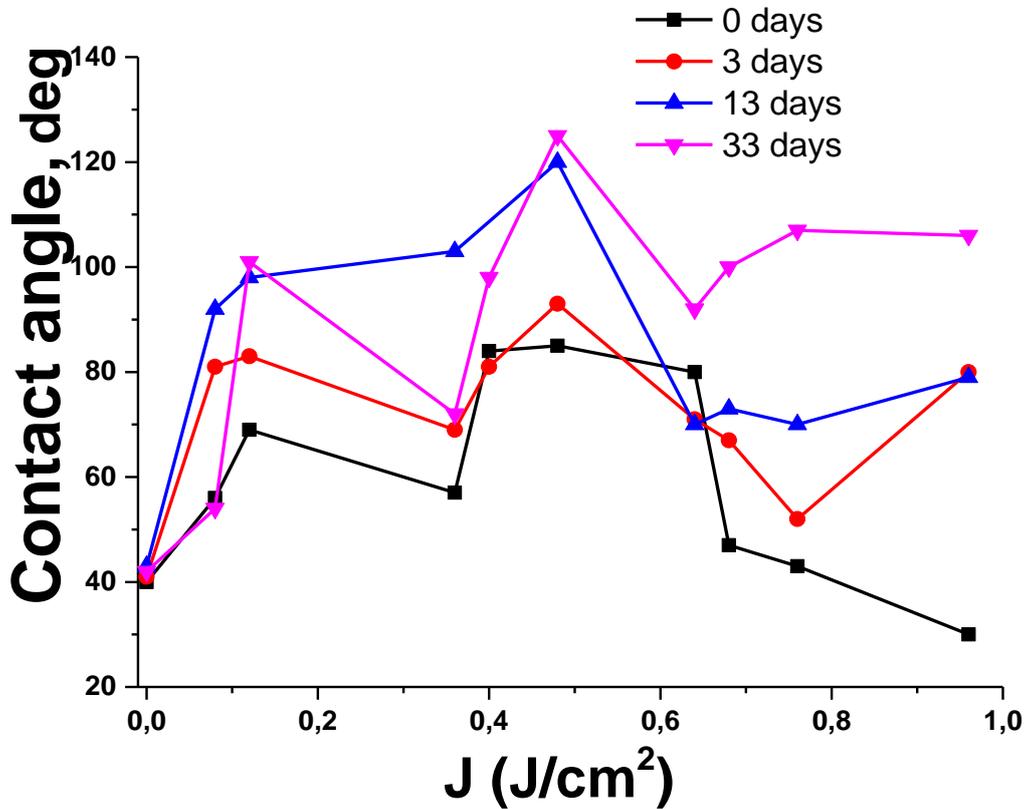


Рис. 2.1.32. Зависимость изменения угла смачивания наноструктурированной поверхности нержавеющей стали как функция плотности энергии лазерного излучения, 6 импульсов на точку. Кривой каждого цвета соответствуют результаты, полученные за указанное количество дней, прошедших после облучения.

Как видно, максимальный угол смачивания сразу после облучения (черная кривая) коньков наблюдается при $J = 0,4 - 0,48$ Дж/см². Погрешность измерений составляла 0,5 %.

В этом случае лазерное воздействие приводит к созданию упорядоченного массива наноструктур, которые и обеспечивают максимальный угол смачивания. Стоит отметить, что последующие увеличение плотности энергии излучения приводит к уменьшению угла смачивания. Поскольку R_a зависит от плотности энергии, можно сказать, что существует оптимум его значения, при котором наблюдается максимальный эффект гидрофобности поверхности.

Вместе с тем, при вышеупомянутых плотностях энергии максимальный угол смачивания наблюдается сразу после облучения поверхности. Исходя из анализа кривых, приведенных на рис. 32, можно сделать вывод, что со временем, прошедшим после лазерной обработки конька, угол смачивания изменяется коренным образом. Он растет при использовании любой из плотностей энергии в выбранном диапазоне. Однако, наибольший рост угла смачивания (максимальный коэффициент производной функции от времени после облучения) наблюдается при плотностях энергии $J= 0,68$ и $0,76$ Дж/см² (т.е. при относительно высоких плотностях энергии лазерного излучения). Постоянный рост угла смачивания со временем, по-видимому, связан с окислением поверхности нержавеющей стали на воздухе. Известно, что поверхности, покрытые оксидной пленкой, хуже смачиваются жидкостью.

Наглядный график зависимости угла смачивания от времени, прошедшего после облучения, представлен на рис. 2.1.33.

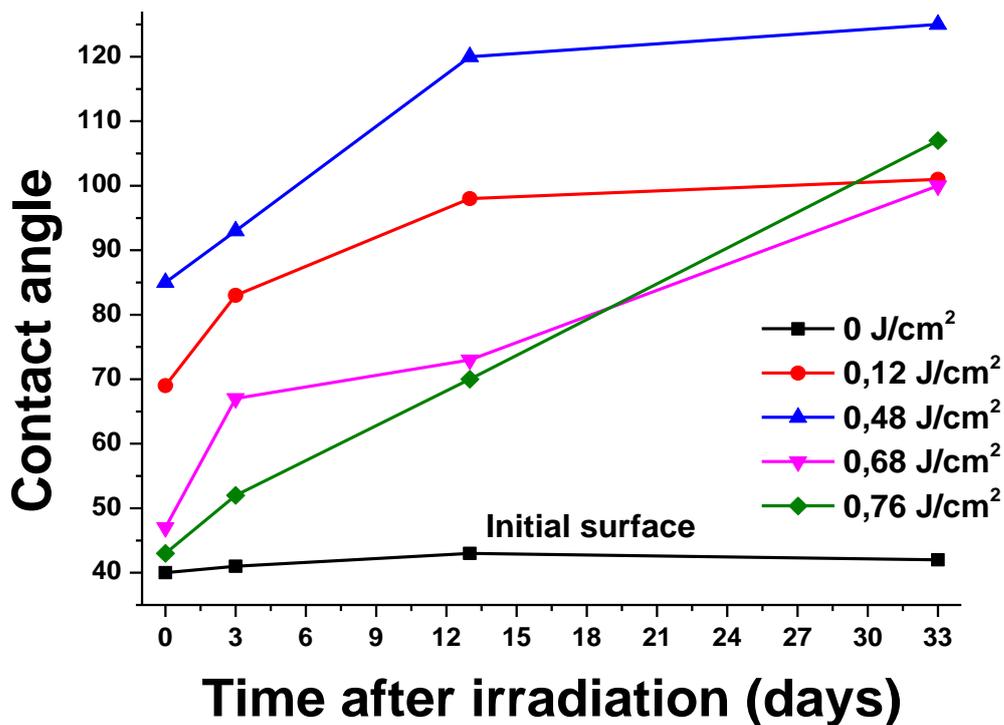


Рис. 2.1.33. Изменение угла смачивания наноструктурированной поверхности нержавеющей стали как функция времени, прошедшего после облучения, 6 импульсов на точку. Погрешность измерений составляла 0,5 %.

Контактный угол на плоской поверхности θ_0 равен 40°. Как уже говорилось выше, угол смачивания изменяется в зависимости от плотности энергии лазерного излучения и от времени, прошедшего после абляции. Здесь стоит отметить, что угол смачивания исходной поверхности минимален по сравнению с облученными участками нержавеющей стали. Т. е., в любом случае,

лазерная абляция материала приводит к созданию гидрофобной поверхности. Таким образом, экспериментально показана возможность существенно увеличивать угол смачивания поверхности с помощью нанесения периодических структур. Образование наноструктур позволяет изменять шероховатость поверхность, что вносит основной вклад в гидрофобность поверхности. Исследование антифрикционных свойств таких наноструктурированных поверхностей нержавеющей стали показывают, что модельный объект с таким лезвием, при прочих равных условиях, проходит по льду расстояние на 40% большее по сравнению с исходным образцом. Таким образом, экспериментально показано уменьшение коэффициента трения объектов скольжения, благодаря изменению угла смачивания вследствие нанесения наноструктур.

2.2. Получение двумерных периодических наноструктур с помощью метода двойной лазерной экспозиции

Как отмечалось выше, формирование СОНС связано с выталкиванием расплава мишени парами окружающей среды или как результат работы сил давления пара окружающей жидкости на слой расплава на поверхности мишени. Давление в разных точках поверхности материала обусловлено существованием неровностей поверхности, которые плавятся в первую очередь. Действительно, шероховатости исходной поверхности при помощи Фурье-преобразования можно представить в виде суммы периодических функций. При воздействии лазерного излучения на мишень на ее поверхности образуется слой расплава, который окружен парами среды. Вытеснение расплава происходит из области более высоких в области более низких давлений. При густом Фурье-спектре объем расплава относительно велик, при редком объем вытесняемого расплава может оказаться недостаточным. В итоге, выталкивание расплава происходит на нескольких близких Фурье-компонентах наибольшей амплитуды и, как следствие, формируются наноструктуры, размер которых определяется средним периодом этих компонент.

В первом разделе главы было установлено, что распределение структур по размерам зависит от таких параметров, как плотность энергии лазерного излучения и длительность импульса. Однако, в силу отсутствия явной зависимости размера самоорганизующихся наноструктур от экспериментальных параметров, точно контролировать их размеры не представляется возможным. Такая возможность появляется, если изменять граничные условия их образования – размеры наноструктур зависят от этих условий.

Такую морфологию на поверхности мишени можно реализовать с использованием метода двойной экспозиции. Суть этого метода заключается в реализации взаимно перпендикулярных систем ППС с расположенными на них наноструктурами (со-существование ППС и СОНС).

Метод двойной экспозиции содержит два этапа: первый - создание ППС на подложке, второй - поворот образца на 90 градусов и последующая его экспозиция. Поскольку ориентация ППС всегда перпендикулярна плоскости поляризации падающего излучения, на поверхности образца формируется система взаимно перпендикулярных ППС, размер которых d определяется длиной волны облучения, углом α падения лазерного излучения к мишени, а также показателем преломления n окружающей среды:

$$d = \lambda / (n \pm \sin \alpha) \quad (2)$$

В местах взаимного пересечения ППС будут формироваться наноструктуры, размер которых будет определяться областью этого пересечения.

Впервые такой метод использовался при создании двумерных периодических структур на поверхности карбида кремния и германия при их лазерной абляции фемтосекундными импульсами на воздухе [2.37, А7].

В настоящем разделе представлены экспериментальные результаты по реализации взаимно перпендикулярных систем ППС (с расположенными на местах их пересечения наноструктурами) на поверхностях вольфрама и кремния при помощи двойной экспозиции (двукратное облучение мишени с ее поворотом на 90°). Применение метода двойной экспозиции в жидкостях открывает возможности управления морфологией наноструктур.

Представленные результаты опубликованы в [А12-А17]. Работа выполнена совместно с Серковым А. А., Шафеевым Г. А., Э. Стратакисом, М. Барбероглоу, К. Фотакисом, В. Н. Столяровым, И. Н. Столяровым.

2.2.1. Образование двумерного массива наноструктур на поверхности кремния с использованием метода двойной экспозиции

Формирование двумерного однородного массива наноструктур предполагает двукратное облучения поверхности образца с его поворот на 90° между экспозициями.

Вид поверхности кремния после первой и второй экспозиций с помощью фемтосекундных лазерных импульсов в этаноле представлен на рис. 2.2.1.

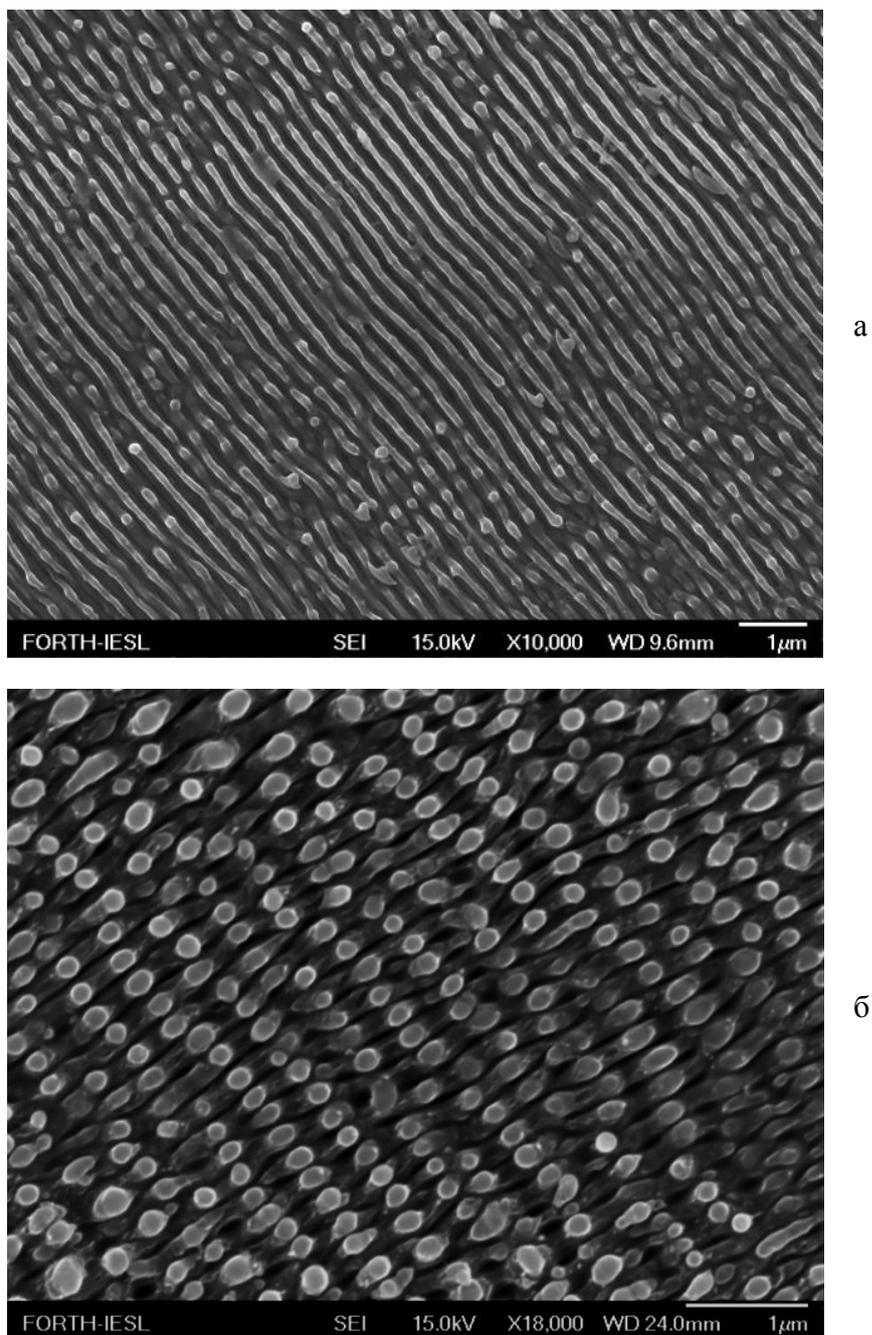


Рис. 2.2.1. Морфология поверхности кремния: а - после первой экспозиции и б - после второй экспозиции. Поворот образца на 90° между экспозициями. 2-ой гармоника Ti: sapphire лазера с длиной волны 400 нм и длительностью импульса 400 фс в этаноле. Плотность энергии лазерного излучения на поверхности мишени $0,29 \text{ Дж/см}^2$. Плоскость поляризации лазерного излучения перпендикулярна ориентации ППС. Масштабная метка 1 мкм.

Из сопоставления двух снимков можно сделать вывод, что первое экспонирование кремния фемтосекундными лазерными импульсами на кремний приводит к образованию однородных ППС, период которых около 250 нм. Вместе с тем заметно и формирование СОНС на гребнях ППС со средним поперечным размером 150-250 нм, но они нерегулярны, и плотность их мала.

Поворот образца да 90° и его последующие облучение позволяет создать регулярный двумерный массив периодических структур, являющиеся результатом наложения двух взаимно перпендикулярных систем ППС. На вершинах таких ППС расположены наноструктуры с размером, сопоставимым с периодом ППС, около 200- 220 нм. Чтобы оценить влияние на морфологию наноструктур таких экспериментальных параметров, как плотность энергии, была проведена серия экспериментов. На рис. 2.2.2. показана морфология поверхности кремния после его облучения фемтосекундными лазерными импульсами в этаноле с различной плотностью энергии.

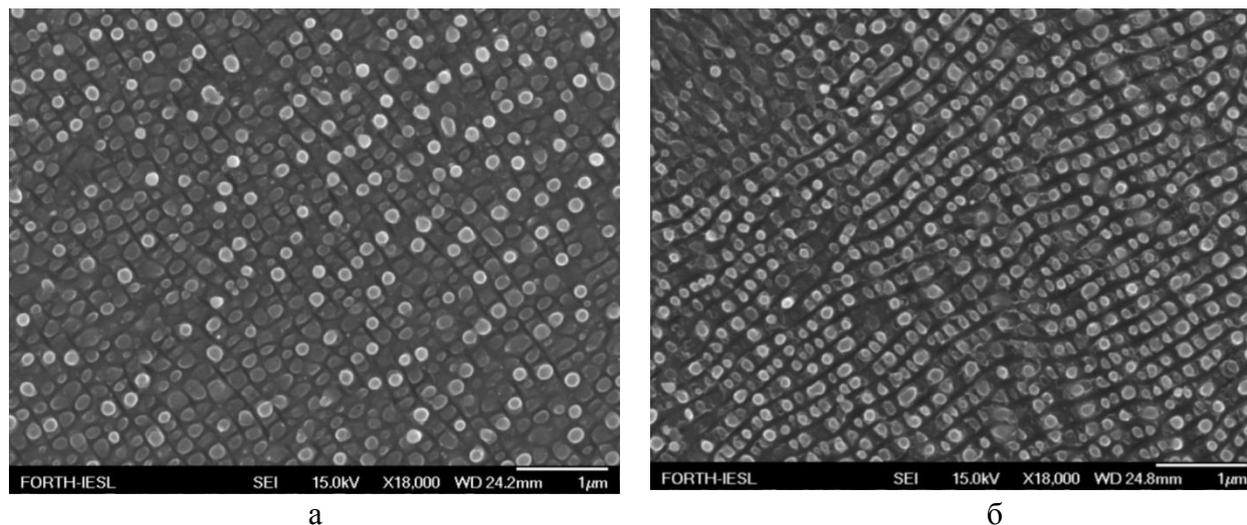
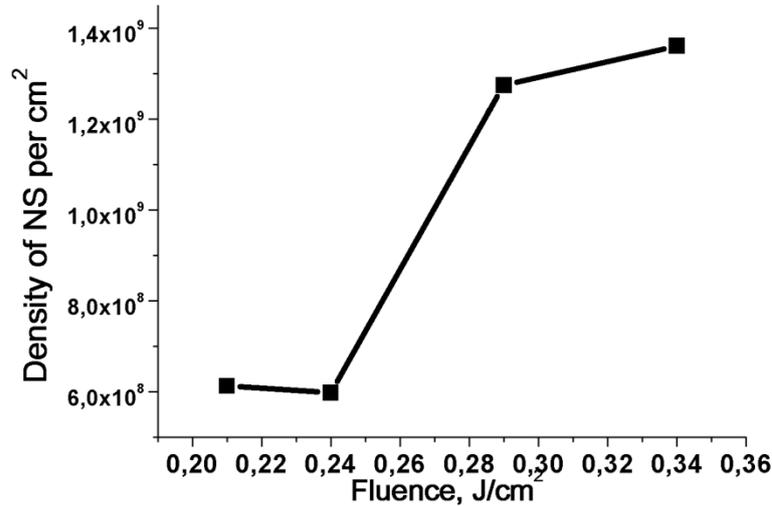
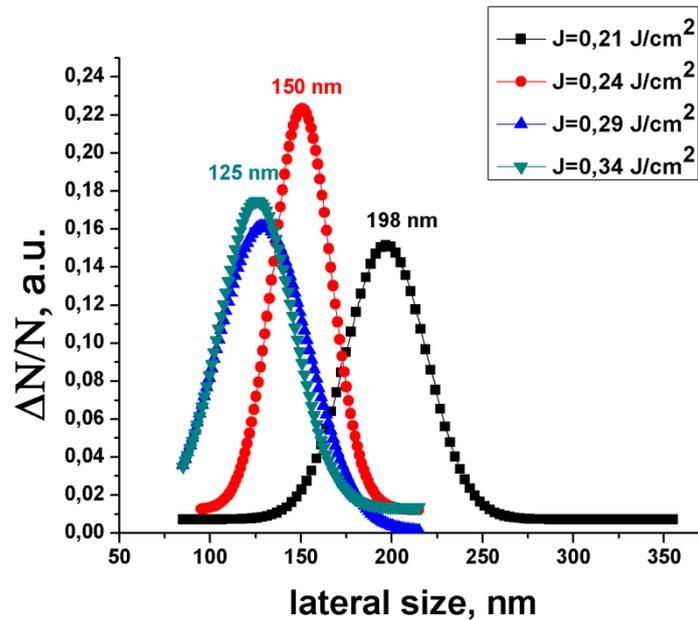


Рис. 2.2.2. Морфология поверхности кремния, подвергнутого двукратному воздействию фемтосекундных лазерных импульсов в этаноле с поворотом образца на 90° между экспозициями. Плотность энергии лазерного излучения: а - $0,24 \text{ Дж/см}^2$, б - $0,34 \text{ Дж/см}^2$. Масштабная метка соответствует 1 мкм.

Как и в случае облучения мишени кремния фемтосекундными лазерными импульсами с плотностью энергии $0,29 \text{ Дж/см}^2$ (рис 2.2.1) в этаноле, поверхность представляет собой двумерный однородный массив взаимно пересеченных ППС с расположенными на пересечениях наноструктурами, плотность которых заметно возрастает с увеличением плотности энергии лазерного излучения. При малых плотностях энергии образование СОНС не наблюдается. Зависимости плотности и среднего поперечного размера наноструктур от плотности энергии представлены на рис. 2.2.3.



a



б

Рис. 2.2.3. Зависимость плотности (а) и поперечного размера (б) наноструктур от плотности энергии. Наноструктуры получены путем воздействия фемтосекундных лазерных импульсов на поверхность кремния в этаноле с использованием метода двойной экспозиции.

Видно, что с увеличением плотности энергии плотность структур возрастает в два раза, распределение структур по размерам заметно сужается, а максимум распределения смещается в область меньших размеров, достигая 120 нм. Т.е. при увеличении плотности энергии структуры становятся более плотными, однородными и монодисперсными.

Таким образом, использование метода двойной экспозиции позволяет создавать на поверхности кремния однородные двумерные массивы наноструктур, ограниченные взаимно перпендикулярной системой ППС.

2.2.2. Наноструктурирование вольфрама и вольфрамовых катодов с помощью метода двойной экспозиции

Вид поверхности вольфрама после воздействия на него излучения Ti:sapphire лазера в этаноле (первая экспозиция) представлен на рис. 2.2.4.

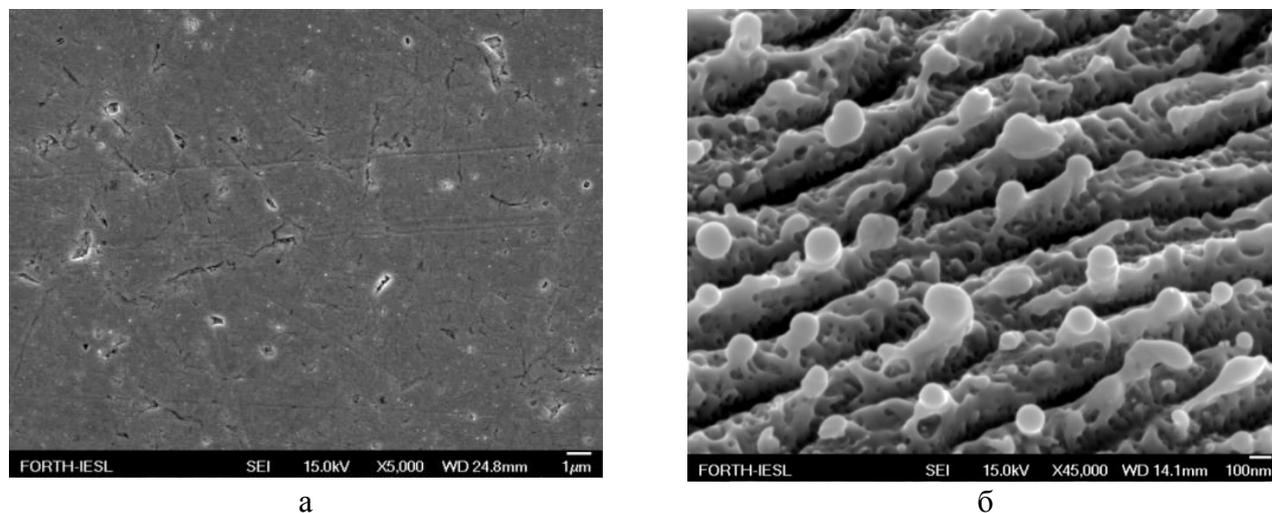


Рис. 2.2.4. СЭМПЭ изображение поверхности вольфрама до (а) и после (б) воздействия на нее фемтосекундных лазерных импульсов в этаноле, Ti:sapphire лазер с длиной волны 800 нм и длительностью импульса 180 фс, а - вид поверхности мишени, снятый под углом 25° к поверхности мишени, б - увеличенное изображение. Масштабная метка (а) 1 мкм, (б) 100 нм.

Поверхность представляет собой массив ППС, а их период колеблется в пределах 270-320 нм, что существенно отличается от теоретического значения (600 нм). Кроме того, ширина ППС неоднородна, а в некоторых участках ППС сливаются. Это может быть обусловлено тем фактом, что исходный образец вольфрама является поликристаллическим, и при воздействии на него лазерного излучения бегущая ПЭВ испытывает скачок фазы на межзеренной границе и, как следствие, возникающее интерференционное поле искажается. Впадины же между ППС соответствуют максимумам интенсивности, поэтому такие скачки отображаются и на морфологии ППС.

Следует отметить также образование сферических СОНС со средним поперечным размером 40-150 нм. Вид поверхности вольфрама после двукратного воздействия на него коротких лазерных импульсов в этаноле с поворотом образца на 90° между экспозициями представлен на рис. 2.2.5.

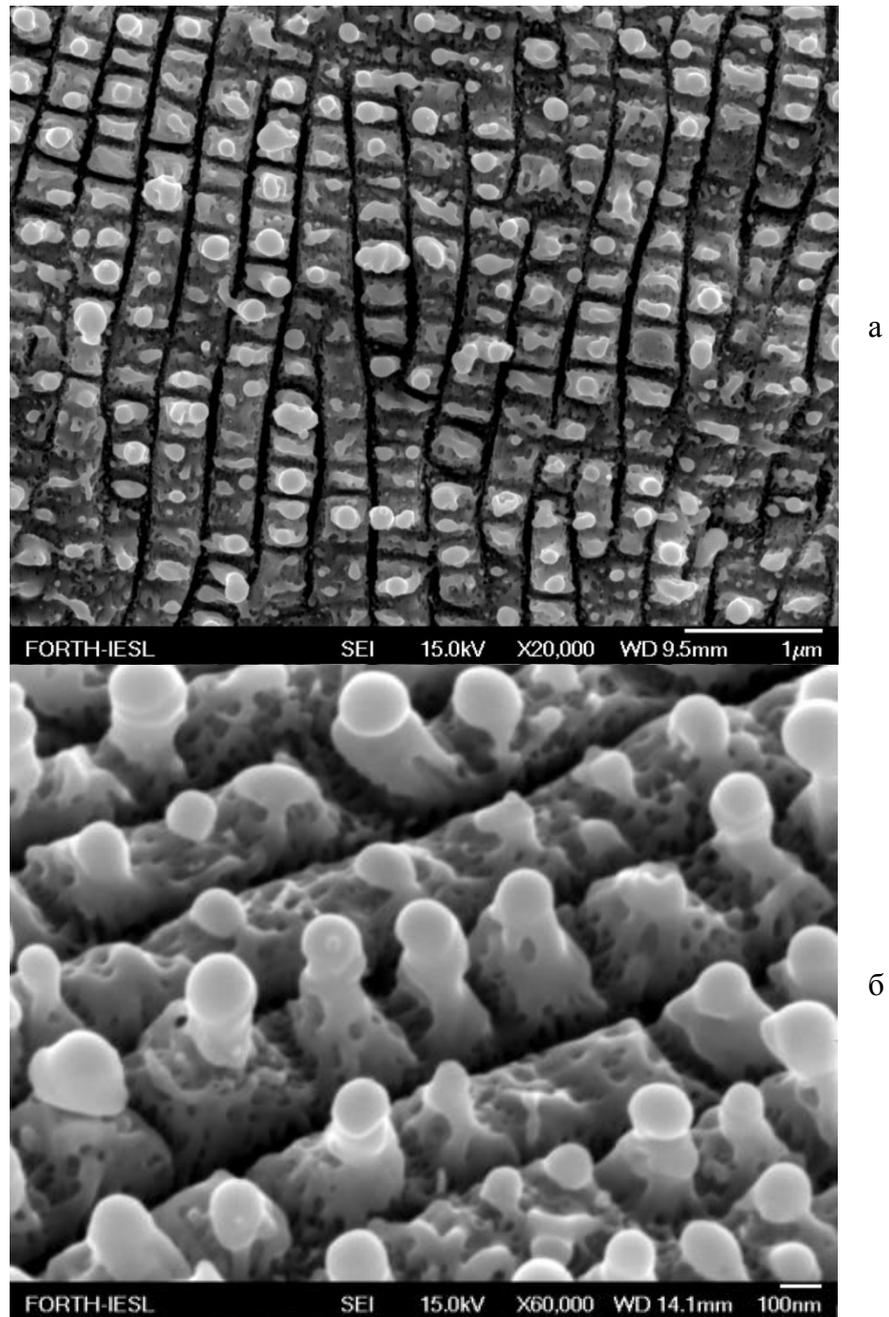


Рис. 2.2.5. Морфология поверхности вольфрама, после его лазерной абляции в этаноле с использованием метода двойной экспозиции. Ti:sapphire лазер, длительность импульса 180 фс, длина волны излучения 800 нм, частота повторения импульсов 1 кГц. Общий вид (а) с масштабной меткой 1 мкм; (б) - вид мишени, расположенной под углом 25° градусов к пучку, масштабная метка 100 нм.

Двукратное облучение мишени с использованием метода двойной экспозиции приводит к формированию однородного массива структур, при этом поверхность «расчерчена» взаимно перпендикулярными ППС, результатом чего является система квадратов, размер которых составляет 150-250 нм. Такие квадраты задают граничные условия для формирования сферических наноструктур, которые в рассматриваемой ситуации уже нельзя считать

самоорганизующимися – их период задан взаимным пересечением ППС. Плотность наноструктур, оцененная из рис. 2.2.5а, составляет 6×10^8 на см^2 . Массив наноструктур является однородным, их размер лежит в области 150-200 нм.

Уникальные физико-химические свойства вольфрама позволяют использовать его в качестве эмиттеров рентгеновских трубок. Вольфрам является тугоплавким металлом, его температура плавления составляет 3420°C [2.38]. Это делает вольфрам одним из наиболее практичных материалов для рентгеновских трубок. Плотность тока насыщения катода определяется уравнением Ричардсона - Дешмана [2.39]:

$$j = A_0(1-R) \times T^{-2} \exp(-e\phi/kT) \quad (3)$$

где R – коэффициент отражения электронов от потенциального барьера, e – элементарный заряд электрона. Если работа выхода вольфрама равна 4,54 эВ, то плотность тока насыщения может, согласно (1), достигать значений $j = 1.5 \times 10^{-7}$ А/см² при температуре 1500 К [2.40].

Образование наноструктур на поверхности металлов может также изменять их потенциальный барьер. Это обусловлено «эффектом громоотвода», при котором приложенное к металлу электрическое поле сосредоточено в основном на нановыступах поверхности. Поэтому можно ожидать, что наноструктурирование металлов будет заметным образом изменять их фото- и термоэмиссионные свойства.

Термоэлектронная эмиссия электронов с поверхности металла происходит путем туннелирования электронов вблизи поверхности через потенциальный барьер. Если приложить внешний электрический потенциал к наноструктурированной поверхности, то наноструктуры с маленьким радиусом кривизны могут выступать в качестве эффективных эмиттеров электронов, поскольку электрическое поле вблизи таких структур выше, чем около плоской поверхности. Действительно, если приложенный потенциал равен ϕ , а R - радиус кривизны структуры, то электрическое поле $E = \phi/R$. Следовательно, при уменьшении радиуса кривизны структуры приложенное поле будет усиливаться. Другими словами, потенциальный барьер вблизи таких наноструктур ниже и, как следствие, эффективная работа выхода наноструктурированного катода ниже по сравнению с исходным эмиттером. Теоретические исследования влияния геометрии нанометрового масштаба [2.41] подтверждают данное предположение.

Кроме того, если коэффициент усиления поля структурой равен $g(R)$, где R - радиус структуры, то падающее излучение будет усиливаться в g раз ($E = gE_0$). Если, к тому же, на этой наноструктуре расположена другая структура с меньшими геометрическими размерами и коэффициентом усиления $g_1(R)$, то конечное поле можно представить в виде $E_1 = g_1 E = gg_1 E_0$.

Таким образом, присутствие системы наноструктур на поверхности подложки может приводить к усилению падающего поля в несколько раз.

В работе были получены результаты по лазерному наноструктурированию промышленных вольфрамовых катодов (эмиттеров), используемых в рентгеновских трубках, с помощью метода двойной экспозиции. В экспериментах использовалось два типа лазерных источников: Nd:YAG лазер $\lambda=1,06$ мкм, $\tau_p=350$ пс, $f=300$ Гц. и Ti:Sapphire лазер $\lambda=800$ нм, $\tau_p=180$ фс, $f=1$ кГц. Лазерная абляция эмиттеров осуществлялась в этаноле. На рис. 2.2.6 представлена типичная морфология поверхности вольфрамового катода, облученного с помощью метода двойной экспозиции пикосекундными лазерными импульсами.

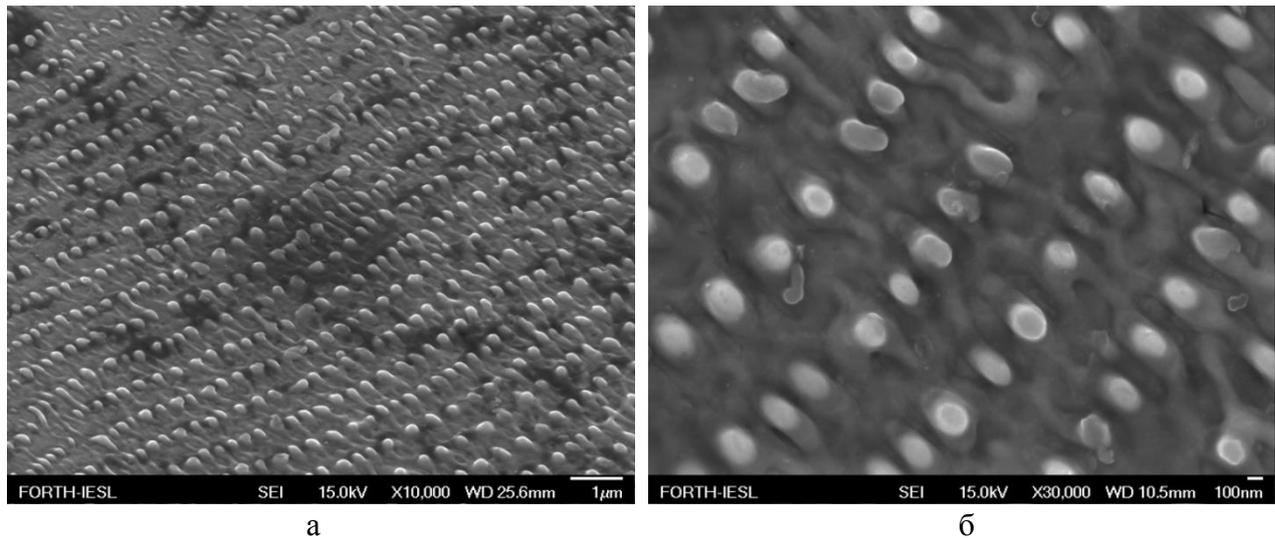


Рис. 2.2.6. Вид поверхности вольфрамового катода после облучения в этаноле. Метод двойной экспозиции. Nd:YAG лазер $\lambda=1,06$ мкм, $\tau_p=350$ пс, $f=300$ Гц; (а) - общий вид поверхности мишени, расположенной под углом 25° градусов к пучку (масштабная метка 1 мкм), (б) - увеличенное изображение (масштабная метка 100 нм).

Поверхность представляет собой взаимное наложение периодических структур с периодами 750 и 320 нм. Первые структуры – это классические рипплы с периодом, близким к теоретическому значению (800 нм). Второй тип структур следует отнести к классу мелкомасштабных периодических структур, описание которых будет представлено в разделе 2.4. По-видимому, механизм их формирования был доминантным во время воздействия лазерного излучения. Вместе с тем, несмотря на различный масштаб периодических структур, морфология наноструктур определялась их пересечением. Как следствие, массив наноструктур является упорядоченным (рис. 2.2.7)

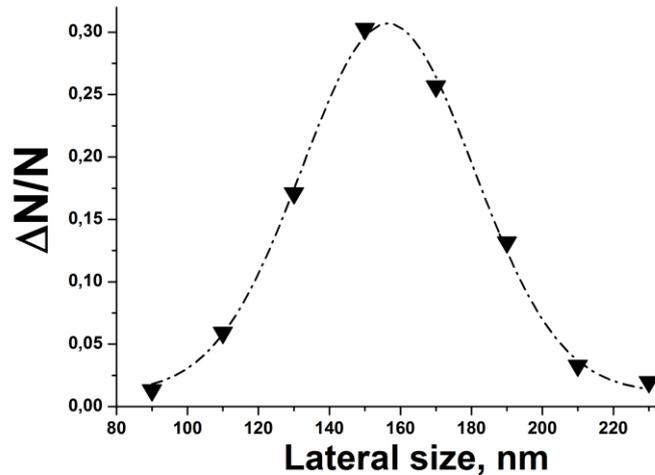


Рис. 2.2.7. Распределение наноструктур на поверхности вольфрама по размерам. Nd:YAG лазер $\lambda=1,06$ мкм, $\tau_p=350$ пс, $f=300$ Гц, $J=0,4$ Дж/см², 50 импульсов на точку.

Как видно, большинство наноструктур имеет средний размер около 150 нм, а распределение достаточно узкое.

Для исследования изменения эффективной работы выхода использовалась установка по измерению термоэмиссионного тока. Эффективная рабочая поверхность исходного образца определялась геометрическими размерами катода, в то время как облученный эмиттер имеет большую поверхность из-за образования наноструктур.

Большинство электронов испускается вершинами наноструктур, поскольку потенциальный барьер вблизи них ниже. Следовательно, эффективная рабочая поверхность наноструктурированного эмиттера отлична от исходной, однако ее расчет достаточно сложен. Для простоты в ходе измерений эффективные рабочие поверхности начального и структурированного катодов рассматривались как одинаковые.

Зависимость сопротивления исходного и структурированных образцов от температуры показывает, что воздействие пикосекундных лазерных импульсов на поверхность катода приводит к увеличению сопротивления эмиттера на 15% как при первом, так и при втором измерении. При этом лазерная абляция вольфрамового катода фемтосекундными лазерными импульсами в этаноле при первом измерении приводит к возрастанию сопротивления на 20%, а при втором на 15%. Увеличение сопротивления структурированных образцов обусловлено, по-видимому, наличием наноструктур, которые являются дефектами для электронов. Вместе с тем, согласно приведенным графикам, катод, облученный пикосекундными лазерными импульсами, ведет себя более стабильно при повторном нагреве.

Зависимость эффективной работы выхода исходной и наноструктурированных поверхностей катодов от температуры представлена на рис. 2.2.8.

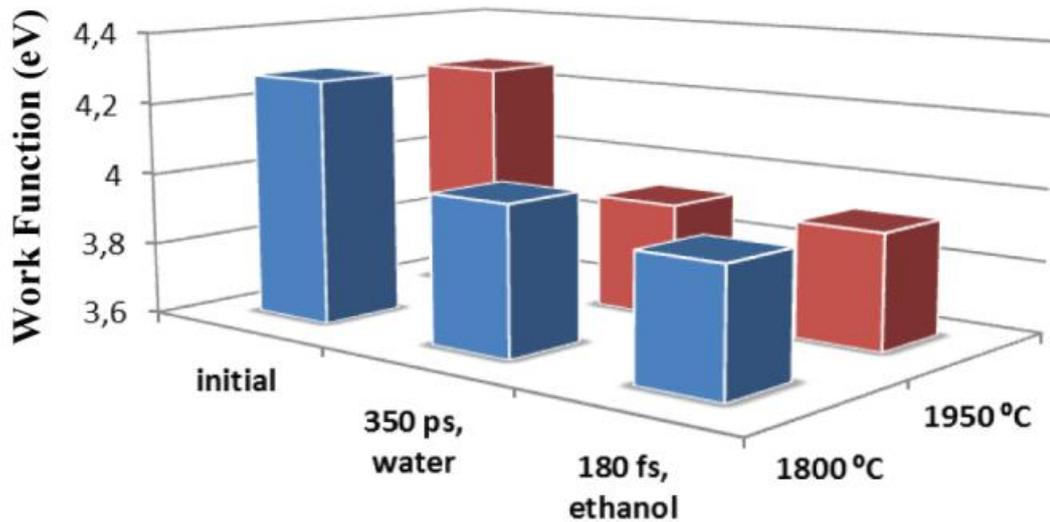


Рис. 2.2.8. Зависимость эффективной работы выхода от температуры для исходной поверхности эмиттера и двух катодов, облученных с использованием метода двойной экспозиции (Nd:YAG лазер с длительностью импульса 350 пс и Ti:sapphire лазер с длительностью импульса 180 фс). Измерения эффективной работы выхода осуществлялись при двух температурах - 1800 и 1950 °С. Точность измерения эффективной работы выхода напрямую зависела от точности измерения термоэмиссионного тока и температуры. Стандартная погрешность измерений составила $\Delta\phi = \pm 0.05$ эВ.

Как видно, с ростом температуры эффективная работа выхода уменьшается на 2,5% в случае абляции пикосекундными лазерными импульсами и на 0,5 % при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов. Изменение эффективной работы выхода исходного образца не наблюдалось. Уменьшение эффективной работы выхода по сравнению с исходной поверхностью составляет 6,7 % (0,25 эВ) при абляции в воде и 8 % (0,3 эВ) при абляции в этаноле.

Таким образом, наноструктурирование вольфрамовых катодов при помощи воздействия коротких лазерных импульсов в жидкостях с использованием метода двойной экспозиции позволяет уменьшить их эффективную работу выхода и повысить срок службы.

2.2.3. Лазерное наноструктурирование карбида кремния

Лазерная абляция твердых тел в жидкостях позволяет создавать наноструктуры, свободные от посторонних веществ и ионов, в отличие от абляции в воздухе, часто приводящей к окислению поверхности или образованию нестехиометрического состава облученной поверхности. Напротив, абляция в жидкости не приводит к изменению химического состава мишени из-за высокого давления паров окружающей жидкости вблизи расплава, которое способствует удалению различных веществ с поверхности образца. Таким образом, наноструктурирование карбида кремния с помощью лазерной абляции, например, в этаноле с использованием метода двойной экспозиции позволит изменить его оптические свойства.

Вид поверхности 3Н-SiC после первой экспозиции с помощью фемтосекундных лазерных импульсов в этаноле представлен на рис. 2.2.9.

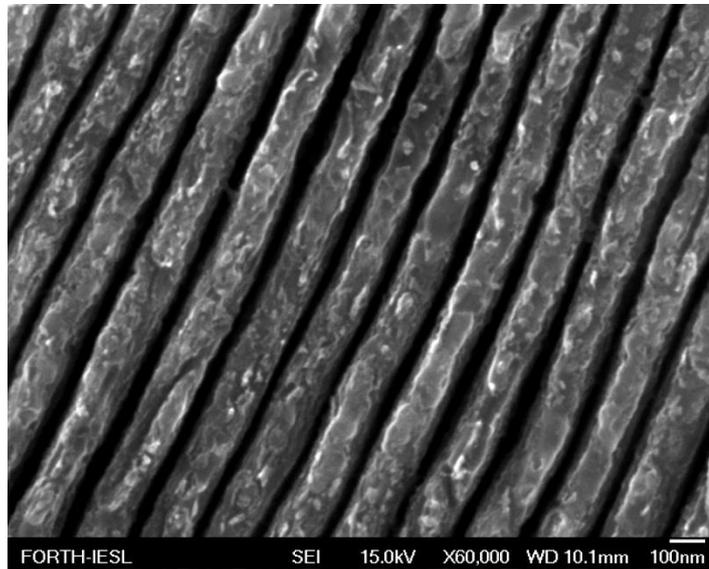
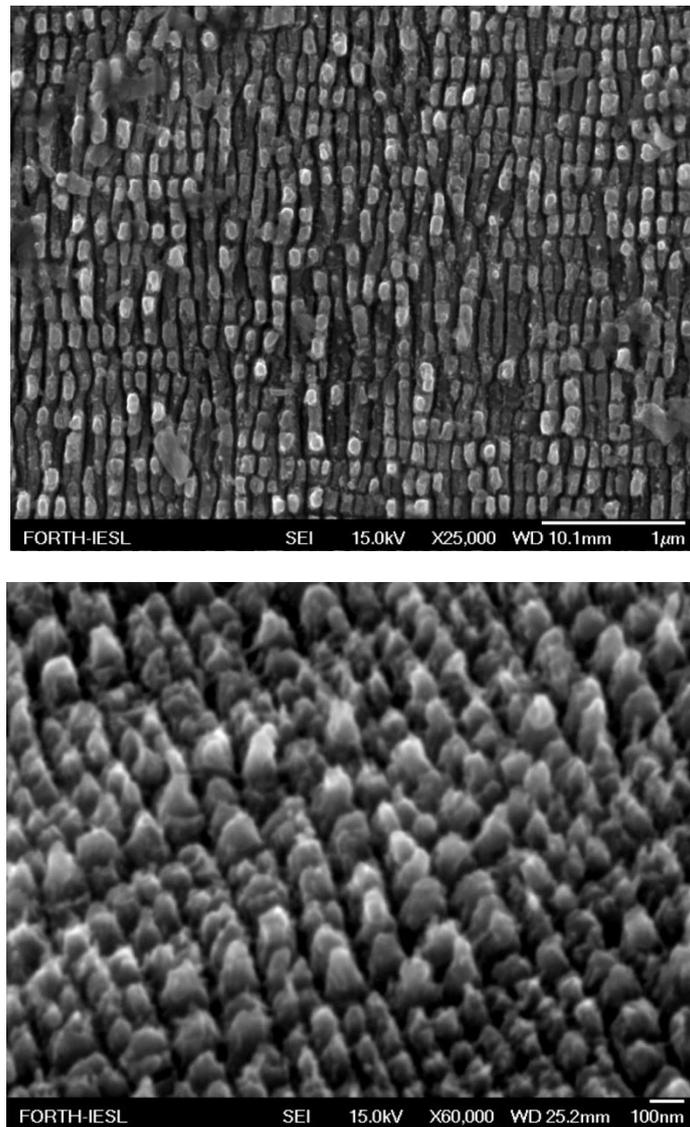


Рис. 2.2.9. Морфология поверхности кремния после воздействия излучения Ti:sapphire лазера с длиной волны 800 нм и длительностью импульса 210 фс в этаноле (первая экспозиция). Плотность энергии лазерного излучения на поверхности мишени $1,4 \text{ Дж/см}^2$. Масштабная метка 1 мкм.

Из анализа морфологии облученного карбида кремния, представленной на рис. 2.2.9, следует, что воздействие фемтосекундных лазерных импульсов на карбид кремния приводит к образованию однородных ППС, период которых около 150 нм. Заметно и формирование СОНС со средним поперечным размером 10-30 нм на гребнях ППС, но они нерегулярны и плотность их мала. Плоскость поляризации лазерного излучения перпендикулярна ориентации ППС.

На рис. 2.2.10 представлен вид поверхности карбида кремния после двойной экспозиции с помощью воздействия излучения Ti:sapphire лазера.



а

б

Рис. 2.2.10. Вид поверхности карбида кремния, подвергнутого двукратному воздействию фемтосекундных лазерных импульсов в этаноле с поворотом образца на 90° между экспозициями. Плотность энергии лазерного излучения $1,4 \text{ Дж/см}^2$. Общий вид (а) и вид поверхности мишени (б), снятый под углом 25° к ней. Масштабная метка (а) 1 мкм , (б) 100 нм .

Облученная поверхность представляет собой массив взаимно ортогональных пересечений ППС в виде прямоугольников размером $110 \times 130 \text{ нм}^2$, в центре которых расположены наноструктуры с размером около 60 нм . Таким образом, использование метода двойной экспозиции позволяет создавать однородные двумерные массивы наноструктур.

Анализ химического состава наноструктурированной поверхности показывает, что он практически идентичен составу исходной поверхности.

Формирование такого рельефа на карбиде кремния при его абляции фемтосекундными лазерными импульсами с длиной волны излучения 800 нм в этаноле может быть обусловлено двухфотонным возбуждением лазерным излучением электронов карбида кремния. Ширина

запрещенной зоны 3H-SiC равна 3,2 эВ, при этом энергия кванта лазерного излучения соответствует 1,55 эВ. При комнатной температуре концентрация электронов в зоне проводимости SiC мала, поэтому карбид кремния является диэлектриком. Из-за этого ПЭВ не может распространяться по поверхности исходного материала. Однако, при воздействии фемтосекундного лазерного импульса на поверхность мишени может происходить двухфотонное возбуждение электронов валентной зоны карбида кремния. Электроны переходят в зону проводимости, поверхность карбида кремния металлизуется. Вследствие этого, ПЭВ распространится по поверхности мишени и в результате различных термических процессов (испарение, плавление, сублимация и т. д.), на мишени образуются ППС. Профиль ППС, представленный на рис. 2.2.9, носит несинусоидальный характер. Края ППС (в поперечном направлении) имеют резкую границу, а не сглаженную. Это может быть связано с нелинейностью двухфотонного поглощения. Можно предположить, что сублимация ППС происходит только на тех участках мишени, где достигнут порог двухфотонного поглощения.

Карбид кремния представляет собой широкозонный полупроводник, находящий все новые применения в электронике. Его отличает высокая подвижность носителей тока, что, в сочетании с большой шириной запрещенной зоны, делает его подходящим кандидатом для разработки высокоточных (т.е. с большой плотностью тока) высокотемпературной микроэлектроники. В настоящее время карбид кремния находит применение в качестве подложки для светоизлучающих диодов на основе нитрида галлия. Слой нитрида галлия выращивается эпитаксиально на карбиде кремния, и световое излучение с длиной волны 450 нанометров выходит сквозь подложку из карбида кремния. Показатель преломления карбида кремния в синей области спектра, где излучают GaN-светодиоды (450 нм), весьма значителен (достигает 2.7), вследствие чего потери света на френелевское отражение на границе SiC/воздух заметно снижают эффективность светодиодов. Поэтому любые методы контроля показателя преломления могут существенно увеличить светимость GaN-светодиодов, выращенных на подложке из карбида кремния. Образование рельефа на поверхности карбида кремния поверхности может изменять его оптические характеристики. В частности, оптическое излучение, проходящее сквозь кристалл, может рассеиваться и отражаться от рельефа иначе, чем от плоской поверхности. Если характерный поперечный размер создаваемого рельефа много меньше длины волны оптического излучения, то рассеяние на нем минимально. С другой стороны, эффективный показатель преломления рельефа на длине волны оптического излучения может быть меньше, чем в случае плоской поверхности кристалла. Это связано с тем, что на глубине рельефа показатель преломления карбида кремния плавно изменяется до показателя преломления воздуха. Это эквивалентно созданию «просветляющего» слоя на поверхности кристалла, в полной аналогии с интерференционными антиотражающими

покрытиями. Как было показано выше, метод двойной лазерной экспозиции позволяет создать на карбиде кремния периодические структуры с периодом около 150 нм. В этом случае проходящий свет с длиной волны 450 нм (излучение GaN-светодиода) практически не рассеивается на структурах и полностью проходит через него.

Для измерения коэффициента пропускания наноструктурированного карбида кремния излучение He-Ne лазера с длиной волны 632,8 нм с помощью объектива было сфокусировано на границе раздела SiC/воздух. Для измерения средней мощности лазерного излучения, прошедшего сквозь образец, использовался фотодиод, расположенный рядом с мишенью. Измерение средней мощности зондирующего лазерного излучения сквозь карбид кремния показывают, что средняя мощность прошедшего излучения в 60 раз больше на облученной площадке с наноструктурами по сравнению с начальной поверхностью. Увеличение коэффициента пропускания сопровождается значительным увеличением угла рассеянного излучения за счет дифракции пробного лазерного луча на поверхности наноструктурированного SiC. Однако это не имеет большого значения для применения в светодиодах (LED). Увеличение пропускания связано с наличием на поверхности карбида кремния наноструктуры, период которой много меньше длины волны зондирующего излучения. Эффект представляет несомненный интерес для улучшения световых характеристик светоизлучающих диодов (LED) на подложке из карбида кремния. На основе полученных результатов был получен международный патент [A16]

Как видно, использование метода двойной экспозиции ведет к формированию хорошо упорядоченного однородного монодисперсного массива наноструктур, размер которых определяется размерами «наноквадратов», и как следствие, периодом ППС. При помощи таких параметров, как длина волны лазерного излучения и показатель преломления окружающей жидкости, можно контролировать размер структур.

2.3. Лазерное наноструктурирование пре-структурированных подложек

Работа выполнена совместно с Г. А. Шафеевым, В. Скуласом, Э. Стратакисом, К. Фотакисом и опубликована в [A18]

Как говорилось выше, процесс образования структур зависит от состояния начальной поверхности. В связи с этим была исследована зависимость формирования наноструктур на поверхности никеля от начального рельефа. На чистую поверхность наносился фоторезист, он экспонировался сфокусированным электронным пучком, а затем проявлялся. Сквозь вскрытые участки фоторезиста электрохимическим путем осаждался никель, а затем неэкспонированный слой фоторезиста удалялся. Вид такой подложки представлен рис. 2.3.1.

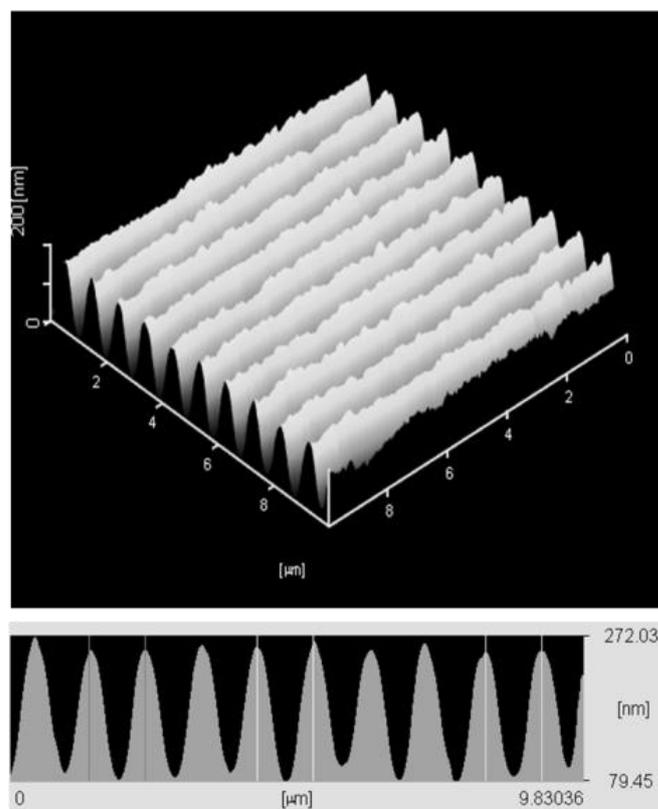
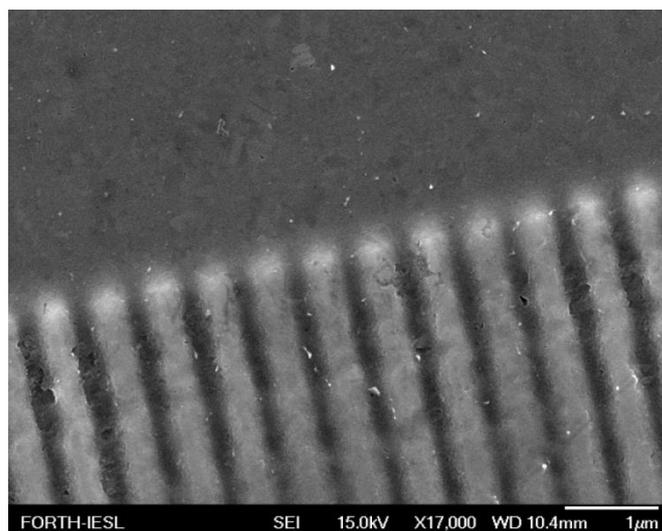


Рис. 2.3.1. Вид поверхности никеля с первоначальным рельефом, сформированным электронно-лучевой литографией: а - изображение, полученное с помощью СЭМПЭ, б – АСМ изображения, трехмерный вид и поперечное сечение.

Морфология поверхности после абляции 350 пс лазерными импульсами представлена на рис. 2.3.2.

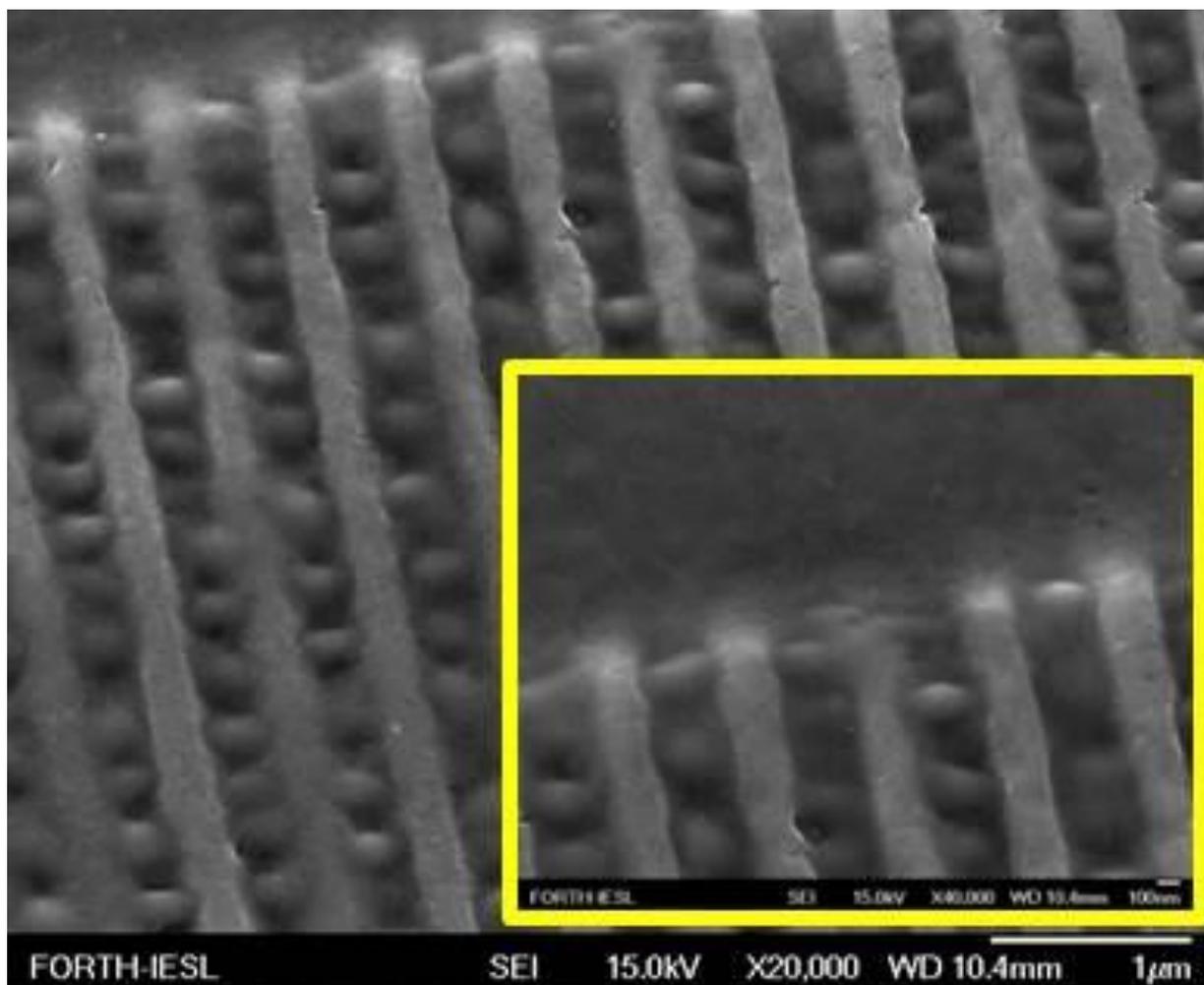
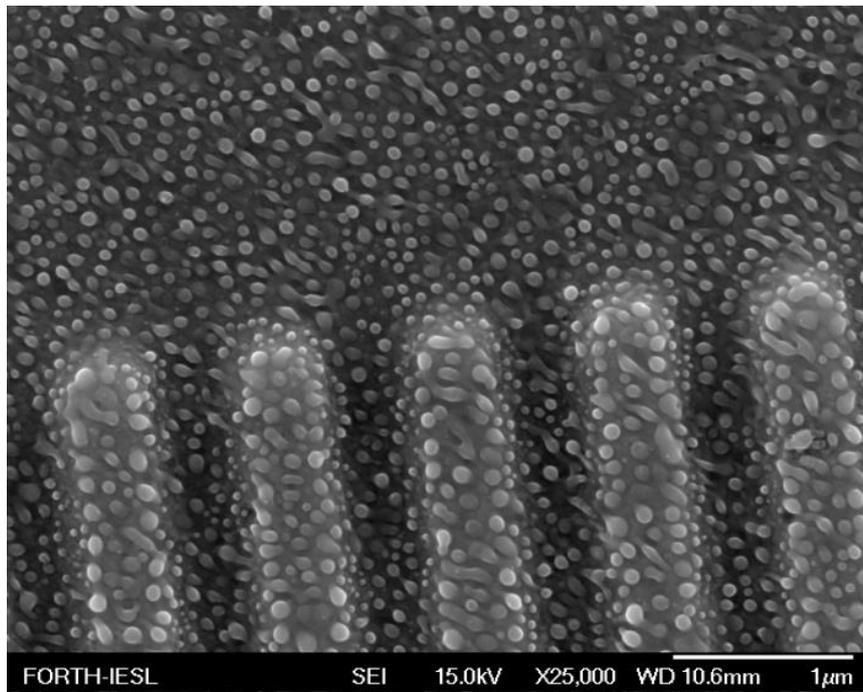
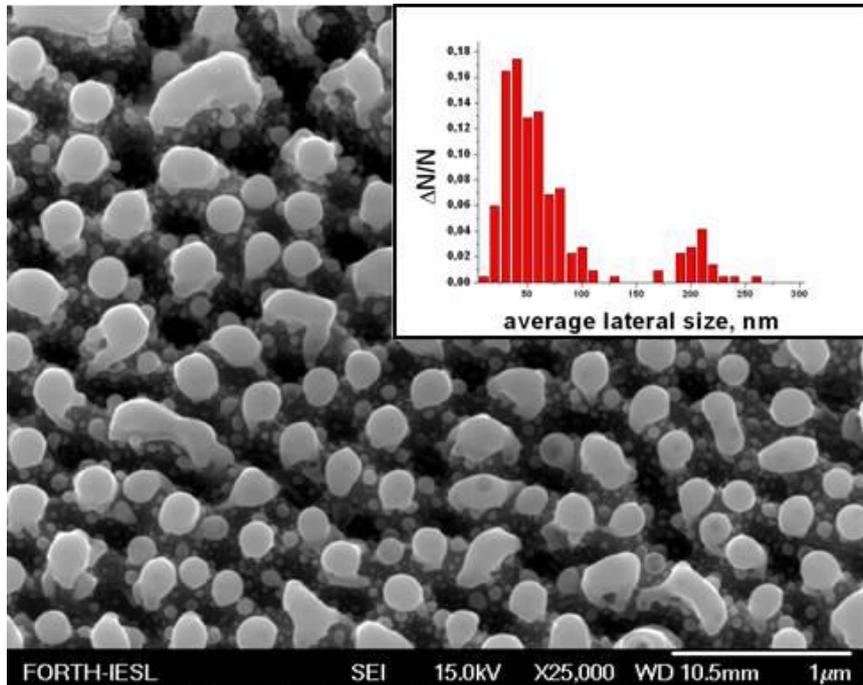


Рис. 2.3.2. Вид поверхности никеля, подвергнутой воздействию излучения Nd: YAG лазера с длительностью импульса 350 пс в этаноле. Масштабная метка 1 мкм. На вставке показана граница между структурированной и чистой поверхностью, масштабная метка 100 нм.

Видно, что после лазерного воздействия в углублениях начального рельефа образовались структуры с поперечным размером 150 нм. При плотности энергии $0,3 \text{ Дж/см}^2$ образование структур, как и в случае тантала и серебра, происходило только в области начальной затравки, на гладкой поверхности структур не было (вставка на рис. 2.3.2). При переходе на KrF лазер с длительностью импульса 5 пс, как и в случае тантала, средний поперечный размер структур уменьшается и распределение структур по размерам также является бимодальным. Можно заметить, что каждая структура окружена несколькими углублениями, как и в случае абляции тантала (рис. 2.3.3б).



а

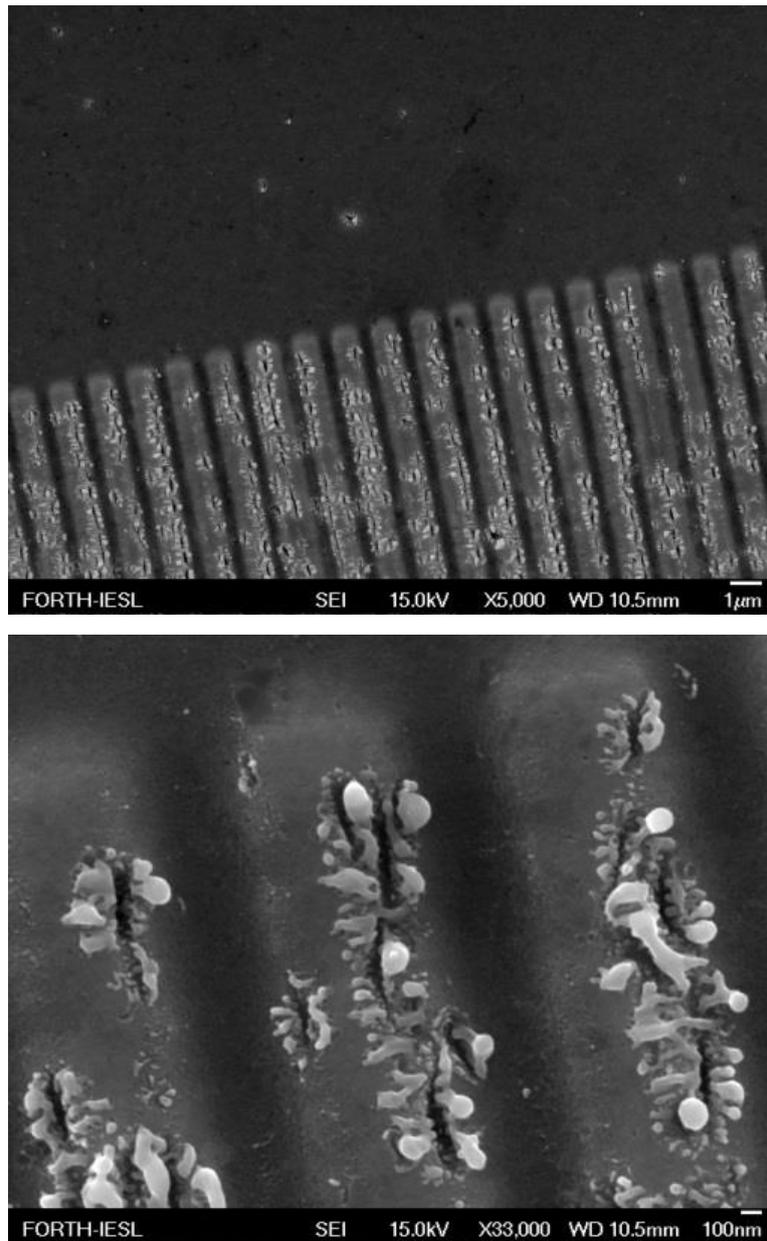


б

Рис. 2.3.3. Вид поверхности никеля после воздействия лазерного излучения с длительностью импульса 5 пс в этаноле, а - вид сверху, б - наклонный вид. Исходная поверхность была гладкой. На вставке показано распределение среднего поперечного размера наноструктур.

В случае фемтосекундного лазерного воздействия на предварительно структурированную поверхность никеля морфология поверхности несколько иная (рис. 2.3.4). При плотности энергии $3,5 \text{ Дж/см}^2$ на вершинах изначально созданного литографией рельефа происходит образование кратеров с неровными краями. На исходной поверхности можно заметить лишь несколько таких кратеров. Это значит, что порог абляции ниже на фотолитографической

поверхности, чем на исходной. Кроме того, структуры формируются на вершинах рельефа, которые термически хуже связаны с подложкой.



а

б

Рис. 2.3.4. Морфология поверхности никеля, полученного при помощи лазерной абляции фемтосекундными лазерными импульсами (180 фс) в этаноле. Плотность энергии лазерного излучения $3,5 \text{ Дж/см}^2$, а - общий вид, б - увеличенное изображение.

При дальнейшем увеличении плотности энергии (рис. 2.3.5а) доля структур, образовавшихся на исходной поверхности, заметно увеличивается, а на фотолитографическом рельефе углубления развиваются и становятся больше, при этом сферических структур не наблюдается в исследуемом диапазоне плотности энергии. По-видимому, это связано с малой толщиной слоя расплава. Формирование такого рода структур больше похоже на взрыв, вызванного так называемой «phase explosion», нежели на выталкивание слоя расплава парами окружающей

жидкости. При увеличении плотности энергии до 18 Дж/см^2 (рис. 2.3.5б) образование структур происходит как на фотолитографическом, так и на исходном рельефе. Единственным их различием является средний размер структур, который существенно меньше на чистой поверхности.

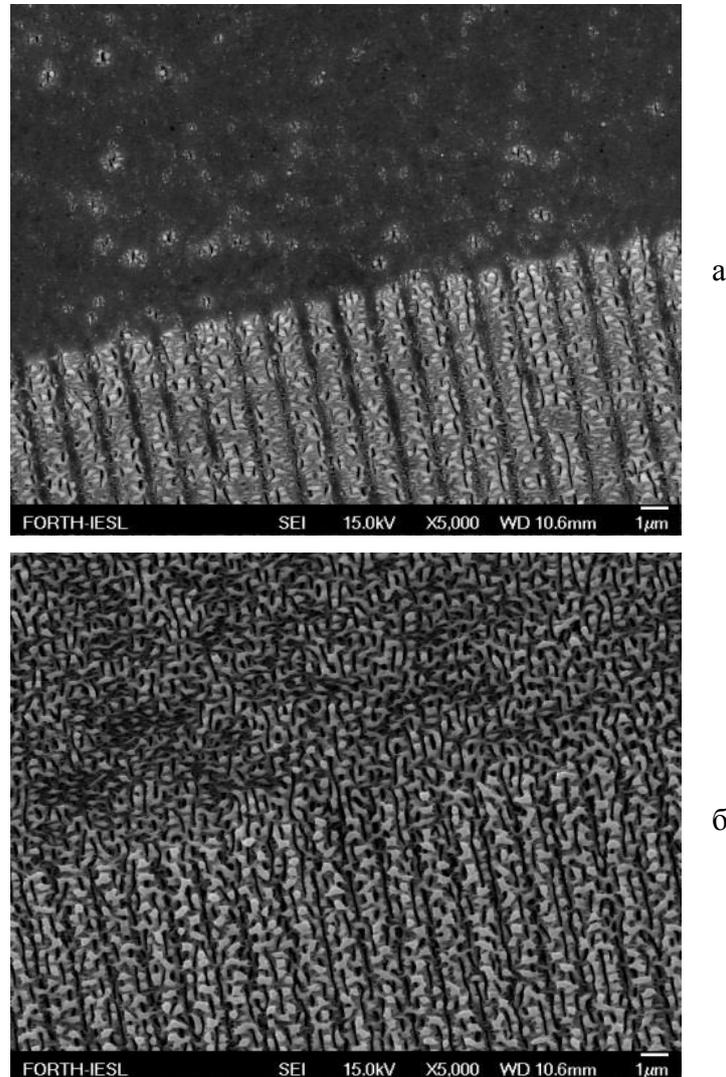


Рис. 2.3.5. Морфология поверхности никеля при лазерной абляции фемтосекундными лазерными импульсами в этаноле. Ti: sapphire лазер $\lambda=800 \text{ нм}$, $\tau_p=180 \text{ фс}$, $f=1 \text{ кГц}$. Плотность энергии: а - $4,5 \text{ Дж/см}^2$, б - 18 Дж/см^2 .

Таким образом, формирование наноструктур в первую очередь происходит на тех участках мишени, размер или шероховатость которых лежит в нанометровом диапазоне. Такие участки имеют более низкую температуру плавления, и плавятся раньше.

На пре-структурированной поверхности возможно образование СОНС не только, но и ППС. Рипплы чувствительны по отношению к морфологии начальной поверхности. На распространение ПЭВ сильно влияет наличие царапин, микротрещин, неоднородностей. Эти дефекты дают свой вклад на морфологию ППС. Особый интерес представляет исследование

процесса формирования ППС на пре-структурированной поверхности в зависимости от поляризации (линейная, азимутальная, круговая) лазерного излучения, воздействующего на мишень, поскольку направление ПЭВ, и как следствие, морфология ППС напрямую зависят от этой характеристики лазерного пучка.

На рис. 2.3.6. представлена морфология поверхности пре-структурированного никеля до его облучения.

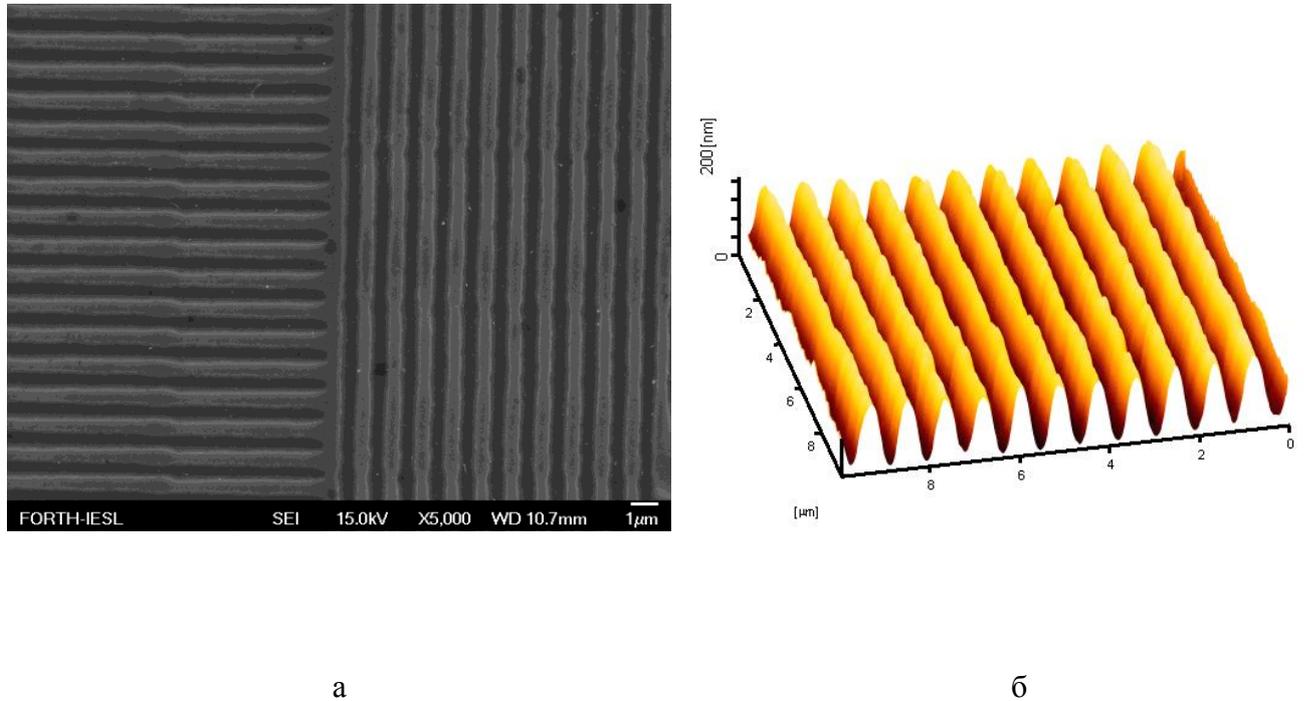


Рис. 2.3.6. Вид начальной поверхности никеля, подвергнутого воздействию электронно-лучевой литографии: а – СЭМПЭ изображение, масштабная метка 1 мкм, б – АСМ изображение, размер исследуемой области 10×10 мкм².

Поверхность представляет собой систему структур с периодом порядка 1 мкм. Амплитуда синусоидального рельефа составляет 200 нм. В ряде случаев пре-структурированная подложка имела взаимно-ортогональную систему структур (рис. 2.3.6а), в остальных только часть поверхности была покрыта периодическими структурами.

Вид частично пре-структурированного никеля после воздействия фемтосекундных лазерных импульсов на воздухе представлен на рис. 2.3.7.

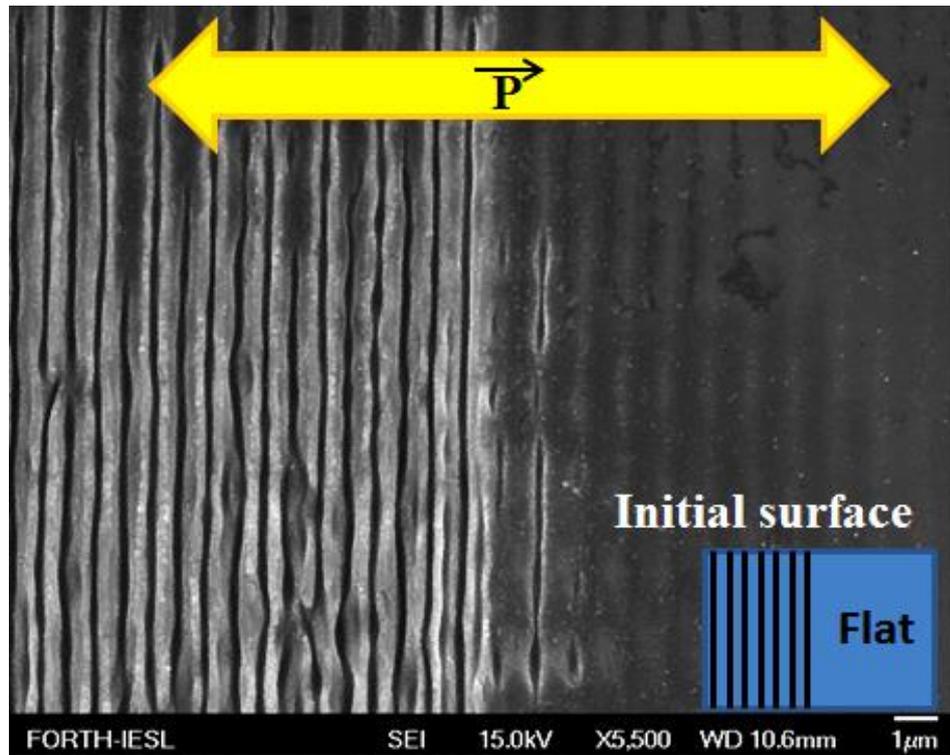


Рис. 2.3.7. Морфология поверхности никеля после его лазерного облучения. Yb:KGW лазер $\lambda=1030$ нм, $\tau_p=160$ фс, $f=1$ кГц, $J=0,1$ Дж/см², 150 импульсов на точку. Масштабная метка 1 мкм. Желтой стрелкой показано направление поляризации лазерного излучения. На вставке схематично изображена поверхность никеля до ее облучения.

Как видно, воздействие фемтосекундного лазерного излучения на мишень приводит к изменению ее морфологии. На исходно гладкой поверхности можно заметить слабо выраженные ППС, амплитуда которых увеличивается по мере приближения к пре-структурированной области. Вместе с тем, эффект лазерного воздействия хорошо просматривается на начальной периодической затравке, когда ее и ППС направления совпадают. В этом случае ППС «разрезает» пре-структуры пополам. Обратный эффект наблюдается, когда направления затравки и ПЭВ ортогональны. Это демонстрирует рис. 2.3.8.

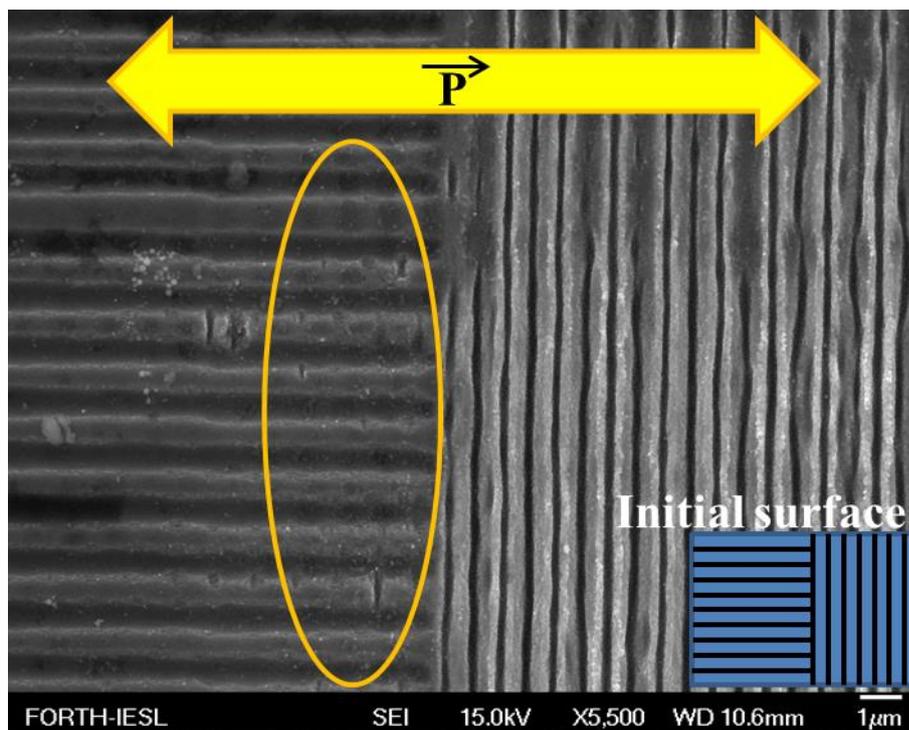


Рис. 2.3.8. Морфология поверхности никеля после его лазерного облучения. Yb:KGW лазер $\lambda=1030$ нм, $\tau_p=160$ фс, $f=1$ кГц, $J=0,1$ Дж/см², 150 импульсов на точку. Масштабная метка 1 мкм. Желтой стрелкой показано направление поляризации лазерного излучения. На вставке схематично изображена поверхность никеля до ее облучения.

Как видно, если ориентация пре-структур перпендикулярна направлению распространению ПЭВ, то ППС фактически не образуются. Другими словами, ортогональные пре-структуры мешают прохождению ПЭВ, и они затухают на такой поверхности очень быстро. Это хорошо заметно по остаточным следам ППС (на рисунке обведено желтым овалом). При детальном рассмотрении морфологии облученной поверхности никеля можно заметить, что период ППС, сформировавшихся на гладкой поверхности, составляет 960 нм (рис. 2.3.7), в то время как на начальной затравке он равен 650 нм (рис. 2.3.9).

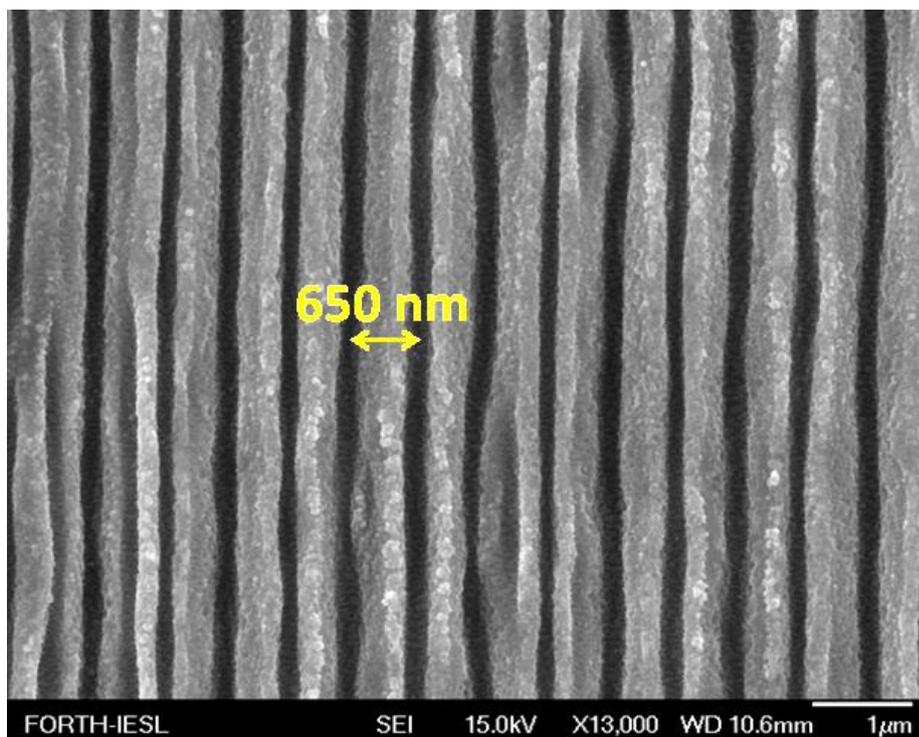


Рис. 2.3.9. Вид ППС на пре-структурированной поверхности никеля после воздействия на него фемтосекундных лазерных импульсов на воздухе. Yb:KGW лазер $\lambda=1030$ нм, $\tau_p=160$ фс, $f=1$ кГц, $J=0,1$ Дж/см², 150 импульсов на точку. Ориентация ППС совпадает с направлением начальной затравки. Масштабная метка 1 мкм.

Если в первом случае период близок к теоретическому значению (1030 нм), то во втором он существенно отличается от этого значения и в два раза меньше периода пре-структурированной поверхности (1270 нм). Такое расхождение может быть интерпретировано как генерация вторых пространственных гармоник на поверхности рельефа, поскольку период пре-структур близок к периоду ППС.

При увеличении плотности энергии воздействующего излучения на мишень морфология поверхности несколько иная (рис. 2.3.10).

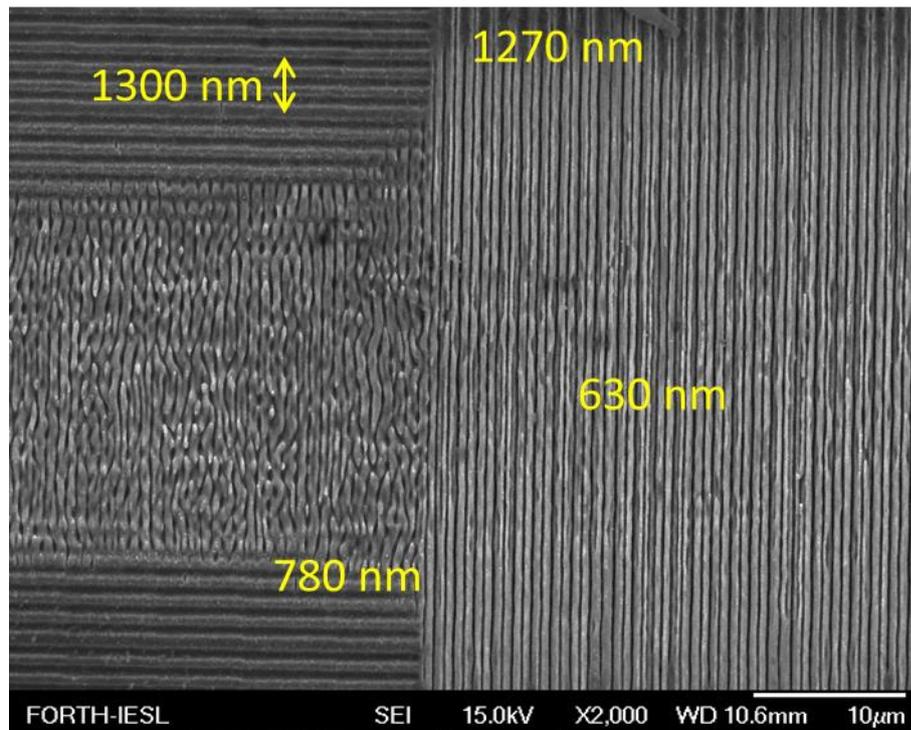


Рис. 2.3.10. Поверхность никеля после воздействия на него фемтосекундных лазерных импульсов на воздухе. Yb:KGW лазер $\lambda=1030$ нм, $\tau_p=160$ фс, $f=1$ кГц, $J=0,5$ Дж/см², 150 импульсов на точку. Желтым цветом указаны периоды ППС и пре-структур. Масштабная метка- 10 мкм.

Как видно, при изменении плотности энергии лазерного излучения с 0,1 до 0,5 Дж/см² ППС формируются по всей области начальной затравки. Однако, когда ориентация пре-структуры ортогональна направлению прохождения ПЭВ, ППС образуются только в центральной части гауссовского пучка, где интенсивность излучения больше. Это объясняется тем, что ПЭВ может распространяться при увеличении их амплитуды, которая определяется плотностью энергии воздействующих импульсов. Другими словами, ПЭВ - это частично преобразованное лазерное излучение. Следует отметить, что период ППС, образованных на перпендикулярной затравке, варьируется от 650 до 780 нм. Интересно, что в центре облученной области период ППС минимален (650 нм) и растет по мере приближения к краям модифицированного участка (780 нм). Можно сказать, что выбранные параметры лазерного излучения обеспечивают интенсивность лазерного излучения, граничащую с порогом генерации второй пространственной гармоники, что выражается в формировании ППС с периодом $\lambda/2$ лишь в центральной области воздействия.

Исследование влияния морфологии исходной поверхности на процесс образования ППС было также проведено при лазерной абляции никеля излучением с азимутальной поляризацией. Для преобразования линейно-поляризованного пучка в азимутальный использовалась

пластинка, разработанная Казанским П. Г. [2.42]. Направление поляризации излучения и распределение его интенсивности схематично представлено на рис. 2.3.11.

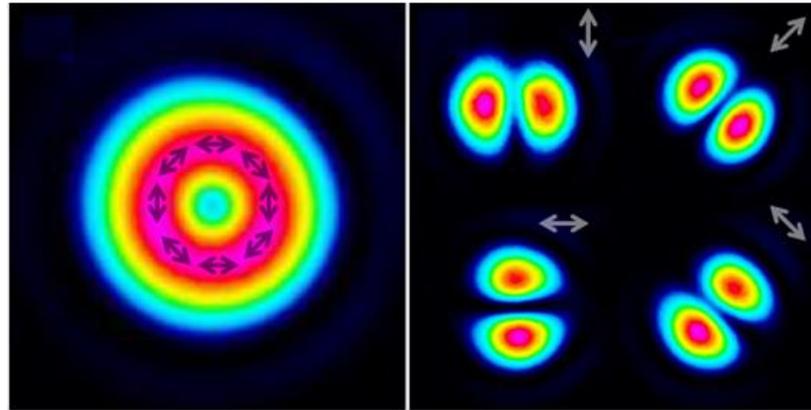


Рис. 2.3.11. Интенсивность (слева) и направление (справа) поляризации лазерного излучения, прошедшего через пластинку Казанского.

Вид пре-структурированной поверхности никеля после воздействия на ее азимутально-поляризованного фемтосекундного лазерного излучения на воздухе показано на рис. 2.3.12.

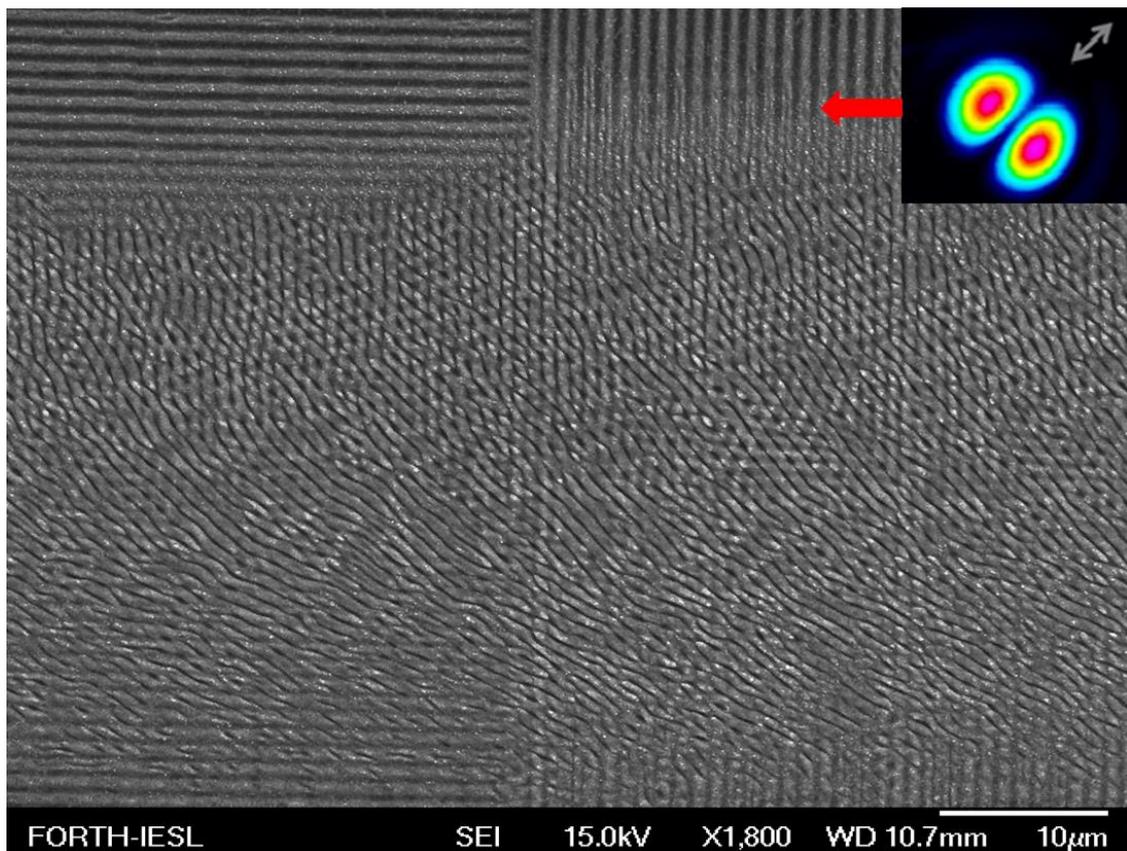
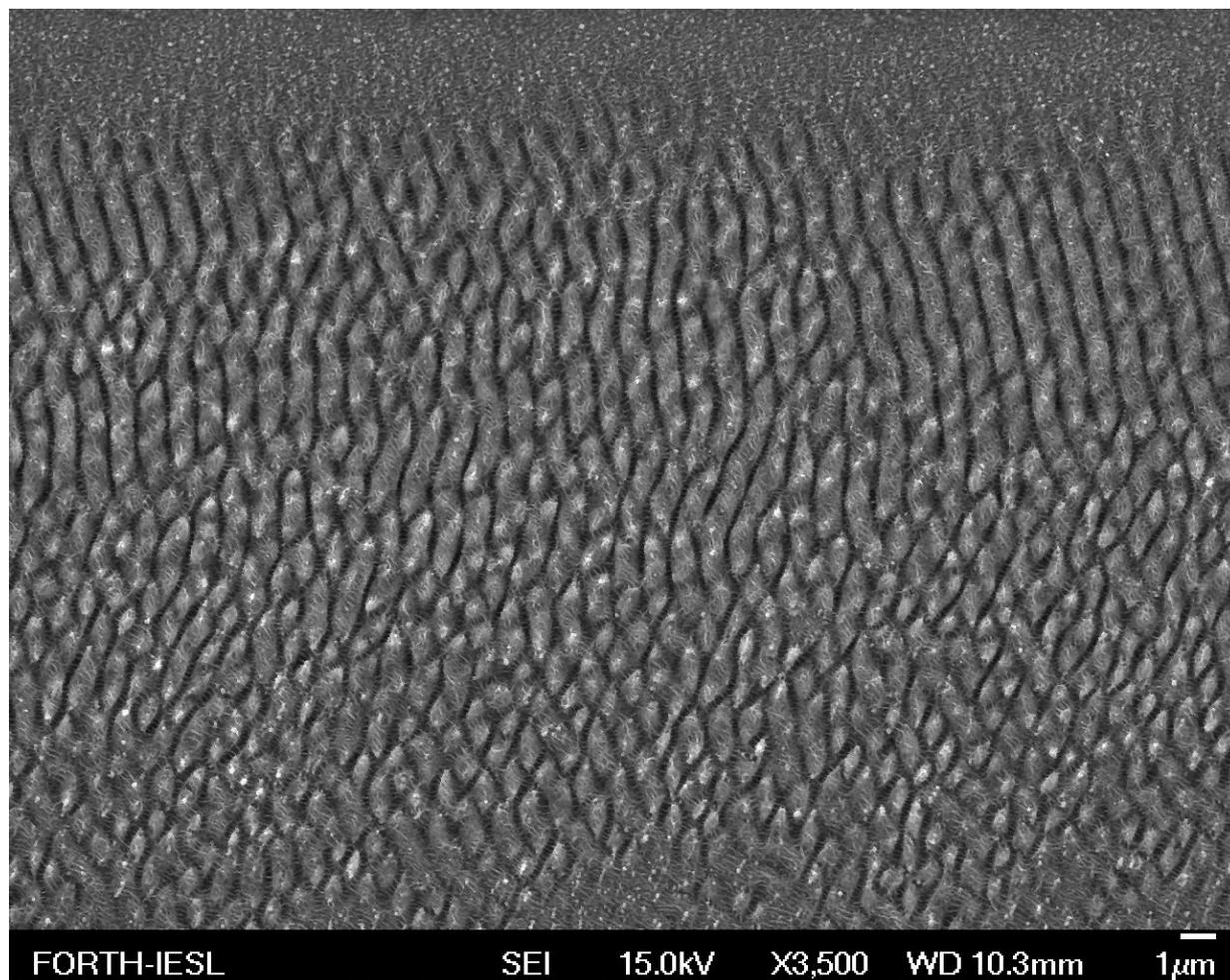
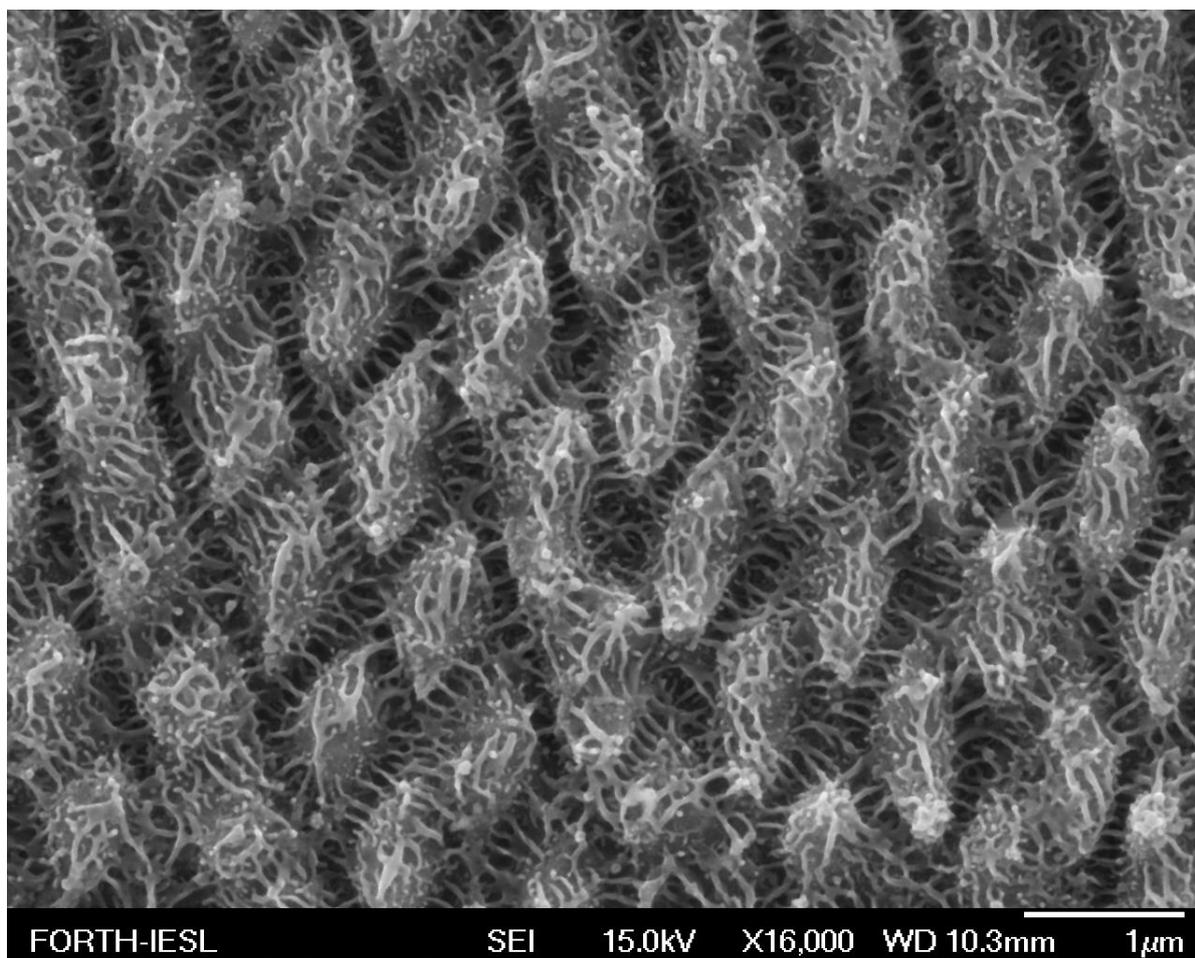


Рис. 2.3.12. Морфология облученной поверхности никеля с начальной затравкой. Yb:KGW лазер $\lambda=1030$ нм, $\tau_p=160$ фс, $f=1$ кГц, $J=0,5$ Дж/см², 150 импульсов на точку, воздух. На вставке показано направление поляризации лазерного излучения. Масштабная метка 1 мкм.

Как видно из фотографии, ППС образуются на обеих областях затравки и имеют направление ортогональное поляризации лазерного излучения (вставка на рис. 2.3.12). В этом случае направление пре-структур не играет существенной роли в распространении ПЭВ.

При воздействии на исходно гладкую поверхность никеля излучения с азимутальной поляризацией под 45° , помимо ППС, в некоторых областях образуются наноромбы. Это иллюстрирует рис. 2.3.13.





б

Рис. 2.3.13. Морфология пре-структурированной поверхности никеля после воздействия на него излучения с азимутальной поляризацией. Yb:KGW лазер $\lambda=1030$ нм, $\tau_p=160$ фс, $f=1$ кГц, $J=0,5$ Дж/см², 150 импульсов на точку, воздух. Общий вид (а), увеличенное изображение (б). Масштабная метка 1 мкм.

Наноромбы имеют средний размер 660×1150 нм². Образование их обусловлено самопересечением ПЭВ в процессе воздействия лазерного импульса. В пространстве между ромбами сформировались МПС со средним периодом около 100 нм. Механизм их образования связан с геометрией ванны расплава и термокапиллярной неустойчивостью. Подробно морфология и природа появления такого рода периодических структур будет рассмотрена в разделе 2.4.

Таким образом, распространение ПЭВ и, как следствие, морфология ППС сильно зависят от состояния исходной поверхности мишени при плотностях энергии, близкой к порогу плавления материала.

2.4. Теоретическое и экспериментальное исследование формирования мелкомасштабных периодических структур на металлах при воздействии на них ультракоротких лазерных импульсов

В последние десятилетия рядом авторов наблюдалось образование мелкомасштабных-периодических структур (МПС) с периодом меньше 100 нм при лазерной абляции материалов пико- и фемтосекундными лазерными импульсами. Точный механизм формирования МПС к настоящему моменту неизвестен. Были высказаны предположение, что образование МПС может быть связано с генерацией второй гармоники, возбуждением поверхностных плазменных поляритонов и новых типов плазменных мод. Теоретическое описание генерации МПС на сегодняшний день также отсутствует. В ряде случаев МПС образуются на гребнях или впадинах ППС (рис. 2.4.1) [48].

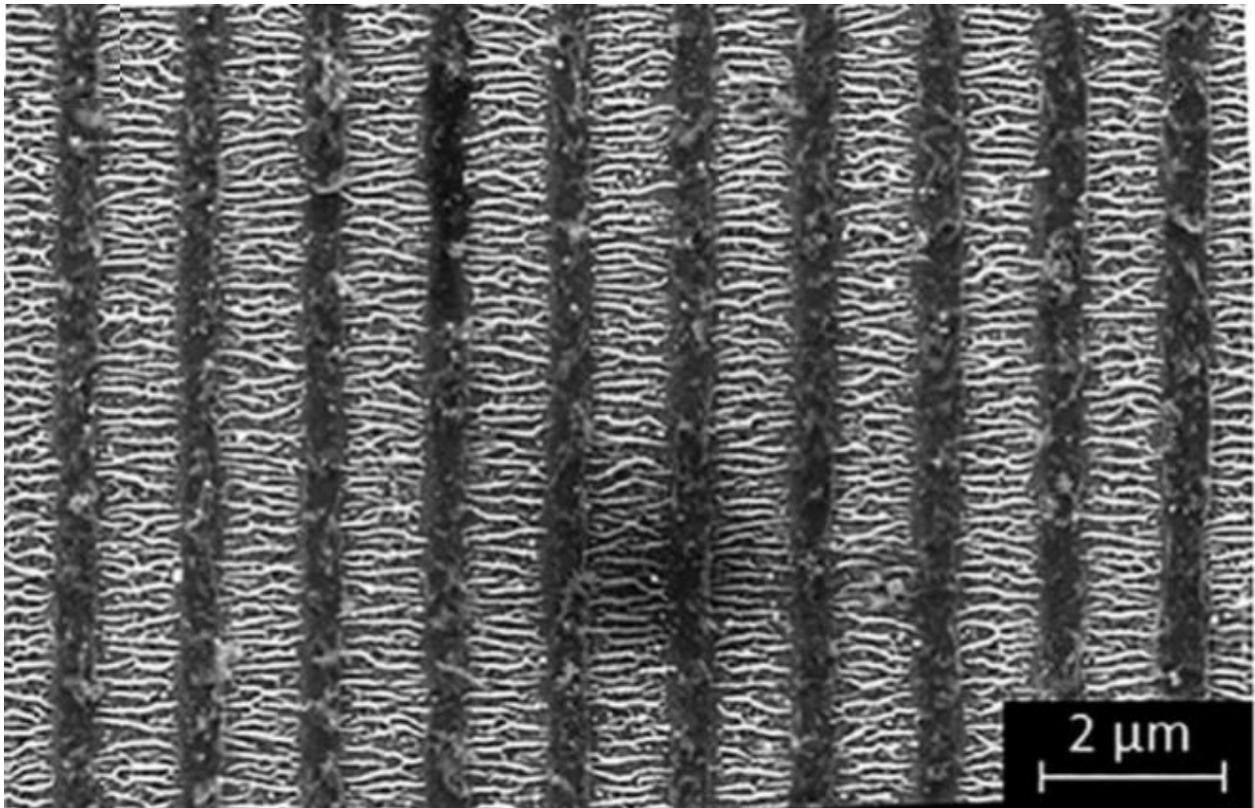
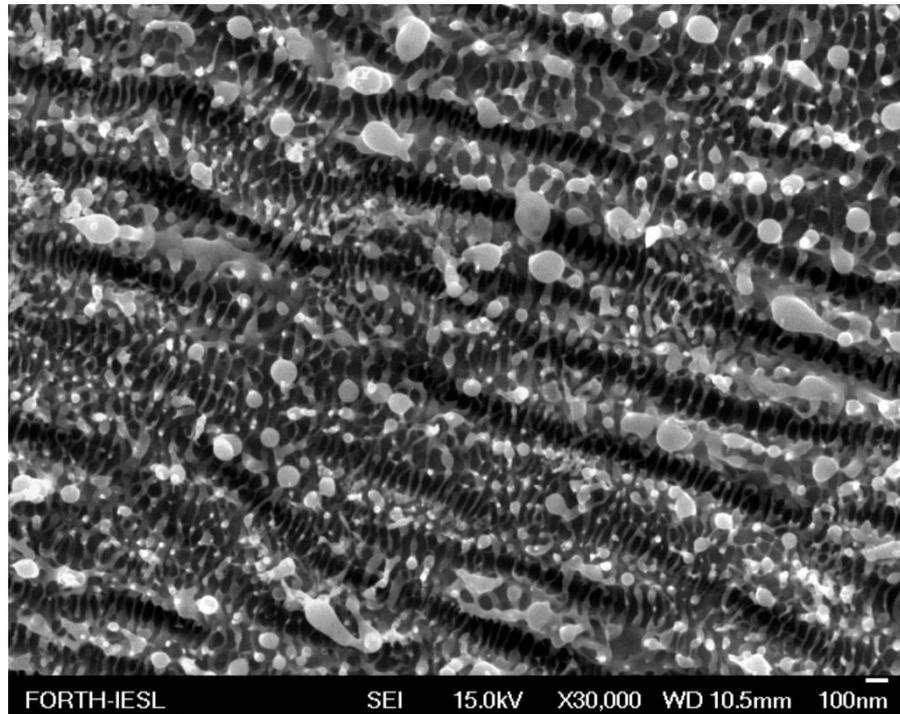


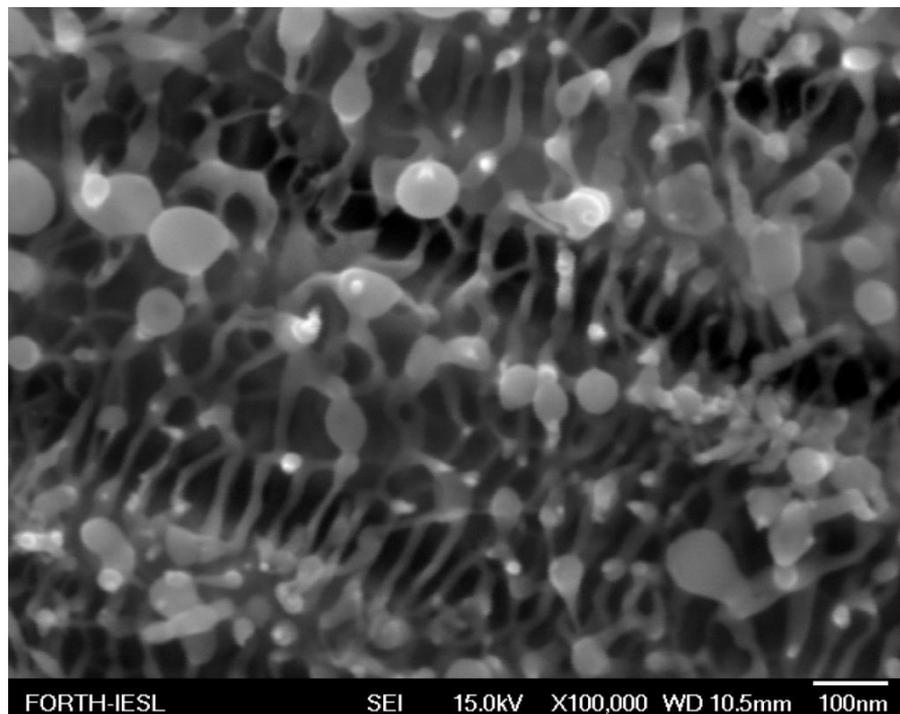
Рис. 2.4.1. Морфология мелкомасштабных периодических структур (МПС), расположенных на гребнях ППС. Лазерное облучение никеля на воздухе. Nd:YAG лазер $\lambda=1064\text{нм}$, $\tau_p=10\text{ пс}$, $f=10\text{ кГц}$

В настоящем разделе представлены результаты по экспериментальному исследованию процесса формирования МПС с периодом меньше 100 нм и их сосуществования с ППС, а также теоретическое моделирование механизма образования МПС на ППС. Полученные данные опубликованы в [A19]. Работа выполнена совместно с Г. А. Шафеевым и Н. А. Кириченко.

На рис. 2.4.2 представлена типичная морфология симбиоза поверхностно периодических и мелкомасштабных структур при лазерном облучении поверхности тантала в воде фемтосекундными лазерными импульсами.



а



б

Рис. 2.4.2. Морфология поверхности тантала после воздействия на него фемтосекундного лазерного излучения в воде (Ti:sapphire laser, 800 nm, 180 fs, 1 kHz, $J=10,2$ Дж/см², 20 импульсов на точку): а - общий вид, б - увеличенное изображение. Масштабная метка 100 нм.

Как видно, лазерная абляция тантала в воде приводит к формированию ППС с периодом 300-320 нм, что существенно отличается от теоретического значения (600 нм), определяемого

формулой $d=\lambda/n$ в случае нормального падения излучения лазера на мишень, n - показатель преломления окружающей среды, λ - длина волны падающего излучения. Ориентация ППС ортогональна вектору поляризации лазерного излучения. Во впадинах ППС появляются МПС с периодом около 45 нм. Их ориентация совпадает с вектором поляризации лазерного излучения, но, что важнее, МПС ориентированы перпендикулярно ППС. Представленная морфология, как упоминалось выше, наблюдалась на различных материалах (нержавеющая сталь, никель, кремний, фторид кальция). Поскольку период ППС связан с длиной волны лазерного излучения, именно эта величина задает масштаб, по сравнению с которым период МПС на порядок меньше.

При воздействии пикосекундного лазерного излучения на поверхность тантала также происходит формирование МПС (рис. 2.4.3).

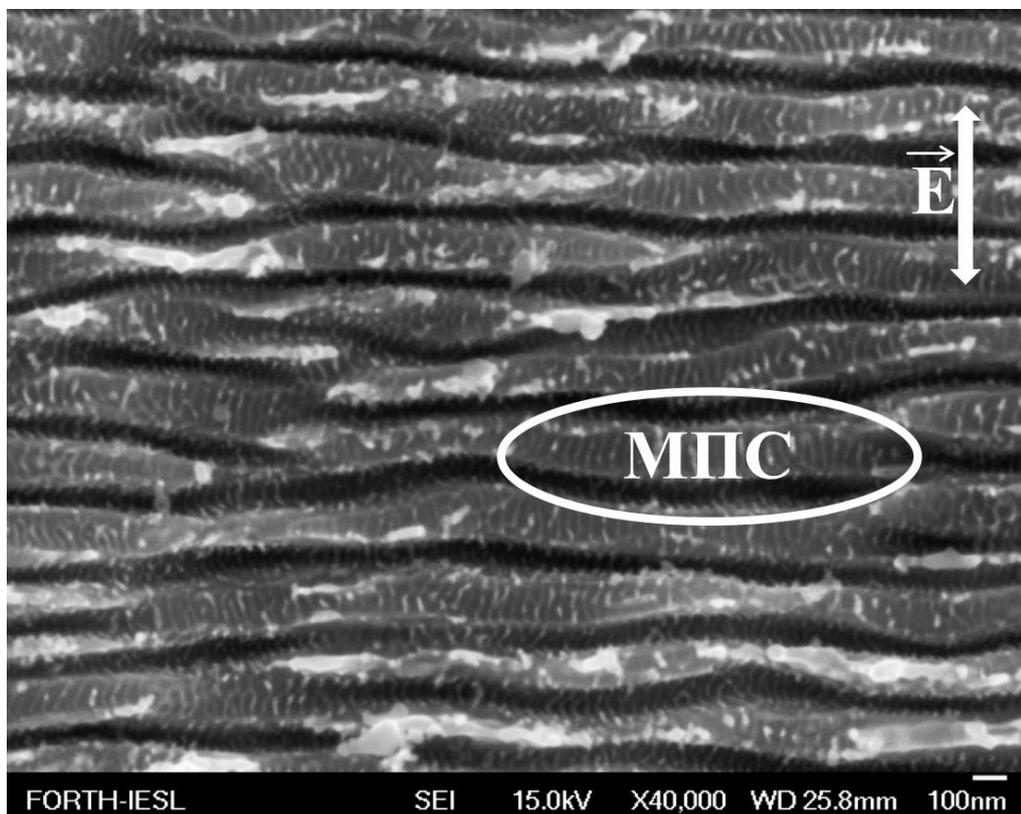


Рис. 2.4.3. Вид поверхности тантала после воздействия на него излучения Nd:YAG лазера ($\lambda=532$ nm, $\tau =10$ ps, частота повторения импульсов 50 kHz) в воде, число импульсов на точку 500. Масштабная метка 100 нм.

Как видно, морфология мишени представляет собой массив ППС с периодом 220 нм, что отличается почти в два раза от теоретического значения (400 нм). Их ориентация ортогональна вектору поляризации лазерного излучения. Вместе с ППС идет формирование и МПС с периодом 40 нм, расположенных по преимуществу на вершинах ППС, а в некоторых случаях и в минимумах их рельефа. Такая же морфология наблюдается и на других материалах при

воздействии как фемто-, так и пикосекундного лазерного излучения. На рис. 2.4.4 показана морфология поверхности никеля после воздействия на него фемтосекундных лазерных импульсов на воздухе.

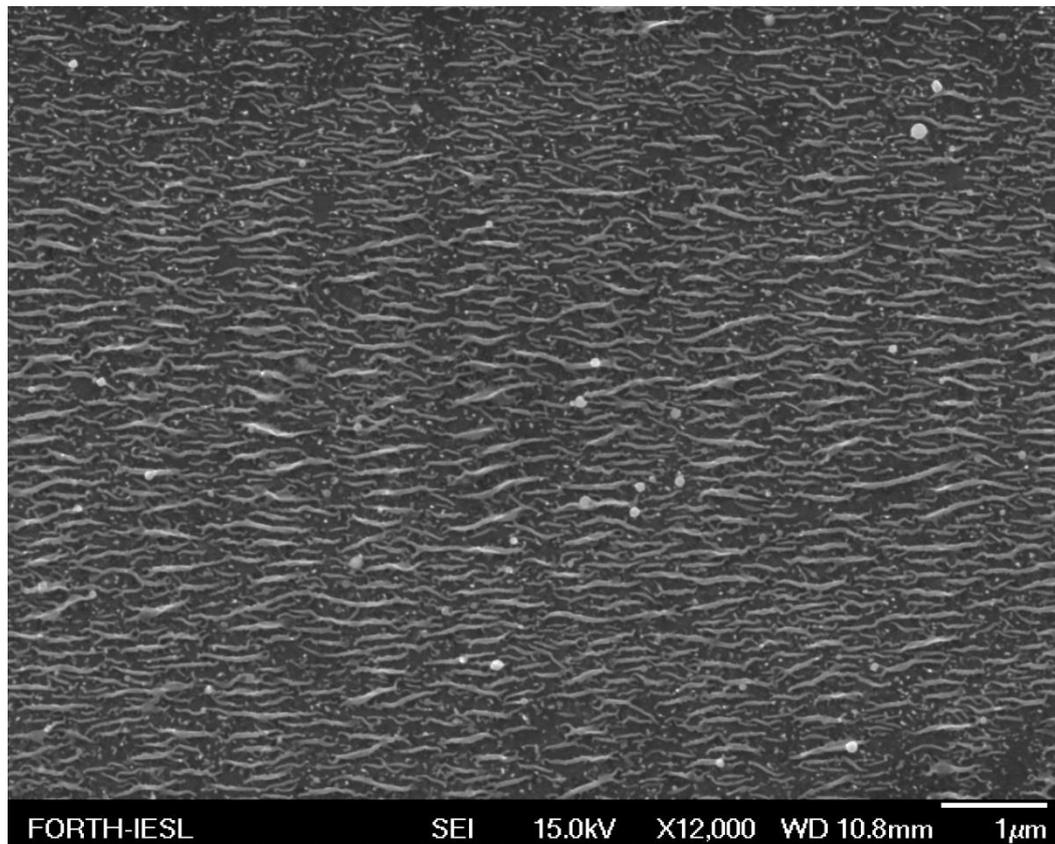


Рис. 2.4.4. Вид МПС на поверхности никеля. Yb:KGW лазер $\lambda=1030$ нм, $\tau_p=160$ фс, $f=1$ кГц, 250 импульсов на точку, воздух.

В этом случае ППС явно не оформлены, но можно заметить их очертания. МПС расположены как на гребнях ППС (период 1050 нм), так и в их впадинах. Четкой периодичности в них не просматривается, но расположены они перпендикулярно ППС.

На рис. 2.4.5. представлен вид поверхности вольфрама после воздействия на него излучения с длительностью 350 пс.

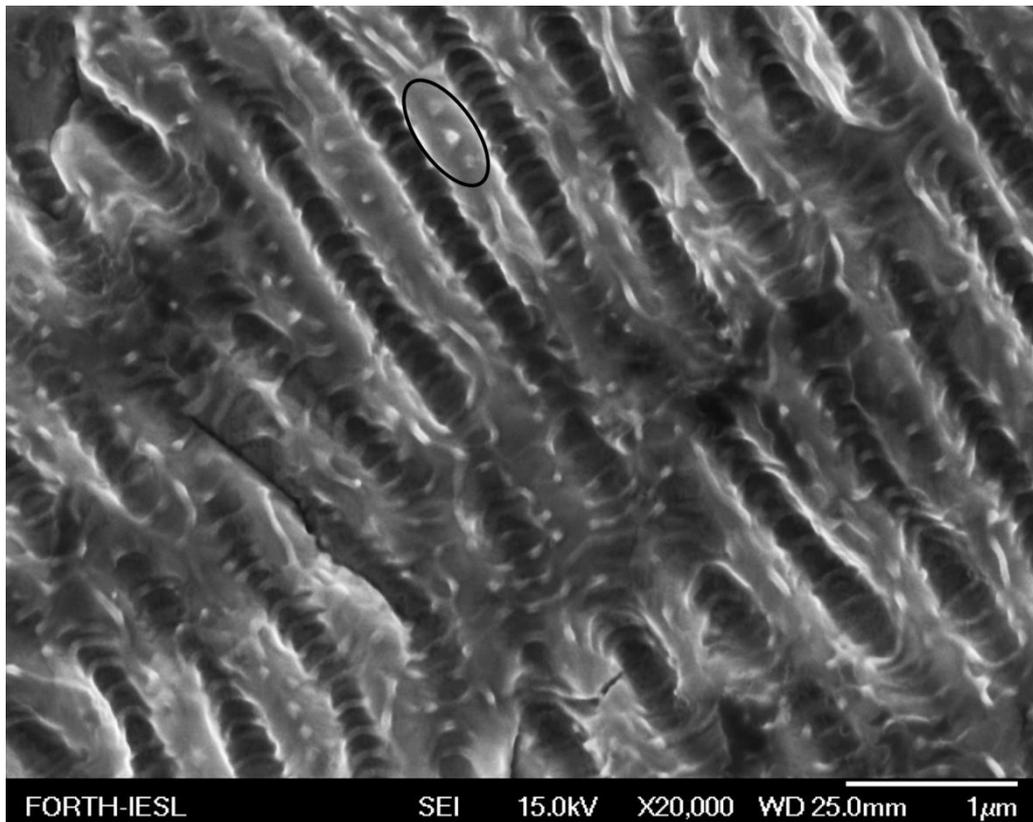


Рис. 2.4.5. Морфология вольфрама после его абляции излучением Nd:YAG лазера ($\lambda=1064$ нм, $\tau=350$ пс, $\nu=300$ Гц) в этаноле, число импульсов на точку 75.

Из анализа рис. 2.4.5. можно сделать вывод, что ППС с периодом 600 нм промодулирована МПС с периодом 130 нм. Здесь следует обратить внимание на формирование СОНС на гребнях ППС (выделены черным овалом). Механизм формирования такого рода структур связан с выталкиванием расплава парами окружающей среды (см. раздел 2.1). Из сопоставления рис. 2.4.4 и 2.4.5. можно сделать вывод, что МПС на вольфраме располагаются только в минимумах рельефа ППС, что можно объяснить малой толщиной слоя расплава на поверхности мишени. Другими словами, амплитуда и период МПС в общем случае определяются геометрией ванны расплава, ограниченной ППС, коэффициентом поверхностного натяжения, гармониками Фурье-разложения неоднородностей поверхности и термокапиллярными силами.

В таблице 7 представлены результаты по лазерному формированию МПС на ППС на различных материалах в жидкостях и на воздухе.

Таблица 7. Периоды МПС и ППС на различных материалах в зависимости от параметров лазерного излучения

Вид материала	Длина волны, нм	Длительность импульса	Плотность энергии Дж/см ²	Число импульсов	МПС период	ППС период	Окружающая среда
Al	1064	10 пс	0,9	500	86	650	этанол
Al	1064	10 пс	1,3	500	90	580	этанол
Ti	532	10 пс	1,3	500	60	220	этанол
Ti	532	10 пс	1,6	500	75	280	этанол
Нерж. сталь	532	10 пс	0,5	500	90	380	воздух
Ta	355	10 пс	0,7	500	35	150	вода
Ta	532	10 пс	1,9	500	40	215	вода
Ta	800	180 фс	10,2	200	45	350	вода
W	800	60 фс	8,9	200	60	400	этанол
W	800	180 фс	10,2	200	45	400	этанол
W	800	180 фс	10,2	200	33	315	воздух
W	1064	350 пс	3,8	75	130	600	этанол
Ni	1030	160 фс	0,1	250	100	1050	воздух

Из анализа данных, представленных в таблице, можно сделать несколько выводов:

- во всех случаях период ППС существенно отличается от теоретического значения, равного $d=\lambda/n$,
- периоды МПС и ППС зависят от плотности энергии лазерного излучения и типа окружающей среды,
- период МПС частично зависит от периода ППС и температуры плавления мишени

Как упоминалось выше, к настоящему моменту теоретическое описание формирования симбиоза МПС и ППС под действием ультракоротких лазерных импульсов на мишень отсутствует. В этом разделе не будет рассматриваться отклонение периода ППС от их теоретического значения. Модель формирования еще более мелкомасштабных структур исходит из того, что их морфология и период определяются термокапиллярной неустойчивостью и геометрией ванны расплава материала мишени. Эти ключевые параметры легли в основу теоретической модели формирования МПС при лазерной абляции.

1. Плавление металла при нагреве одиночным лазерным импульсом.

Для анализа поведения металла под действием пико- и наносекундных импульсов изучения следует, в первую очередь, оценивать характерные температуры, достигаемые в ходе облучения. Здесь мы воспользуемся методикой, развитой в [10].

В результате нагрева металла импульсом излучения достаточной интенсивности на поверхности возникает слой расплава. Если неустойчивостей нет, а распределение интенсивности излучения на поверхности образца однородное, тогда толщина жидкого слоя $s(t)$ может быть найдена из решения одномерной задачи нагрева:

$$\begin{aligned} c\rho \frac{\partial T}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial z} \right); \\ -\kappa \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=s(t)-0} &= -\kappa \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=s(t)+0} + \rho L_m \frac{ds}{dt}, \quad T \Big|_{z=s(t)-0} = T \Big|_{z=s(t)+0}. \end{aligned} \quad (1)$$

В граничном условии при $z = s(t)$ учтено, что происходит плавление-отвердевание вещества. L_m — удельная теплота плавления, ρ — плотность материала, κ — коэффициент теплопроводности.

На внешней границе вещества следует использовать условие

$$-\kappa \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=0} = AI(x, t) - \rho L_v u(T_s(t)), \quad (2)$$

где A — поглощательная способность материала, L_v — удельная теплота испарения, $T_s(t)$ — температура поверхности, $u(T_s)$ — скорость движения фронта испарения, определяемая известным соотношением

$$u(T) = u_0(T) \exp \left(\frac{T_v}{T_b} - \frac{T_v}{T} \right), \quad u_0(T) = \frac{P_0}{\rho T} \sqrt{\frac{mT_b}{2\pi k}}, \quad T_v = \frac{mL_v}{\rho k}. \quad (3)$$

Здесь P_0 — атмосферное давление, T_b — температура кипения при атмосферном давлении, k — постоянная Больцмана, m — масса атома испаряемого вещества. Другие типы теплообмена (молекулярный и конвективный) на внешней границе не учитываются, поскольку длительность импульсов излучения мала, и они не вносят существенного вклада в тепловой баланс. Испарение материала является весьма важным механизмом охлаждения поверхности, в особенности при абляции короткими и ультракороткими лазерными импульсами.

Сформулированная тепловая задача решалась численно с привлечением приближенных методов. На рис. 2.4.6 показаны типичные временные зависимости температуры поверхности вещества и толщины слоя расплава. В расчетах использованы теплофизические параметры вольфрама:

$$\rho = 19.25 \text{ g/cm}^3, L_m = 285 \text{ J/g}, L_v = 4482 \text{ J/g}, T_m = 3695 \text{ K}, T_b = 5828 \text{ K}. \quad (4)$$

Предполагается, что испарение происходит в вакуум. Параметры излучения выбраны следующими:

$$AI(t) = AI_0 \frac{t}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), AI_0 = 0.4 \cdot 10^{10} \text{ W/cm}^2, \tau = 50 \text{ ps}. \quad (5)$$

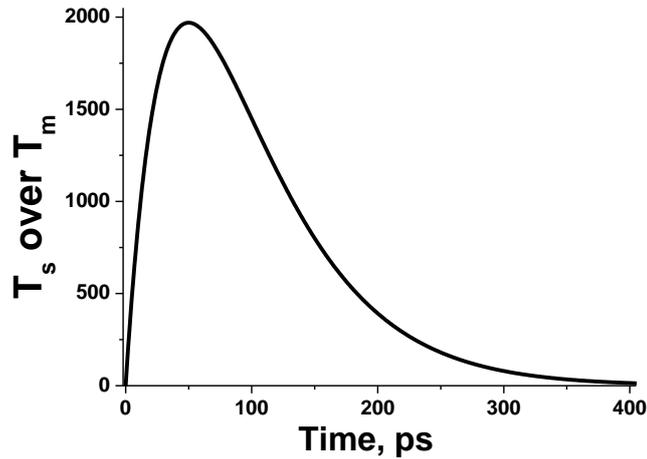


Рис. 2.4.6. Зависимость превышения температуры поверхности над температурой плавления (T_s over T_m) от времени.

На рис. 2.4.7 показана зависимость толщины расплава от времени. Видно, что максимальная толщина расплава составляет около 50 нм. Лазерный импульс начинается в момент времени $t = 0$.

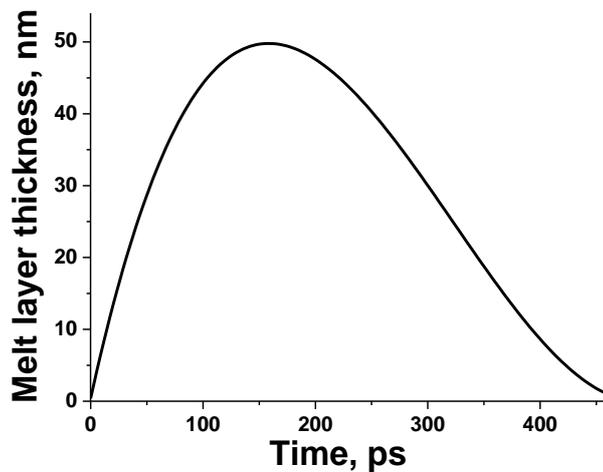


Рис. 2.4.7. Зависимость толщины расплава от времени.

2. Течение расплава

Нам представляется, что за образование регулярной тонкой структуры на поверхности металла, наблюдавшейся в серии экспериментов, отвечает возникновение термокапиллярной неустойчивости. Последняя обусловлена большими градиентами температуры в слое расплавленного металла.

В общем случае расчет динамики возникновения течений в слое жидкости в условиях переменных температуры и толщины расплава представляет сложную задачу. Однако для оценок порога возникновения течения можно воспользоваться упрощающим допущением о квазистационарности процесса, полагая, что температура и толщина расплава изменяются достаточно медленно. В этом допущении можно воспользоваться подходом, развитым в [2.43].

Изложим кратко соответствующие расчеты, отсылая за деталями к оригинальной работе [2.43]. Для упрощения теоретического анализа будем считать, что теплофизические характеристики твердой и жидкой фаз одинаковы. Пленку расплава на поверхности металла считаем вязкой несжимаемой жидкостью, толщина слоя которой изменяется со временем. В предположении, что течение медленное, распределение скоростей в жидкости описывается уравнением Навье–Стокса

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \nabla P + \nu \Delta \mathbf{v}, \quad (6)$$

где $\nu = \eta/\rho$ — кинематическая вязкость. Условие несжимаемости (уравнение непрерывности) имеет вид

$$\operatorname{div} \mathbf{v} = 0 \quad (7)$$

Вблизи порога неустойчивости отклонение толщины слоя расплава от $s(t)$ мало, $|\Delta s(x, y, t)| \ll s(t)$, им можно пренебречь. Считаем, что течение расплава связано только с термокапиллярными силами.

Прежде всего, исключим давление из уравнения Навье–Стокса. Из условия несжимаемости жидкости следует, что $\Delta P = 0$. Поэтому, применяя к (6) операцию Δ , получаем уравнение

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \nu \Delta \right) \Delta \mathbf{v} = 0. \quad (8)$$

В общем случае коэффициент поверхностного натяжения α зависит от выбора точки поверхности, в результате чего возникает поверхностная сила, направленная по касательной к поверхности и вызывающая течение жидкости. Учтем, что поверхностное натяжение $\alpha = \alpha(T)$ зависит от локального значения температуры T в точках поверхности. Тогда поверхностная сила, действующая на жидкость, может быть представлена в виде

$$\mathbf{f} = \alpha' \nabla_2 T. \quad (9)$$

Здесь $\alpha' = d\alpha/dT$, ∇_2 — градиент вдоль поверхности. В пределе малых деформаций можно полагать $\nabla_2 = \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y}$.

Таким образом, мы пришли к следующей задаче, включающей уравнение Навье–Стокса и уравнение теплопроводности для расчета отклонения температуры $T_1(x, y, z, t)$ от значения $T_0(z, t)$, отвечающего неподвижному расплаву:

$$T(x, y, z, t) = T_0(z, t) + T_1(x, y, z, t), \quad |T_1| \ll T_0.$$

Тогда в слое жидкости $0 < z < s$:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \nu \Delta \right) \Delta \mathbf{v} = 0, \quad (10)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{v} = 0, \quad (11)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - a \Delta \right) T + \mathbf{v} \nabla T = 0, \quad (12)$$

А на внешней поверхности жидкости при $z = s$:

$$\eta \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial z} = \alpha' \nabla_2 T. \quad (13)$$

Кроме того, имеем условие, выполняющееся на границе раздела расплав–твердый металл при течении вязкой жидкости:

$$\mathbf{v} = 0 \quad \text{при} \quad z = 0. \quad (14)$$

В приведенных уравнениях мы удержали только члены низшего порядка по деформации поверхности и скорости течения. Ограничимся также двумерным случаем течения, поскольку неустойчивость по отношению к трехмерным возмущениям развивается позже.

Введем обозначения

$$v_x = v, \quad v_z = u. \quad (15)$$

В принятых допущениях можно считать, что $u|_{z=s} = 0$.

Преобразуем уравнение теплопроводности (12), учитывая возможность конвективного переноса тепла:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + v \frac{\partial T}{\partial x} + u \frac{\partial T}{\partial z} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right). \quad (16)$$

Поскольку скорость течения жидкости мала, второе и третье слагаемые в левой части этого равенства можно записать в виде

$$v \frac{\partial T}{\partial x} + u \frac{\partial T}{\partial z} \approx v \frac{\partial T_1}{\partial x} + u \frac{\partial T_0}{\partial z} \approx u \frac{\partial T_0}{\partial z} \quad (17)$$

(учтено, что v и T_1 — малые величины). В результате уравнение теплопроводности принимает вид

$$\frac{\partial T_1}{\partial t} + \beta u = a \left(\frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T_1}{\partial z^2} \right), \quad (18)$$

где введено обозначение

$$\beta = dT_0/dz. \quad (19)$$

Наконец, перепишем уравнение Навье–Стокса и уравнение непрерывности:

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} - \nu \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \right] \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \mathbf{v} = 0, \quad (20)$$

$$\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} = 0.$$

Система уравнений (19), (20) дополняется следующими граничными условиями:

при $z = 0$ (на границе расплава и твердой фазы):

$$v = 0, \quad u = 0, \quad T_1 = 0, \quad (21)$$

при $z = s$ (на внешней границе расплава):

$$\eta \frac{\partial v}{\partial z} = \alpha' \frac{\partial T_1}{\partial x}, \quad \partial T_1 / \partial z = 0. \quad (22)$$

Второе условие означает, что за время существования расплава теплообменом с внешней средой можно пренебречь.

Исключим из сформулированных условий компоненту скорости v . Поскольку $v = 0$ при $z = 0$, то из уравнения непрерывности в (20) следует, что

$$\partial u / \partial z \Big|_{z=0} = 0. \quad (23)$$

Аналогично преобразуем первое условие в (22): применяя операцию $\partial/\partial x$ и заменяя $\partial v/\partial x$ на $-\partial u/\partial z$, получаем

$$\eta \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = -\alpha' \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2}. \quad (24)$$

Для дальнейшего полезно перейти к безразмерным переменным:

$$\zeta = z/h, \quad \xi = x/h, \quad \tau = at/h^2, \quad q = kh. \quad (25)$$

Ввиду линейности сформулированной задачи зависимость от времени и координаты x будем искать в виде:

$$u = \frac{a}{h} U \exp(p\tau + iq\xi), \quad T_1 = \beta h \Theta \exp(p\tau + iq\xi), \quad (26)$$

где U и Θ — безразмерные функции координаты ζ , p — показатель Ляпунова, а действительное число q описывает пространственный период малых возмущений. С учетом сказанного приходим следующей системе уравнений:

$$\begin{aligned} \left[p - \text{Pr}(\hat{D}^2 - q^2) \right] (\hat{D}^2 - q^2) U &= 0, \\ \left[p - (\hat{D}^2 - q^2) \right] \Theta + U &= 0. \end{aligned} \quad (27)$$

Здесь использованы обозначения $\hat{D} = d/d\zeta$ и $\text{Pr} = \nu/a$ (число Прандтля).

Граничные условия к приведенным уравнениям имеют вид:

$$\begin{aligned} U(0) = 0, \quad U'(0) = 0, \quad U(1) = 0, \\ \Theta(0) = 0, \quad \Theta'(1) = 0, \quad U''(1) = Mq^2\Theta(1). \end{aligned} \quad (28)$$

Здесь введен параметр

$$M = -\frac{\alpha'h^2\beta}{\eta a}, \quad (29)$$

в зависимости от значения которого расплав может либо быть устойчиво неподвижным, либо переходить в новое устойчивое состояние — появление конвективных течений.

Рассмотрим сначала равновесное состояние, неизменное во времени, и найдем условия его устойчивости. Для этого положим $p = 0$.

Ввиду линейности система уравнений общим порядком 6 и набор из 6 граничных условий определяют значения q , при которых существуют нетривиальные решения:

$$\frac{8q^2 \cosh q (q - \cosh q \sinh q)}{q^3 \cosh q - \sinh^3 q} = M. \quad (30)$$

На рис. 2.4.8 приведен график левой части этого равенства.

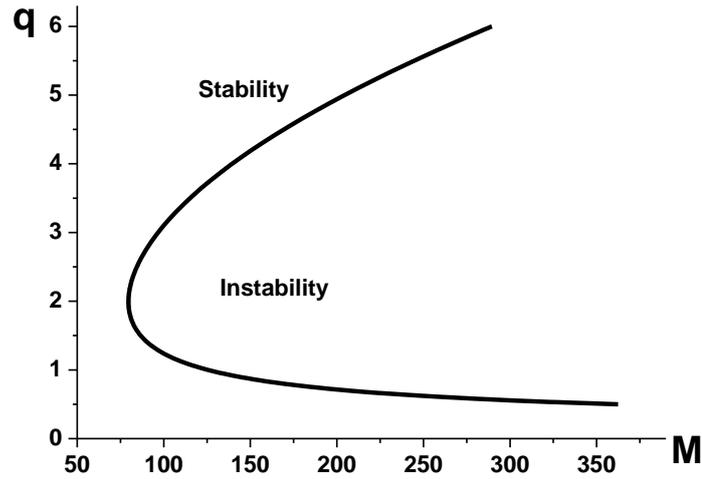


Рис. 2.4.8. Зависимость числа M от безразмерного волнового числа q для случая нейтрального равновесия.

Значениям параметров вне кривой отвечают устойчивые состояния покоя жидкости. Значениям же внутри кривой отвечает неустойчивость — в жидкости формируются конвективные течения, качественный вид линий тока которых показан на рис. 2.4.9.

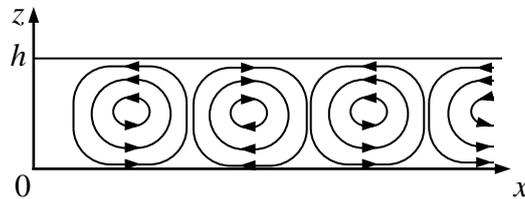


Рис. 2.4.9. Качественный вид линий тока в расплаве в результате развития неустойчивости состояния покоя.

Линии тока на рис. 2.4.9 образуют ячейки Бенара, одномерность которых определяется исходной конфигурацией ванны расплава.

Фиксируя значение M , из уравнений (27), (28) можно найти зависимость $p(q)$. Эта зависимость для $M = 200$ показана на рис. 2.4.10. Видно, что для волновых чисел в интервале от $q = 0.72$ до $q = 4.94$ показатель Ляпунова $p > 0$ - все возмущения с такими волновыми числами экспоненциально нарастают со временем. Наибольшую скорость роста имеют возмущения с $q = 2.38$.

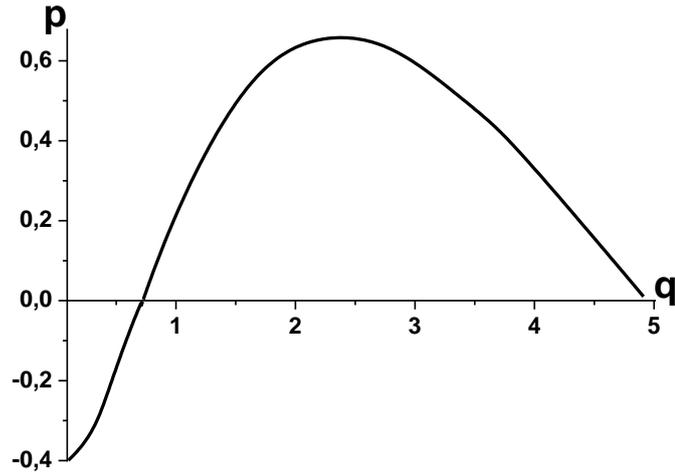


Рис. 2.4.10. Зависимость показателя Ляпунова p от волнового числа q для $M = 200$.

Согласно рис. 2.4.8, наименьшее значение числа M , при котором возможно развитие неустойчивости, составляет ≈ 80 . Ему отвечает безразмерное волновое число $q \approx 2.3$ и,

соответственно, период конвективных «валов» $\lambda = \frac{2\pi}{q} s$.

Подчеркнем, что рассмотренная модель термоконвективной неустойчивости является упрощенной, так что найденное критическое значение M имеет смысл лишь по порядку величины. Достижимых в экспериментах значения числа M можно оценить, имея в виду, однако, что значения параметров расплава при достигаемых температурах известны плохо.

При интенсивности излучения 5×10^9 Вт/см² в импульсе длительностью 50 пс при облучении вольфрама достигается температура приблизительно 5700 К, что существенно превышает температуру плавления 3695 К. Толщина расплава достигает значения $s \approx 50$ нм. Убывание поверхностного натяжения составляет величину порядка $\alpha' \approx -3$ эрг/(см² · К). Значения вязкости η при температурах, сильно превышающих температуру плавления, в известной нам литературе отсутствуют. Однако известно, что вязкость экспоненциально падает с ростом температуры, $\eta = A \exp(U/RT)$, где U — энергия активации вязкого течения. Кроме того, вязкость может сильно уменьшаться в результате внедрения легирующих добавок и растворения газов. Поэтому значение величины η для реального образца является величиной, определенной недостаточно удовлетворительно. Принимая для оценок $\eta \approx 2 \cdot 10^{-3}$ дин · с/см², мы получим реализуемое значение числа $M \approx 70$, что близко к приведенному выше

теоретическому порогу. В указанных условиях период структуры составляет $\lambda \sim 100 \text{ nm}$. Это соответствует периодам тонкой структуры, наблюдавшимся в экспериментах.

Отметим также, что, как показывают расчеты, в слое расплава существуют огромные градиенты температуры, порядка 40 К/нм. Их наличие само по себе может порождать структуры типа ячеек Бенара. Очевидно, что сила тяжести при этом не играет роли, поскольку время существования расплава слишком мало для развития конвекции в слое расплава.

Следует также отметить, что тонкая структура может разрушаться при сильном превышении порога вследствие турбулизации течения. Однако, поскольку интенсивность излучения изменяется со временем и при убывании условия могут приближаться к пороговым, тонкая структура может проявляться, хотя и с заметными нарушениями регулярности.

Предложенная модель позволяет объяснить, почему тонкая структура наблюдается только в случае тугоплавких металлов. Действительно, если металл легкоплавкий, то толщина слоя расплава достигает значений порядка нескольких микрометров, что ведет (в случае превышения порога термокапиллярной неустойчивости) к характерным пространственным масштабам структур того же порядка. Но это не соответствует масштабам тонкой структуры, наблюдавшимся в экспериментах.

Конечно, рассмотренная модель основана на ряде допущений. Одним из них является поверхностное поглощение падающей энергии в слое нулевой толщины. Как видно из оценок, в случае лазерной абляции короткими пикосекундными импульсами толщина расплава составляет около 50 нм. Слой металла такой толщины не является полностью поглощающим на длинах волн большинства лазерных источников, поэтому вместо поверхностного поглощения лазерного излучения имеют место объемное поглощение и тепловыделение.

3. Воздействие многих лазерных импульсов

В экспериментах по лазерной абляции короткими и ультракороткими лазерными импульсами количество импульсов, приходящихся на каждую точку мишени, как правило, заметно больше 1 и составляет 10 – 50 импульсов. В этом случае нанорельеф от предыдущего лазерного импульса является начальным для следующего. Поскольку поперечные размеры нанорельефа много меньше длины волны лазерного излучения, то его наличие не может изменить локальное значение поглощательной способности мишени A . С другой стороны, нанорельеф, образовавшийся при небольшом числе лазерных импульсов, может существенно изменить характер гидродинамических потоков при облучении последующими лазерными импульсами. Как видно из приведенных выше снимков тонкой структуры, глубина рельефа, образовавшегося в результате многоимпульсного воздействия, сопоставима с периодом тонкой

структуры. Это означает, что условие малости величины возмущения поверхности, $|\Delta s(x, y, t)| \ll s(t)$, при большом числе лазерных импульсов не применимо.

Из изложенного выше становится понятным, что ориентация МПС параллельна вектору поляризации лазерного излучения не потому, что эти структуры связаны каким-либо образом с лазерным излучением, а потому, что этому вектору перпендикулярны ППС. Последние представляют собой протяженные полосы, параллельные друг другу, с большим отношением длины к ширине. Это и определяет квазиодномерную геометрию ванны расплава, в которой развивается термокапиллярная неустойчивость.

В том случае, когда выделенное направление на поверхности мишени не возникает, например, вследствие круговой поляризации лазерного излучения или вследствие большого затухания ПЭВ в материале, отсутствует и регулярность в ориентации МПС. На рис. 2.4.11 показана морфология поверхности молибдена после его лазерного облучения пикосекундными лазерными импульсами.

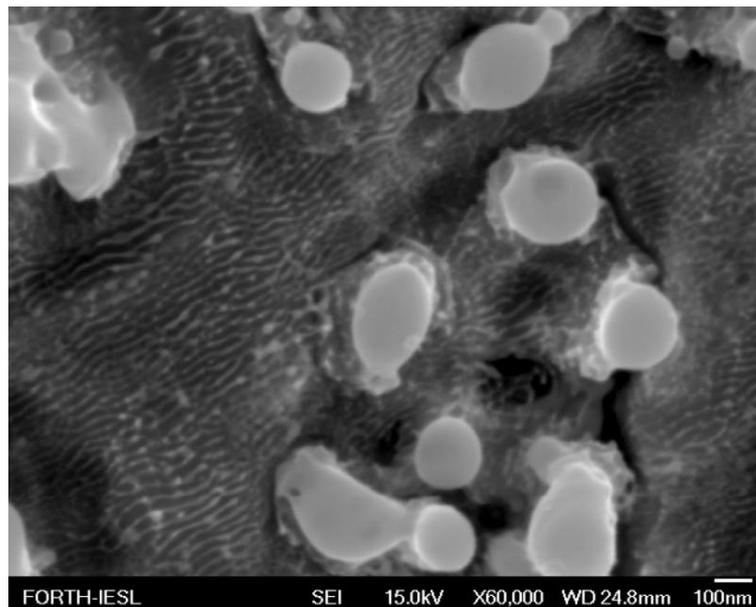


Рис. 2.4.11. Вид поверхности молибдена после воздействия лазерного излучения с длительностью импульса 5 пс и длиной волны 248 нм (KrF лазер) в воде. Плотность энергии 0.5 Дж/см², 20 импульсов на точку.

Как видно, поверхности мишени представляют собой квазипериодические СОНС наноструктуры, средний поперечный размер которых около 150 нм. Вместе с тем, следует обратить внимание на формирование МПС с периодом 25 нм. Другим примером является морфология поверхности никеля после воздействия на нее пикосекундных лазерных импульсов (рис. 2.4.12).

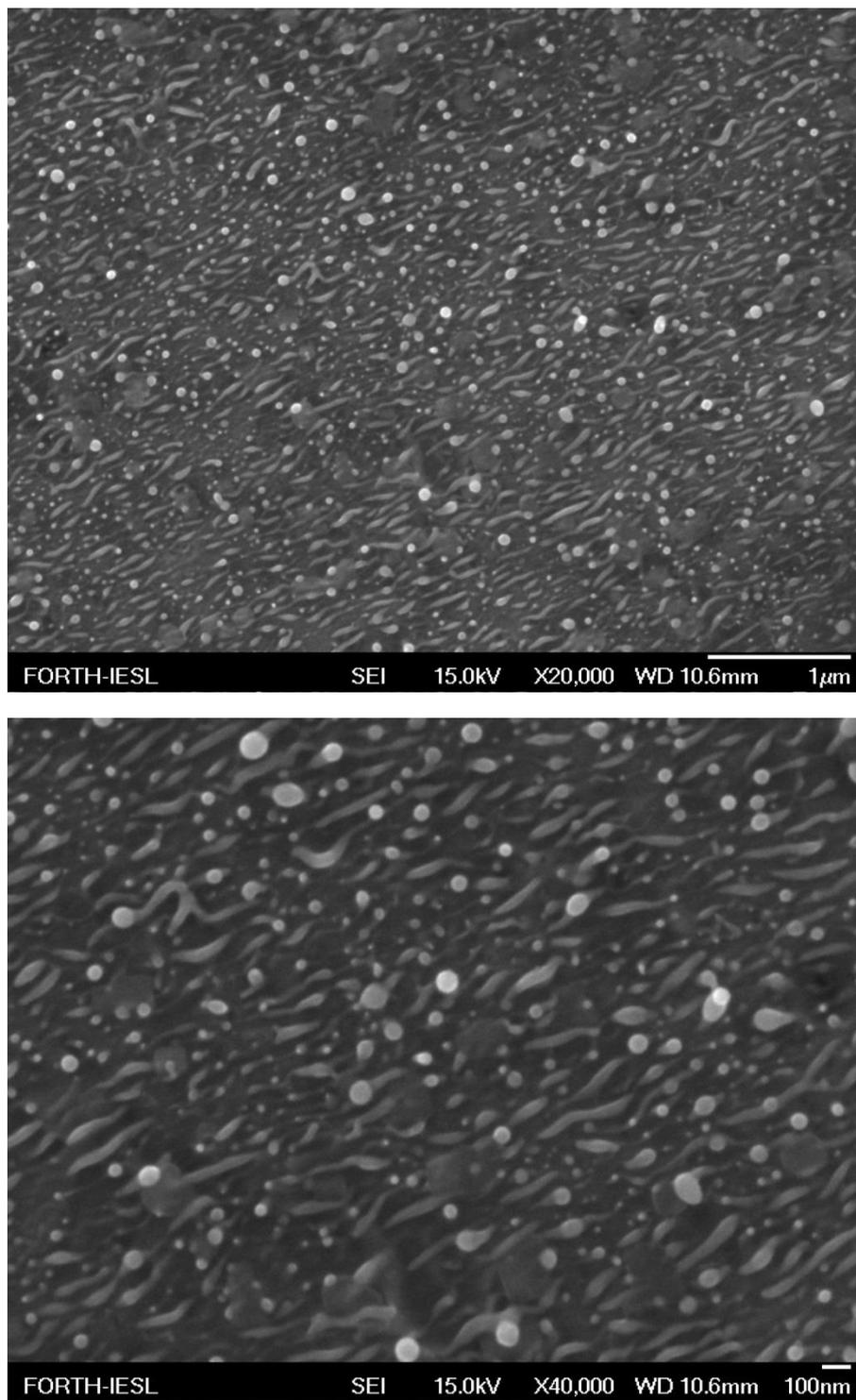


Рис. 2.4.12. Вид МПС на поверхности никеля после его облучения в этаноле. Nd: YAG лазер $\lambda=1064$ нм, $\tau_p=10$ пс, $f=50$ кГц, 100 импульсов на точку, $J=0,3$ Дж/см²: а - общий вид (масштабная метка 1 мкм), б - увеличенное изображение (масштабная метка 100 нм).

Как и в случае молибдена, выделенного направления, как и строгой периодичности МПС, нет. Длина периода МПС порядка 100 нм, что сопоставимо с размером СОНС наноструктур. Таким

образом, формирование МПС с периодом меньше 100 нм возможно не только при образовании ППС. Уместно провести аналогию с экспериментальными результатами J. Wonse. Если в [46] наблюдается формирование классических ППС в центре пучка, декорированных ППС по краям пучка, то в [45] авторы демонстрируют результаты по формированию только ППС с ориентацией, параллельной вектору поляризации.

Отметим, что МПС являются диссипативными структурами в силу однородности нагрева материала лазерным пучком в исследуемой области (порядка 1 мкм). Другими словами, если ППС определяются неоднородным нагревом вследствие периодического распределения интенсивности, то образование МПС связано с возникновением конвективных одномерных ячеек в слое расплава с вертикальным градиентом температуры (равномерный нагрев материала сверху).

Заключение к Главе 2

Таким образом, в настоящей главе впервые экспериментально исследован процесс образования самоорганизующихся наноструктур при лазерной абляции различных металлов (титан, тантал, никель, молибден, вольфрам, нержавеющая сталь), кремния и карбида кремния в жидкостях и на воздухе. Формирование наноструктур интерпретируется как результат работы сил давления окружающей среды на ванну расплава. По оценкам, необходимая разность давлений для образования наноструктуры диаметром 200 нм равна 40 МПа.

Большое разнообразие экспериментальных данных по морфологии НС, образующихся при абляции металлических мишеней короткими и ультракороткими лазерными импульсами, позволяет сформулировать их общие особенности. НС представляют собой нановыступы сферической или полусферической формы, высота которых растет с увеличением длительности лазерных импульсов. Установлено, что формирование наноструктур в первую очередь происходит на тех участках мишени, размер или шероховатость которых лежит в нанометровом диапазоне. Показано, что в некоторых случаях распределение среднего поперечного размера наноструктур является бимодальным, при этом один из максимумов соответствует формированию самоорганизующихся наноструктур и не зависит от длины волны падающего излучения, а второй – на длине волны излучения использовавшегося лазера. Появление второго пика обусловлено образованием ППС. Приведенные в главе результаты показывают, что формирование НС под действием субнаносекундных лазерных импульсов в жидкостях является универсальным явлением, характерным не только для абляции благородных металлов в жидкостях.

В случае воздействия пикосекундного лазерного излучения в жидкостях на мишени распределение образовавшихся наноструктур по размерам зависит от плотности энергии лазерного излучения. При уменьшении плотности энергии распределение среднего поперечного размера наноструктур смещается в область меньших размеров. При сокращении длительности лазерного импульса с 350 пс до 5 пс средний поперечный размер структур на поверхности тантала сокращается примерно в пять раз. Вместе с тем обнаружено, что плотность структур возрастает с увеличением количества импульсов, при этом кривая зависимости очень быстро выходит на стационарный уровень при низкой плотности энергии, а при высокой не достигает насыщения на исследуемом участке и носит линейный характер.

Впервые обнаружено, что максимум плотности наноструктур на поверхности вольфрама и никеля при их абляции фемтосекундными задержанными импульсами в этаноле достигается при задержке между импульсами порядка 1 пс. Этот максимум наблюдается при задержке порядка времени электрон-фононной релаксации электронов, что хорошо согласуется с другими как теоретическими, так и экспериментальными работами. Установлено, что период

ППС как на кремнии, так и на вольфраме, не зависит от задержки между импульсами в рамках погрешности измерений.

Экспериментально исследованы оптические свойства наноструктурированных подложек серебра, золота, титана и никеля, декорированного золотом, при их абляции короткими лазерными импульсами в жидкостях. Наноструктурирование приводит к появлению цвета на облученных участках мишени, т.е. полос поглощения в видимой области спектра. В частности, лазерная абляция серебра, золота и титана короткими импульсами в жидкости приводит к появлению желтой, «медной» и синей окраски, соответственно. Исследование морфологии и спектров поглощения облученных мишеней обнаруживает, что образование наноструктур на них сопровождается смещением основного пика и появлением нового максимума в видимой части спектра, что обусловлено коллективными колебаниями электронов в наноструктурах. Данные о «плазмонной» люминесценции наноструктур на поверхности золота показывают, что при возбуждении излучением с длиной волны 457,9 нм коллективных колебаний электронов в наноструктурах наблюдается пик в области 515 нм в спектре люминесценции, что хорошо совпадает с положением пика плазмонного поглощения. Показано, что воздействие пикосекундного излучения на поверхность никеля приводит к образованию самоорганизующихся наноструктур со средним поперечным размером 30 -50 нм. Последующее химическое осаждение золота на наноструктуры приводит к формированию остrokонечных наноразмерных многогранников. Было обнаружено, что такие структуры демонстрируют эффект ГКР с усилением 10^8 раз. Частичный вклад в ГКР вносит малый радиус кривизны образовавшихся структур. Такого рода подложки могут использоваться как сенсоры для мониторинга окружающей среды.

Установлено, что модельный объект лазерно-наноструктурированной нержавеющей стали проходит по льду расстояние на 40% большее по сравнению с необлученным образцом. Такое существенное изменение обусловлено созданием гидрофобной поверхности на объекте при нанесении наноструктур. Увеличение краевого угла смачивания происходит из-за изменения параметров шероховатости поверхностей, которые зависят от плотности энергии воздействующего излучения.

Продемонстрировано сосуществование двух типов структур – СОНС и ППС. Установлено, что наноструктурирование с помощью метода двойной экспозиции приводит к образованию взаимно пересеченных ППС, с расположенными на их вершинах наноструктурами. Показано, что двукратное облучение материалов (W, Si, SiC) с поворотом образца на 90° между экспозициями приводит к формированию регулярного массива наноструктур, расположенных на вершинах ортогонально пересеченных ППС, размер которых определяется размерами областей ортогонального пересечения ППС, и как следствие, периодом ППС. При помощи

таких параметров, как показатель преломления окружающей жидкости, длина волны и плотность энергии лазерного излучения размер структур и их период можно контролировать. Получен международный патент на использование метода двойной экспозиции для улучшения оптических характеристик светодиодов на основе карбида кремния.

Впервые показано, что наноструктурирование вольфрамовых катодов с использованием метода двойной экспозиции ведет к уменьшению эффективной работы выхода на 0,3 эВ. Формирование наноструктур на поверхности карбида кремния с помощью метода двойной экспозиции приводит к изменению смачиваемости поверхности и увеличению пропускания излучения в красной области спектра в 60 раз.

Исследовано влияние наличия начальной затравки на процесс формирования СОНС и ППС. Установлено, что при плотностях энергии лазерного излучения, близких к порогу плавления материала, формирование наноструктур в первую очередь происходит на тех участках мишени, размер или шероховатость которых лежит в нанометровом диапазоне. Такие участки имеют более низкую температуру плавления, и плавятся в первую очередь. Показано, что период ППС и их морфология напрямую зависят от направления пре-структуры. Обнаружено, что при воздействии высокоинтенсивного фемтосекундного лазерного излучения на пре-структурированный, имеющей синусоидальный рельеф, никель происходит генерация второй пространственной гармоники. Это выражается в том, что на начальной затравке формируется ППС с периодом $\lambda/2$. Установлено, что при воздействии лазерного излучения с азимутальной поляризацией происходит образование ромбовидных упорядоченных структур, покрытых мелкомасштабными периодическими структурами с периодом около 100 нм.

Показано, что при лазерной абляции твердых тел суб-наносекундными импульсами как в конденсированных средах, так и на воздухе могут возникать мелкомасштабные периодические структуры. Их период намного меньше, чем длина волны лазерного излучения. При абляции линейно поляризованным лазерным излучением ориентация МПС совпадает с вектором поляризации лазерного пучка. В ряде случаев МПС могут располагаться на ППС и их направления ортогональны. Впервые теоретически исследовано образование высокочастотных периодических структур с периодом порядка 100 нм совместным численным решением задачи теплопроводности и Навье-Стокса. Образование ППС связано не с поляризацией лазерного излучения, а с развитием термокапиллярной неустойчивости слоя расплава на поверхности мишени. В случае протяженной ванны расплава возникающий нанорельеф подобен одномерным ячейкам Бенара. Можно утверждать, что МПС являются диссипативными структурами. Период МПС на вольфраме, оцененный с помощью модели, составил 100 нм, что по порядку величины близко к экспериментально наблюдаемым значениям.

Список литературы к Главе 2

- 2.1. Вансовская К. М. Металлические покрытия, нанесенные химическим способом //Л.: Машиностроение. – 1985. – С. 103.
- 2.2. Brandi F. et al. Very large spot size effect in nanosecond laser drilling efficiency of silicon //Optics express. – 2010. – V. 18. – №. 22. – P. 23488-23494.
- 2.3. Rekhviashvili S. S., Kishtikova E. V. On the temperature of melting of nanoparticles and nanocrystalline substances //Technical Physics Letters. – 2006. – V. 32. – №. 5. – P. 439-441.
- 2.4. Сергеев О. В., Стегайлов В. В. Электрон-фононная релаксация в металлах при неравновесном возбуждении электронной подсистемы //Физико-химическая кинетика в газовой динамике. – 2011. – Т. 11. – №. 1. – С. 25-25.
- 2.5. Schäfer C., Urbassek H. M., Zhigilei L. V. Metal ablation by picosecond laser pulses: A hybrid simulation //Physical review B. – 2002. – V. 66. – №. 11. – P. 115404.
- 2.6. Tsibidis G. D. Ultrafast dynamics of non-equilibrium electrons and strain generation under femtosecond laser irradiation of Nickel //Applied Physics A. – 2018. – V. 124. – №. 4. – P. 311.
- 2.7. Van Kampen M. et al. Sub-picosecond electron and phonon dynamics in nickel //Journal of Physics: Condensed Matter. – 2005. – V. 17. – №. 43. – P. 6823.
- 2.8. Beaurepaire E. et al. Ultrafast spin dynamics in ferromagnetic nickel //Physical review letters. – 1996. – V. 76. – №. 22. – P. 4250.
- 2.9. Hohlfeld J. et al. Nonequilibrium magnetization dynamics of nickel //Physical review letters. – 1997. – V. 78. – №. 25. – P. 4861.
- 2.10. Melnikov A. V., Güdde J., Matthias E. Demagnetization following optical excitation in nickel and permalloy films //Applied Physics B. – 2002. – V. 74. – №. 7-8. – P. 735-740.
- 2.11. Regensburger H., Vollmer R., Kirschner J. Time-resolved magnetization-induced second-harmonic generation from the Ni (110) surface //Physical Review B. – 2000. – V. 61. – №. 21. – P. 14716.
- 2.12. Conrad U. et al. Ultrafast electron and magnetization dynamics of thin Ni and Co films on Cu (001) observed by time-resolved SHG //Applied Physics B: Lasers and Optics. – 1999. – V. 68. – №. 3. – P. 511-517.
- 2.13. Van Kampen, M., Kohlhepp, J. T., De Jonge, W. J. M., Koopmans, B., & Coehoorn, R. (2005). Sub-picosecond electron and phonon dynamics in nickel. Journal of Physics: Condensed Matter, 17(43), 6823.
- 2.14. E. Stratakis, E. V. Barmina, P. A. Loukakos, G. A. Shafeev, C. Fotakis Ultrafast Laser-Assisted Surface Micro- and Nanostructuring // Ultrafast Laser Processing: From Micro- to Nanoscale. – Pan Stanford, 2013.

- 2.15. Vorobyev A. Y., Guo C. Colorizing metals with femtosecond laser pulses //Applied Physics Letters. – 2008. – V. 92. – №. 4. – P. 041914.
- 2.16. Creighton J. A., Eadon D. G. Ultraviolet–visible absorption spectra of the colloidal metallic elements //Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1991. – V. 87. – №. 24. – P. 3881-3891.
- 2.17. Shafeev G. A. Formation of nanoparticles under laser ablation of solids in liquids //Nanoparticles: New Research. – 2008. – P. 1-37.
- 2.18. Chang S. S. et al. The shape transition of gold nanorods //Langmuir. – 1999. – V. 15. – №. 3. – P. 701-709.
- 2.19. Link S., El-Sayed M. A. Optical properties and ultrafast dynamics of metallic nanocrystals //Annual review of physical chemistry. – 2003. – V. 54. – №. 1. – P. 331-366.
- 2.20. Shafeev G. A. et al. Generation of Au nanorods by laser ablation in liquid and their further elongation in external magnetic field //Applied Surface Science. – 2019. – V. 466. – P. 477-482.
- 2.21. Burstein E., Chen C. Y. Conference on Raman Spectroscopy// Ottawa. – 1980. – P. 346
- 2.22. McCall S. L., Platzman P. M. Raman scattering from chemisorbed molecules at surfaces //Physical Review B. – 1980. – V. 22. – №. 4. – P. 1660.
- 2.23. Platzmann P. M., McCall S. L., Wolf P. A. Conference on Raman Spectroscopy// Ottawa. – 1980. – P. 390.
- 2.24. Wenzel R. N. RN Wenzel, Ind. Eng. Chem. 28, 988 (1936) //Ind. Eng. Chem. – 1936. – V. 28. – P. 988.
- 2.25. Cassie A. B. D., Baxter S. Wettability of porous surfaces //Transactions of the Faraday society. – 1944. – V. 40. – P. 546-551.
- 2.26. Kietzig A. M., Hatzikiriakos S. G., Englezos P. Ice friction: the effects of surface roughness, structure, and hydrophobicity //Journal of Applied Physics. – 2009. – V. 106. – №. 2. – P. 024303.
- 2.27. Bowden F. P., Hughes T. P. The mechanism of sliding on ice and snow //Proc. R. Soc. Lond. A. – 1939. – V. 172. – №. 949. – P. 280-298.
- 2.28. Onda T. et al. Super-water-repellent fractal surfaces //Langmuir. – 1996. – V. 12. – №. 9. – P. 2125-2127.
- 2.29. Shibuichi S. S. Shibuichi, T. Onda, N. Satoh, and K. Tsujii, J. Phys. Chem. 100, 19512 (1996) //J. Phys. Chem. – 1996. – V. 100. – P. 19512.
- 2.30. Burton Z., Bhushan B. Hydrophobicity, adhesion, and friction properties of nanopatterned polymers and scale dependence for micro-and nanoelectromechanical systems //Nano letters. – 2005. – V. 5. – №. 8. – P. 1607-1613.
- 2.31. Öner D., McCarthy T. J. Ultrahydrophobic surfaces. Effects of topography length scales on wettability //Langmuir. – 2000. – V. 16. – №. 20. – P. 7777-7782.

- 2.32. Marmur A. Wetting on hydrophobic rough surfaces: to be heterogeneous or not to be? //Langmuir. – 2003. – V. 19. – №. 20. – P. 8343-8348.
- 2.33. Marmur A. The lotus effect: superhydrophobicity and metastability //Langmuir. – 2004. – V. 20. – №. 9. – P. 3517-3519.
- 2.34. Patankar N. A. Mimicking the lotus effect: influence of double roughness structures and slender pillars //Langmuir. – 2004. – V. 20. – №. 19. – P. 8209-8213.
- 2.35. Tang M. et al. Laser ablation of metal substrates for super-hydrophobic effect //Journal of Laser Micro Nanoengineering. – 2011. – V. 6. – №. 1. – P. 6.
- 2.36. Zorba V. et al. Tailoring the wetting response of silicon surfaces via fs laser structuring //Applied Physics A. – 2008. – V. 93. – №. 4. – P. 819.
- 2.37. Freysz E., Pershin S. M., Shafeev G. A. Periodic ripples produced by a scanning beam of a femtosecond Ti: sapphire laser //Advanced Laser Technologies 2004. – International Society for Optics and Photonics, 2005. – V. 5850. – P. 82-88.
- 2.38. Ефимов А. И. и др. Свойства неорганических соединений. Справочник //Л.: Химия. – 1983. – Т. 392.
- 2.39. Crowell C. R. The Richardson constant for thermionic emission in Schottky barrier diodes //Solid-State Electronics. – 1965. – V. 8. – №. 4. – P. 395-399.
- 2.40. Tuck R. A. The use of platinum metals in modern thermionic emitters //Platinum Metals Review. – 1982. – V. 26. – №. 4. – P. 167-173.
- 2.41. Fisher T. S. Influence of nanoscale geometry on the thermodynamics of electron field emission //Applied Physics Letters. – 2001. – V. 79. – №. 22. – P. 3699-3701.
- 2.42. Beresna M. et al. Radially polarized optical vortex converter created by femtosecond laser nanostructuring of glass //Applied Physics Letters. – 2011. – V. 98. – №. 20. – P. 201101.
- 2.43. Pearson J. R. A. On convection cells induced by surface tension //Journal of fluid mechanics. – 1958. – V. 4. – №. 5. – P. 489-500.

Глава 3. Образование наночастиц уникальной морфологии при лазерной абляции твердых тел и коллоидных суспензий в жидкостях

Введение к Главе 3

Целью настоящей главы является исследование процесса формирования удлинённых и оболочечных наночастиц при лазерной абляции твердых тел в жидкостях.

Результаты работы опубликованы в совместных научных трудах [A20-A22]. Работа выполнена совместно с Жильниковой М. И., Шафеевым Г. А., Суховым И. А., Г. Вье, К. О. Айыбыжы.

3.1. Формирование удлинённых наночастиц при лазерной абляции золота в воде и водных растворах, содержащих двухвалентные ионы

Как уже упоминалось выше, исследования по воздействию лазерного излучения на коллоидные растворы проводились только частиц, обладающих сферической формой. В этом случае возможна реализация как процесса фрагментации [3.1-3.6], так и обратного процесса агломерации [3.7 - 3.9]. Если же исходный коллоид содержит более крупные наночастицы (с размерами $\sim 100\div 1000$ нм), существенным становится механизм деления микрочастиц (на фрагменты примерно равных размеров) [3.10]. Таким образом, воздействие лазерного излучения на коллоидные системы, в зависимости от экспериментальных параметров, может приводить как к фрагментации, так и к агломерации сферических наночастиц.

В [3.7] были получены экспериментальные результаты по лазерной генерации удлинённых наночастиц золота при воздействии излучения ИК диапазона с высокой (35 - 80 мДж) энергией в импульсе на коллоидный раствор сферических наночастиц металла. Однако, формирование удлинённых наночастиц золота именно при лазерной абляции мишени до сих пор не наблюдалось. В работе [A23] было показано, что удлинение наночастиц золота и серебра возможно в полимерных матрицах.

Стоит отметить, что используемая вода обычно содержит примеси в виде ионов солей, что также может влиять на морфологию наночастиц. Так, в работе А. В. Кабашина и др. [58] был исследован процесс формирования наночастиц при лазерной абляции золота в водных растворах NaCl, NaOH и KCl. В этом случае при концентрации солей 10 mM наблюдалось формирование цепочек, состоящих из сферических наночастиц золота. Вместе с тем, авторы наблюдали динамику спектра поглощения наночастиц золота в зависимости от количества добавляемой соли хлорида калия. Так, наночастицы, полученные в чистой дистиллированной воде, имеют плечо в красной области спектра, что авторы связывают с формированием сферических наночастиц диаметром 150 нм. Однако, добавление 10 mM KCl приводит к образованию наночастиц золота с узким распределением по размеру, 7 ± 5 нм, а при концентрациях 100 mM KCl происходит объединение этих сферических наночастиц в длинные

цепочки (до 500 нм), что подтверждается заметным увеличением поглощения коллоидного раствора в красной области спектра. Таким образом, можно утверждать, что наличие одновалентных катионов в воде влияет на морфологию образующихся наночастиц.

Целью настоящего раздела главы является получение удлинённых наночастиц при лазерной абляции твердой мишени золота в воде и водных растворах хлорида кальция и исследование их последующего взаимодействия с импульсным лазерным излучением.

В качестве источника излучения использовался иттербиевый волоконный лазер ($\lambda=1060-1070$ нм, $t_p=200$ нс, частота повторения импульсов 20 кГц, энергия в импульсе – 1 мДж). Пучок фокусировался с помощью объектива ($F=21$ см) на поверхность золотой пластины (чистота 99.99%), погруженной в воду, полученную с использованием обратного осмоса объёмом 12 мл). Диаметр пятна фокусировки на мишени составлял около 50 мкм. Время генерации наночастиц лазерной абляцией мишени составляло 1 мин. Вода, полученная с помощью обратного осмоса, содержала некоторое количество примесей: спектры комбинационного рассеяния осадка воды, испаренной на подложке, обнаруживают неупорядоченный углерод, а также соли натрия, калия и кальция. Состав соответствовал питьевой воде. Во второй части экспериментов для растворения солей хлорида кальция использовалась вода, полученная с помощью технологии Milli-Q, не содержащая химических примесей.

Исследование процесса взаимодействия лазерного излучения с водным раствором наночастиц золота, сначала в отсутствие мишени, проходило при облучении рабочей кюветы снизу. Перетяжка лазерного пучка находилась внутри кюветы с коллоидом на расстоянии 2-3 мм от поверхности входного окна во избежание его разрушения. В использованной схеме экспериментальной установки происходила конвекция коллоидного раствора и, как следствие, его активное перемешивание. С помощью сканаторной головки лазерный пучок перемещался по кругу со скоростью 500 мм/с. Число импульсов в точке равнялось 2. Во всех экспериментах варьировалось два параметра: время облучения (от 1 мин до 60 мин) и плотность энергии (40 и 20 Дж/см²). При каждой лазерной экспозиции объём коллоидного раствора составлял 3 мл. Измерения спектров экстинкции полученных коллоидов в области 200-900 нм были проведены с помощью спектрометра an Ocean Optics UV-Vis fiber spectrometer, а в области 300-1800 нм при использовании спектрометра Shimadzu-3600. Анализ морфологии наночастиц выполнялся с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) Carl Zeiss 200FE.

3.1.1. Исследование морфологии наночастиц золота при лазерной абляции в воде, полученной с помощью обратного осмоса: зависимости от лазерных параметров

При воздействии импульсного наносекундного лазерного излучения на мишень золота в воде были получены его наночастицы. Спектр экстинкции образовавшихся наночастиц представлен на рис. 3.1.1.

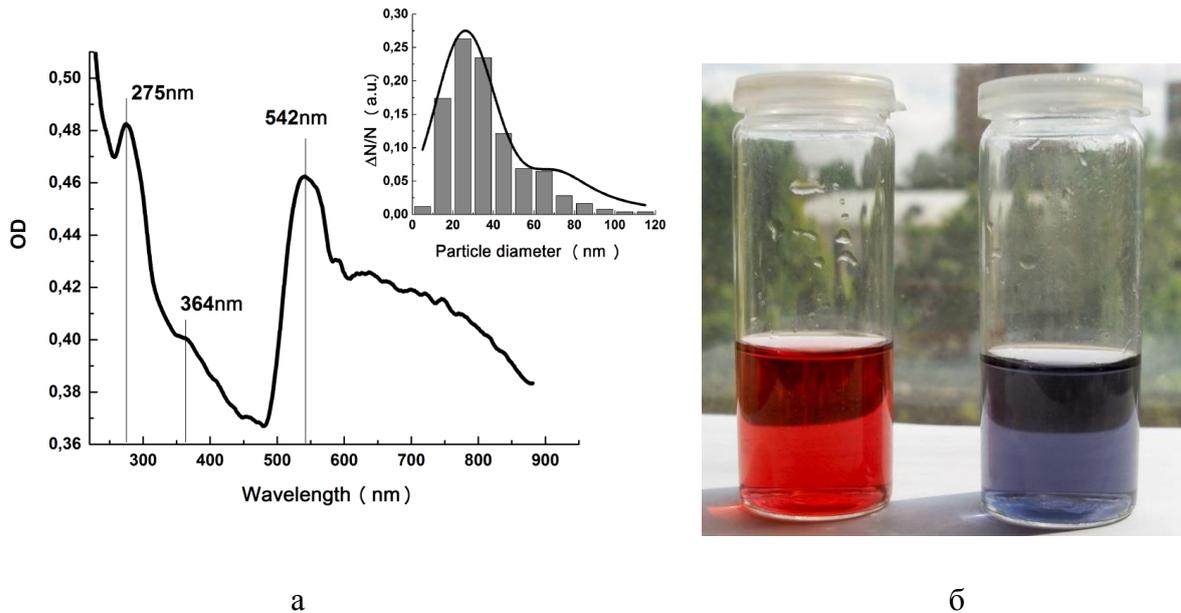


Рис. 3.1.1. Спектры экстинкции наночастиц золота в воде, полученных при воздействии излучения иттербиевого волоконного лазера с длительностью импульса 200 нс, частотой следования импульсов 20 кГц, плотность энергии – 40 Дж/см² на золотую мишень в воде. На вставке – распределение наночастиц золота по размерам (а). Вид коллоидных растворов наночастиц золота, полученных лазерной абляцией, сферические наночастицы (слева), удлиненные наночастицы (справа) (б).

Здесь можно наблюдать характерные пики на длинах волн 275 нм и 364 нм, относящиеся к максимумам поглощения объемного золота, и хорошо выраженный пик на 542 нм, отвечающий поперечному плазмонному резонансу сферических наночастиц золота. При сравнительном анализе полученного спектра с теоретическим спектром для сферических наночастиц [2.16] было отмечено наличие поглощения в красной области спектра [3.4]. Вследствие этого полученный коллоидный раствор золота на просвет выглядит синим, а не красным, как в случае сферических наночастиц, что свидетельствует об образовании удлиненных наночастиц золота. На изображении исходного образца (рис. 3.1.2), полученном при помощи просвечивающего электронного микроскопа, наблюдаются отдельные цепочки наночастиц (на рисунке они

обведены в окружности). Предполагается, что именно их существование приводит к поглощению в красной области спектра: характерная для них вытянутая форма является источником продольного плазмонного резонанса, т.е. колебаний свободных электронов в наночастицах вдоль более длинной оси.

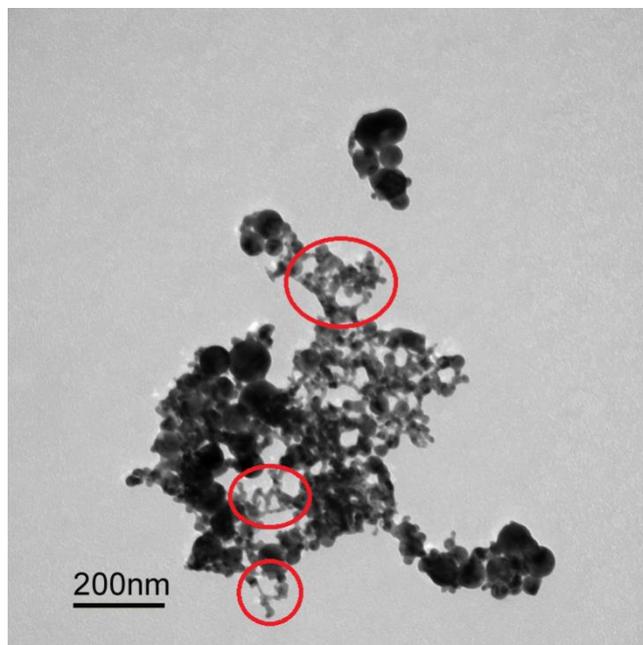


Рис. 3.1.2. ПЭМ-изображение наночастиц золота, полученных при воздействии излучения иттербиевого волоконного лазера на золотую мишень в воде.

В последующих экспериментах были исследованы морфология и оптические свойства наночастиц золота в воде при воздействии на них лазерного излучения с различной плотностью энергии и временем экспозиции.

Первая серия экспериментов по облучению исходного коллоида наночастиц золота в воде (рис. 3.1.2) проводилась при двух различных значениях плотностях энергии лазерного пучка, 40 Дж/см^2 и 20 Дж/см^2 , при времени лазерной экспозиции раствора от 1 до 15 минут. Спектры экстинкции представлены на рис. 3.1.3.

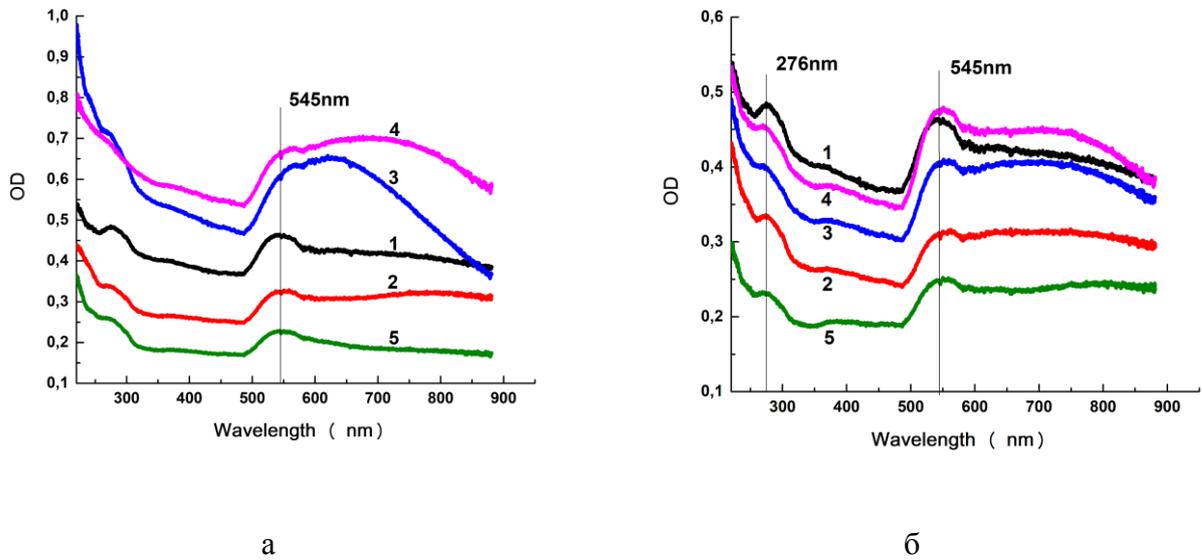


Рис. 3.1.3. Зависимость спектра экстинкции наночастиц золота от времени лазерной экспозиции. Плотность энергии 20 Дж/см^2 (а) и 40 Дж/см^2 (б). Времена экспозиции t : 1 – 0 мин, 2 – 1 мин, 3 – 5 мин, 4 – 10 мин, 5 – 15 мин.

При воздействии лазерных импульсов с энергией 40 Дж/см^2 в течение одной минуты наблюдается увеличение поглощения в красной области спектра наночастиц золота, что соответствует началу процесса агломерации частиц. При увеличении времени экспозиции до 5 минут возникает слабо выраженный максимум в области 650-700 нм, а к 10-ой минуте он смещается в область около 750 нм. Таким образом, при лазерном воздействии в течение 1-10 мин можно говорить о постепенной агломерации наночастиц во все более удлиненные нанообъекты. Однако при $t = 15$ мин происходит ослабление сигнала в красной области спектра, что отвечает процессу фрагментации. Во втором случае (плотность энергии 20 Дж/см^2) процесс протекает аналогично: при $t = 1$ мин появляется дополнительный пик, который смещается в красную область спектра при увеличении времени экспозиции до 10 минут, а при $t = 15$ мин наблюдается обратный процесс эволюции спектра экстинкции наночастиц золота. При воздействии на коллоиды импульсов с энергией $0,5$ и 40 Дж/см^2 различаются скорости увеличения сигнала в красной области спектра экстинкции, т.е. скорости роста доли удлиненных наночастиц.

Изображения наночастиц золота, полученных при облучении водного раствора, приведены на рис. 3.1.4.

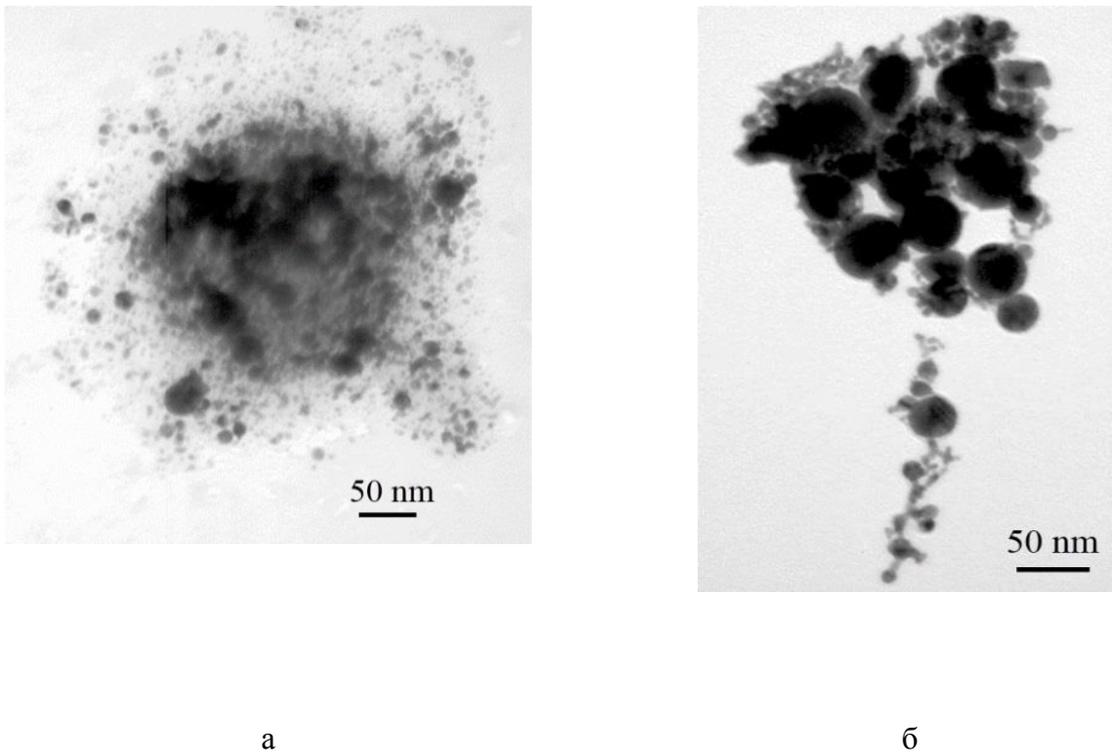


Рис. 3.1.4. ПЭМ-изображения наночастиц золота при облучении его коллоидного раствора при временах лазерной экспозиции 5 минут (*а*) и 10 минут (*б*). Плотность энергии 20 Дж/см².

Как видно из рис. 3.1.4а, после 5-минутного облучения коллоидного раствора наночастицы малых размеров образуют плотный массив, который можно рассматривать как отдельную крупную наночастицу, окружённую более мелкими. Именно она вносит вклад в распределение частиц по размерам в области 150-250 нм. При 10-минутном облучении наночастицы объединяются в вытянутые цепочки и большие плотные массивы сферической формы (рис. 3.1.4б).

Во второй серии экспериментов плотность энергии лазерного излучения была постоянной (40 Дж/см²), а варьировалось время экспозиции от 0 до 60 минут. На представленном спектре экстинкции (рис. 3.1.5) можно заметить изменение морфологии наночастиц, аналогичное предыдущей ситуации. При лазерной экспозиции коллоидного раствора от 0 до 7 минут идет агрегация наночастиц, о чём говорит увеличение плеча в красной области спектра, а также смещение пика с 540 до 560 нм. При дальнейшем увеличении времени экспозиции до $t=15-60$ мин наблюдается спад плеча, что говорит о формировании сферических наночастиц малого размера или фрагментации наночастиц.

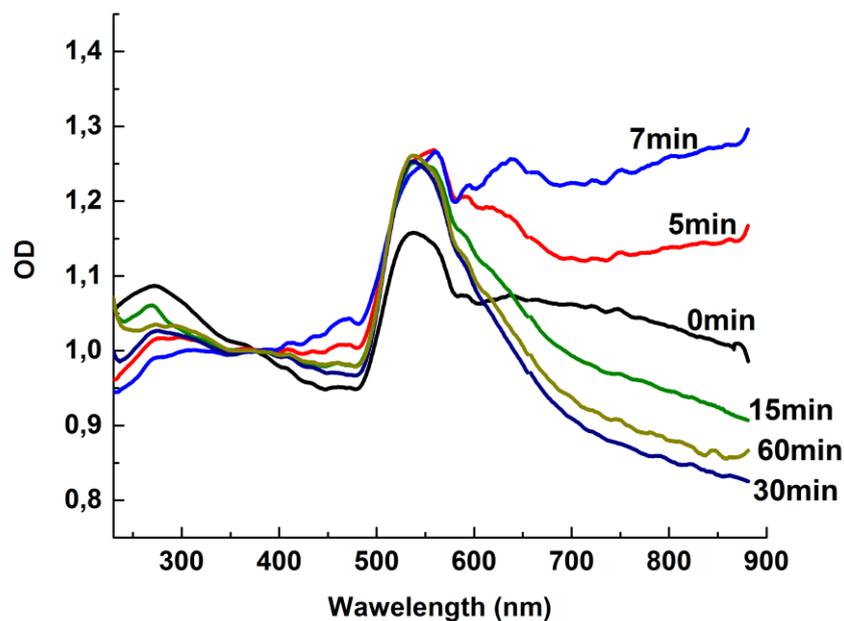
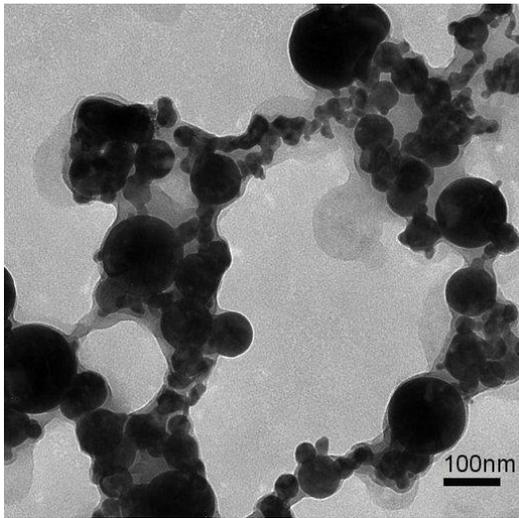
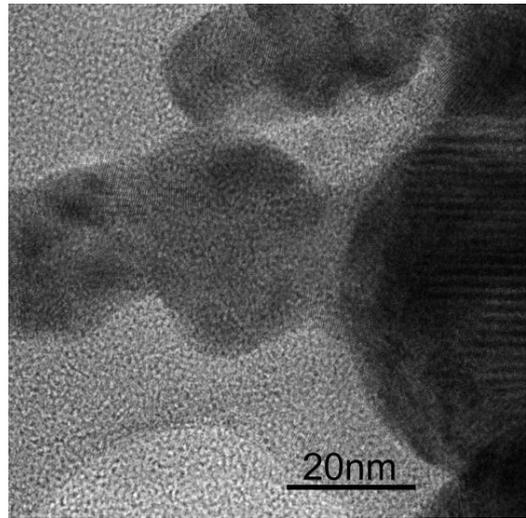


Рис. 3.1.5. Зависимость спектра экстинкции наночастиц золота от времени лазерной экспозиции. Плотность энергии 40 Дж/см^2 . Спектр нормирован на 377 нм (пик поглощения массивного золота).

Как видно из рис. 3.1.6а, 5-минутное лазерное облучение с плотностью энергии 40 Дж/см^2 коллоидного раствора приводит к образованию крупных наночастиц (порядка $100\text{-}150 \text{ нм}$), связанных между собой цепочками наночастиц, длина которых достигает до 200 нм .



а



б

Рис. 3.1.6. ПЭМ изображение наночастиц золота при облучении его коллоидного раствора при времени лазерной экспозиции 5 минут (а), плотность энергии 40 Дж/см^2 . ПЭМ снимок высокого разрешения удлинённых наночастиц золота (б). Можно видеть кристаллографические плоскости золота и часть диффузной оболочки вокруг наночастиц. Масштабная метка 20 нм (б).

При рассмотрении распределения наночастиц по размерам (рис. 3.1.1а), в котором учитывались только частицы сферической формы, можно наблюдать новый, по сравнению с начальным распределением (см. рис. 3.1.7), пик на 120-160 нм, который свидетельствует о наличии крупных наночастиц. ПЭМ-изображение (рис. 3.1.1а) подтверждает этот факт.

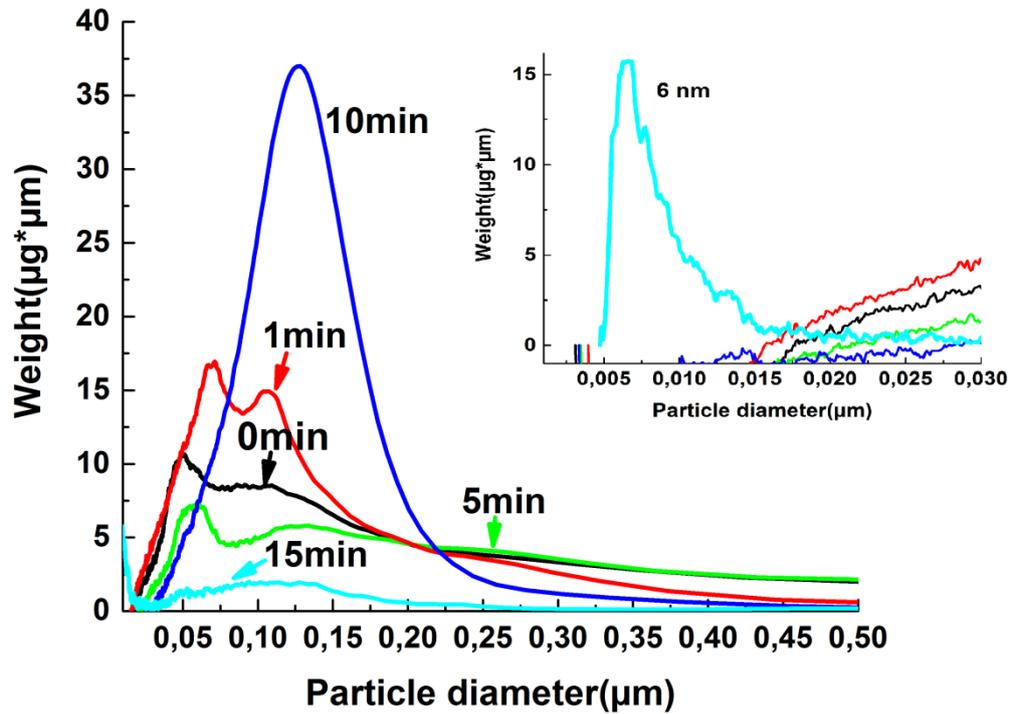


Рис. 3.1.7. Распределение массы наночастиц золота от их размера при различных временах экспозиции. Плотность энергии 40 Дж/см^2 . На вставке – увеличенный спектр для 5 мин в диапазоне от 0 до 0,03 мкм.

Видно, что при плотности энергии 40 Дж/см^2 после 1 минуты облучения наблюдаются пики на 60 и 120 нм. При 5 минутах первый из упомянутых пиков остаётся в том же диапазоне длин волн, второй уширяется до пределов от 100 нм и далее в сторону красной области спектра, а при 10 минутах они образуют единый пик на 130 нм, что подтверждает процесс агломерации. При 15 минутах пик смещается к 6 нм, что говорит о заметном количестве частиц соответствующего размера.

Данные по распределению наночастиц по размерам, полученные с помощью ПЭМ и измерениям на дисковой центрифуге, совпадают при 5-минутной лазерной экспозиции. В обоих случаях можно наблюдать бимодальное распределение наночастиц по размерам с максимумами в областях 40 и 150 нм.

На рис. 3.1.8 представлена эволюция спектра поглощения коллоидного раствора в УФ-ИК области наночастиц золота в зависимости от времени воздействия лазерного излучения волоконного иттербиевого лазера.

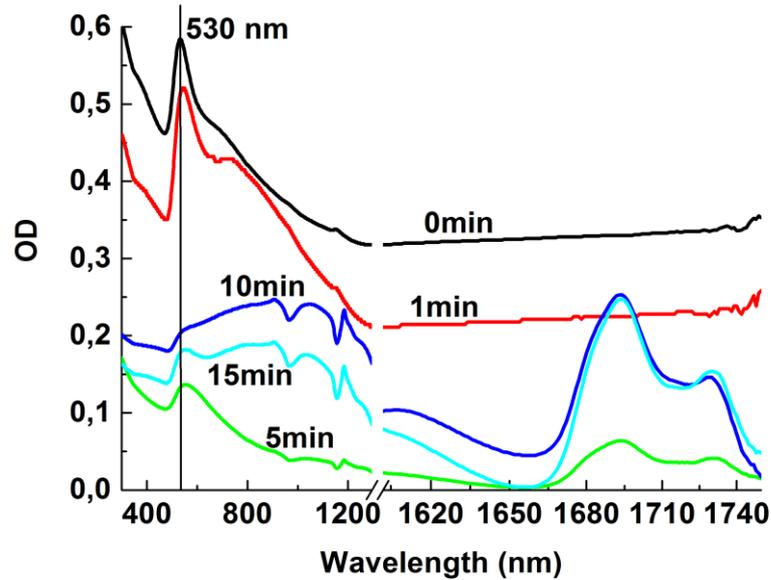


Рис. 3.1.8. Зависимость спектра поглощения наночастиц золота от времени лазерной экспозиции. Плотность энергии 20 Дж/см^2 .

В этом случае важным фактом является то, что при 10 и 15 минутах лазерного облучения наблюдаются существенные пики поглощения в ИК-области, что является неоспоримым подтверждением наличия удлинённых наночастиц (nanorods).

Распределение наночастиц золота по размерам при плотности энергии 20 Дж/см^2 , полученное на дисковой центрифуге, представлено на рис. 3.1.9.

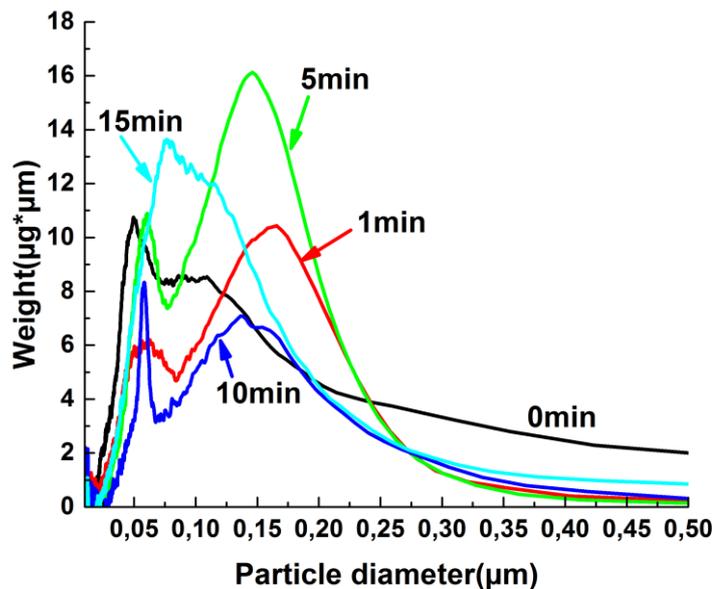


Рис. 3.1.9. Распределение массы наночастиц золота по их размерам при различных временах экспозиции. Плотность энергии 20 Дж/см^2 .

При плотности энергии 20 Дж/см^2 при 1, 5 и 10 минутах лазерного облучения выделяются два пика в области от 50 до 200 нм, что соответствует агломерации наночастиц, однако при увеличении времени экспозиции до 15 минут происходит объединение пиков и их смещение в область меньших размеров (70-80 нм), т.е. агломерация сменяется фрагментацией частиц.

3.1.2. Исследование морфологии наночастиц золота с помощью лазерной абляции в воде Milli-Q с различными концентрациями CaCl_2 и MgSO_4

К настоящему моменту неизвестно, какие именно физико-химические процессы приводят к образованию удлинённых наночастиц золота, поэтому было принято решение провести анализ воды на содержание солей. При помощи энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) был определен химический состав воды, полученной с помощью обратного осмоса, которая и была использована в упомянутых выше экспериментах. Анализ, проводившийся на кремниевой подложке, показал, что в преобладающем количестве в воде присутствует кальций (рис. 3.1.10). Помимо этого, в ней содержатся и другие химические элементы (рис. 3.1.11).

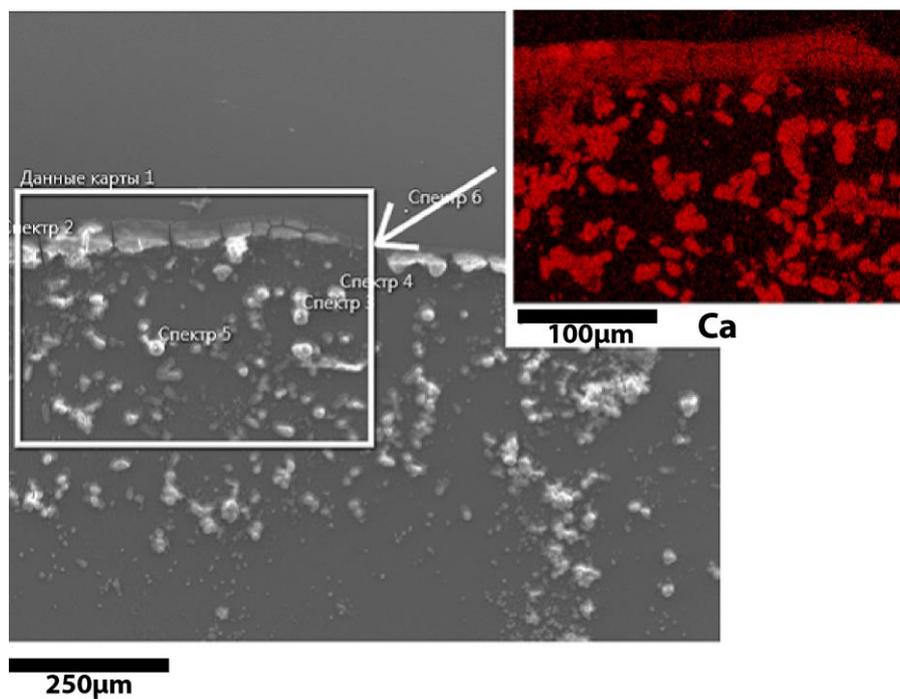


Рис. 3.1.10. СЭМ изображение сухого остатка испаренной воды на кремниевой подложке. На вставке показано распределение кальция на сухом остатке (энерго-дисперсионный анализ).

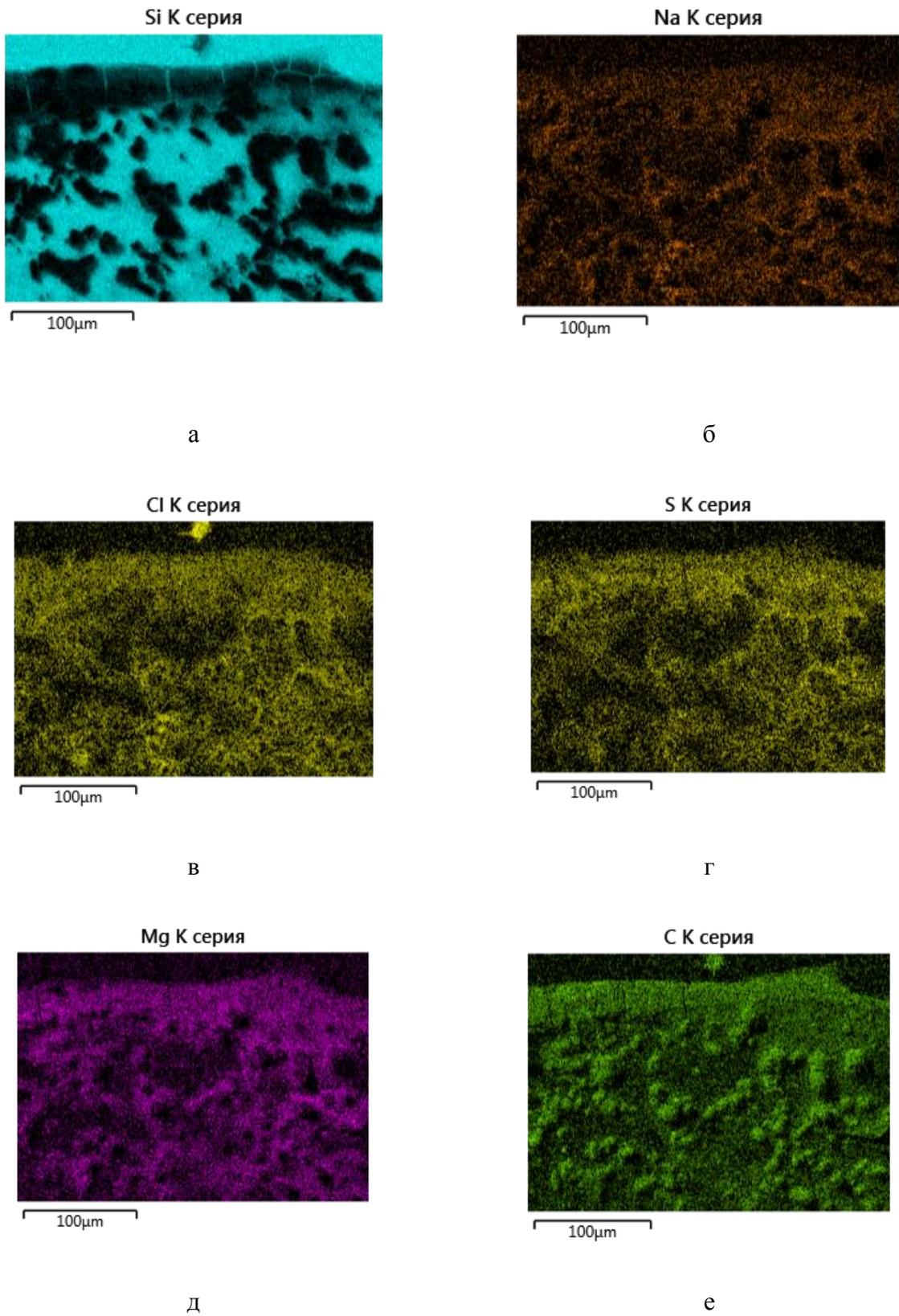


Рис. 3.1.11. EDX спектр испарённой воды (см. рис.11): а – кремний, б – натрий, в – хлор, г – сера, д – магний, е – углерод.

Как видно на рис. 3.1.11, энерго-дисперсионный анализ показывает наличие и других химических элементов, однако их содержание незначительно. Анализ воды, сделанный с помощью атомного эмиссионного метода в пламени показывает, что содержание кальция в ней составляет 0,88 мг/л.

Предполагается, что именно наличие кальция в воде способствует образованию удлинённых наночастиц золота. Поэтому дальнейшие эксперименты по облучению золотой мишени методом лазерной абляции в жидкости проводились в воде, полученной посредством системы очистки Milli-Q, с различной концентрацией хлорида кальция (CaCl_2). Время облучения составляло 1 мин. В экспериментах концентрация хлорида кальция в растворах варьировалась от 1 до 100 мг/мл. Спектры экстинкции наночастиц золота в воде, полученных при воздействии лазерного излучения на Au мишень для трёх различных концентраций CaCl_2 , представлены на рис. 3.1.12.

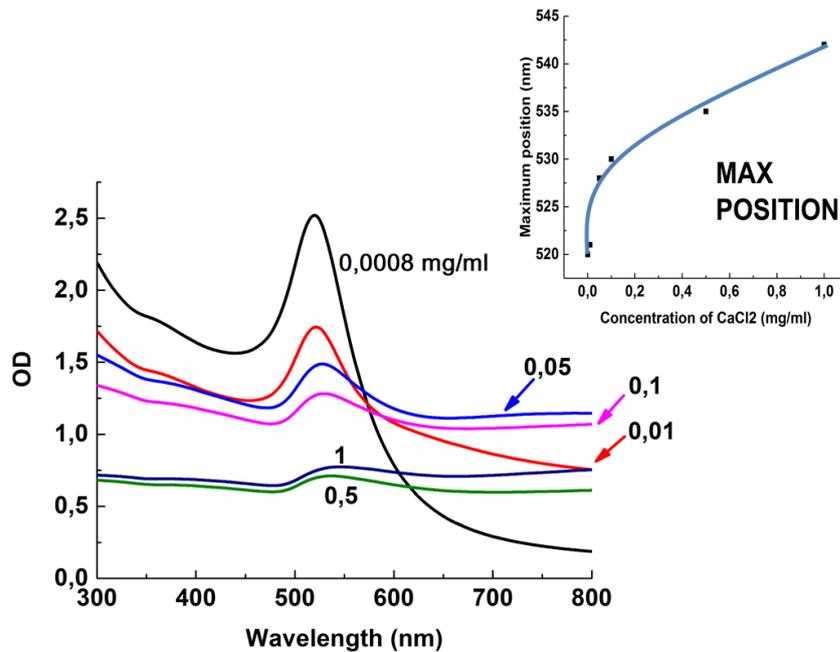


Рис. 3.1.12. Спектр экстинкции наночастиц золота в водных растворах с различным содержанием CaCl_2 . Плотность энергии 40 Дж/см². На вставке показано положение пиков спектров экстинкции в зависимости от концентрации CaCl_2 . Энергия в импульсе 1 мДж, время облучения 1 мин.

Как видно на рис. 3.1.12, для концентрации 1 мг/мл наблюдается пик на 547 нм, а для 10 и 100 мг/мл – на 559 нм, отвечающие поперечному плазмонному резонансу наночастиц золота. По предположению, это смещение происходит за счёт увеличения показателя преломления вокруг наночастиц золота из-за наличия вокруг них оболочки из $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Следующая серия подробных экспериментов проходила при малых концентрациях от 0 до 1 мг/мл. В полученном спектре экстинкции (вставка к рис. 3.1.12) при увеличении концентрации наблюдается ярко выраженный сдвиг максимума поглощения. При концентрации 0,1 мг/мл пик располагается на 520 нм, а при 1 мг/мл - на 540 нм. Это является явным подтверждением того, что происходит процесс образования оболочки из $\text{Ca}(\text{OH})_2$ вокруг наночастиц.

Хлористый кальций не вносит заметный вклад в спектр экстинкции наночастиц золота (максимум оптической плотности достигает уровня только 0,03), а, следовательно, пик на 250 нм соответствует поглощению именно золотых наночастиц. Кроме того, следует отметить, что в видимой области спектра водного раствора хлорида кальция оптическая плотность пренебрежимо мала.

ПЭМ-изображение коллоидного раствора наночастиц золота при концентрации CaCl_2 в 10 мг/мл представлено на рис. 3.1.13.

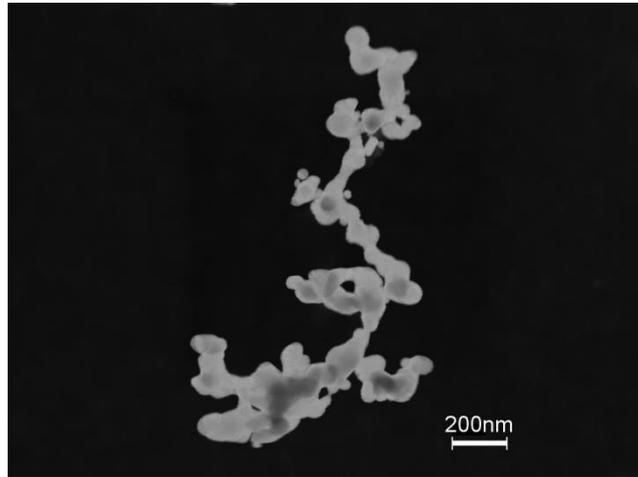


Рис. 3.1.13. ПЭМ-изображение коллоидного раствора наночастиц золота при концентрации CaCl_2 в 10 мг/мл после лазерного облучения длительностью 1 мин. Снимок сделан в рассеянных электронах.

Здесь (рис. 3.1.13) можно наблюдать появление цепочки удлинённых наночастиц золота с продольным размером более 400 нм.

Спектры экстинкции смесей коллоидных растворов наночастиц золота при различных концентрациях CaCl_2 , но в отсутствие лазерного излучения представлены на рис. 3.1.14.

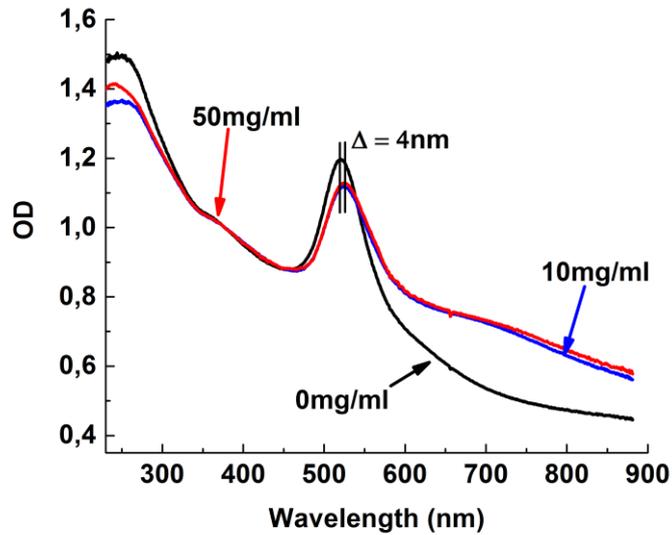


Рис. 3.1.14. Зависимость спектра экстинкции смеси коллоидного водного раствора наночастиц золота от концентрации CaCl_2 в отсутствие лазерного излучения.

Ключевым фактом является то, что сам по себе кальций не вносит значительного вклада в сдвиг пиков поглощения в области 520-560 нм. Максимум поглощения в видимой области лежит вблизи 520 нм. Как можно видеть на рис. 3.1.14, наличие кальция приводит к смещению пика при концентрациях 10мг/мл и 50мг/мл на 4 нм и в отсутствие лазерного излучения.

Образование удлиненных наночастиц золота наблюдается также и при абляции золотой мишени в присутствии ионов магния (рис. 3.1.15). Использовался тот же лазерный источник, что и в предыдущем разделе. Из рис. 3.1.15 видно, что оптическая плотность коллоидного раствора в красной области спектра растет с временем лазерной абляции мишени, что свидетельствует о росте доли удлиненных наночастиц золота в растворе.

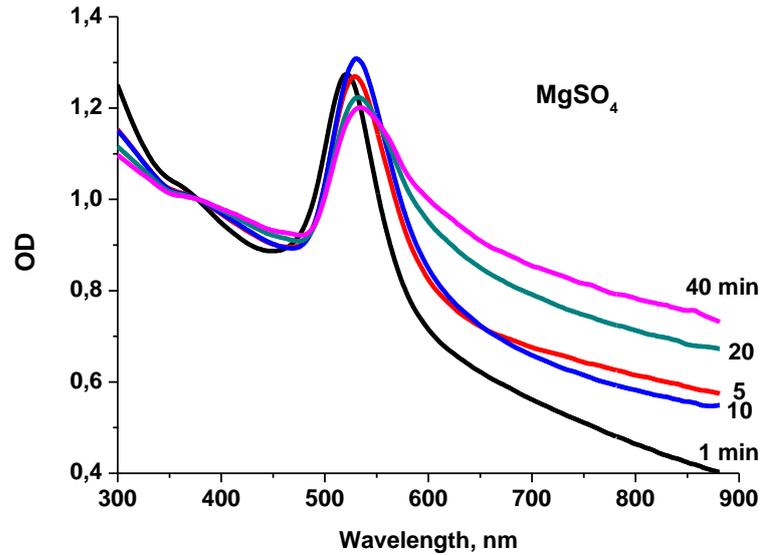


Рис. 3.1.15. Эволюция спектра экстинкции коллоидного раствора наночастиц золота при лазерной генерации в присутствии ионов Mg^{2+} . Спектры нормированы на оптическую плотность на длине волны 370 нм. Концентрация $MgSO_4$ 5 мг/мл, время лазерного облучения указано у каждого спектра в минутах.

Снимки наночастиц, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа, подтверждают их наличие (рис. 3.1.16).

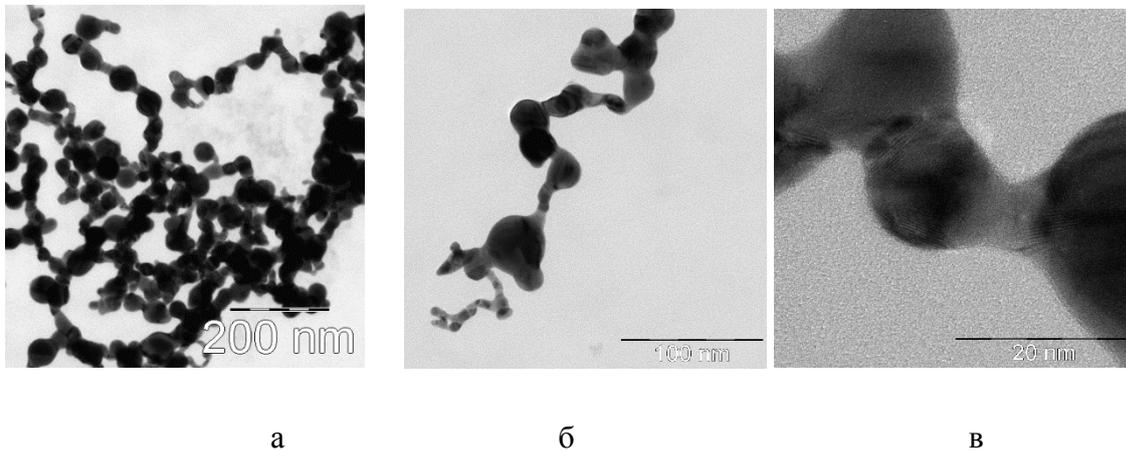


Рис. 3.1.16. Наночастицы золота, полученные абляцией золотой мишени в воде при концентрации $MgSO_4$ 1 мг/мл. ПЭМ, масштабные метки 200 (а), 100 (б) и 20 нм (в). Время лазерной генерации коллоида 1 минута.

Интересно отметить, что по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX) магний в показанных на рисунках наночастицах золота отсутствует в пределах чувствительности измерений.

Обсуждение

Как следует из приведенных результатов, в процессе лазерного облучения коллоидного раствора удлинённых наночастиц происходит их агломерация, сопровождающаяся нарастанием поглощения в красной и ИК областях спектра. Удлинённые наночастицы обладают бóльшим (продольным) гидродинамическим сечением по сравнению со сферическими наночастицами, что делает процесс агломерации на ранних стадиях лазерного облучения более вероятным, чем их лазерную фрагментацию. Исходные удлинённые наночастицы имеют плазмонные резонансы, удалённые от лазерной длины волны 1060 – 1070 нм. По мере своего удлинения, однако, более длинные наночастицы могут попадать в резонанс с лазерным излучением. По-видимому, с этого момента и происходит переход от агломерации к фрагментации удлинённых наночастиц. Иными словами, режим положительно обратной связи существует до момента достижения наночастицами своей максимальной длины и переключается на отрицательную обратную связь, когда средний размер частиц начинает уменьшаться. Экстраполяция данных [2.18] позволяет установить, что на лазерной длине волны поглощают удлинённые наночастицы, *aspect ratio* которых составляет 5-6.

В общем случае наночастицы в форме эллипсоида вращения характеризуются тремя пиками, каждый из которых определяется размерами осей эллипсоида. В сферических наночастицах все три резонанса вырождены, а в наноцилиндрах наблюдаются два резонанса – продольный и поперечный, причем положение последнего определяется отношением длины цилиндра к его диаметру (*aspect ratio*). По мере удлинения частиц пик продольного резонанса смещается в красную, а затем и в инфракрасную область спектра. Наличие широкого крыла в спектре получаемых лазерной абляции наночастиц золота обусловлено наложением пиков продольного резонанса наночастиц с различным отношением продольного и поперечного резонанса. В настоящей работе впервые получены агрегаты удлинённых наночастиц золота, содержащие и кольцеобразные участки (рис. 3.1.2). Очевидно, что такие нанокольца также должны характеризоваться поперечным и продольным резонансом, но роль продольного размера такой наночастицы играет длина замкнутого контура нанокольца.

На рис. 3.1.4 видно, что частицы золота окружены слабоконтрастным ореолом, по-видимому, представляющим собой диэлектрическое вещество с низкой атомной массой. Это примеси солей кальция, что подтверждается химическим анализом используемой воды. Смещение основного максимума происходит за счет формирования в процессе лазерного воздействия оболочки на самой наночастице, имеющей отличный от воды показатель преломления [2.16].

Химический анализ испаренной капли воды (полученной при помощи обратного осмоса), проведенный методом EDX, показал существенное наличие кальция (рис. 3.1.10).

Также на изображениях присутствует кремний (рис. 3.1.11a), однако это связано с тем, что анализ капли проводился на кремниевой подложке. В экспериментах с водой Milli-Q использовался водный раствор CaCl_2 . Взаимодействие этого хлорида с водой при повышенных температурах сопровождается образованием молекул $\text{Ca}(\text{OH})_2$, которые, в свою очередь, способны распадаться на CaO и H_2O . Именно гидроксид кальция образует оболочку вокруг наночастиц золота, о которой было сказано ранее. Действительно, спектры коллоидов наночастиц золота указывают на положительное влияние ионов кальция в воде на образование удлинённых частиц. Отметим, что абляция золота в водном растворе NaCl не приводит к образованию удлинённых наночастиц при сопоставимых концентрациях. ПЭМ-изображения также подтверждают этот факт.

Переход от агломерации к фрагментации золотых наночастиц с увеличением времени лазерной экспозиции может быть связан с ограниченным содержанием ионов кальция в воде. Так, при коротких временах воздействия лазерного излучения образующийся $\text{Ca}(\text{OH})_2$ является реагентом для формирования удлинённых цепочек. Таким образом, ионы кальция начинают преобразовываться в нерастворимый в воде $\text{Ca}(\text{OH})_2$. При уменьшении концентрации ионов кальция возникает процесс фрагментации, который выражается в образовании сферических наночастиц малого размера, окруженных оболочкой из $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Удлинение наночастиц происходит благодаря дополнительному отрицательному заряду вокруг наночастиц. Этот заряд также способен восстанавливать ионы Ca^{2+} до более низкой степени окисления. Продукт восстановления ионов Ca^{2+} , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, формирует оболочку вокруг удлинённых наночастиц золота. Это связано с тем, что продольный плазмонный резонанс удлинённых наночастиц золота наблюдается при высоком отношении продольного резонанса к поперечному.

Удлинение наночастиц гематита в присутствии ионов Ca^{2+} и полимерного альгината наблюдалось ранее в [3.11]. Однако химический состав жидкости в этом случае заметно отличен по своим свойствам от воды. Наиболее близкой к настоящей работе является работа [3.12], в которой наблюдалось образование цепочек из сферических наночастиц золота, синтезированных химическим способом в присутствии катионов кальция. Синтезированные наночастицы золота были частично покрыты цитрат-анионами для изменения их дзета-потенциала (поверхностного заряда). Образование удлинённых цепочек сферических частиц обусловлено балансом между кулоновским отталкиванием между частицами и ван-дер-ваальсовым притяжением. В определенном диапазоне величины заряда наночастиц притяжение к боковой части цепочки частиц новой частицы оказывается невозможным из-за отталкивания, а к торцам цепочки – возможным, что и приводит к удлинению цепочек. При лазерной генерации наночастиц Au они имеют избыточный отрицательный заряд. В отличие от

рассматриваемого в работе случая удлинённые наночастицы Au в работе [3.12] не покрыты слоем $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и спонтанно распадаются через 20 дней после синтеза. Аналогичным образом, по-видимому, происходит образование удлинённых наночастиц золота в присутствии катионов Mg^{2+} .

Удлинённые наночастицы золота демонстрируют псевдо-ферромагнитное поведение в магнитном поле напряжённостью в несколько Тесла. В поле происходит дальнейшее удлинение золотых нанонитей [2.20].

3.2. Образование оболочечных наночастиц Fe-Al и Co-Al при лазерном воздействии на смеси коллоидов в этаноле

Взаимодействие лазерного излучения с коллоидной системой является одним из направлений исследования процесса лазерной генерации наночастиц. К настоящему моменту установлено, что лазерное облучение смеси микропудр металлов с существенно разными температурами плавления приводит к формированию оболочечных наночастиц. Ядром в этом случае выступает материал с более высокой температурой плавления, т.к. в этом случае расплав застывает быстрее. К настоящему моменту получены оболочечные наночастицы Al-Ti [3.13], Au-Fe [3.14, 3.15], Ag-Cu [3.16-3.18]. В последнем случае температуры плавления материалов достаточно близки (Ag - 962°C и Cu - 1085°C). При воздействии лазерного излучения на такую систему коллоидов в большинстве случаев происходит формирование сплавных наночастиц. Однако при процентном соотношении меди к серебру около 85% происходит формирование как раз оболочечных наночастиц. Это связано с возможностью одновременного образования двух отдельных фаз материалов, что приводит к образованию Cu-Ag частиц.

В настоящем разделе будет рассмотрен процесс лазерного формирования оболочечных наночастиц Fe-Al и Co-Al при облучении смеси их коллоидов. Особенностью работы является существенное различие морфологий исходных наночастиц. Так диаметр наночастиц железа составлял 8 нм, наностержней кобальта 45 нм, а алюминия порядка 100 нм. В предыдущих работах размеры наночастиц, образующих оболочечные нанообъекты в результате лазерного облучения, были сопоставимы.

Техника эксперимента

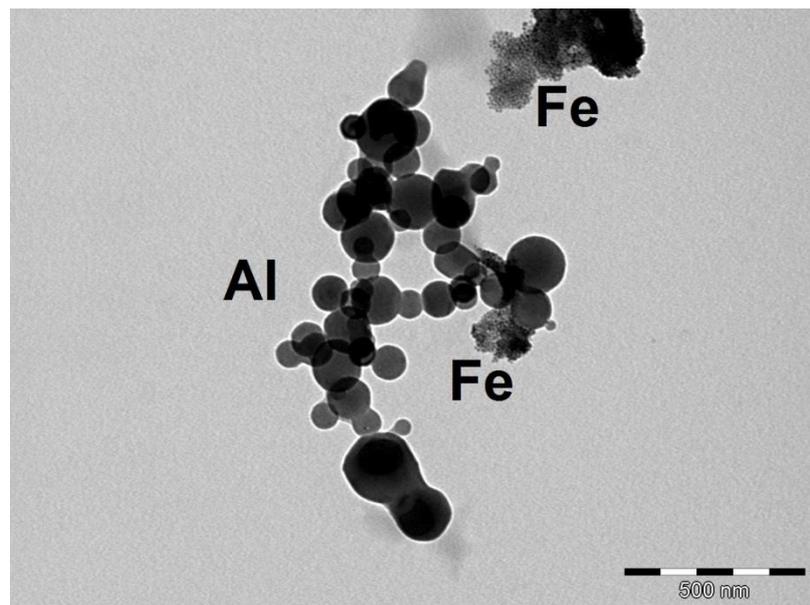
Морфология наночастиц исследовалась с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ). Распределение наночастиц по размерам определялось с помощью дисковой измерительной центрифуги CPS DC2400, а также по ПЭМ снимкам образцов. Спектры экстинкции наночастиц в диапазоне 200 – 800 нм регистрировались при помощи волоконно-оптического спектрометра Ocean Optics.

3.2.1. Лазерное формирование оболочечных наночастиц Fe-Al

В качестве суспензии использовалась смесь НЧ железа и алюминия в абсолютном этаноле. Необходимо отметить, что оба типа наночастиц были получены методами, отличными от лазерной абляции в жидкостях. Так, НЧ алюминия были получены с помощью электровзрыва алюминиевых проволочек в вакууме (коммерческое название препарата Alex – Aluminum Explosion). НЧ железа были синтезированы химическим методом с помощью восстановления соли железа в полиоле при повышенной температуре [3.19]. В отличие от предыдущих работ, посвященных лазерному сплавлению наночастиц в жидкостях [3.13, A22], размеры наночастиц железа и алюминия различаются почти на порядок величины. Так, наночастицы железа имеют размер около 8 нм и являются ограниченными. Наночастицы алюминия имеют размер около 100 нм, часто имеющих форму гексагональную форму. Кроме того, в образце присутствуют также цепочки наночастиц, состоящие из 2-3 и более сплавленных между собой мелких частиц. Суспензия в абсолютном этаноле облучалась импульсами неодимового лазера с излучением длиной волны 1064 нм, длительностью 10 нс по полувысоте, при частоте повторения импульсов 10 кГц, энергия в импульсе около 1 мДж. Оценочная плотность энергии лазерного излучения в суспензии составляет 10^{10} Вт/см². Более точную оценку сделать затруднительно, поскольку существенным является условие фокусировки излучения в жидкость, а также его поглощение и рассеяние суспензией.

ПЭМ изображение исходной смеси наночастиц железа и алюминия показаны на рис.

3.2.1.



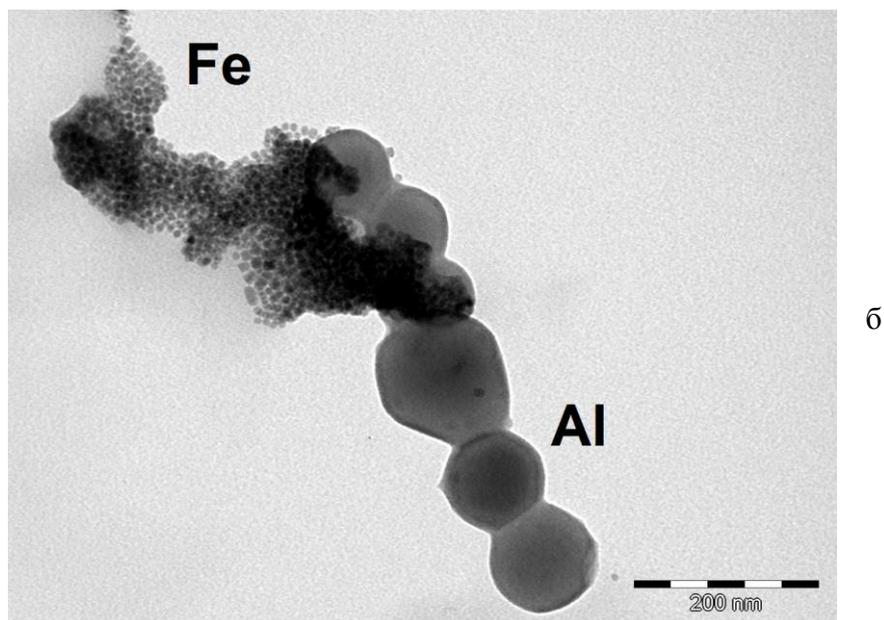


Рис. 3.2.1. ПЭМ снимки исходной суспензии наночастиц алюминия и железа в абсолютном этаноле. Масштабная метка соответствует 500 нм (а) и 200 нм (б).

Как видно из представленных снимков, наночастицы железа имеют фактически монодисперсное распределение с максимум на 8 нм. Средний диаметр наночастиц алюминия варьировался от 80 до 100 нм. Вид наночастиц после воздействия наносекундного лазерного излучения на коллоидную систему показан на рис. 3.2.2.

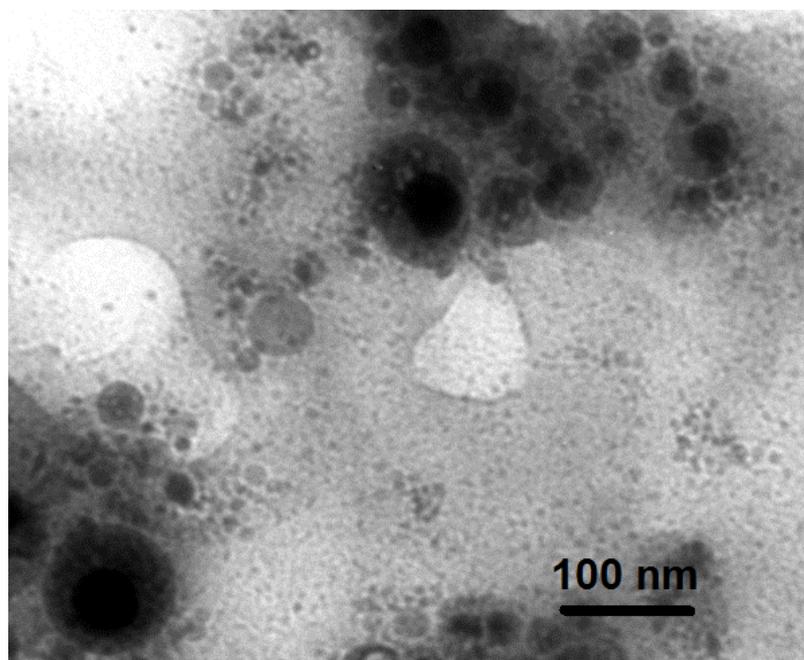


Рис. 3.2.2. ПЭМ изображение суспензии наночастиц алюминия и железа, подвергнутой лазерному облучению в течение 10 мин при частоте повторения импульсов 10 кГц. Масштабная метка соответствует 200 нм.

Как видно, наночастицы в большинстве случаев состоят из железного ядра и алюминиевой оболочки. На вставке можно заметить, что некоторые наночастицы состоят из двух Fe-ядер, покрытых алюминиевой оболочкой. Железо имеет большую атомную массу, чем алюминий, что позволяет различать эти два материала по контрасту ПЭМ изображений – контраст железа выше. Температура плавления железа и алюминия составляют 1530°C и 658°C соответственно. Во время лазерного импульса с достаточной энергией частицы обоих металлов переходят в жидкую фазу. Наночастица металла с более высокой температурой плавления затвердевает раньше и смачивается металлом с меньшей температурой плавления. Таким образом, образуется оболочечная наночастица с тугоплавким ядром и легкоплавкой оболочкой. Следует отметить, что при образовании такого рода наночастиц ее оболочка покрыта тонким слоем оксида алюминия. Однако это – естественный оксид, толщина которого не превышает 2 - 3 нанометров. Из рис. 3.2.2 видно, что размер железного ядра оболочечных наночастиц заметно выше, чем начальный размер наночастиц железа (рис. 3.2.1б). Анализ рис. 3.2.2 позволяет построить распределение по размерам оболочечных наночастиц, а также среднего размера Fe-ядра (рис. 3.2.3).

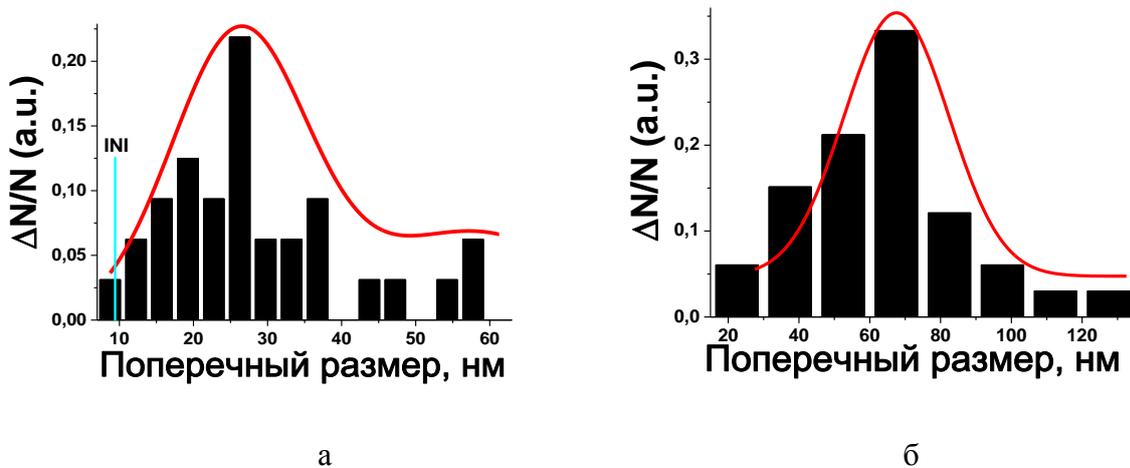


Рис. 3.2.3. Распределение по размерам ядер оболочечных наночастиц. Вертикальная линия INI соответствует начальному размеру наночастиц железа (а). Распределение по размерам оболочечных наночастиц Fe-Al (по ядру (а), по диаметру оболочки (б)).

Как видно, средний размер наночастиц железа увеличился втрое, и максимум распределения сместился с 8 до 25 нм. Вместе с тем, размер оболочечных наночастиц варьируется от 50 до 80 нм, что свидетельствует об уменьшении размеров наночастиц алюминия.

В условиях настоящего эксперимента температура плавления наночастиц существенно превышает температуры плавления объемного железа, что приводит к коагуляции наночастиц и, как следствие, появлению наночастиц с большим размером. Кроме того, изначально

кубические наночастицы железа не наблюдаются на ПЭМ снимках образца после его облучения, что также говорит о коагуляции наночастиц. Такое же поведение наблюдалось и при лазерном облучении кобальтовых наностержней. Трансформация форм нанообъектов при их лазерной абляция обусловлена работой сил поверхностного натяжения, которая обеспечивают для расплава форму, имеющую минимальную поверхностную энергию – сферу. Такая форма характерна для большинства наночастиц, получаемых с помощью лазерной абляции твердых тел в жидкостях.

В равновесных условиях возможно существование 4 стабильных фаз Fe-Al: Fe_3Al , $FeAl_3$, Fe_2Al_5 , $FeAl_7$, каждая из которых обладает определенной областью гомогенности в зависимости от соотношения масс алюминия и железа [3.20]. В фазовой диаграмме состояний существуют области, в которых и алюминий и железо находятся в жидком состоянии, однако не образуют стабильную фазу. По-видимому, в этой области температур и относительного содержания Fe и Al возможно образование оболочечных наночастиц без образования гомогенной фазы. Следует помнить, однако, что приводимая в литературе фазовая диаграмма пары Fe-Al характерна лишь для равновесных условий. В общем случае сильно неравновесного процесса, каким является импульсный лазерный нагрев наночастиц, возможно образование других фаз.

Формирование оболочечных наночастиц железо-алюминия обусловлено взаимодействием их расплавов при лазерном воздействии на суспензию наночастиц Fe-Al. Это взаимодействие может происходить, когда наночастицы железа и алюминия одновременно находятся в перетяжке лазерного пучка и благодаря парам окружающей среды притягиваются друг к другу. При нагреве такого композита сначала происходит плавление алюминия, как металла с более низкой температурой плавления, и расплав может «обволакивать» (смачивать) твердую наночастицу железа, образуя тем самым оболочечную наночастицу. Наночастица железа может быть либо еще твердой (плотность энергии излучения меньше порога плавления материала), либо уже застывшей - с одновременным соблюдением условия, что наночастица алюминия все еще жидкая. Поскольку распределение наночастиц железа по размерам существенно изменяется после воздействия на них лазерного излучения, можно предположить, что наиболее вероятным сценарием является первоначальная коагуляция наночастиц железа, а потом уже их затвердевание и смачивания расплавом алюминия. Вместе с тем, взаимодействие наночастиц в жидкой фазе может происходить в результате объединения парогазовых пузырьков, которые формируются вокруг каждой частицы нагретого металла. Следует отметить, что Fe-Al наночастиц сохраняют свои магнитные свойства.

3.2.2. Образование оболочечных наночастиц Co-Al при лазерном воздействии на коллоидные суспензии

В качестве суспензии использовалась смесь наночастиц алюминия диаметром 100-150 нм (фирма "Alex) и наностержней кобальта диаметром 45 нм и длиной от 200 до 400 нм. Наностержни кобальта были приготовлены путем каталитического восстановления соли металла с помощью полиола. Лазерное излучение со средней мощностью 16 Вт, частотой следования импульсов 20 кГц длительностью импульсов 12 нс было направлено вертикально, снизу-вверх, и фокусировалось внутри объема кюветы через горизонтально расположенное окно с помощью линзы с фокусным расстоянием 3 мм. Диаметр сфокусированного внутри кюветы пучка был примерно равен 50 мкм, что соответствует интенсивности излучения порядка 10^9 Вт/см². В процессе эксперимента плазменное пятно на расстоянии 2-3 мм над поверхностью входного окна было видно невооруженным глазом. Под действием конвективных потоков и локальных перепадов давления жидкость внутри кюветы эффективно перемешивалась, что естественным образом защищало входное окно кюветы от повреждений из-за перегрева и способствовало равномерному облучению всего объема коллоида. Время экспозиции составляло 15 минут.

На рис. 3.2.4. представлена морфология исходных нанообъектов кобальта и алюминия, находящихся в абсолютном этаноле.

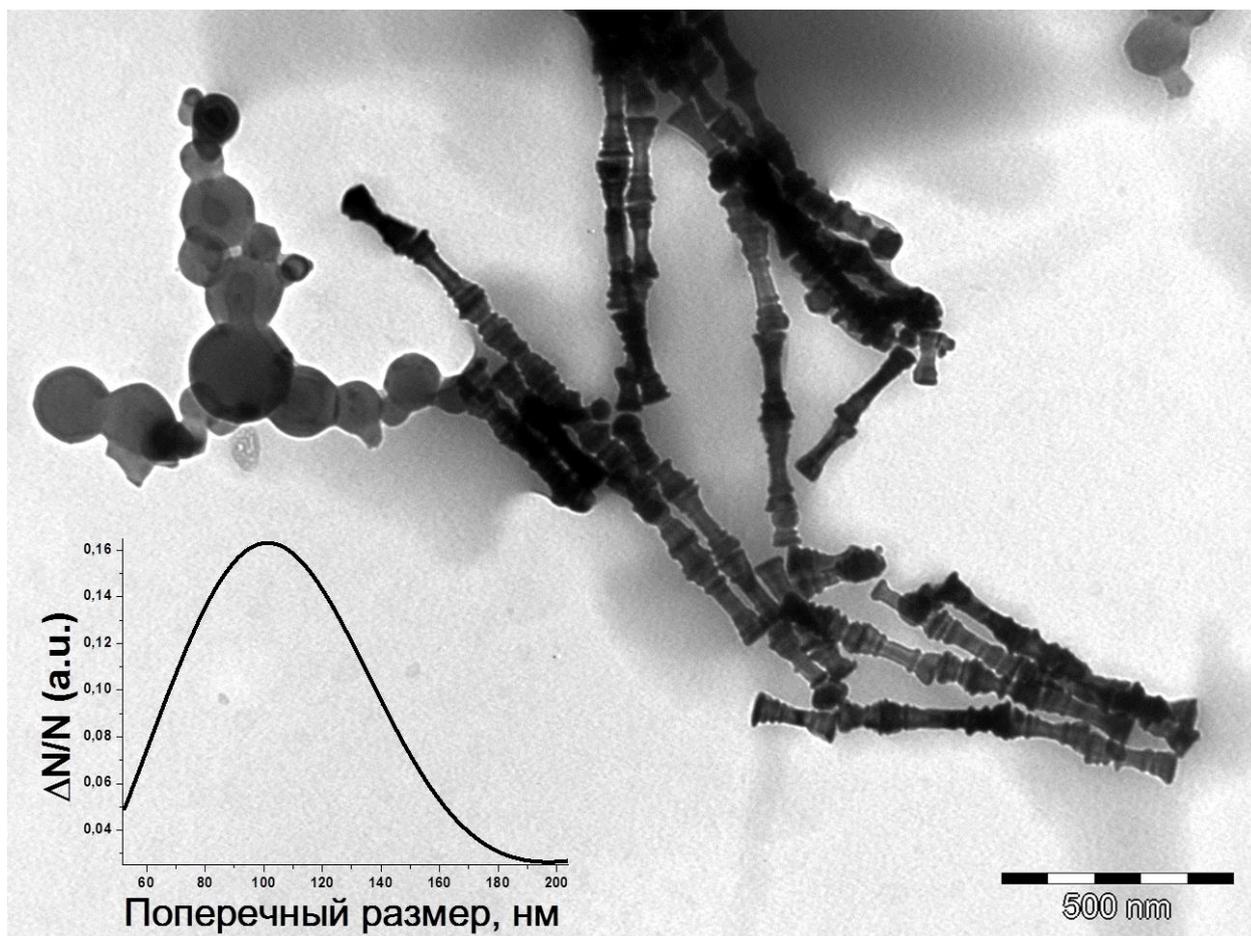


Рис. 3.2.4. Вид наностержней кобальта и наночастиц алюминия в их исходной смеси в абсолютном этаноле. На вставке показано распределение наночастиц алюминия по размерам.

Как видно, средний размер наночастиц алюминия составлял 120 нм (рис. 3.2.4), а наностержни кобальта имели диаметр 45 нм и длину до 500 нм. Также можно заметить, что некоторые наностержни кобальта притягиваются друг к другу.

Морфология нанообъектов, полученных при воздействии наносекундных лазерных импульсов на взвесь наночастиц алюминия и кобальта в абсолютном этаноле, показана на рис. 3.2.5.

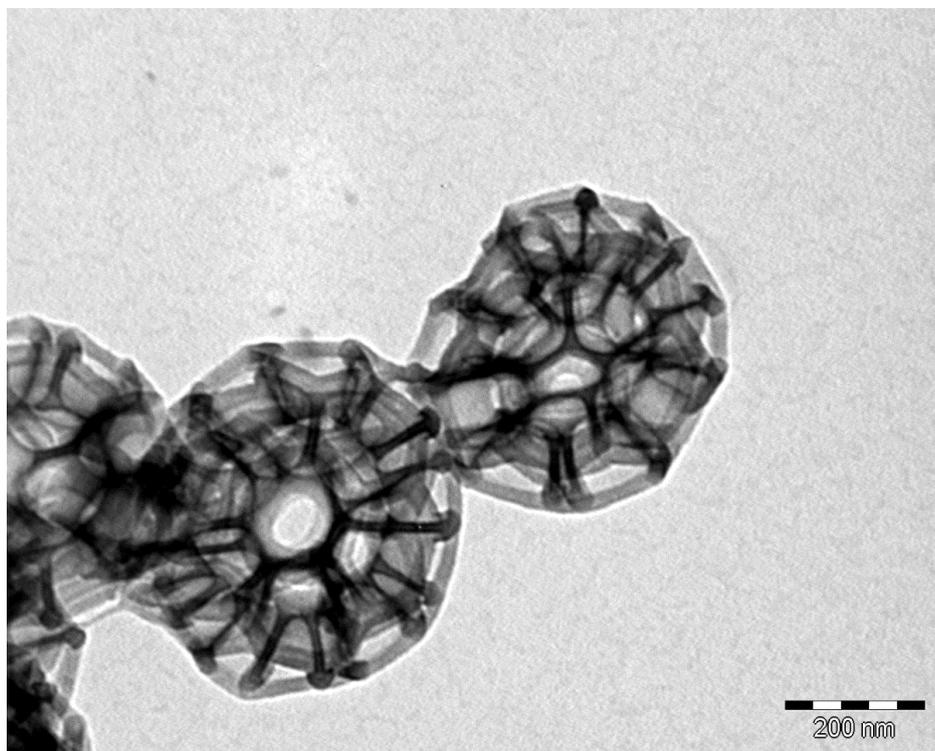
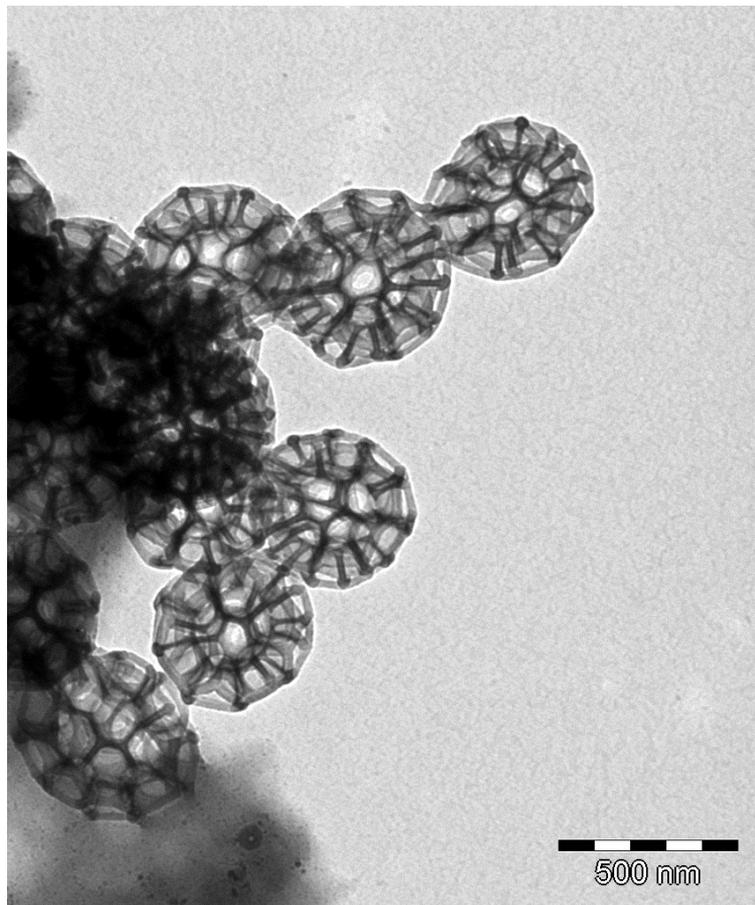


Рис. 3.2.5. Морфология Co-Al нанообъектов. Лазерное облучение взвеси наночастиц Co и Al в абсолютном этаноле.

Как видно, воздействие лазерного излучения на Co-Al коллоидный раствор приводит к формированию наночастиц с формой, похожей на додекаэдр. Исследование химического состава полученных наночастиц позволяют сделать вывод, есть кобальтовые перемишки, которые соединены алюминиевыми образованиями. Предположительно, механизм формирования такого рода наночастиц связан с магнитными свойствами наностержней кобальта. Изначально они намагничены и поэтому могут взаимодействовать с друг другом. При температурах выше точки Кюри (1604 К [3.21]) кобальт теряет свои магнитные свойства. Другими словами существует диапазон температур, при которых кобальт является еще твердым и магнитным, а алюминий уже жидким (температура плавления 933 К). В этом случае наностержни кобальта могут быть спаяны расплавленным алюминием, что видно на рис. 3.2.5.

Заключение к Главе 3

Таким образом, с помощью лазерной абляции твердых тел и суспензий наночастиц получены наночастицы с уникальной морфологией и свойствами. В частности, впервые экспериментально показано, что лазерная абляция металлической золотой мишени в воде может приводить к образованию удлинённых и кольцеобразных наночастиц золота. Также установлено, что присутствие кальция в воде существенно влияет на образование удлинённых наночастиц золота. Такие наночастицы характеризуются поглощением в красной области спектра вследствие продольного плазмонного резонанса, в дополнение к стандартному пику поперечного плазмонного резонанса золота в воде вблизи 520 нм. При воздействии на коллоидный раствор удлинённых наночастиц импульсного лазерного излучения с интенсивностью порядка 10^9 Вт/см² на начальной стадии облучения происходит агрегация этих наночастиц. При дальнейшем облучении агрегация частиц сменяется их фрагментацией, т.е. увеличением доли малых сферических наночастиц. Аналогичные удлинённые наночастицы золота образуются при лазерной абляции мишени в водных растворах, содержащих катионы магния. Одностадийная методика получения удлинённых наночастиц золота представляет интерес для биомедицинских применений, поскольку такие наночастицы поглощают в полосе генерации большинства лазерных источников для фотодинамической терапии, излучающих в красной и ближней ИК областях спектра.

Воздействие лазерного излучения на смесь коллоидов пар металлов Fe-Al и Co-Al в абсолютном этаноле ведет к формированию композитных наночастиц. Так, при лазерной абляции взвеси железо-алюминия происходит формирование оболочечных наночастиц с железным ядром. Также было установлено, что наночастицы железа коагулируют под действием лазерного излучения, при этом их размер увеличивается втрое. Следует отметить,

что к настоящему моменту научных публикаций по формированию Fe-Al оболочечных наночастиц химическими способами автору работы не известно.

Вместе с тем, показано, что воздействие лазерного излучения на наностержни кобальта приводит к формированию наноструктур с додекаэдрической формой. В этом случае, механизм формирования наноструктур связан со смачиванием расплава алюминия еще твердых наностержней кобальта. Такого рода наноструктуры также не наблюдались ранее при лазерном воздействии на взвесь сферических наночастиц алюминия и железа.

Полученные результаты свидетельствуют о гибкости техники лазерной абляции в жидкостях, позволяющей получать наночастицы с большим разнообразием размеров и морфологий.

Список литературы к Главе 3

- 3.1. Takami A., Kurita H., Koda S. Laser-induced size reduction of noble metal particles //The Journal of Physical Chemistry B. – 1999. – V. 103. – №. 8. – P. 1226-1232.
- 3.2. Akman E. et al. Fragmentation of the gold nanoparticles using femtosecond Ti: Sapphire laser and their structural evolution //Optics & Laser Technology. – 2013. – V. 49. – P. 156-160.
- 3.3. Kamat P. V., Flumiani M., Hartland G. V. Picosecond dynamics of silver nanoclusters. Photoejection of electrons and fragmentation //The Journal of Physical Chemistry B. – 1998. – V. 102. – №. 17. – P. 3123-3128.
- 3.4. Link S. et al. Laser photothermal melting and fragmentation of gold nanorods: energy and laser pulse-width dependence //The Journal of Physical Chemistry A. – 1999. – V. 103. – №. 9. – P. 1165-1170.
- 3.5. Werner D. et al. Femtosecond laser-induced size reduction of aqueous gold nanoparticles: In situ and pump–probe spectroscopy investigations revealing Coulomb explosion //The Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – V. 115. – №. 17. – P. 8503-8512.
- 3.6. Usui H., Sasaki T., Koshizaki N. Optical transmittance of indium tin oxide nanoparticles prepared by laser-induced fragmentation in water //The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – V. 110. – №. 26. – P. 12890-12895.
- 3.7. Maciulevičius M. et al. Pulsed-laser generation of gold nanoparticles with on-line surface plasmon resonance detection //Applied Physics A. – 2013. – V. 111. – №. 1. – P. 289-295.
- 3.8. Werner D. et al. In-situ spectroscopic measurements of laser ablation-induced splitting and agglomeration of metal nanoparticles in solution //The Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – V. 112. – №. 43. – P. 16801-16808.
- 3.9. Pyatenko A., Wang H., Koshizaki N. Growth mechanism of monodisperse spherical particles under nanosecond pulsed laser irradiation //The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – V. 118. – №. 8. – P. 4495-4500.
- 3.10. P.G. Kuzmin, G.A. Shafeev, A.A. Serkov, N.A. Kirichenko, M.E. Shcherbina, Laser-assisted fragmentation of Al particles suspended in liquid //Applied Surface Science. – 2014. – V. 294. – p. 15-19.
- 3.11. Chen K. L., Mylon S. E., Elimelech M. Enhanced aggregation of alginate-coated iron oxide (hematite) nanoparticles in the presence of calcium, strontium, and barium cations //Langmuir. – 2007. – V. 23. – №. 11. – P. 5920-5928.
- 3.12. Stover R. J. et al. Formation of small gold nanoparticle chains with high NIR extinction through bridging with calcium ions //Langmuir. – 2016. – V. 32. – №. 4. – P. 1127-1138.
- 3.13. Serkov A. A. et al. Generation of core–shell nanoparticles Al@ Ti by laser ablation in liquid for hydrogen storage //Applied Surface Science. – 2015. – V. 348. – P. 71-74.

- 3.14. Swiatkowska-Warkocka Z. et al. Various Morphologies/Phases of Gold-Based Nanocomposite Particles Produced by Pulsed Laser Irradiation in Liquid Media: Insight in Physical Processes Involved in Particles Formation //The Journal of Physical Chemistry C. – 2017. – V. 121. – №. 14. – P. 8177-8187.
- 3.15. Wagener P. et al. Solvent-surface interactions control the phase structure in laser-generated iron-gold core-shell nanoparticles //Scientific reports. – 2016. – V. 6. – P. 23352.
- 3.16. Malviya K. D., Chattopadhyay K. Synthesis and mechanism of composition and size dependent morphology selection in nanoparticles of Ag–Cu alloys processed by laser ablation under liquid medium //The Journal of Physical Chemistry C. – 2014. – V. 118. – №. 24. – P. 13228-13237.
- 3.17. Navas M. P., Soni R. K. Laser-generated bimetallic Ag-Au and Ag-Cu core-shell nanoparticles for refractive index sensing //Plasmonics. – 2015. – V. 10. – №. 3. – P. 681-690.
- 3.18. Burakov V. S. et al. Synthesis and modification of molecular nanoparticles in electrical discharge plasma in liquids //Russian Journal of General Chemistry. – 2015. – V. 85. – №. 5. – P. 1222-1237.
- 3.19. Viau G. et al. Heterogeneous nucleation and growth of metal nanoparticles in polyols //Scripta materialia. – 2001. – V. 44. – №. 8-9. – P. 2263-2267.
- 3.20. Банных О. А. и др. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа //Металлургия. – 1986. – Т. 1.
- 3.21. Кикоин И. К. Таблицы Физических величин. с. 1008. Атомиздат //Москва. – 1976.

Глава 4. Диссоциация жидкостей под действием плазмы оптического пробоя на наночастицах

Введение к Главе 4

В настоящей главе представлены результаты по взаимодействию лазерного излучения с водными растворами наночастиц, органическими жидкостями и растворами, содержащими радионуклиды. Установлены зависимости выхода продуктов диссоциации жидкостей от концентрации, морфологии, материала наночастиц и параметров лазерного излучения при лазерной абляции коллоидных растворов. Вместе с тем, представлены результаты по диссоциации чистых органических жидкостей. В этом случае начальной затравкой являлись углеродные нанообъекты, образующиеся при лазерном пиролизе этих жидкостей. Результаты работы опубликованы в [A24-A30]. Эксперименты выполнены либо самим соискателем, либо при участии С. В. Гудкова, Г. А. Шафеева, А. В. Симакина, И. В. Баймлера, И. А. Сухова, И. А. Щербакова, С. Н. Андреева, В. И. Стегайлова, С. И. Тютюнникова, С. Н. Седых (Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна).

Техника эксперимента

Для получения коллоидных растворов наночастиц использовалась техника лазерной абляции массивных мишеней в жидкостях, подробно рассмотренная в Главе 3. Излучение иттербиевого волоконного лазера с длиной волны 1060-1070 нм фокусировалось с помощью объектива с фокусным расстоянием 20,6 см на поверхности пластины, погруженной в воду объемом 4 мл. Слой жидкости над мишенью составлял не более 1 мм. Длительность импульса лазерного излучения была равной 200 нс, частота повторения импульсов составляла 20 кГц, энергия в импульсе – 1,6 мДж. Сфокусированный пучок ($F=9$ см) перемещался по поверхности образца со скоростью 300 мм/с с помощью системы подвижных зеркал с электроприводом. Длительность экспозиции составляла не более 2 минут в целях минимизации повторного воздействия лазерного излучения на образовавшиеся частицы. Распределение массы и числа частиц по размерам измерялось с помощью дисковой измерительной центрифуги “CPS”. В качестве мишеней использовались Au, Ni, Co, Tb, Fe, $\text{Co}_{68.15}\text{Fe}_{4.35}\text{B}_{15}\text{Si}_{12.5}$, а рабочими жидкостями являлись Milli-Q вода, вода, полученная с помощью обратного осмоса, химически чистые этанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), изопропанол ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$), изобутанол ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$), и диэтиловый эфир ($(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$).

В экспериментах по лазерному пробоя в жидкостях использовалось два типа Nd:YAG лазеров:

1. $\lambda = 1064$ нм, $\tau = 10$ нс, частота повторений 10 кГц, энергия в импульсе 1,6 мДж.
2. $\lambda = 1064$ нм, $\tau = 10$ нс, частота повторений 10 Гц, энергия в импульсе 700 мДж.

В процессе облучения лазерный пучок двигался по круговой траектории со скоростью от 100 до 1500 мм/с при помощи системы подвижных зеркал с электроприводом. Перетяжка лазерного пучка находилась внутри кюветы с коллоидом на расстоянии 2 – 3 мм от поверхности входного окна (над ней) и при движении по кругу образовывала плазменное кольцо, видимое невооруженным глазом (рис. 4.1). Фокусировка осуществлялась с помощью объектива с фокусным расстоянием 90 мм. Диаметр лазерного пятна в фокусе составлял около 50 мкм.

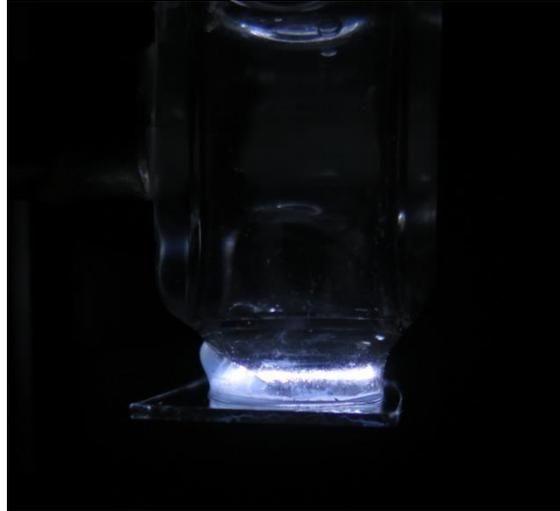


Рис. 4.1. Общий вид рабочей кюветы, где проводилось исследование по лазерному пробую жидкостей. У входа в кювету можно увидеть плазменное кольцо, образовавшееся благодаря возникновению плазмы в воде. Лазер: Nd:YAG, $\lambda=1064$ нм, $\tau_p=10$ нс, $f=10$ кГц, 1,6 мДж. Скорость сканирования пучка 1250 мм/с.

Для измерения концентрации молекулярных водорода и кислорода над поверхностью коллоида использовался амперметрический датчик, герметично установленный в кювету с образцом. Избыток давления, который возникал вследствие образования газа, стравливался посредством стеклянного капилляра, погруженного в воду на 1 см. Таким образом, давление в кювете было равным атмосферному. Погрешность измерений составляла 5 %. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 4.2.

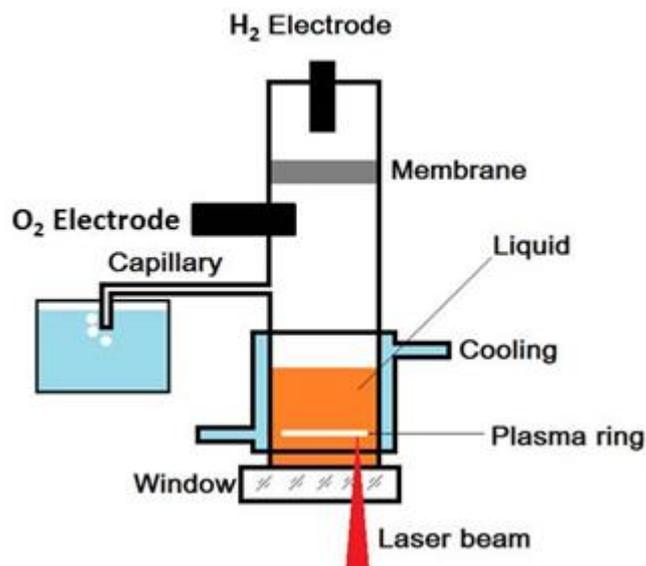


Рис. 4.2. Вид экспериментальной установки по исследованию процесса лазерного пробоя в жидкостях и коллоидных растворах наночастиц.

Помимо регистрации выхода кислорода и водорода, были также проанализированы продукты диссоциации, такие как гидроксильные радикалы и перекись водорода. Измерение концентрации ОН-радикалов осуществлялось с помощью их реакции с кумарин-3-карбоновой кислотой (ККК), продукт гидроксирования которой – 7-гидроксикумарин-3-карбоновая кислота (7-ОН-ККК) – является удобным флуоресцентным зондом для определения образования этих радикалов [4.1, 4.2]. Интенсивность флуоресценции проб измеряли на спектрофлуориметре SGR (ИОФ РАН, Россия) с $\lambda_{\text{ex}} = 405$ нм, $\lambda_{\text{em}} = 470$ нм. Калибровку производили с помощью коммерческой 7-ОН-ККК (Sigma, USA). Для калибровки результатов образования ОН-радикалов использовали растворы аутентичного препарата 7-гидроксикумарин-3-карбоновой кислоты известной концентрации [4.3]. Метод обеспечивает высокочувствительные измерения концентрация ОН радикалов от 1 нМ.

Для количественного определения H_2O_2 в водных растворах использовали высокочувствительный метод усиленной хемилюминесценции в системе люминол-*p*-4-йодфенол-пероксидаза хрена. Интенсивность хемилюминесценции измеряли с помощью жидкостного сцинтилляционного счетчика Бета-1 («Медаппаратура», Украина). Калибровку измерений осуществляли с помощью H_2O_2 известной концентрации [4.4, 4,5]. Чувствительность метода позволяет определять H_2O_2 в концентрации 0,1 нМ [4.6].

Анализ продуктов, образовавшихся в органических растворителях после оптического пробоя выполнялся на газовом хроматографе «Хроматэк Кристалл 5000.2» с пламенно-ионизационным детектором ПИД. Колонка капиллярная Agilent DB-FFAP 50м*0,32мм*0,5мкм. Газ-носитель: водород в режиме постоянного потока. Ввод пробы с делением потока, автоматический

(автосамплер ДАЖ 2М 3D), программа обработки - Хроматэк Аналитик 2.6. Алгоритм обработки описан ранее [4.7].

4.1. Лазерный пробой чистых жидкостей

В разделе представлены результаты по взаимодействию ИК излучения с прозрачными ($\alpha = 0.606 \text{ см}^{-1}$ [4.8]) для него средами на примере воды с различной чистотой (Milli-Q (18 МОм) и воды, полученной с помощью обратного осмоса (55 МОм)).

На рис. 4.3. представлены изображения плазмы пробоя при лазерном облучении двух типов вод.

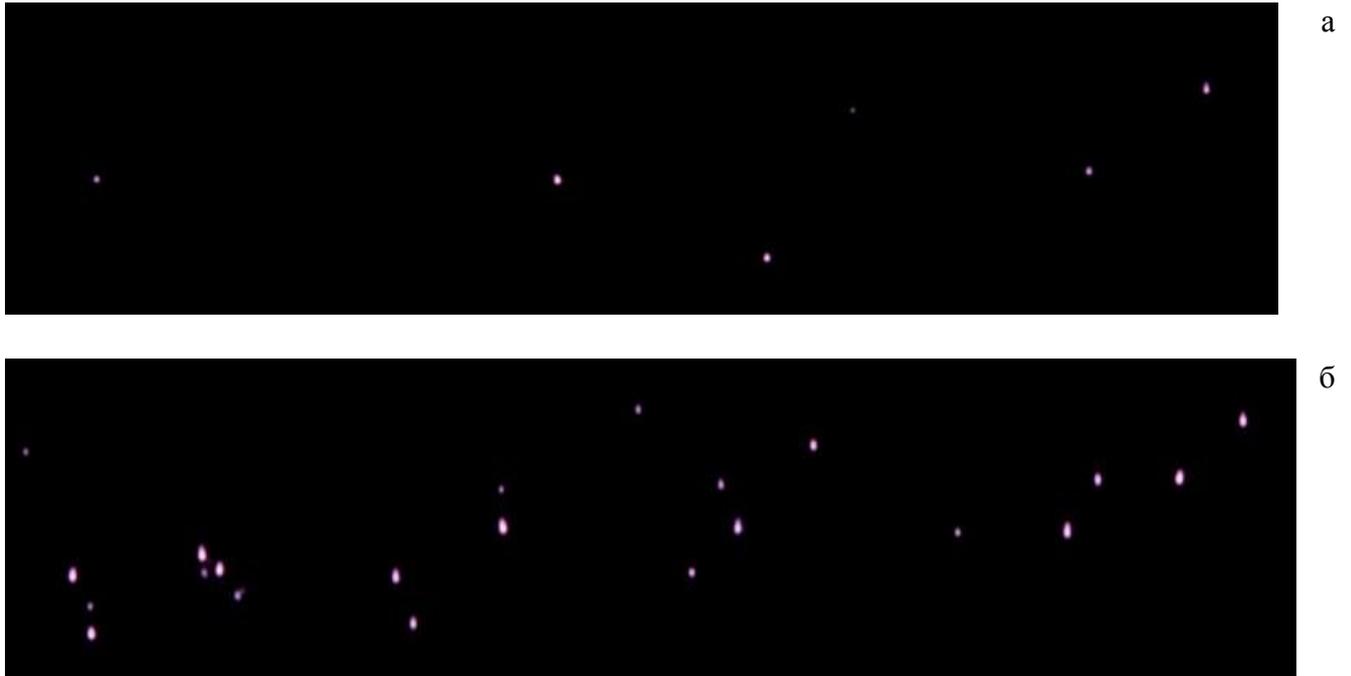
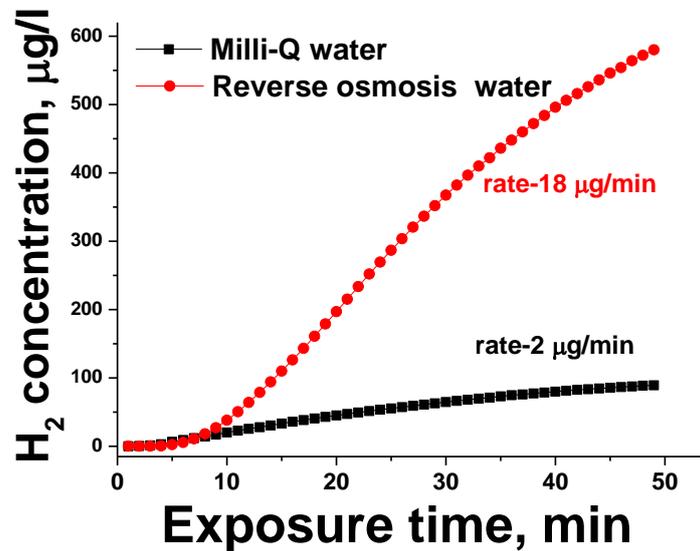


Рис. 4.3. Фотографии микропробоев в воде при ее лазерном облучении: а - вода Milli-Q, б - вода, полученная с помощью обратного осмоса. Nd:YAG лазер $\lambda = 1064 \text{ нм}$, $\tau_p = 10 \text{ нс}$, частота повторений 10 кГц, энергия в импульсе 1,6 мДж. Скорость сканирования лазерного пучка 1300 мм/с. Размер изображений $2 \times 8 \text{ мм}^2$.

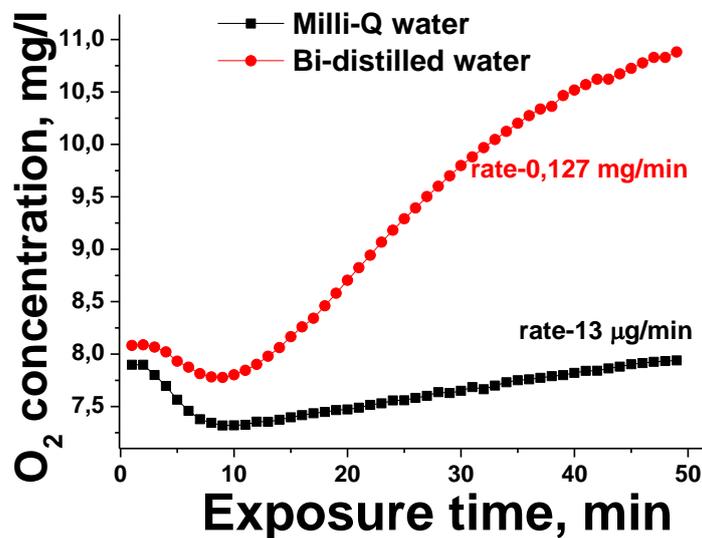
Как видно из представленных фотографий, воздействие лазерного ИК излучения на воду приводит к формированию плазмы. По оценкам интенсивность излучения составляла $2,5 \times 10^{10} \text{ Вт/см}^2$, что недостаточно для возбуждения многофотонной ионизации. Можно заметить, что количество вспышек для двух типов вод разное. Это связано с тем, что проводимость этих жидкостей отличается на порядок, что обусловлено наличием примесей в воде. Эти примеси попадают в рабочие растворы из воздуха. Так, при измерении сопротивления воды Milli-Q в течение 5 минут показания выросли с 0,65 мСм до 10 мСм. Жидкость находилась в открытом сосуде, и вполне очевидно, что даже за столь короткое время в нее могли попасть пылинки или взвеси частиц, находящихся в воздухе, а также раствориться газообразный CO_2 . Таким образом,

можно утверждать, что в прозрачных чистых жидкостях пробой происходит именно на примесях, находящихся в них.

Выход молекулярных водорода и кислорода, как продуктов диссоциации молекул воды под действием лазерного пробоя напрямую зависит от количества этих микропробоев. Это хорошо иллюстрирует рис. 4.4.



a



б

Рис. 4.4. Зависимость концентрации выхода молекулярных водорода (а) и кислорода (б) при лазерном воздействии на чистую воду: черные кривые - вода Mili-Q, красные - вода, полученная с помощью обратного осмоса. Nd:YAG лазер $\lambda=1064 \text{ нм}$, $\tau_p=10 \text{ нс}$, частота повторения импульсов 10 кГц , энергия в импульсе $1,6 \text{ мДж}$. Скорость сканирования лазерного пучка 1300 мм/с . Погрешность измерений составляла 5% .

Как видно из приведенных графиков, выходов газов при лазерном пробое на воде Milli-Q на порядок меньше по сравнению с водой, полученной при помощи обратного осмоса. Каждый пробой является микрореактором для диссоциации молекул воды. Другими словами, чем больше число пробоев, тем больше молекул жидкости претерпевают химические изменения. Это хорошо заметно при добавлении наночастиц в воду.

4.2. Лазерный пробой жидкостей в присутствии наночастиц

На рис. 4.5. представлено изображение плазмы пробоя на наночастицах золота, находящихся в воде.

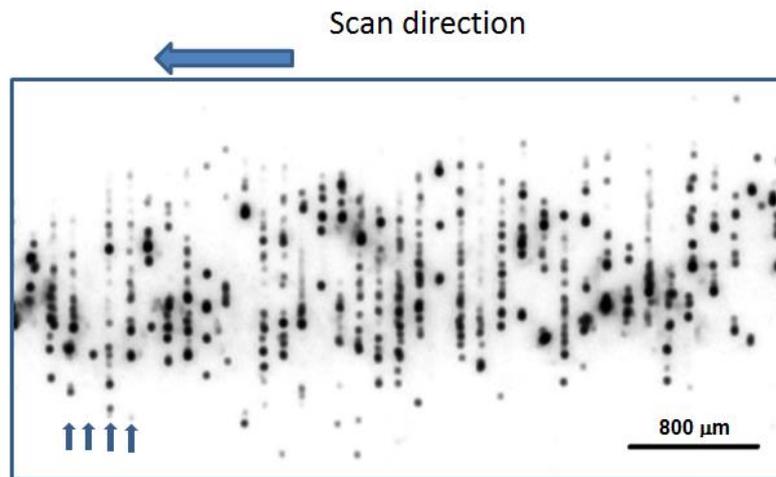
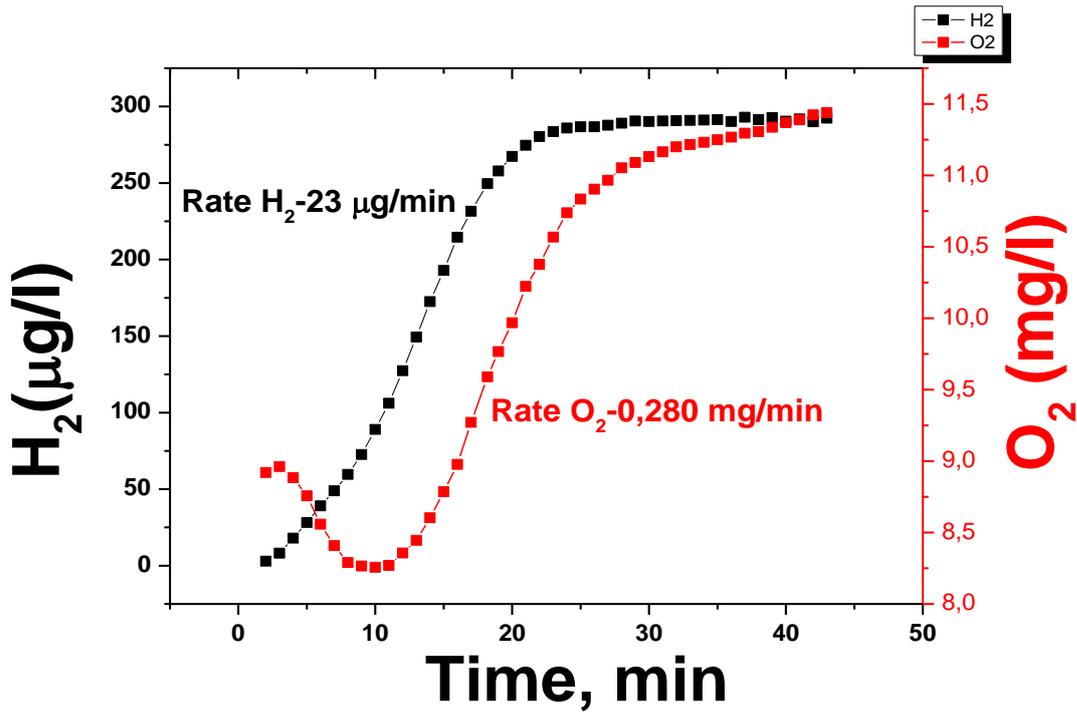
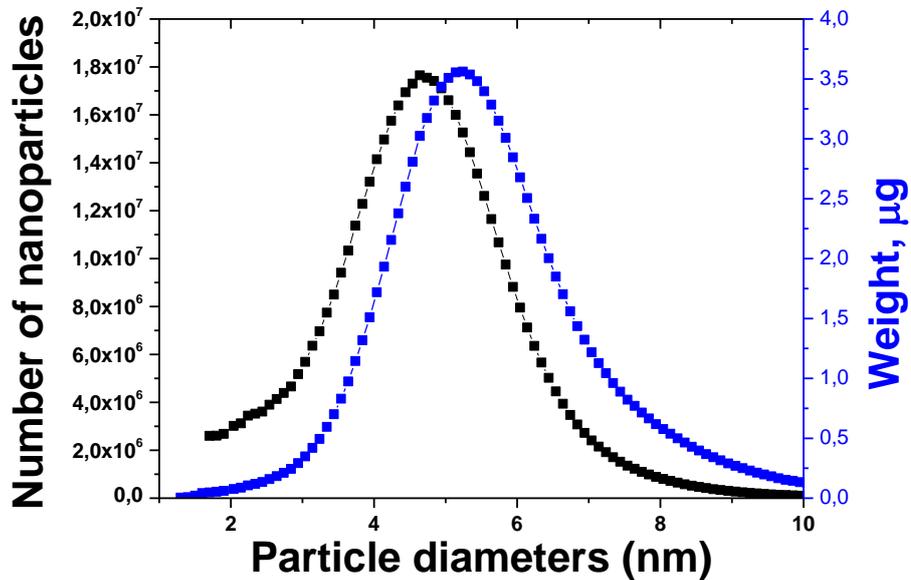


Рис. 4.5. Вид микропробоев при лазерном облучении водного коллоидного раствора наночастиц золота. Nd:YAG лазер $\lambda=1064$ нм, $\tau_p=10$ нс, частота повторений 10 кГц, энергия в импульсе 1,6 мДж. Скорость сканирования лазерного пучка 1300 мм/с. Концентрация наночастиц 0, 23 мкг/мл. Вертикальные стрелки указывают на плазменные треки, оставленные индивидуальными лазерными импульсами.

Увеличение концентрации примесей в виде добавленных в воду наночастиц приводит к образованию большого числа вспышек, что существенным образом сказывается на концентрации продуктов диссоциации воды под действием лазерного пробоя (рис. 4.6).



a



б

Рис. 4.6. Зависимости выхода водорода (черная кривая) и кислорода (красная кривая) от времени воздействия излучения на коллоидный раствор наночастиц золота (рис. 4.6а). Nd:YAG лазер $\lambda=1064$ нм, $\tau_p=10$ нс, частота повторений 10 кГц, энергия в импульсе 1,6 мДж. Скорость сканирования лазерного пучка 1300 мм/с. Концентрация наночастиц 0,23 мкг/мл. На рис. 4.6б показано распределение наночастиц золота по размерам. Погрешность измерений составляла 5 % (рис. 4.6а) и 0,5 % (рис. 4.6б)

Из представленных данных видно, что наличие наночастиц золота в воде увеличивает выход водорода и кислорода в два раза по сравнению с лазерным воздействием излучения на воду, полученную с помощью обратного осмоса. Измерения на дисковой центрифуге показывают, что средний размер наночастиц золота составлял 5 нм, а их число было 10^7 см^{-3} , в то время как анализ воды, полученной с помощью обратного осмоса, говорит о наличии примесей со средним размером около 200 нм и с концентрацией 10^5 см^{-3} .

Зависимости скорости генерации водорода и кислорода от концентрации наночастиц золота в воде при ее лазерном облучении представлены на рис. 4.7.

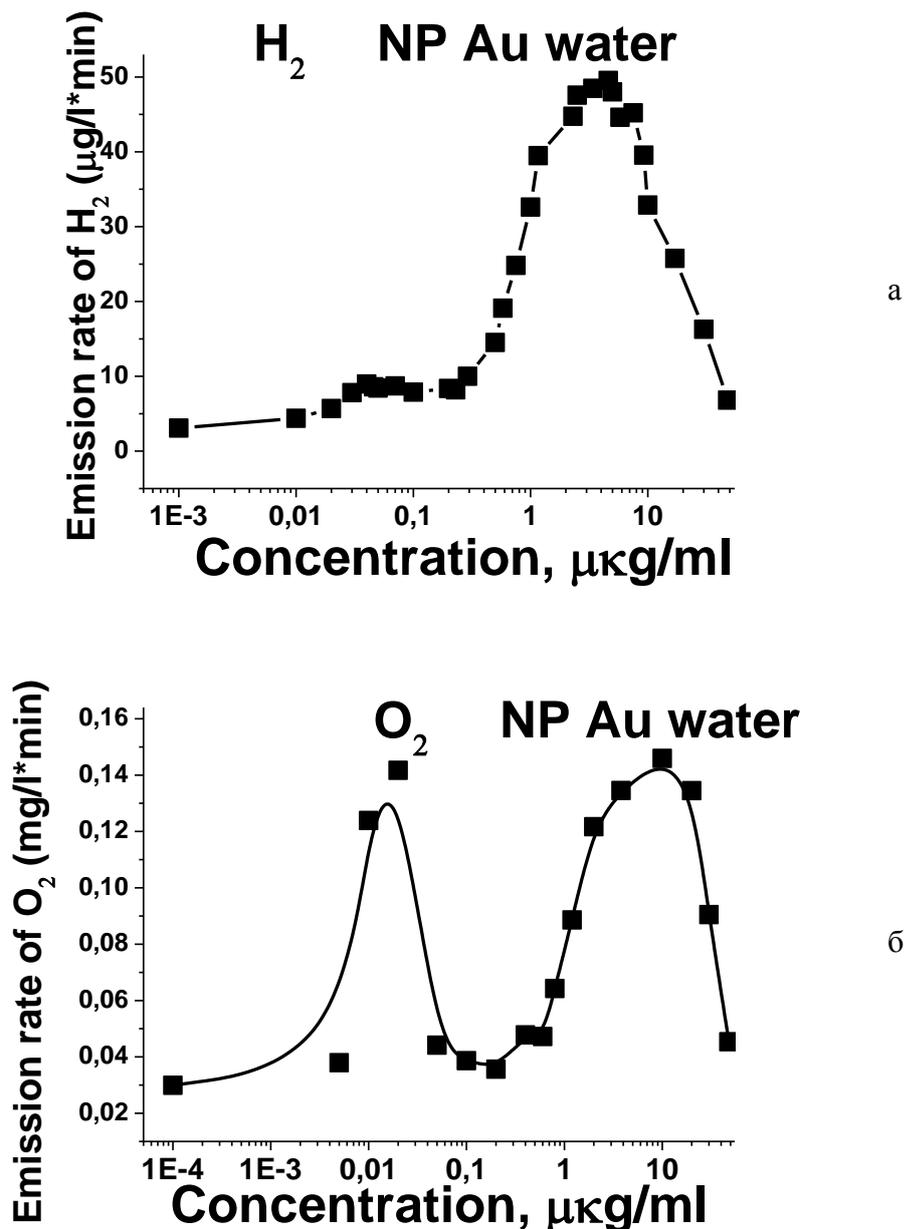
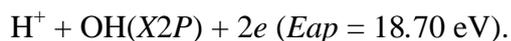
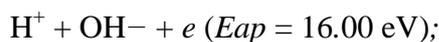
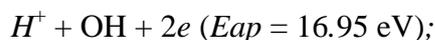


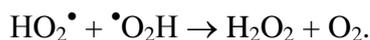
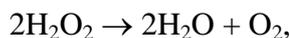
Рис. 4.7. Образование молекулярного водорода (а) и кислорода (б) под действием лазерного излучения в зависимости от концентрации наночастиц золота в воде. Nd:YAG лазер $\lambda = 1064 \text{ нм}$, $\tau_p = 10 \text{ нс}$, частота повторений 10 кГц, энергия в импульсе 1,6 мДж. Скорость сканирования лазерного пучка 1300 мм/с. Погрешность измерений составляла 5 %.

Как видно, концентрация наночастиц существенным образом влияет на скорость образования молекулярного кислорода и молекулярного водорода под действием индуцированного лазерным излучением оптического пробоя. Зависимости от концентрации наночастиц имеют два максимума вблизи 0,02 и 10 мкг/мл. В случае водорода первый максимум слабо выражен, что связано с параметрами плазмы. Как отмечалось во введении, процесс диссоциации молекулы воды может протекать по разным каналам в зависимости от температуры электронов плазмы. По всей видимости, при малых концентрациях наночастиц не происходит выделение протонов, из которых образовывался бы молекулярный водород при пробое молекул воды по схеме $e + H^+ \rightarrow H^\bullet$, $H^\bullet + \bullet H \rightarrow H_2$

Можно сказать, что температура электронов плазмы ниже 16-19 эВ, поэтому ограничены и реакции



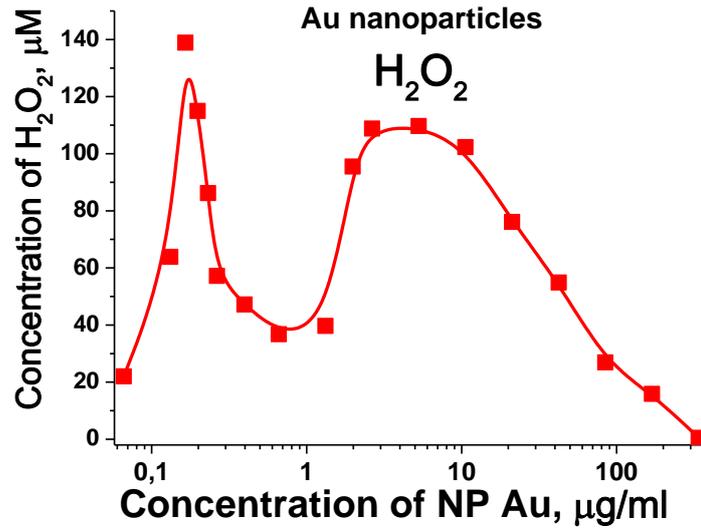
Вместе с тем, генерация молекулярного кислорода возможно - либо прямым путем диссоциации молекул образовавшейся перекиси водорода, либо при взаимодействии гидроперекисных радикалов, где побочным продуктом реакции является H_2O_2 :



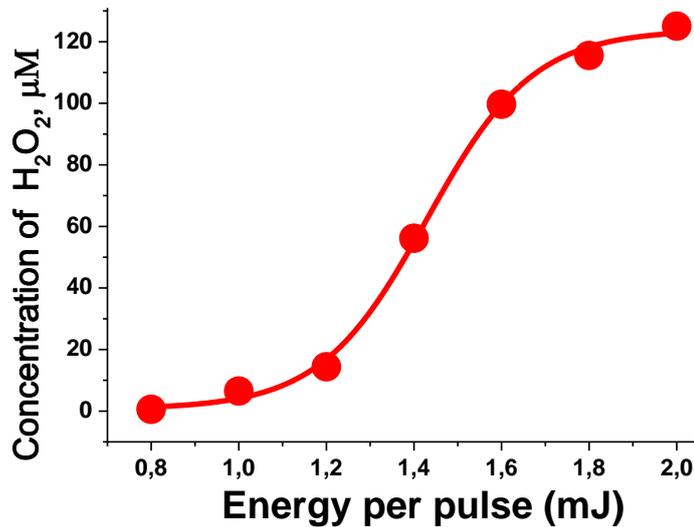
Образование перекиси водорода возможно лишь при объединении гидроксильных радикалов:



Зависимости выхода H_2O_2 от концентрации наночастиц золота в воде и плотности энергии излучения, воздействующего на коллоидный раствор, представлены на рис. 4.8.



a

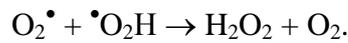
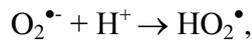
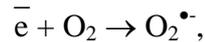


б

Рис. 4.8. Зависимость выхода перекиси водорода от концентрации наночастиц и плотности энергии импульсов, взаимодействующих с водным коллоидным раствором наночастиц. Nd:YAG лазер $\lambda = 1064$ нм, $\tau_p = 10$ нс, частота повторений 10 кГц, энергия в импульсе 1,6 мДж. Скорость сканирования лазерного пучка 1300 мм/с. Размер символов соответствует ошибке измерений. Погрешность измерений составляла 0,1 %.

Из кривых, продемонстрированных на рис. 4.8, можно сделать вывод, что при диссоциации молекул воды происходит выделение перекиси водорода и в исследуемом диапазоне энергий лазерного излучения концентрация H₂O₂ выходит на стационарный уровень. Это связано с тем, что при увеличении плотности энергии лазерного излучения большую часть этой энергии начинают поглощать и сами наночастицы, претерпевая фрагментацию, и плазма вокруг них.

Это же относится и к уменьшению выхода продукта при увеличении концентрации наночастиц с 10 до 100 мкг/мл. Максимумы зависимостей выхода перекиси водорода и кислорода совпадают, что говорит о реализации процесса диссоциации молекул H_2O_2 . Действительно, образование кислорода происходит либо за счет разложения перекиси водорода, либо путем взаимодействия гидроперекисных радикалов. Последние возникают из-за объединения протона и супероксидного радикала $\text{O}_2^{\bullet-}$. Его появление обусловлено как раз присоединением дополнительного электрона к молекулярному кислороду:



Таким образом, первичное образование кислорода происходит только при диссоциации перекиси водорода, генерация которого напрямую зависит от наличия гидроксильных радикалов. В работе была измерена концентрация последних при лазерном облучении водных растворов наночастиц золота (рис. 4.9).

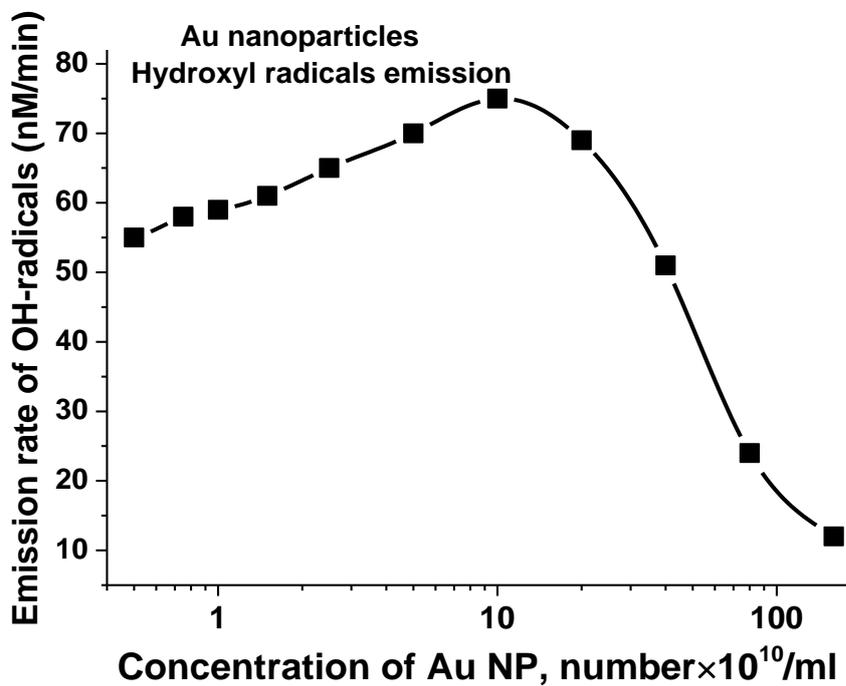


Рис. 4.9. Зависимость концентрации гидроксильных радикалов от количества наночастиц под действием лазерного излучения на водные коллоидные растворы золота. Nd:YAG лазер $\lambda = 1064$ нм, $\tau_p = 10$ нс, частота повторений 10 кГц, энергия в импульсе 1,6 мДж. Скорость сканирования лазерного пучка 1300 мм/с. Погрешность измерений составляла 0,1 %.

Как видно, формы кривых и максимумы выхода перекиси водорода и гидроксильных радикалов совпадают, что указывает на классический случай реализации реакции:



Зависимости генерации $\text{}^\bullet\text{OH}$ и H_2O_2 от времени облучения также совпадают, что хорошо видно на рис. 4.10.

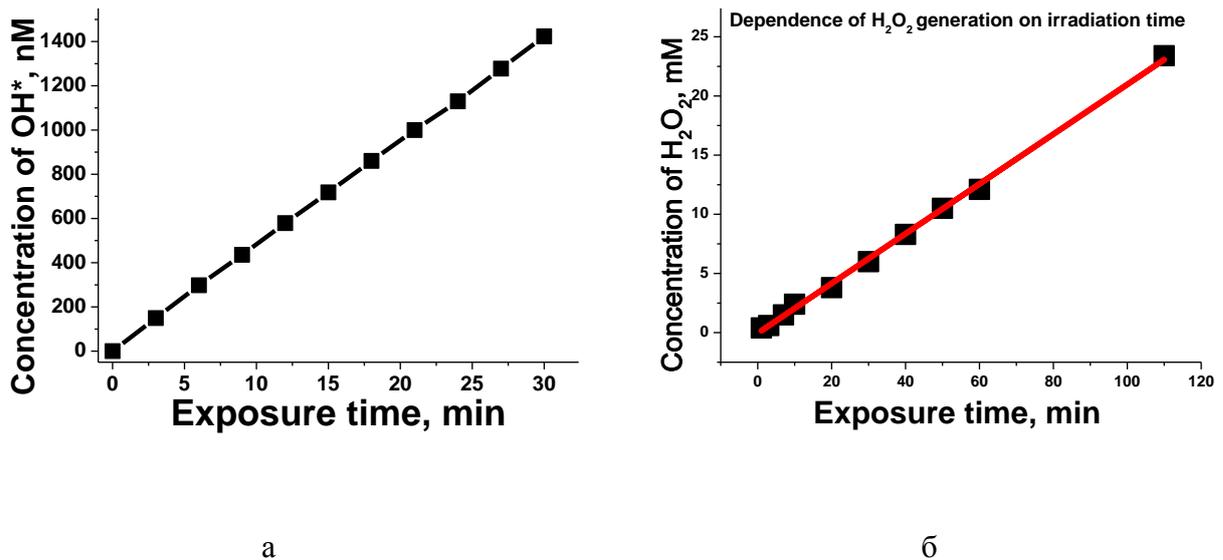


Рис. 4.10. Влияние времени воздействия лазерного излучения на коллоидный раствор наночастиц золота на выход продуктов диссоциации молекул воды под действием лазерного пробоя: а - концентрация гидроксильных радикалов, б – концентрация перекиси водорода. Nd:YAG лазер $\lambda = 1064$ нм, $\tau_p = 10$ нс, частота повторений 10 кГц, энергия в импульсе 1,6 мДж. Скорость сканирования лазерного пучка 1300 мм/с. Погрешность измерения концентрации составляла 0,1 %.

Представленные графики показывают линейные зависимости от времени действия лазерного излучения. Это говорит о том, что скорости их образования постоянны. Еще раз подчеркиваем, что скорость формирования $\text{}^\bullet\text{OH}$ определяет выход перекиси водорода.

Аналогичные зависимости наблюдаются и при взаимодействии лазерного излучения с наночастицами тербия в воде. На рис. 4.11. представлены кривые числа образовавшихся молекул водорода и кислорода в зависимости от концентрации наночастиц тербия.

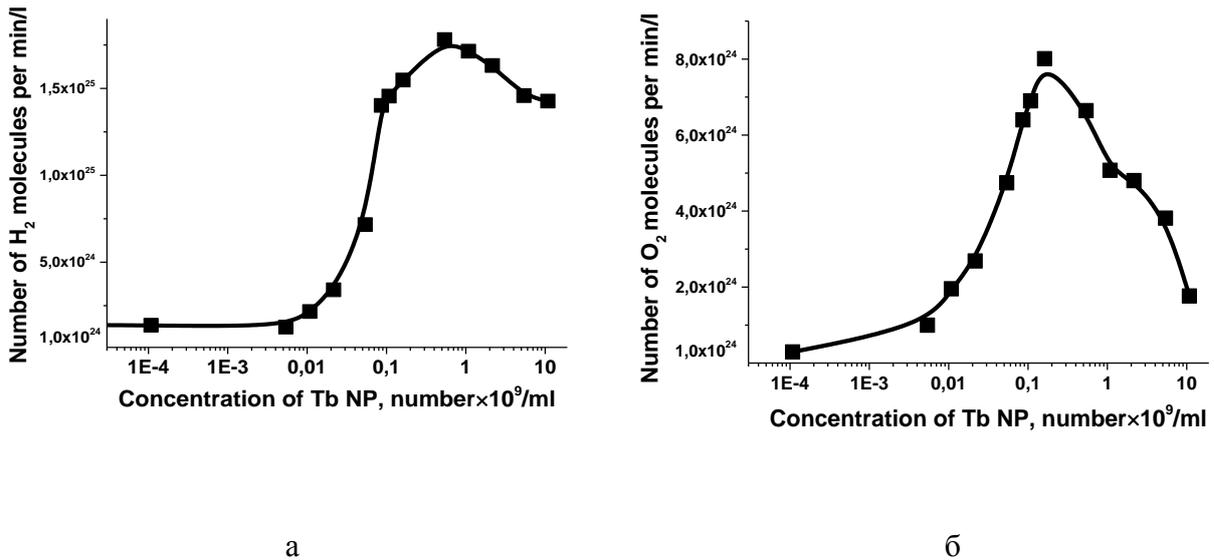


Рис. 4.11. Генерация молекулярных водорода (а) и кислорода (б) при лазерном пробое коллоидных растворов как функция концентрации наночастиц тербия. Nd:YAG лазер $\lambda = 1064$ нм, $\tau_p = 10$ нс, частота повторений 10 кГц, энергия в импульсе 1,6 мДж. Скорость сканирования лазерного пучка 1300 мм/с. Погрешность измерений составляла 5 %.

Формы кривых выхода кислорода и перекиси водорода фактически совпадают. Выход водорода при малых концентрациях наночастиц тербия несколько отличается от вышеупомянутых кривых. В этих областях образование водорода фактически не происходит, что связано, по-видимому, с отсутствием генерации протонов. Можно утверждать, что при малых концентрациях используемых наночастиц (тербий, золото) не возникает плазменный пробой с температурой электронов, обеспечивающих образование протонов.

Рассматривая процесс диссоциации молекул воды, ряд авторов предполагает, что они распадаются непосредственно на молекулярные кислород и водород [4.8]. Авторы утверждают, что диссоциации молекулы воды происходит путем реакции $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$.

Опираясь на данные хроматографии газа, образовавшегося вследствие воздействия лазерных импульсов на мишень золота в воде, можно сделать вывод, что соотношение водорода к кислороду составляет лишь 1,7. Вышеупомянутые экспериментальные данные говорят о том, что процесс распада молекул воды под действием лазерного пробоя происходит в соответствии с классическими представлениями о диссоциации воды при ее лазерном, акустическом или УФ пробое [4.10-4.12]. Вместе с тем, соотношение водорода и кислорода может изменяться в зависимости от концентрации наночастиц, что обусловлено реализацией разных каналов реакций для процесса диссоциации молекул воды из-за изменения температуры электронов

плазмы. На рис. 4.12. представлена такая зависимость при лазерном воздействии на коллоидный раствор наночастиц тербия.

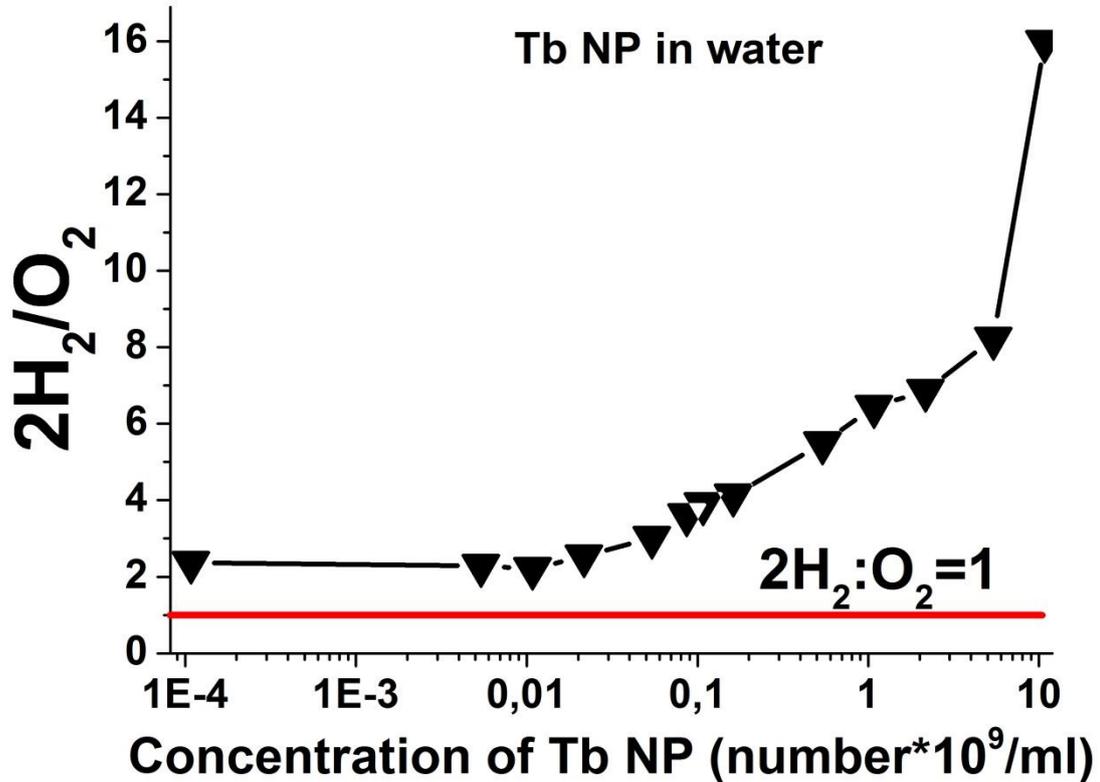
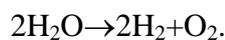


Рис. 4.12. Зависимость отношения $2\text{H}_2/\text{O}_2$ от концентрации наночастиц тербия в воде. Лазерное облучение коллоидов тербия. Nd:YAG лазер $\lambda=1064$ нм, $\tau_p=10$ нс, частота повторения 10 кГц, энергия в импульсе 1,6 мДж. Скорость сканирования лазерного пучка 1300 мм/с. Красная линия отмечает отношение водорода к кислороду $2\text{H}_2/\text{O}_2 = 2:1$. Погрешность измерений составляла 5 %.

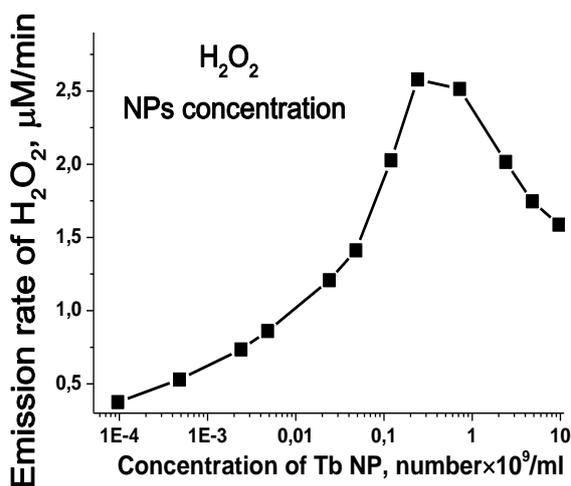
Как видно, соотношение водорода к кислороду изменяется существенным образом при изменении концентрации наночастиц тербия в воде. Так, при увеличении концентрации наночастиц от $0,1 \times 10^9$ до 10^{10} см^{-3} отношение $2\text{H}_2:\text{O}_2$ растет от 3 до 16. Т.е. при всех используемых концентрациях наночастиц наблюдается дефицит кислорода в рамках простого представления диссоциации молекул воды на кислород и водород.



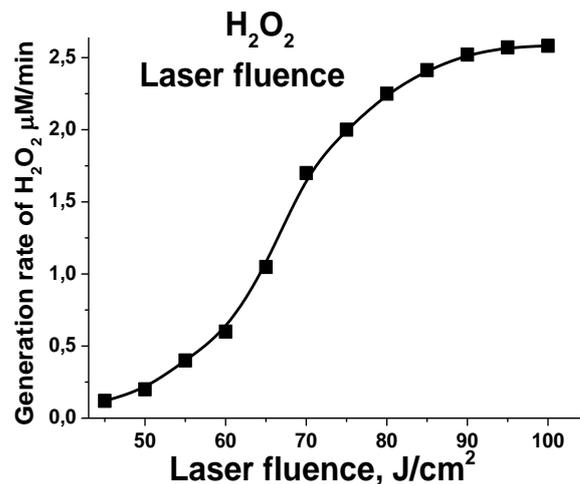
Отношение водорода к кислороду при лазерном пробое чистой воды составляет 0,4 для воды типа Milli-Q и 2,5 для воды, полученной с помощью обратного осмоса. Можно утверждать, что

именно количество пробоев на примесях или наночастицах определяет каналы диссоциации молекул воды.

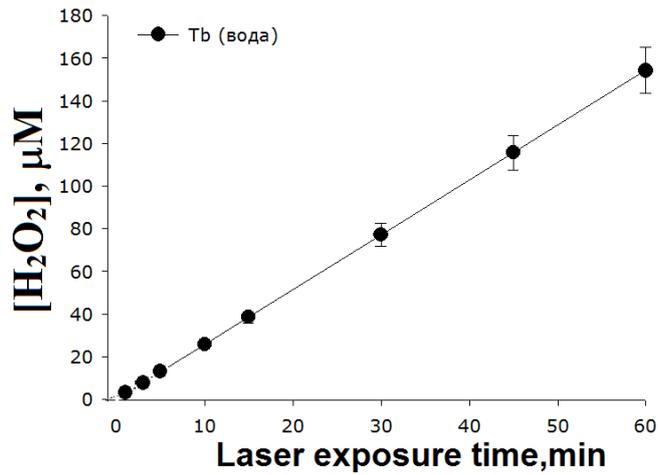
На рис. 4.12 отчетливо видно, что классическое соотношение $2\text{H}_2\text{O}_2 = 1$ не выполняется в исследованном диапазоне концентраций наночастиц. Увеличение концентрации наночастиц в жидкости приводит к увеличению поглощения лазерного излучения самими наночастицами. В этом случае вклад в создание лавинной ионизации становится существенно меньшим и, как следствие, возникает плазма с совершенно другой температурой электронов. Другими словами, при больших концентрациях наночастиц образуются плазма с энергиями, обеспечивающими выход протонов при диссоциации молекул воды. Как упоминалось выше, наличие протонов приводит к формированию молекулярного водорода. Т.е. температура электронов плазмы в этом случае варьируется от 16 до 19 эВ. Таким образом, стехиометрия очень сильно нарушена, и образования кислорода фактически не происходит. На рис. 4.13 представлены кривые выхода перекиси водорода и при лазерном пробое водных растворов наночастиц тербия в воде.



a



б



в

Рис. 4.13. Выход перекиси водорода в зависимости от концентрации находящихся в воде наночастиц тербия (а) и плотности энергии лазерного излучения (б), воздействующего на коллоид; (в) - зависимость выхода перекиси водорода от времени лазерного воздействия. Nd:YAG лазер $\lambda=1064$ нм, $\tau_p=10$ нс, частота повторений 10 кГц, энергия в импульсе 1,6 мДж. Скорость сканирования лазерного пучка 1300 мм/с. Погрешность измерений составляла 0,1 %.

Как видно, в случае использования тербия как поглотительного источника наблюдается лишь один максимум выхода продукта в исследуемом диапазоне - при концентрации наночастиц 3×10^8 штук/мл. Эта оптимальная для наибольшего выхода перекиси водорода концентрация наночастиц тербия на два порядка меньше по сравнению со случаем наночастиц золота (10×10^{11} см⁻³). При этом скорость генерации перекиси на два порядка выше (2,5 против 0,05 мкМ/мин). По-видимому, это связано с работой выхода материалов. Количество электронов, эмитированных с частицы, можно оценить с помощью значений температуры, а также уравнения Ричардсона-Дэшманна [2.39]:

$$j = A_0(1 - R) \times T^2 \times \exp\left(\frac{-e\phi}{kT}\right), \quad (3)$$

где ϕ – работа выхода материала наночастицы, T – температура наночастицы. Эффективность эмиссии электронов, таким образом, пропорциональна $\exp\left(\frac{-\phi}{kT}\right)$. При температурах 10^4 - 10^5 К значение этой величины будет достаточным для частичной ионизации частицы. Таким образом, выход продуктов диссоциации молекул вод зависит не только от концентрации наночастиц, находящихся в жидкости, но и от материала наночастиц и параметров лазерного излучения

Как отмечалось выше, выход водорода и кислорода зависит от материала наночастиц. Представляется возможным проанализировать процесс диссоциации молекул воды от рода наночастиц или, другими словами, от их работы выхода (формула 3). Одним из первичных продуктов диссоциации молекул воды является перекись водорода

На рис. 4.14 представлена зависимость выхода перекиси водорода от материала наночастиц.

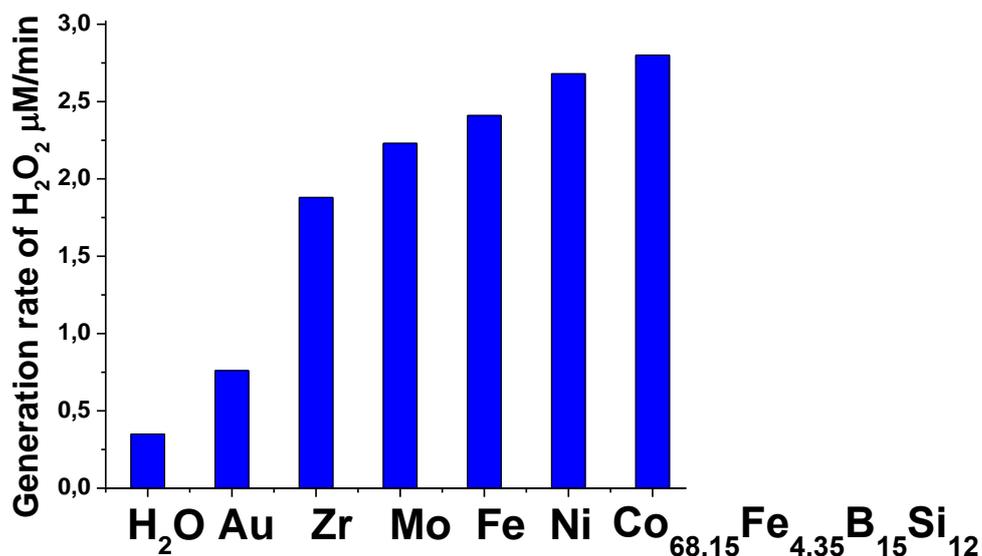


Рис. 4.14. Зависимость концентрации перекиси водорода от материала наночастиц. Nd:YAG лазер $\lambda = 1064$ нм, $\tau_p = 10$ нс, частота повторений 10 кГц, энергия в импульсе 1,6 мДж. Скорость сканирования лазерного пучка 1300 мм/с. Погрешность измерений составляла 0,1 %.

Максимальный выход перекиси водорода наблюдается при использовании наночастиц ферромагнитных материалов. Поскольку процесс взаимодействия лазерного пучка с наночастицами связан не только с образованием плазмы, но также с акустическими колебаниями и с генерацией УФ-излучения, следует подробно рассмотреть картину этого процесса. На рис. 4.15 представлена зависимость выхода H₂O₂ от методов реализации пробоя воды.

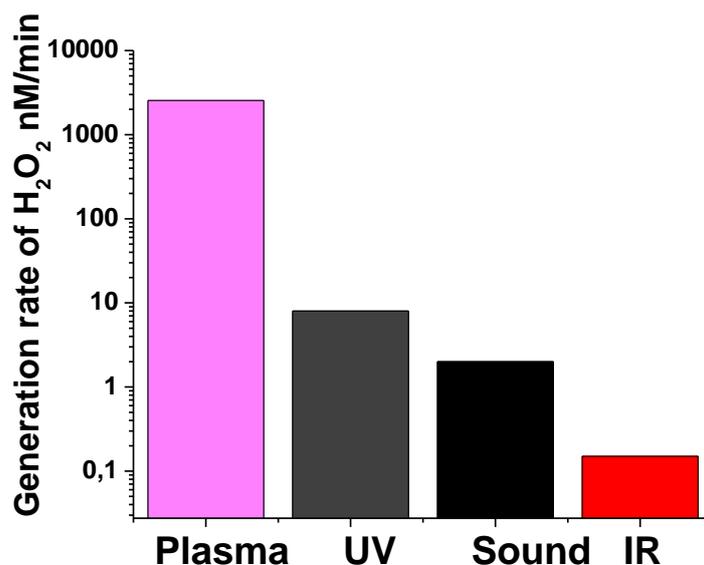


Рис. 4.15. Вклад различных факторов, обеспечивающих генерацию перекиси водорода. Обозначения: «plasma» - лазерный пробой водных растворов наночастиц золота, «UV» - воздействие УФ излучения на воду, «Sound» - воздействие акустических колебаний, «IR» - непосредственное взаимодействие излучения Nd:YAG лазера с водой. Погрешность измерений составляла 0,1 %.

Как видно на рис. 4.15, наличие примесей («plasma») обеспечивает самый большой выход перекиси водорода - даже по сравнению с воздействием УФ излучения на воду, непрозрачную на этой длине волны. Еще раз отметим, что при лазерном облучении коллоидных растворов вклад в генерацию перекиси дает не только сам лазерный пробой, но и сопровождающее его воздействие ударных волн, возникающих из-за резкого сжатия среды и, как следствие, движения границы раздела газ/жидкость. Этот процесс проиллюстрирован рис. 4.16.

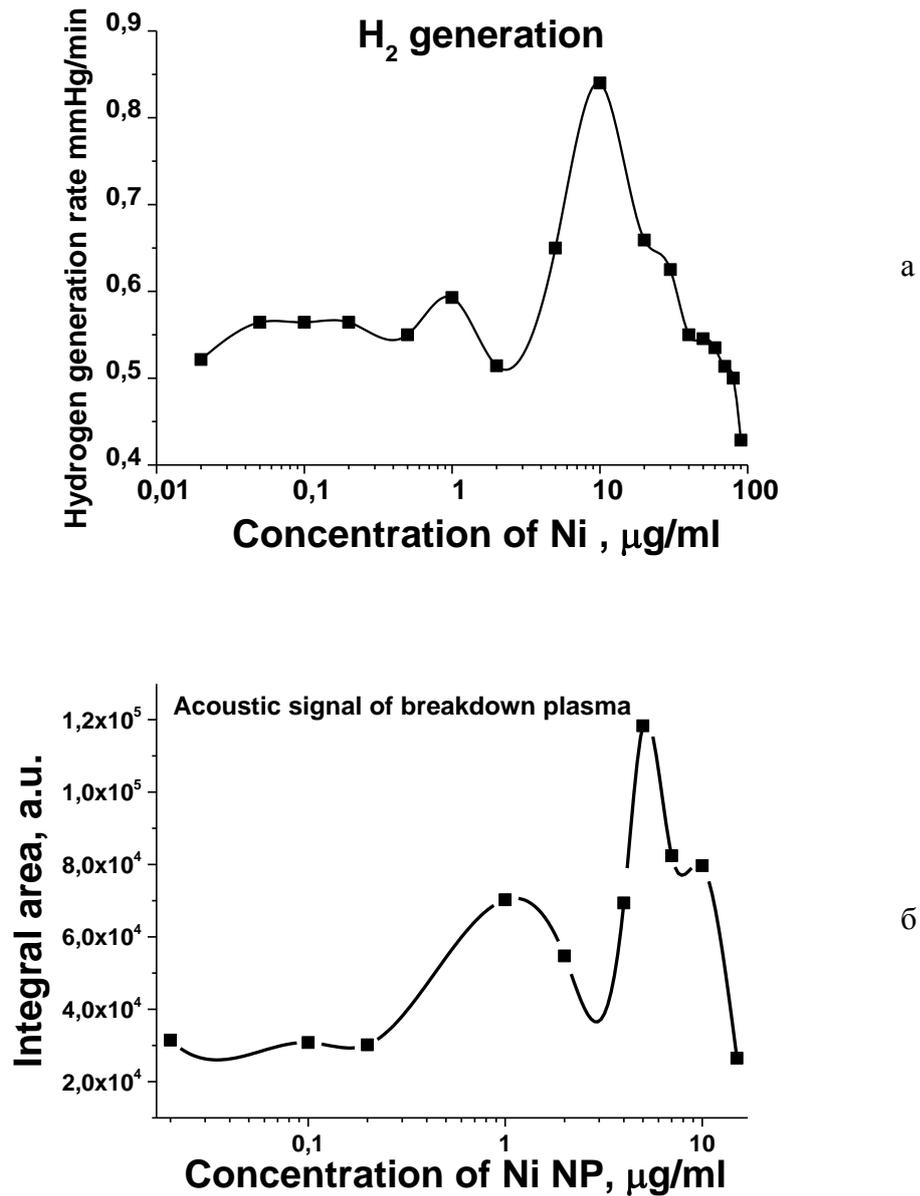


Рис. 4.16. Зависимость выхода молекулярного водорода (а) и сигнала акустических колебаний (б) от концентрации наночастиц никеля в воде. Nd:YAG лазер $\lambda = 1064$ нм, $\tau_p = 10$ нс, частота повторений 10 Гц, энергия в импульсе 700 мДж. Облучение осуществлялось в стационарном режиме. Погрешность измерений составляла 5 % (рис. 4.16а) и 0,5% (рис. 4.16б).

Динамика генерации водорода и акустических колебаний при изменении концентрации наночастиц никеля, как видим, одна и та же. Аналогичные кривые наблюдаются и при одновременной регистрации гидроксильных радикалов и перекиси водорода (рис. 4.17).

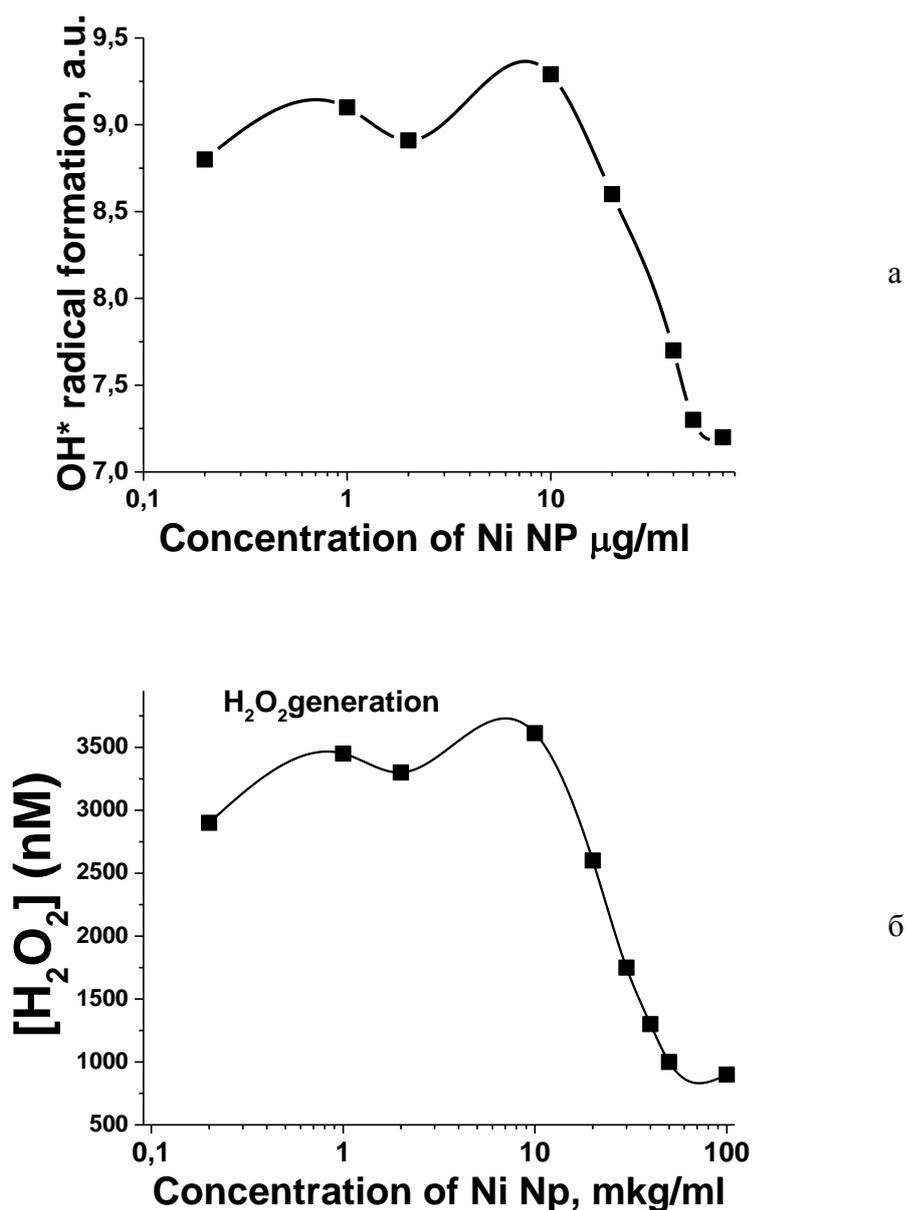


Рис. 4.17. Рис. 1. Зависимость выхода гидроксильных радикалов (а) и перекиси водорода (б) от концентрации наночастиц Ni в воде при воздействии на них излучения лазера Nd:YAG, лазер $\lambda = 1064$ нм, $\tau_p = 10$ нс, частота повторений 10 Гц, энергия в импульсе 700 мДж. Погрешность измерений составляла 0,1 %.

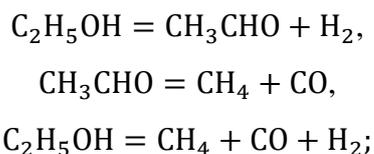
Как видно, концентрация наночастиц нетривиально влияет на генерацию гидроксильных радикалов, перекиси водорода и молекулярного водорода под действием индуцированного лазерным излучением оптического пробоя. Свой вклад в генерацию вносят и акустические колебания. Максимумы звуковых колебаний совпадают с максимумами выхода разных продуктов диссоциации молекул воды, а последние также коррелируют между собой.

4.3. Исследование процесса лазерной генерации водорода в органических жидкостях

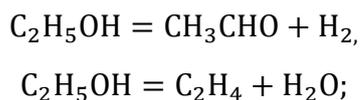
В процессе облучения органических жидкостей, например, спиртов, поглощение ИК излучения лазера происходит на примесях, содержащихся в жидкости или попадающих в кювету из окружающего воздуха. Поглощенное излучение ионизирует наночастицы, что приводит к появлению окружающих их плазменных факелов и, следовательно, к появлению плазменного излучения. В случае этанола нагрев и воздействие излучения плазмы приводят к распаду молекул спирта. В процессе распада в жидкости появляются углеродные наноструктуры, которые, в свою очередь, снова поглощают излучение лазера и ионизируются. Этот лавинообразный процесс приводит к образованию плазмы в реакторе, но затем перестает развиваться, так как плотность энергии, необходимая для ионизации, содержится в ограниченной области вблизи фокуса.

Процесс пиролиза этанола при различных температурах от 700 К до 2500 К исследован в [4.13 - 4.16]. Этот процесс проходит, в зависимости от условий эксперимента, по разным схемам реакций.

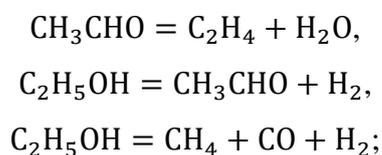
При температурах 843 – 902 К и давлениях 0.003 – 0.066 МПа [4.13]:



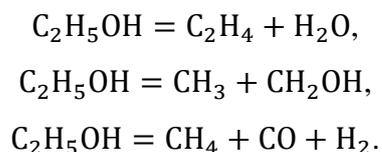
при температуре 798 К [4.14]:



при температуре 843 – 902 К [4.15]:



при температуре 2500 К [4.16]:



Как видно из приведенных выше процессов пиролиза, при облучении алифатических (не содержащих циклических структур) спиртов главными продуктами реакции являются водород, гликоли, альдегиды. В небольших количествах выделяется вода, монооксид углерода и углеводороды. Первичной реакцией при облучении является реакция дегидрирования, т.е. разрыв связей С-Н [4.17]. Образование воды свидетельствует о разрыве С-О связей. Замечено также, что наличие кислорода приводит к сильному увеличению образования альдегидов. В длинных молекулах, по-видимому, влияние ОН группы ослабевает, выход альдегидов и гликолей уменьшается.

Вместе с тем, при лазерном воздействии на органические жидкости можно ожидать не только их пиролиза, но и образования углеродсодержащих нанобъектов [4.18].

В ходе эксперимента были получены зависимости количества водорода, находящегося в системе, от времени облучения жидкости для трех различных спиртов и эфира. Эти зависимости представлены на рис. 4.18.

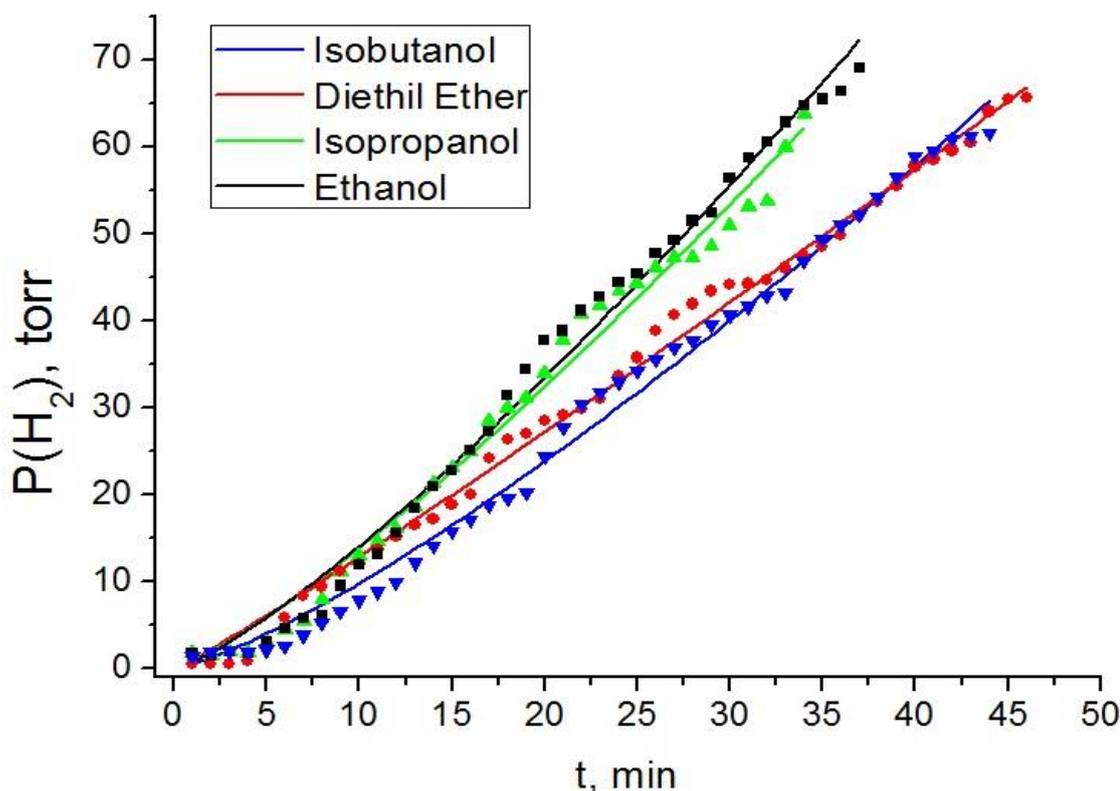


Рис. 4.18. Зависимости количества выделяемого водорода P от длительности облучения t для различных органических жидкостей. Nd:YAG лазер $\lambda=1064$ нм, $\tau_p=10$ нс, частота повторений 10 кГц, энергия в импульсе 1,6 мДж. Скорость сканирования лазерного пучка 1300 мм/с. Погрешность измерений составляла 5 %.

Как видно, количество выделяемого водорода сильно зависит от молекулярного типа выбранной жидкости.

В качестве первичной оценки скорости генерации был использован наклон прямой, аппроксимирующей участок кривой в диапазоне от 5 до 30 минут. Приближенные значения скорости генерации водорода, полученные такой аппроксимацией, представлены в таблице:

<i>Исследуемая жидкость</i>	<i>Скорость генерации (Торр/мин)</i>
Этанол (C ₂ H ₅ OH)	2,17 ± 0,03
Изопропанол (C ₃ H ₇ OH)	2,01 ± 0,03
Изобутанол (C ₄ H ₉ OH)	1,58 ± 0,02
Диэтиловый эфир ((C ₂ H ₅) ₂ O)	1,45 ± 0,02

Из результатов эксперимента следует, что количество выделяемого водорода зависит от структуры молекул облучаемых спиртов, а также от количества углерод-углеродных связей.

Процесс облучения органических жидкостей, описанный в начале раздела 4.3, идет по следующей схеме: (поглощение ИК излучения лазера на примесях) → (ионизация наночастиц) → (появление плазменных факелов) → (диссоциация молекул электронным ударом плазмы). В ходе диссоциации в жидкости образуются наночастицы стеклоуглерода (разупорядоченный углерод, glassy carbon), которые, в свою очередь, поглощают излучение лазера и ионизируются. Этот лавинообразный процесс приводит к образованию в реакторе. Образование плазмы стабилизируется геометрией облучения. Ее излучение и приводит, главным образом, к появлению молекулярного водорода и других продуктов.

На рис. 4.19 приведены изображения плазмы, образующейся при облучении этанола. Видно, что сначала плазменные образования обособлены друг от друга и их количество невелико. Затем их количество растет, что как раз и связано с лавинным появлением в жидкости все новых центров поглощения лазерного излучения и плазмообразования.

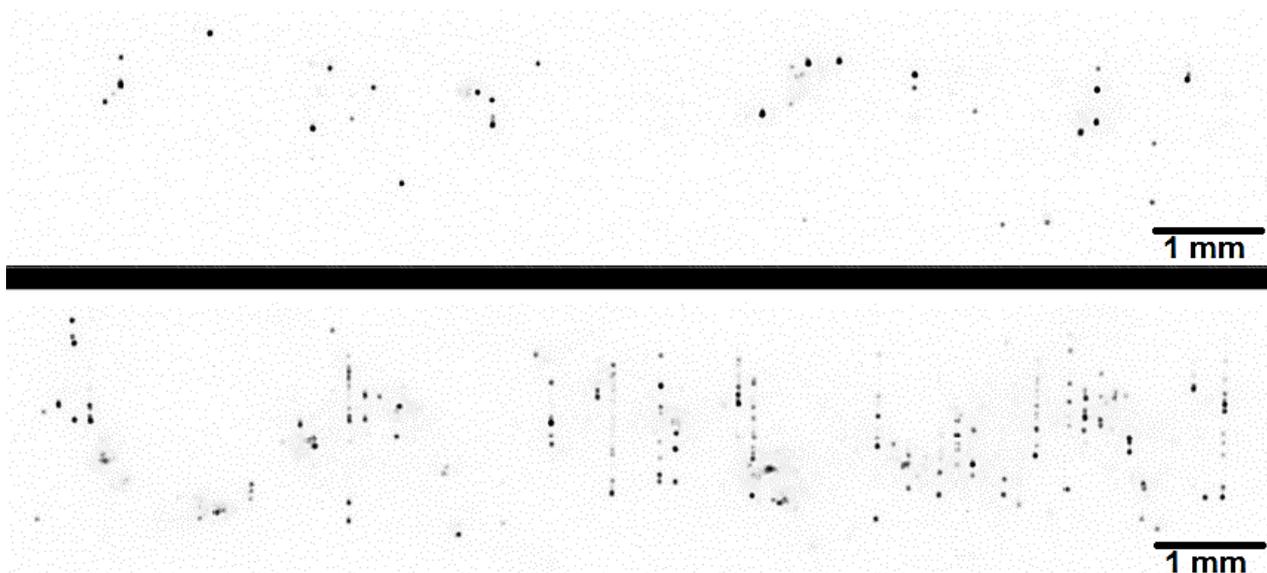


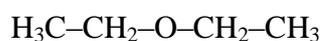
Рис. 4.19. Фотографии плазмы оптического пробоя при лазерном облучении этанола: верхний рисунок - в начале эксперимента, нижний - после 5 минут облучения.

Плазменное кольцо, визуально наблюдаемое как сплошное, в действительности состоит из обособленных плазменных образований. Вертикальные цепочки, состоящие из последовательности плазменных образований, возникают в течение одного лазерного импульса.

Данные рис. 4.18 показывают, что наиболее производительными в выработке водорода при лазерной абляции в жидкости являются спирты, содержащие наименьшее количество углерод-углеродных связей. В данной работе этанол (C_2H_5OH) оказался наиболее эффективным веществом, при абляции которого вырабатывается наибольшее количество водорода. Стоит отметить, что изобутанол и эфир имеют одинаковое количество углерод-углеродных связей, но различаются по молекулярной структуре. Можно предположить, что структура молекул образца тоже играет роль в процессе генерации молекулярного водорода.



этанол



диэтиловый эфир



|



изопропанол



|



изобутанол

Сопоставляя результаты экспериментов и структуры молекул, можно сделать качественное предположение о том, почему наблюдается такой выход водорода. В результате процессов распада, обеспеченных взаимодействием молекул образца с электронами плазмы, в первую очередь обрываются углерод-водородные связи. Поэтому можно предположить, что количество выделяемого водорода определяется тем, сколько атомов водорода приходится на один атом углерода в молекуле. Учитывая группу OH, получим, что наибольшее число атомов водорода в расчете на один атом углерода имеет этанол (3), затем идет изопропанол (2,66). Изобутанол и диэтиловый спирт имеют наименьшее количество (2,5). Это объясняется тем, что в длинных молекулах дополнительные связи молекул углерода используются для соединений с другими молекулами углерода, как это видно, например, в молекуле изобутанола. Напротив, в молекуле этанола для связи углерода с атомами водорода задействовано больше связей. Обобщая эти соображения, можно предположить, что наиболее эффективным “топливом” для производства водорода является метанол (CH₃OH). В нем на один атом углерода приходится четыре атома водорода, включая группу OH, в которой также может происходить разрыв связи.

Количество молекул образца в объеме равно $N = N_a \frac{\rho V}{\sum_i M_i}$. Здесь ρ – плотность образца при комнатной температуре, г/см³, V – объем образца (8 см³), M_i – молярная масса i -ого элемента молекулы, г/моль, N_a – число Авогадро.

Значения скоростей генерации водорода для органических жидкостей, полученные при сравнении теоретических и экспериментальных кривых, приведены в табл. 8.

Таблица 8. Полученные значения скоростей генерации водорода u_{H_2} и числа молекул N в исследуемом объеме для выбранных образцов

<i>Исследуемая жидкость</i>	<i>u_{H_2} (ммоль × л¹ × мин⁻¹)</i>	<i>Количество молекул N в объеме, 10^{22}</i>	<i>Количество атомов водорода, приходящихся на один атом углерода в молекуле</i>
Этанол (C ₂ H ₅ OH)	141.2 ± 2.8	8,27	3
Изопропанол (C ₃ H ₇ OH)	130.5 ± 2.6	6,29	2,66
Изобутанол (C ₄ H ₉ OH)	96.3 ± 2.1	5,21	2,5
Диэтиловый эфир ((C ₂ H ₅) ₂ O)	104.3 ± 2.1	4,64	2,5

Таким образом, при одном и том же объеме образца в этаноле присутствует наибольшее число молекул спирта. Полученные в ходе эксперимента скорости генерации водорода для различных образцов коррелируют с числом содержащихся в них молекул.

Данные, полученные с помощью хроматографии облученных органических жидкостей, показывают, что основными продуктами их разложения являются этанол и ацетальдегид.

Заключение к Главе 4

В настоящей главе представлены результаты по исследованию лазерного пробоя жидкостей на нанообъектах. Впервые экспериментально показано, что наиболее вероятной причиной пробоя прозрачных жидкостей является наличие в них твердых примесей нанометрового масштаба.

Установлено, что при лазерном облучении водных коллоидов наночастиц происходит разложение воды на молекулярные водород, кислород и перекись водорода. Под действием плазмы, формирующейся вокруг наночастиц, образуются также гидроксильные радикалы. Вклад в генерацию продуктов диссоциации жидкостей вносит не только прямое воздействие плазмы пробоя, но и возникающие при пробое акустические колебания, а также УФ излучение плазмы.

Показано, что выход продуктов диссоциации молекулы воды сильно зависит от концентрации и материала наночастиц, а также параметров воздействующего излучения. Выбор материала наночастиц влияет на их сечение поглощения в коротковолновой области и, как следствие, на эффективность взаимодействия плазмы вокруг наночастиц с молекулами жидкости. Обнаружена корреляция свойств плазмы лазерного пробоя с генерацией продуктов диссоциации молекул воды.

Впервые определены значения скоростей, характеризующие производительность молекулярного водорода в различных образцах органических жидкостей. Показано, что скорости генерации водорода для них на порядок больше, чем для воды. Производительность водорода зависит от молекулярной структуры и количества углерод-водородных связей используемой жидкости. Хроматографическое определение состава облученных жидкостей показывает большое содержания в них ацетальдегидов. Наибольшие скорости генерации водорода наблюдаются при лазерном воздействии на этиловый и изопропиловый спирты. При оптимизации параметров генерации водорода лазерным пробоем органических жидкостей этот метод можно рассматривать как потенциально альтернативный вариант получения водорода для практических приложений.

Список литературы к Главе 4

- 4.1. Manevich Y., Held K. D., Biaglow J. E. Coumarin-3-carboxylic acid as a detector for hydroxyl radicals generated chemically and by gamma radiation // *Radiation research*. – 1997. – V. 148. – №. 6. – P. 580-591.
- 4.2. Asadullina N.R., Usacheva A.M., Smirnova V.S., Gudkov S.V. Antioxidative and radiation modulating properties of guanosine-5'-monophosphate // *Nucleot. Nucleos. and Nucl. Acids*. – 2010. – Vol. 29. – P. 786–799.
- 4.3. Черников А.В., Брусков В.И. Генерация гидроксильных радикалов и других редокс-активных соединений в морской воде под действием тепла // *Биофизика*. – 2002. – Т. 47, № 5. – С. 773–781.
- 4.4. Образование перекиси водорода и гидроксильных радикалов в водных растворах L-аминокислот при воздействии рентгеновского излучения и тепла // *Биофизика / И.Н. Штаркман и др.* – 2008. – Т. 53, № 1. – С. 5–13.,
- 4.5. Gudkov S. V. et al. Guanosine and inosine display antioxidant activity, protect DNA in vitro from oxidative damage induced by reactive oxygen species, and serve as radioprotectors in mice // *Radiation Research*. – 2006. – Т. 165. – №. 5. – P. 538-545.
- 4.6. Asadullina N.R., Usacheva A.M., Smirnova V.S., Gudkov S.V. Antioxidative and radiation modulating properties of guanosine-5'-monophosphate. // *Nucleot. Nucleos. and Nucl. Acids*. 2010. Vol. 29. P. 786-799.
- 4.7. Van den Dool H. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography // *J. Chromatogr. A*. – 1963. – V. 11. – P. 463-471.
- 4.8. Hale G. M., Querry M. R. Optical constants of water in the 200-nm to 200- μ m wavelength region // *Applied optics*. – 1973. – V. 12. – №. 3. – P. 555-563.
- 4.9. Zhang D., Gökce B., Barcikowski S. Laser synthesis and processing of colloids: fundamentals and applications // *Chemical reviews*. – 2017. – V. 117. – №. 5. – P. 3990-4103.
- 4.10. Nikogosyan D. N., Oraevsky A. A., Rupasov V. I. Two-photon ionization and dissociation of liquid water by powerful laser UV radiation // *Chemical Physics*. – 1983. – V. 77. – №. 1. – P. 131-143.
- 4.11. Ward J. F. DNA damage produced by ionizing radiation in mammalian cells: identities, mechanisms of formation, and reparability // *Progress in nucleic acid research and molecular biology*. – Academic Press, 1988. – V. 35. – P. 95-125.
- 4.12. Legrini O., Oliveros E., Braun A. M. Photochemical processes for water treatment // *Chemical reviews*. – 1993. – V. 93. – №. 2. – P. 671-698.
- 4.13. Barnard J. A. and Hughes H. W. D. The pyrolysis of ethanol. // *Trans. Faraday Soc.* - 1960. № 56 - P. 55 – 63.

- 4.14. Freeman G. R. The thermal decomposition of diethyl ether. V. The production of ethanol from diethyl ether and the pyrolysis of ethanol //Proc. R. Soc. Lond. A. – 1958. – V. 245. – №. 1240. – P. 75-83.
- 4.15. Rotzoll G. High-temperature pyrolysis of ethanol //Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 1985. – V. 9. – №. 1. – P. 43-52.
- 4.16. Park J., Xu Z. F., Lin M. C. Thermal decomposition of ethanol. II. A computational study of the kinetics and mechanism for the $H+C_2H_5OH$ reaction //The Journal of chemical physics. – 2003. – V. 118. – №. 22. – P. 9990-9996.
- 4.17. Своллоу А., Верещинский И. В. Радиационная химия органических соединений: Пер. с англ. – Издательство иностранной литературы, 1963. – С. 408.
- 4.18. Sukhov I. A. et al. Generation of nanoparticles of bronze and brass by laser ablation in liquid //Applied Surface Science. – 2014. – V. 302. – P. 79-82.
- 4.19. Кириченко Н. А. и др. Эволюция функции распределения наночастиц Au в жидкости под действием лазерного излучения //Квантовая электроника. – 2012. – Т. 42. – №. 2. – С. 175-180.

Глава 5. Гидродинамические аспекты взаимодействия лазерного излучения с твердыми телами и самоорганизация пузырьков.

Введение к Главе 5

Взаимодействие нанообъектов с лазерными пучками в жидкостях сопровождается макроскопическими гидродинамическими эффектами. В ряде разделов работы использовался вращающийся по замкнутой траектории лазерный пучок. Можно ожидать, что в такой геометрии возможна передача этого вращательного движения объему жидкости. В ряде случаев лазерное облучение материалов приводит к образованию оксидной пленки на их поверхностях. Для ее удаления обычно используются кислотные (кремний) или щелочные растворы (алюминий). Химическое взаимодействие материала с травителем приводит к образованию пузырьков водорода, как показано на примере кремния. Эти пузырьки могут взаимодействовать друг с другом, когда идет реакция



Подъем пузырьков в жидкости при больших концентрациях (20% и более) - уже коллективный эффект, в результате которого в поток может вовлекаться сама жидкость за счет вязкого трения. В свою очередь, поток жидкости оказывает влияние на движение пузырьков и, как следствие, появляется обратная связь между потоками жидкости и концентрацией газовых пузырьков. Таким образом, такая положительная обратная связь может приводить к образованию трехмерных диссипативных структур из газовых пузырьков, например, при травлении микроструктурированных поверхностей. В этом случае можно ожидать, что возникнет эффект самоорганизации поднимающихся пузырьков водорода.

При воздействии лазерного излучения на поверхность материала в жидкости возникает градиент температуры, и она находится под влиянием двух потоков - конвективных и термокапиллярных. Новый интересный гидродинамический эффект возникает при абляции мишени, зафиксированной на оси вращения, лазерным пучком, сканирующим поверхность мишени по замкнутой траектории. В такой ситуации происходит бесконтактная передача момента импульса от вращающегося лазерного пучка мишени в целом. При этом сам лазерный пучок имеет линейную поляризацию и не обладает угловым моментом вращения. В конечном итоге, сканирующий лазерный пучок передает момент вращения жидкости, а мишень лишь визуализирует движение жидкости [5.1].

В настоящей главе представлены результаты по теоретическому и экспериментальному описанию самоорганизации пузырьков, возникающих при химическом взаимодействии щелочных растворов или аммиака с лазерно-микроструктурированными поверхностями, а

также исследованию бесконтактной передачи момента вращения слою жидкости с помощью сканирующего лазерного пучка, воздействующего на мишень. Работа выполнена совместно с Шафеевым Г. А., Кузьминым П.Г., Щербиной М. Е., Кириченко Н. А. и опубликованы в [А31-А35].

5.1. Бесконтактная передача момента вращения жидкости с помощью сканирующего лазерного пучка

В работе использовался иттербиевый волоконный лазер с длительностью импульсов 200 нс с частотой повторения 20 кГц. Средняя мощность лазерного излучения составляла 20 Вт на длине волны 1.06 – 1.07 мкм. Линейно поляризованное лазерное излучение проходило через систему двух зеркал, которые могли отклоняться по заданной от компьютера программе во взаимно перпендикулярных направлениях («сканатор»). Это позволило перемещать лазерный пучок, сфокусированный на мишень, в соответствии с выбранной траекторией с линейной скоростью до 4 м/с. Как правило, сканирование проводилось по окружности.

Мишень представляла собой круглый образец стеклоглерида, смонтированный на игле, позволяющей вращаться вокруг ее оси. Смонтированная мишень помещалась в стеклянную кювету, наполненную водой. Толщина слоя жидкости над мишенью варьировалась от 2 до 8 мм. Эта толщина ограничивалась поглощением лазерного излучения в коллоидном растворе наночастиц стеклоглерида, образующемся в процессе лазерной абляции мишени.

Наночастицы стеклоглерида поглощают лазерное излучение и ионизируют окружающую жидкость. Это сопровождается видимым излучением, позволяющим визуализировать лазерный пучок в жидкости. Если траектория сканирования лазерного пучка представляет собой окружность, центрированную вокруг оси вращения мишени, то мишень начинает вращаться вокруг своей оси. Это показано на рис. 5.1.1.

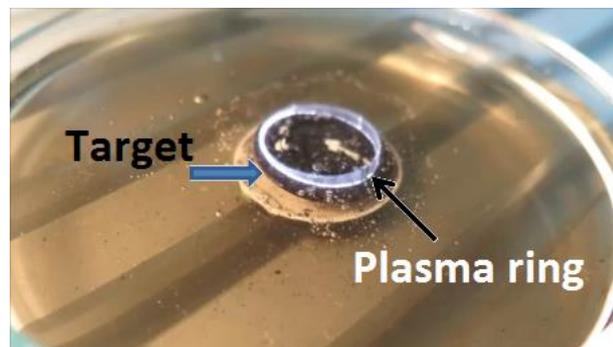


Рис. 5.1.1. Облучение мишени из стеклоглерида вращающимся по окружности лазерным пучком. Плазменное кольцо видно благодаря ионизации среды на наночастицах. Лазерный пучок вращается против часовой стрелки с линейной скоростью 2 м/с, диаметр мишени 15 мм. На мишени нарисованы белые маркеры для определения скорости ее вращения.

Направление и угловая скорость вращения определялись с помощью видеосъемки. Мишень вращается в ту же сторону, что и лазерный пучок. Угловая скорость вращения мишени зависит от нескольких экспериментальных параметров, таких, как линейная скорость лазерного пучка, толщина слоя жидкости над мишенью, средняя мощность лазерного излучения. После

выключения лазерного пучка вращение мишени прекращается за доли секунды вследствие трения. Видео процесса доступно в Интернете по ссылке [5.2]. Качественно такой же эффект наблюдается и в том случае, если сканирование лазерным пучком осуществляется по траектории квадрата, направление вращения мишени остается прежним. Угловая скорость вращения мишени увеличивается с уменьшением толщины слоя жидкости.

Зависимость угловой скорости вращения мишени от линейной скорости сканирования лазерного пучка v_{las} представлена на рис. 5.1.2.

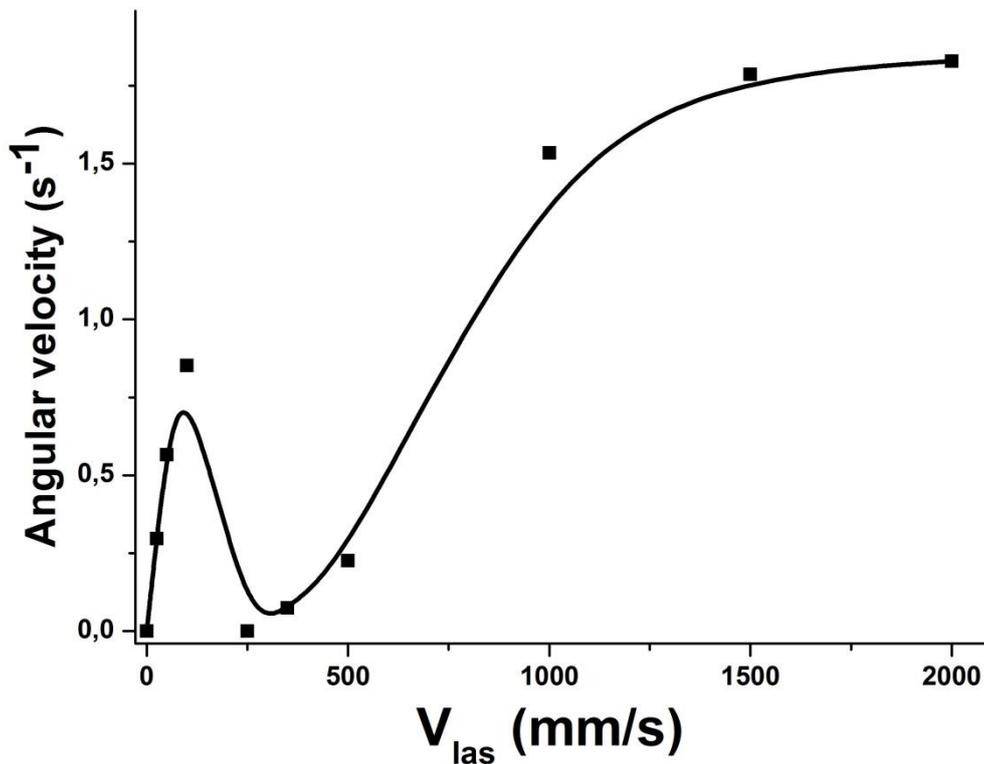


Рис. 5.1.2. Зависимость угловой скорости вращения мишени от линейной скорости сканирования лазерного пучка. Толщина слоя жидкости над мишенью 4 мм.

Угловая скорость вращения определялась по числу оборотов на 2π за время видеосъемки. При больших v_{las} скорость углового вращения стремится к насыщению. При этих значениях v_{las} угловая скорость вращения мишени 2с^{-1} много меньше, чем угловая скорость вращения лазерного пучка вокруг центра мишени (250с^{-1}). При малой скорости сканирования (250 мм/с) вращение прекращается и мишень начинает колебаться на $\pm 15^\circ$ [5.3]. При дальнейшем уменьшении скорости сканирования пучка v_{las} вращение возобновляется в том же направлении.

При увеличении толщины слоя жидкости (до 8 мм) над мишенью направление вращения мишени относительно направления сканирования лазерного пучка меняет свой знак. Мишень

вращается в направлении, противоположном направлению вращения лазерного пучка [5.4]. При этом мишень не закреплена на оси, а вращается по гладкой поверхности кюветы.

Передача момента вращения от лазерного пучка жидкости возможна и в отсутствие мишени. Необходимым условием этого является поглощение лазерного излучения жидкостью. Это может достигаться добавлением наночастиц стеклоглерода, аналогично тому, как это происходит вследствие лазерной абляции мишени из этого материала. Лазерный пучок направляется в жидкость сквозь прозрачное для него дно кюветы, а возникающие поверхностные течения могут быть визуализированы с помощью гидрофобных микрочастиц углерода, которые располагаются на поверхности раствора. Направление движения поверхностных потоков жидкости всегда противоположно направлению сканирования лазерного пучка по жидкости. Видео этого процесса можно наблюдать в Интернете [5.5]. Направление вращения лазерного пучка можно видеть по фиолетовому следу, оставляемому рассеянным лазерным пучком на матрице видеокамеры (рис. 5.1.3).

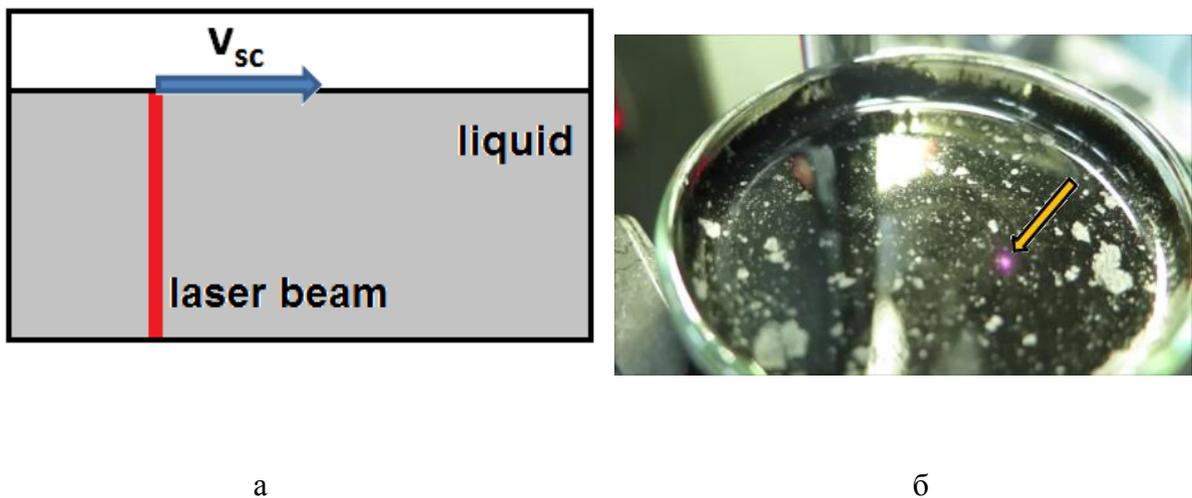


Рис. 5.1.3. Схема облучения коллоидного раствора снизу вверх сквозь прозрачное для излучения дно кюветы (а). Вид поверхности жидкости при лазерном облучении снизу вверх. Стрелка указывает на текущее положение лазерного пучка (б).

При скорости сканирования 100 мм/с и выше наблюдается «отрыв» поверхностных потоков от сканирующего лазерного пучка – они перестают следовать за пучком, а жидкость остается неподвижной.

Передача момента импульса от вращающегося лазерного пучка жидкости имеет, по-видимому, чисто гидродинамическую природу. То обстоятельство, что мишень и жидкость подвергаются импульсному лазерному воздействию, очевидно, не имеет существенного значения, поскольку наводимые в жидкости градиенты температуры зависят от средней

мощности лазерного излучения, а не от длительности лазерных импульсов. Характерные времена нагрева жидкости составляют порядка миллисекунд, что намного превышает длительность индивидуальных лазерных импульсов. Сама мишень является лишь визуализатором наводимых лазерным излучением потоков в жидкости – передача момента вращения возможна и без нее, как это было продемонстрировано экспериментами по лазерному облучению поглощающей жидкости. То, что жидкость поглощает лазерное излучение благодаря наличию в ней поглощающих наночастиц, также не является обязательным, аналогичных результатов следует ожидать для любой поглощающей лазерное излучение жидкости.

Передача момента импульса жидкости от сканирующего лазерного пучка определяется взаимодействием потоков, возбуждаемых лазерным нагревом в жидкости. Можно выделить два типа потоков (рис. 5.1.4а).

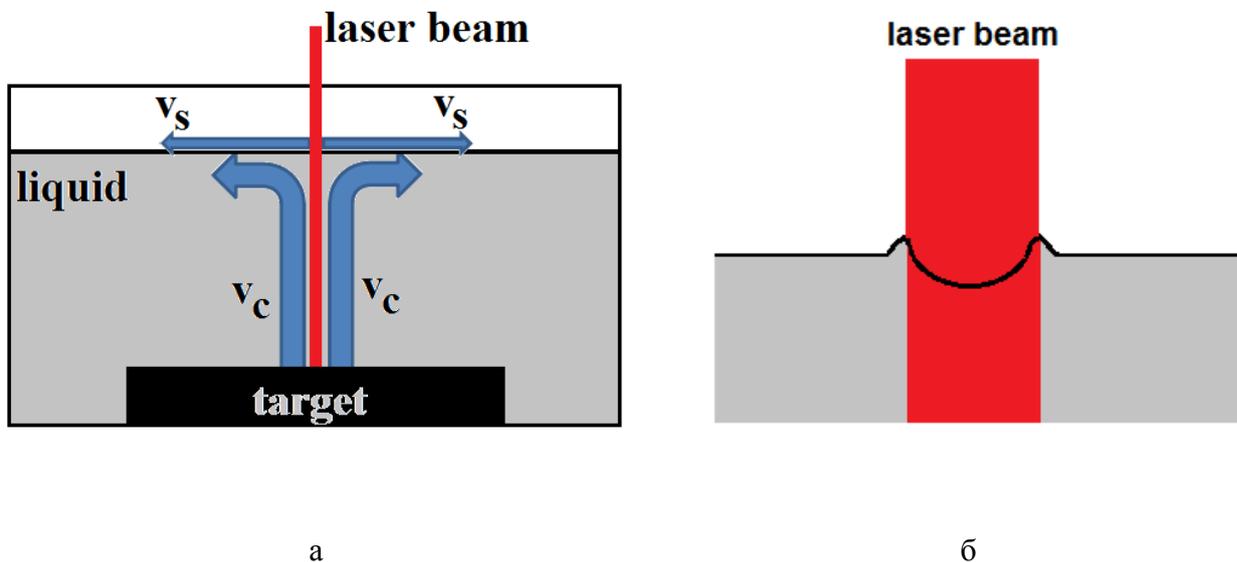


Рис. 5.1.4. Потоки в жидкости при нагреве мишени неподвижным лазерным пучком. Вид в разрезе (а). Увеличенный вид интерфейса жидкость-воздух под лазерным пучком (б).

Один из них обусловлен конвекцией жидкости, связанной с наличием градиента температуры в вертикальном направлении (v_c), от поверхности мишени к поверхности жидкости. Второй тип потоков обусловлен неоднородным нагревом поверхности жидкости. Поверхностные потоки направлены из центра лазерного пучка на периферию кюветы вследствие эффекта Марангони. В рассматриваемом случае это связано с уменьшением коэффициента поверхностного натяжения σ с ростом температуры – так называемые термокапиллярные явления. Обычно $d\sigma/dT < 0$, и жидкость утекает из области высокой температуры в сторону более холодных областей со скоростью v_s . Градиент температуры обусловлен поглощением лазерного излучения наночастицами стеклоуглерода. Отметим, что

термокапиллярные потоки существуют и в отсутствие мишени. Скорость v_s максимальна на краю лазерного пучка, поскольку в этой области градиент температуры максимален и спадает до нуля на периферии кюветы из-за вязкости жидкости. Известно, что вследствие ухода жидкости в холодные области на ее поверхности возникает своеобразный стационарный кратер (рис. 5.1.4б). Оба типа потоков симметричны в случае облучения мишени неподвижным лазерным пучком.

Однако, если нагрев жидкости через облучение мишени осуществляется сканирующим лазерным пучком, то симметрия потоков исчезает. Восходящие потоки жидкости от лазерного пучка на мишени поднимаются вверх и прибывают на поверхность с некоторой задержкой по времени относительно положения лазерного пучка. «Валик» вокруг кратера на поверхности жидкости становится асимметричным и толкает ее по направлению сканирования лазерного пучка. Это приводит к возникновению кругового движения жидкости над мишенью, которое передается мишени через ее вязкое взаимодействие с движущейся жидкостью.

Можно сказать, что лазерный пучок выступает в качестве чайной ложки, помешивающей чай. При облучении той же мишени при тех же лазерных параметрах (средняя мощность, скорость сканирования) в воздухе никакого вращения мишени не наблюдается.

Реверсивное движение мишени по отношению к направлению сканирования лазерного пучка обусловлено асимметрией конвективных и термокапиллярных потоков жидкости. При относительно большой толщине слоя жидкости над мишенью восходящие конвективные потоки жидкости прибывают на поверхность жидкости с задержкой относительно положения лазерного пучка. Результирующая скорость в этом случае направлена против направления сканирования лазерного пучка. Мишень лишь визуализирует наведенные лазерным нагревом потоки в жидкости.

Жидкость находится под влиянием двух потоков – конвективных и поверхностных. Эти потоки характеризуются двумя безразмерными параметрами – числом Рэлея и числом Марангони. Число Рэлея R_a характеризует соотношение сил плавучести и сил вязкого трения:

$$R_a = \frac{h^3 \Delta T g \rho}{\mu k}.$$

Число Марангони M_a характеризует соотношение поверхностных сил и сил вязкого трения:

$$M_a = \frac{\gamma h \Delta T}{\mu k}.$$

Здесь h – толщина слоя жидкости, g - ускорение свободного падения, ΔT - разность температур, μ - динамическая вязкость жидкости, k - коэффициент теплопроводности жидкости, γ - термический коэффициент поверхностного натяжения, равный $d\sigma/dT$, где σ – коэффициент

поверхностного натяжения, ρ – плотность жидкости. Для воды $\sigma=75$ мН/м при температуре 0°C , $\gamma=-0.17$ мН/мК. В рассматриваемом случае разность температур ΔT имеет разный смысл для потоков разных типов. В случае конвективных потоков эта величина представляет собой разность температуры по вертикали, от поверхности мишени к поверхности жидкости. В случае поверхностных течений ΔT – это разность температур вдоль поверхности жидкости, между температурой жидкости на оси лазерного пучка и периферии жидкости. Температура поверхности жидкости в пределах лазерного пучка составляет максимум 100°C , так как кипение жидкости не наблюдается. Диаметр лазерного пучка на поверхности жидкости можно оценить как 100 мкм, поэтому максимальный градиент составляет $\Delta T = 8 \times 10^5$ К/м, что намного превышает градиент температур, реализующийся в исследованиях по термокапиллярной конвекции [5.6].

Поэтому критическое значение числа Марангони $Ma = 79.6$ в условиях настоящей работы заведомо превышено. Оценить Ra сложно, так как в инициировании конвективных потоков участвует не только поверхность мишени, но и нагрев жидкости проходящим в среду лазерным пучком. Поэтому нагретые восходящие потоки жидкости также вносят вклад в разность температур на поверхности жидкости. Как правило, считается, что конвективные потоки возникают, если $Ra > 1708$ [5.7]. По-видимому, в наших условиях это неравенство выполняется, поскольку температура поверхности мишени при лазерном нагреве намного превышает температуру кипения воды. С другой стороны, при толщине слоя воды меньше 1 см преобладающими являются поверхностные потоки, обусловленные зависимостью коэффициента поверхностного натяжения от температуры γ [2.43, 5.8, 5.9]. Это особенно очевидно при инициировании вращения жидкости сканирующим лазерным пучком, направляемым в поглощающий коллоид снизу вверх (рис. 5.1.3б). Разность температуры на поверхности жидкости в этом случае обусловлена восходящими конвективными потоками, возбуждаемыми распределенным источником тепла – поглощаемым наночастицами лазерным пучком, интенсивность которого уменьшается по мере распространения в жидкости по закону Бугера-Ламберта-Бера: $I(z) = I_0 \exp(-\alpha z)$, где α – коэффициент поглощения жидкости на длине волны лазерного излучения, I_0 – интенсивность излучения на входе в жидкость. Направление вращения жидкости всегда противоположно направлению сканирования лазерного пучка, что хорошо согласуется с реверсом вращения мишени [5.4]. Таким образом, продемонстрирована возможность передачи момента вращения жидкости в отсутствие мишени. Результаты можно интерпретировать как результат совместного действия конвективных потоков жидкости и термокапиллярной конвекции, наведенных в жидкости лазерным нагревом.

5.2. Самоорганизация газовых пузырьков водорода, поднимающихся при травлении лазерно-модифицированных материалов

Процесс самоорганизации пузырьков рассмотрен на примере структурированного алюминия с помощью воздействия на него излучения волоконного иттербиевого лазера ($\lambda = 1060-1070$ нм, $\tau = 100$ нс, частота повторения 20 кГц, энергия в импульсе 1 мДж). Подробно процесс лазерного микроструктурирования твердых тел исследован в Главе 1. После лазерной обработки поверхность алюминия приобрела черную окраску, что свидетельствует об образовании развитого микрорельефа (рис. 5.2.1).

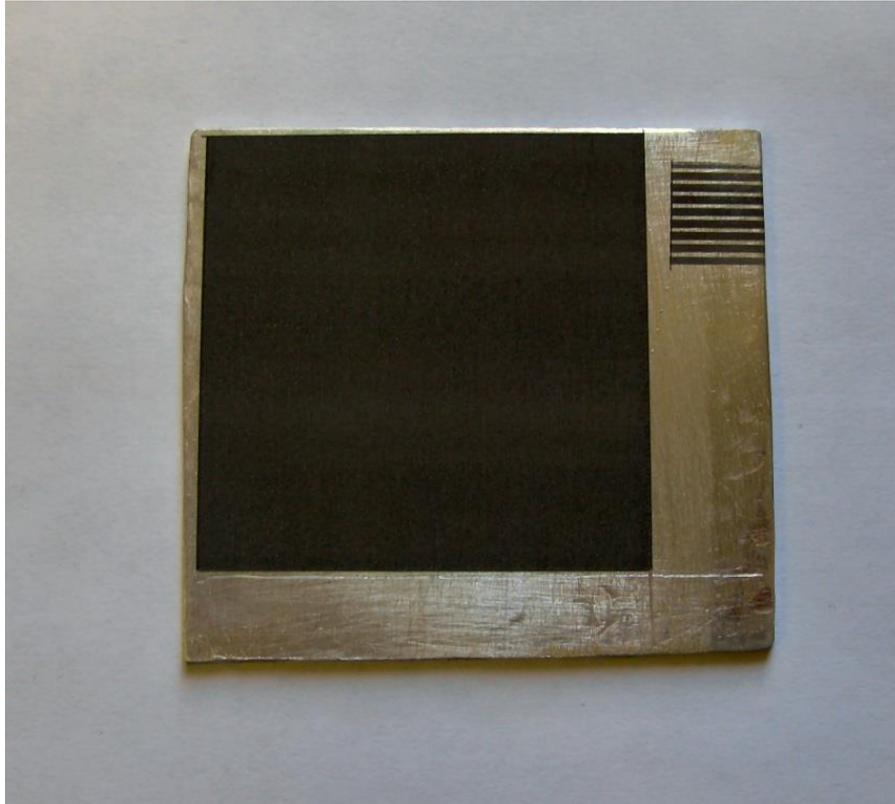


Рис. 5.2.1. Общий вид пластины алюминия после его лазерной абляции на воздухе. Размер облученной области 45×45 мм².

Общий вид структур, образующихся при лазерной обработке (зачерненная область рис. 5.2.1), показан на рис. 5.2.2.

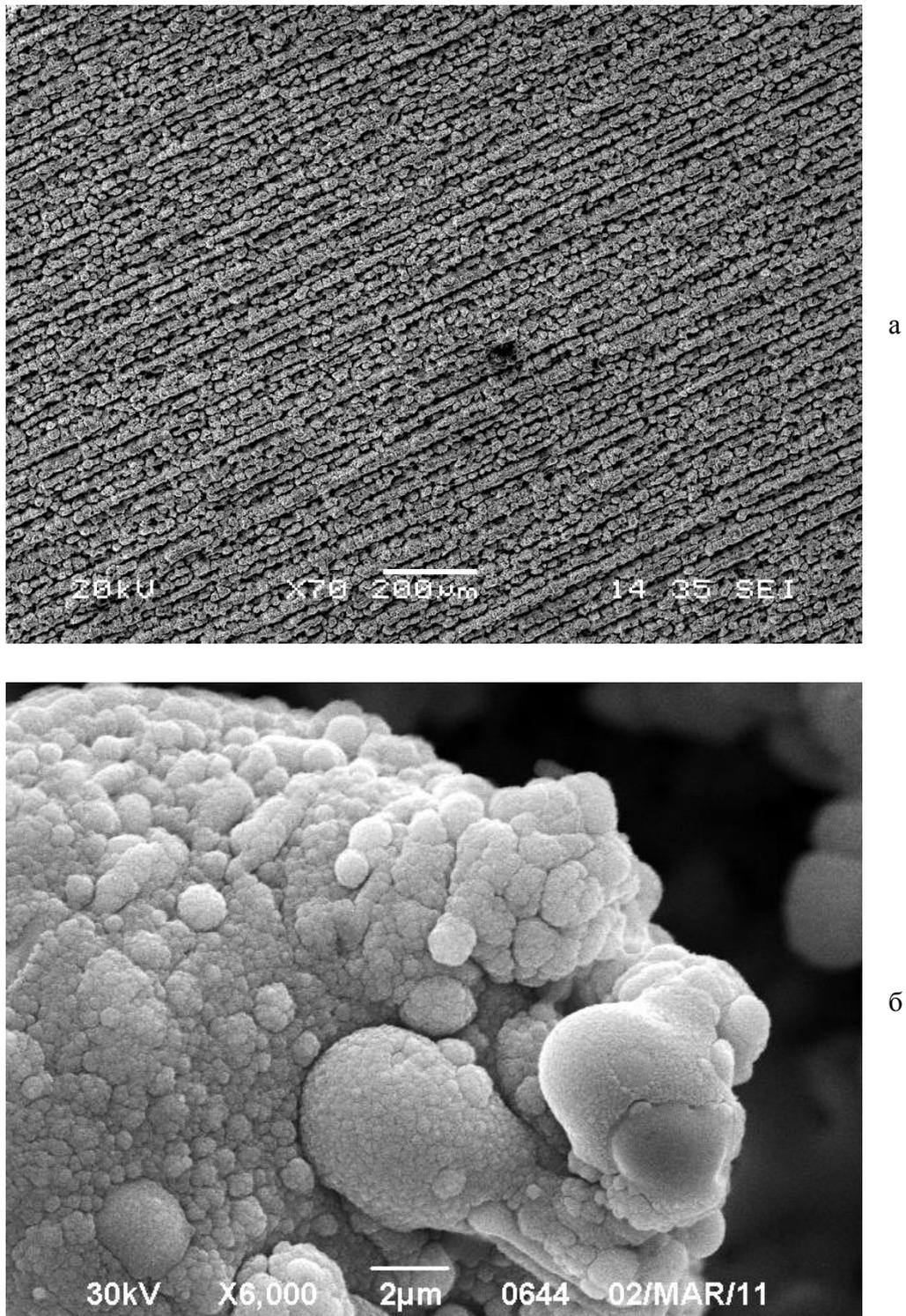


Рис. 5.2.2. Вид поверхности алюминия после его облучения наносекундными лазерными импульсами: а - общий вид, б - увеличенное изображение.

Как видно, воздействие лазерных импульсов приводит к образованию неупорядоченного массива микроструктур. К сожалению, сканирующий электронный микроскоп не имел достаточного разрешения, чтобы четко визуализировать наноструктуры малого размера. Но при детальном рассмотрении можно заметить, что микроструктурированная поверхность покрыта

наноструктурами вследствие вытеснения расплава. Данные, полученные с помощью АСМ, показывают, что размер этих структур варьируется от 20-500 нм.

Для реализации процесса формирования пузырьков облученная мишень помещалась в щелочной раствор NaOH. Вид поверхности алюминия после его травления в NaOH показан на рис. 5.2.3.

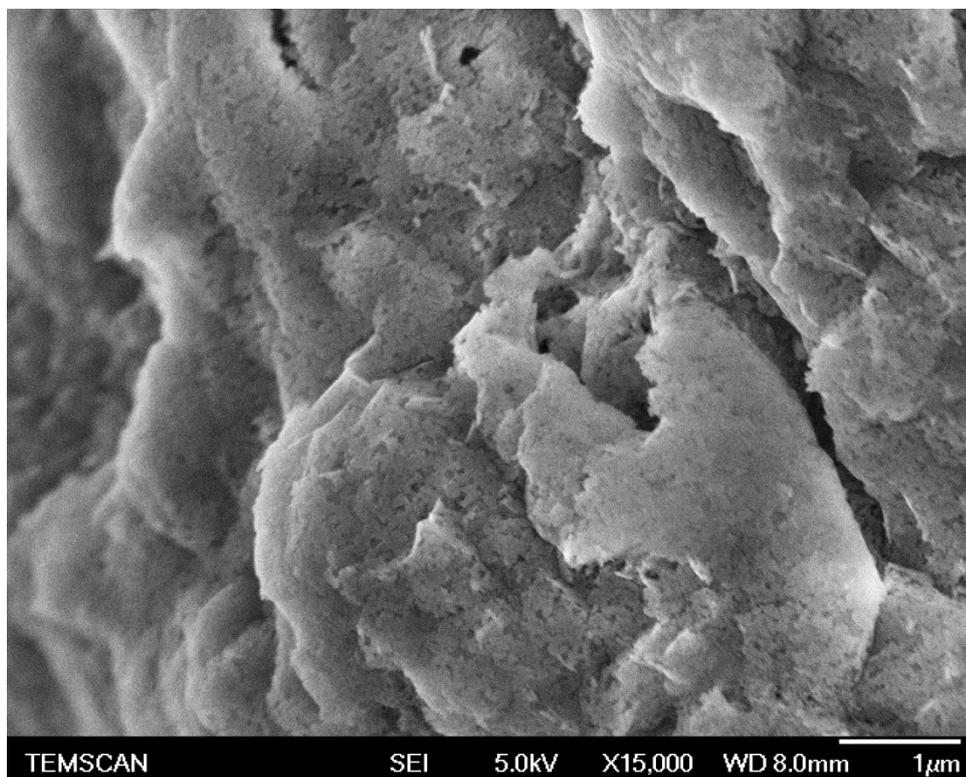
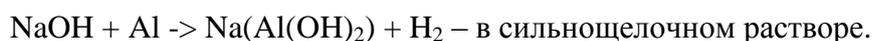


Рис. 5.2.3. Морфология поверхности структурированного алюминия после его взаимодействия с щелочью NaOH.

Из анализа рис. 5.2.2 и 5.2.3 можно заметить, что химическое воздействие на материал приводит к появлению нанопор. При травлении алюминия происходит выделение молекулярного водорода. Все начинается с образования газовых пузырьков на нанодфектах поверхности. По мере травления эти пузырьки объединяются и при достижении критического размера отрываются от поверхности мишени вследствие увеличения подъемной силы. Спустя некоторое время, пузырьки образуют стационарную картину в соответствии с геометрией протравленной области. Пузырьки выстраиваются вдоль биссектрисы многоугольных областей, обработанных лазерным излучением. При использовании растворов высокой концентрации процесс травления идет активно, выделяется много продуктов реакции. Например, для гидроксида натрия уравнение этой реакции выглядит следующим образом:



При уменьшении концентрации щелочи в растворе снижается скорость течения реакции:

$\text{NaOH} + \text{Al} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaOH} + \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2$ – в слабощелочном растворе.

При травлении микроструктурированной мишени химическая реакция идет активнее на развитой поверхности, чем на плоской. Увеличенный выход газовых микропузырьков со структурированной поверхности мишени может быть объяснен большей удельной площадью поверхности по сравнению с неструктурированной мишенью.

Химическое взаимодействие металлического алюминия с травителем может приводить к увеличению температуры среды. Между тем, в настоящих экспериментах изменение температуры мало и в стационарном режиме не превышает несколько градусов Цельсия.

На рис. 5.2.4 представлено изображение взаимодействия щелочного раствора с микроструктурированным алюминием.

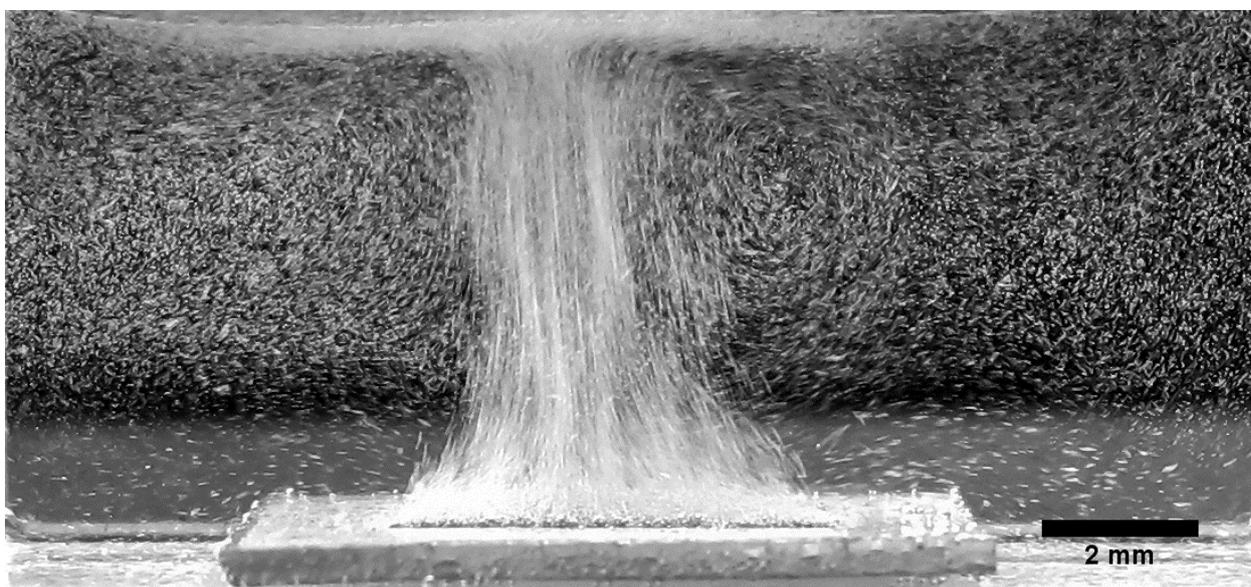


Рис. 5.2.4. Процесс травления алюминиевой мишени с областью, обработанной лазерным излучением. Время выдержки 1/10 секунды. Черная полоса на мишени – край облученной области.

Длина треков газовых пузырей за время экспозиции фотографии позволяет оценить скорость потока в разных частях кюветы. В области с большой концентрацией пузырьков скорость подъема составляет приблизительно 5 мм/с [5.10], что соответствует числу Рейнольдса (основанного на диаметре пузырька и скорости подъема) ~ 1 .

Самоорганизация пузырьков водорода легко наблюдается сверху. Такой ракурс протравленной алюминиевой мишени показывает образование узоров из газовых пузырьков. Эти узоры возникают на достаточно больших толщинах слоя жидкости над мишенью, при этом пузырьки выстраиваются вдоль диагоналей площадки в форме звезды. Динамика установления

стационарной картины пузырьков показана на следующей последовательности фотографий (рис. 5.2.5).

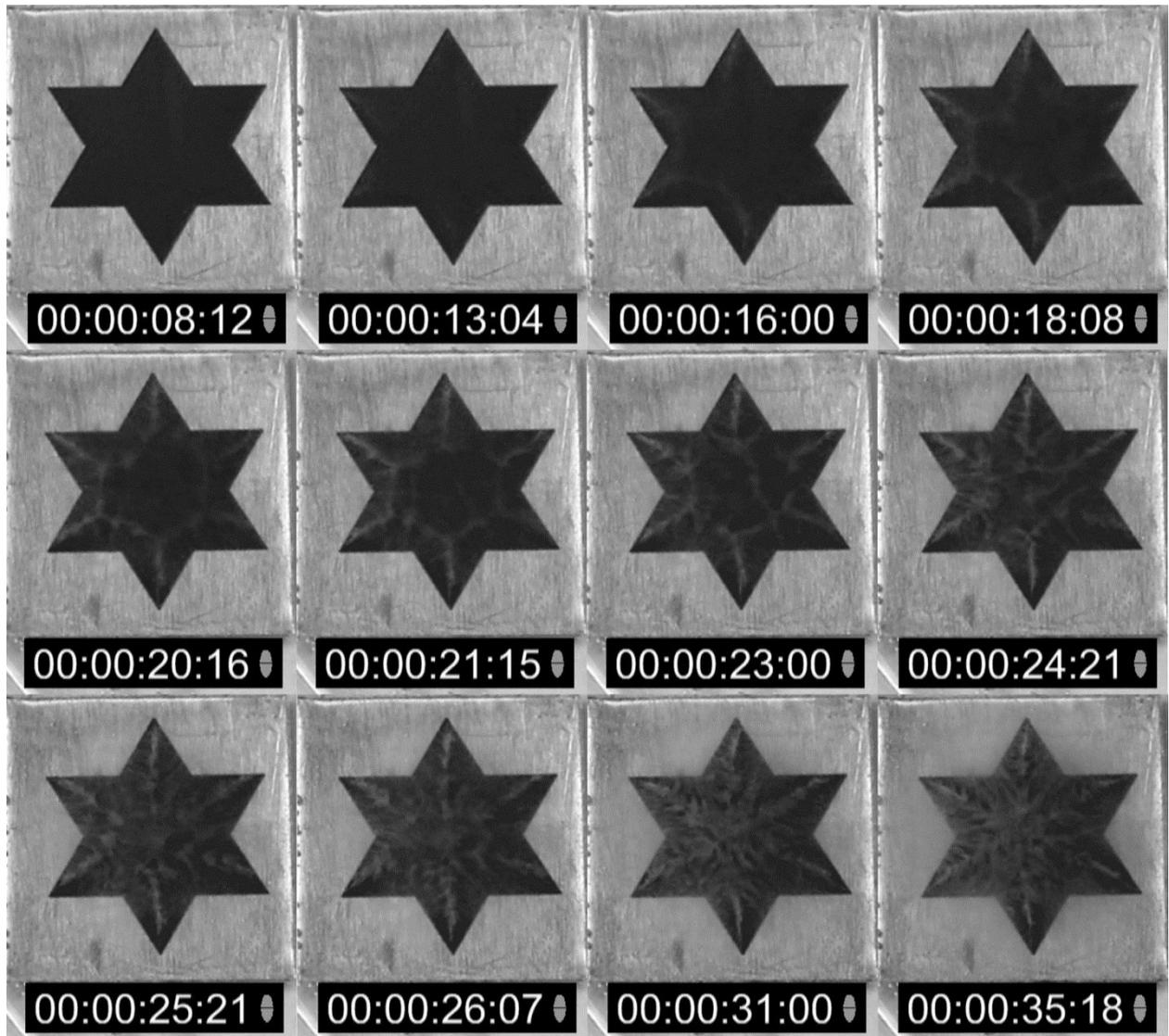


Рис. 5.2.5. Установление стационарной картины распределения пузырьков над облученной лазером областью: а — квадратная мишень, б — шестиконечная звезда. На каждом кадре указано в секундах время, прошедшее с момента погружения образца в раствор аммиака. Размер пластины составляет $2 \times 2 \text{ см}^2$. Видно, что пузырьки возникают в аблированных областях подложки.

Пузырьки становятся видимыми за счет рассеяния света на них. Визуализации также способствует темный фон тех участков, которые подверглись лазерному облучению. Они выглядят темными в результате многократных отражений падающего света в микроструктурах. Выстраивание пузырьков водорода вдоль диагоналей облученной поверхности в форме квадрата хорошо видно на рис. 5.2.6.

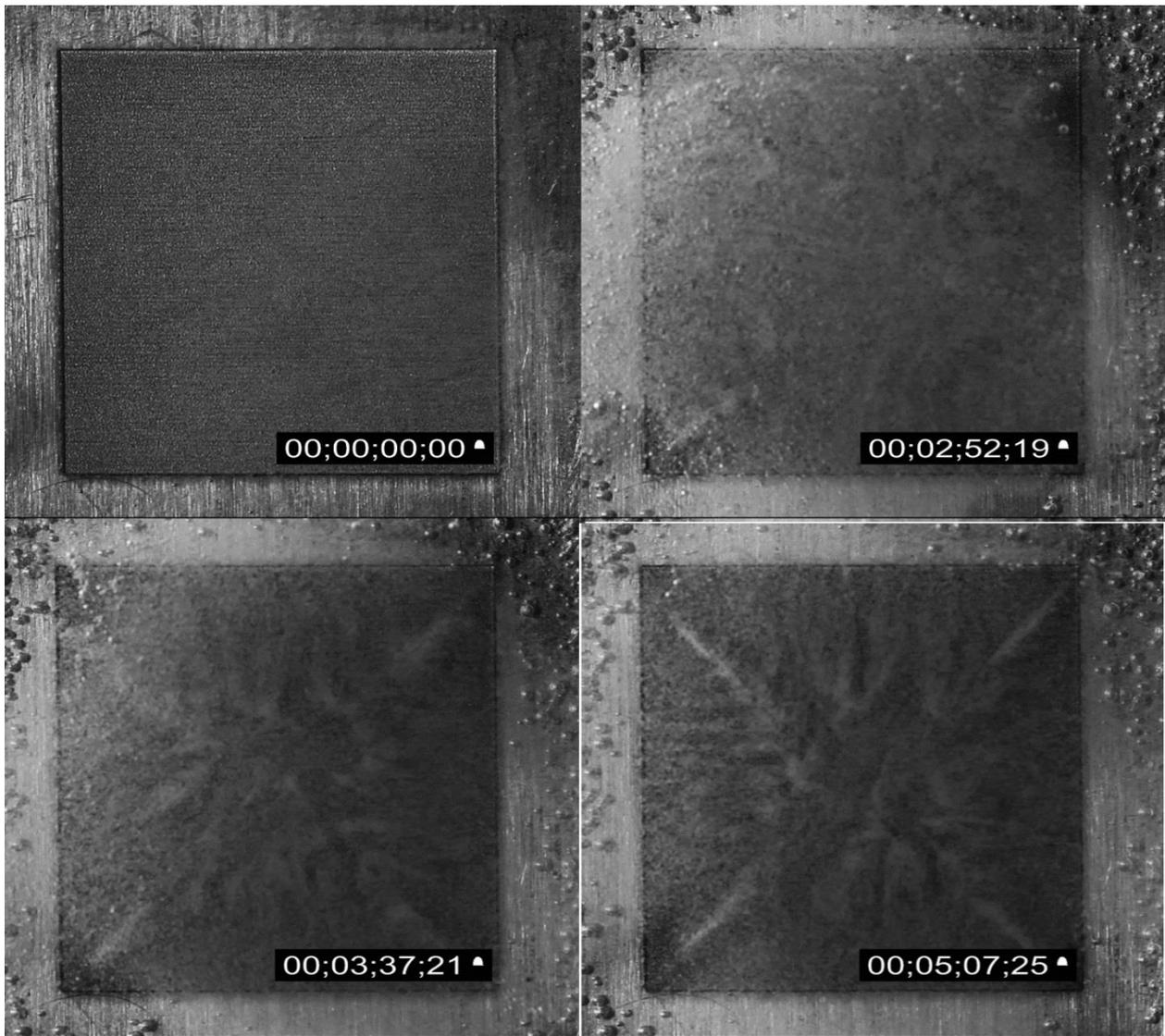


Рис. 5.2.6. Эволюция самоорганизации пузырьков на квадратном облученном участке алюминия.

Как видно, в случае прямоугольной области, облученной лазерным пучком, пузырьки встраиваются вдоль диагоналей квадрата. Такое стационарное распределение устанавливается примерно через 5 мин после погружения облученной алюминиевой пластины в аммиак (10%), структуры наблюдаются в течение нескольких часов, до тех пор, пока не истощится раствор. При замене раствора на свежий структуры устанавливаются вновь. Следует отметить, что поперечный размер области с высокой концентрацией пузырьков, находящейся возле поверхности жидкости, заметно меньше, чем поперечный размер области, находящейся около обработанной лазерным излучением подложки. Это может являться неотъемлемым признаком втягивания пузырьков потоками на дне сосуда. Однако дальнейшие наблюдения показывают, что дело обстоит не так (рис. 5.2.7).

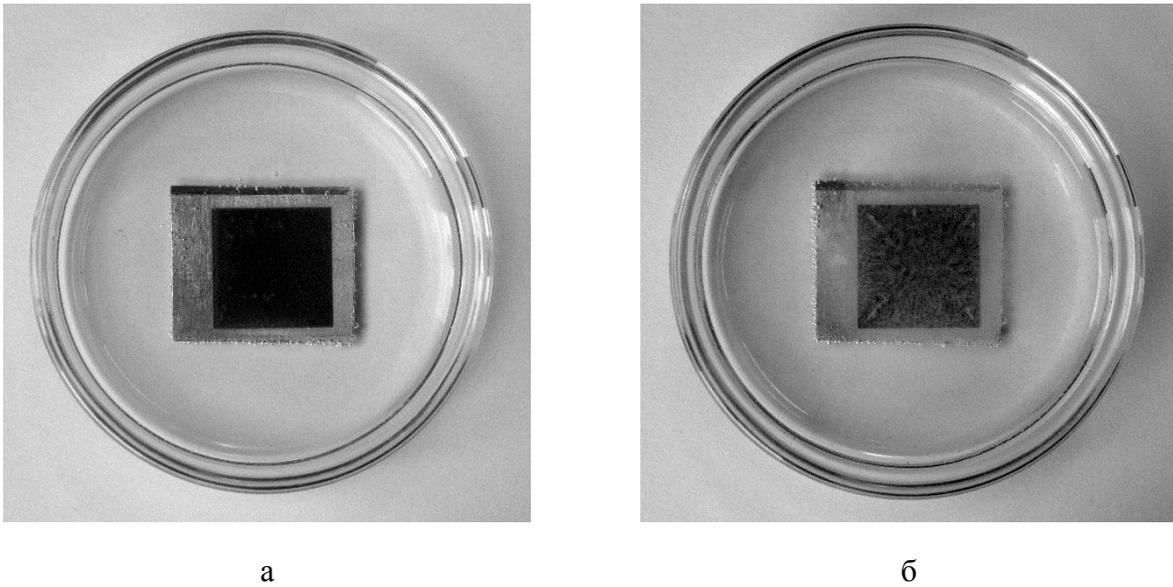


Рис. 5.2.7. Стационарная картина газовых пузырьков, образовавшаяся над областью алюминиевой мишени, обработанной лазером: а – толщина слоя жидкости 0,4 мм, б – 5 мм. Размер облученной поверхности 15×15 мм. Вид сверху, концентрация NH_4OH составляет 15%.

При малых толщинах жидкости пузырьки распределены однородно над обработанной лазерным излучением поверхностью мишени (рис. 5.2.7а). Пузырьки рассеивают падающий свет, их можно наблюдать в виде светлых пятен на темном фоне протравленного алюминия. При больших толщинах газовые пузырьки выстраиваются вдоль диагоналей квадрата и стремятся к его центру на определенной высоте (рис. 5.2.8).

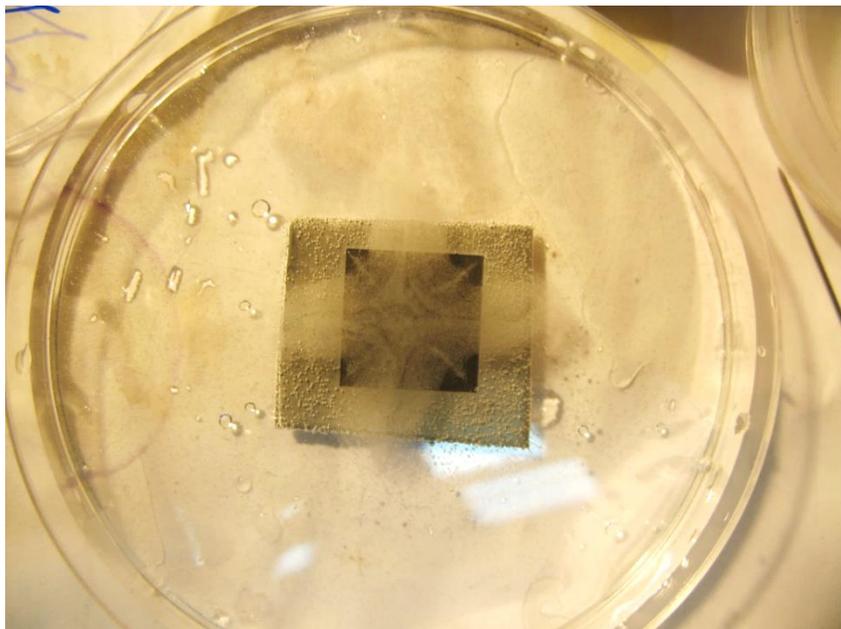


Рис. 5.2.8. Вид сверху на алюминиевую мишень с облученной областью, мишень находится в щелочном растворе.

Как видно, при достижении центральной области облученной поверхности пузырьки начинают коллективно расходиться вдоль направления сторон квадрата. Заметим, что симметрия структуры совершенно отличается от симметрии сосуда (круглая чашка Петри).

Стационарные картины, образуемые газовыми пузырьками при травлении облученных областей различной формы, показаны на рис. 5.2.9.

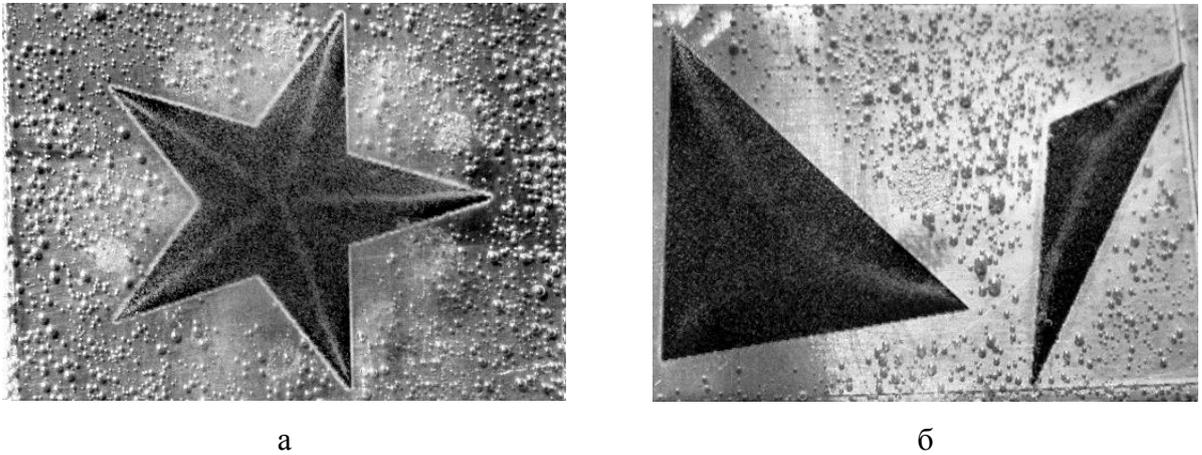


Рис. 5.2.9. Стационарная картина распределения пузырьков над поверхностью мишени: а - пятиконечная звезда, б – треугольники. Характерный размер мишени 2 см^2 .

Как видно, газовые пузырьки выстраиваются вдоль биссектрис объектов. Небольшое видимое на снимках отклонение пузырьков от биссектрис обусловлено наклоном камеры.

Если облученная область имеет форму вихря (рис. 5.2.10), жидкость над мишенью начинает вращаться.

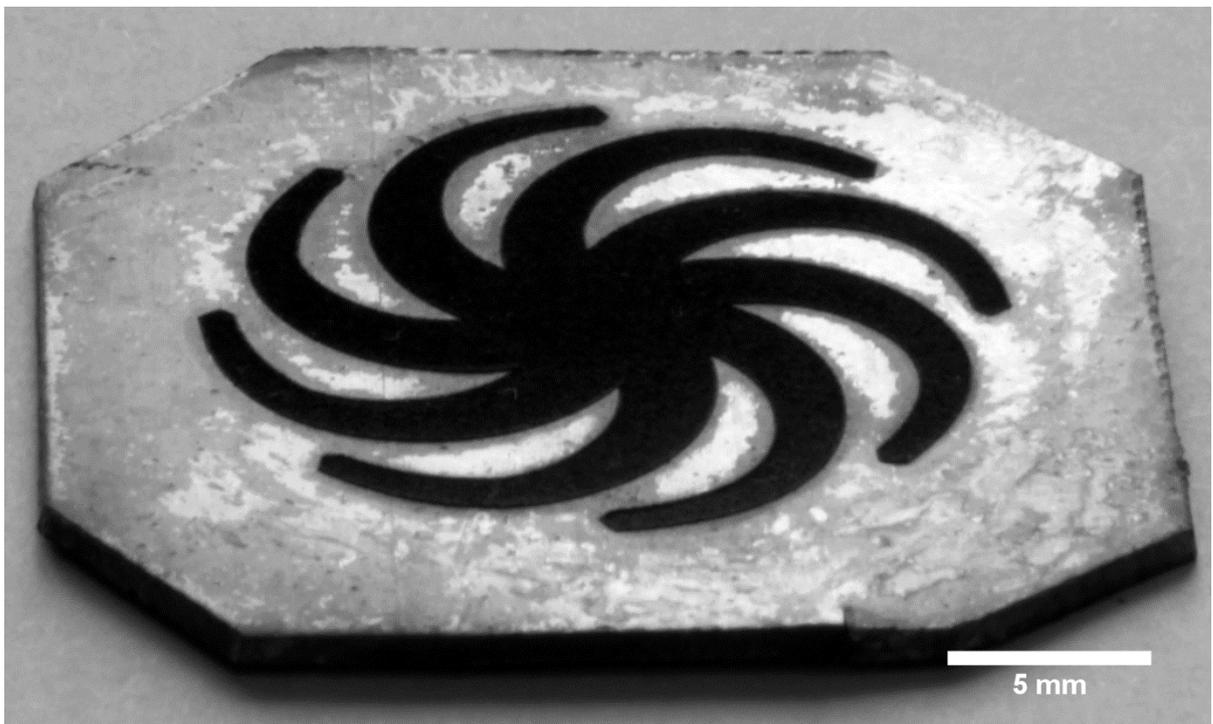


Рис. 5.2.10. Область алюминиевой мишени, обработанной лазером, в форме вихря.

Вращение видно как по спиральным траекториям поднимающихся пузырьков, так и по микроскопическим кусочкам алюминия, отделяющимся от облученной зоны мишени и имеющим нейтральную плавучесть в растворе для травления. В этом случае толщина жидкого слоя над мишенью должна составлять как минимум несколько сантиметров. Каждый пузырек имеет компоненту скорости, направленную к центру, и тангенциальную компоненту в соответствии с изгибом «лепестков» обработанного лазером вихря. Для 4-сантиметрового сосуда угловая скорость вращения жидкости составляет 1 оборот в минуту.

На рис. 5.2.11 показаны силы, действующие на газовый пузырек, поднимающийся над областью в форме вихря.

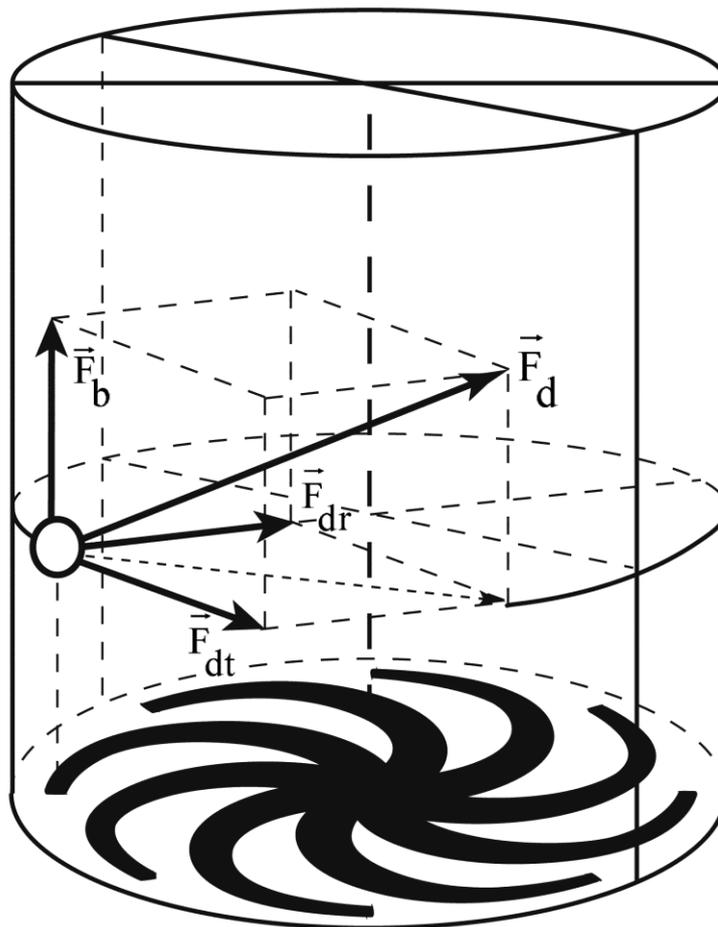


Рис. 5.2.11. Силы, действующие на газовый пузырек в случае рисунка мишени в форме вихря. F_b – выталкивающая сила, F_d – дрейфовая сила

Для пузырька, расположенного на периферии «лепестка», наибольшая плотность пузырьков расположена на соседнем «лепестке». В этом случае дрейфовая сила F_d имеет радиальную

(F_{dr}) и тангенциальную (F_{dt}) компоненты, так как более высокая концентрация газовых пузырьков над вихревой областью смещается из центра для каждого периферийного пузырька. Здесь уместно провести параллель с процессом бесконтактной передачи момента вращения жидкости при воздействии лазерного излучения на мишень (предыдущий раздел главы). Источником энергии, необходимой для перераспределения пузырьков и, как следствие, для вращения жидкости, является химическое взаимодействие алюминия с травителем. Если в предыдущем случае линейные колебания двух зеркал сканатора преобразовывались в циркулярное вращение жидкости, то здесь это результат работы химической реакции, передающей момент вращения жидкости.

Механизм образования таких диссипативных структур универсален и обусловлен положительной обратной связью между концентрацией пузырьков и потоками за счет вязкого взаимодействия. Действительно, отдельные газовые пузырьки поднимаются с постоянной скоростью под действием двух сил, стоксовой и архимедовой силы из-за низкой плотности газа внутри пузырька. Каждый газовый пузырек вовлекает окружающую жидкость в восходящее движение. Если плотность пузырьков по обеим сторонам пузырька разная, то и скорость жидкости по сторонам пузырька разная. Чем выше концентрация пузырьков, тем выше объемная скорость жидкости. В соответствии с уравнением Бернулли, высокая скорость соответствует низкому давлению. Поэтому возникает дрейфовая сила, смещающая пузырек по направлению к области с более высокой скоростью потока жидкости, и, следовательно, поднимающийся пузырек смещается в центр потока, тем самым увеличивая скорость потока. Это и есть положительная обратная связь, управляющая образованием структур газовых пузырьков. Так как скорость потока жидкости связана с локальной плотностью всплывающих пузырьков, то возникает разность давлений между левой и правой стороной пузырька. Эта разница давлений и приводит к дрейфу пузырька в области более высокой плотности пузырьков. Необходимое условие для наблюдения структур из пузырьков газа есть $h/a \leq 1$, где h это высота слоя жидкости над протравленной областью. Картина размывается при $h/a > 1$, как это показано на рис.8, и не видна сверху из-за экранирования поднимающимися пузырьками. Образование пузырьковой картины подавляется при $h \ll a$ (рис. 5.2.7а), поскольку пузырьки исчезают на поверхности жидкости до того, как произойдет их значительный дрейф к центру потока.

Для адекватного понимания процесса самоорганизации ансамбля всплывающих газовых пузырьков необходимо моделирование процесса.

2. Моделирование

Рассмотрим модель, которая описывает стационарный поток газовых пузырьков, поднимающихся в жидкости в поле гравитационных сил. Следующие реалистичные предположения, качественно не изменяющие результаты, будут использоваться для упрощения рассмотрения:

1. Пузырьки остаются сферическими во время всплывания и сохраняют постоянный радиус R . Типичный радиус наблюдаемых пузырьков в экспериментах $R \sim 50\text{--}100$ мкм.

2. Концентрация пузырьков n мала: $nR^3 \ll 1$.

Типичная скорость подъема пузырьков в наших экспериментах составляла $u \sim 0,5$ см/с. Для кинематической вязкости воды имеем $\nu = \eta/\rho \approx 10^{-2}$ см²/с, что соответствует числу Рейнольдса $Re \sim 0,4$. Это означает, что сила трения газовых пузырьков в воде может быть оценена при помощи уравнения Стокса:

$$\mathbf{F} = 6\pi R\rho\nu\mathbf{u}, \quad (1)$$

что верно вплоть до $Re \approx 0,5$.

2.1. Всплывание одиночного пузырька

Уравнения движения пузырька в спокойной жидкости выглядит следующим образом (см. [5.11]):

$$V_0 \left(\rho_f + \frac{1}{2}\rho \right) \frac{d\mathbf{u}}{dt} = -V_0 \nabla P + V_0 (\rho - \rho_g) \mathbf{g} - 6\pi R\eta\mathbf{u}, \quad (2)$$

где $V_0 = 4\pi R^3/3$ — объем пузырька, ρ — плотность жидкости, ρ_g — плотность газа внутри пузырька. Сила трения считается пропорциональной скорости \mathbf{u} . Считая, что плотность газа в пузырьке мала ($\rho_g \ll \rho$), получим

$$\frac{d\mathbf{u}}{dt} = -\frac{2}{\rho} \nabla P - 2\gamma(\mathbf{u} - \mathbf{u}_0), \quad (3)$$

где

$$\begin{aligned} \gamma &= 6\pi R\eta/\rho V_0 = 9\nu/2R^2, \\ \mathbf{u}_0 &= -\mathbf{g}/\gamma. \end{aligned} \quad (4)$$

Вектор \mathbf{u}_0 даёт скорость стационарного всплывания пузырька в неподвижной жидкости, определяемую из условия равновесия архимедовой силы и силы Стокса. В рассматриваемых

условиях измеренное значение скорости всплытия составляет $u_0 \sim 0,5$ см/с, что соответствует $R \approx 50$ мкм из уравнения (4).

Параметр γ определяет скорость установления стационарного всплытия, и в наших условиях составляет $\gamma \sim 10^3$ с⁻¹. Это значит, что путь, проходимый пузырьками за время γ^{-1} , составляет $l \sim 10^{-3}$ см. Эта величина мала по сравнению с характерными масштабами струи пузырьков в обсуждаемых экспериментах. Поэтому с достаточной точностью положим

$$\mathbf{u} = \mathbf{u}_0 - \frac{1}{\gamma\rho} \nabla P \quad (5)$$

Это приближение подразумевает, что пузырёк в самой нижней точке сразу приобретает скорость (5). Тем самым из рассмотрения исключается тонкий слой жидкости вблизи алюминиевой пластины, практически не влияющий на дальнейшее движение.

Если жидкость имеет среднюю скорость \mathbf{v} , следует рассматривать движение пузырька относительно жидкости: $\mathbf{u} \rightarrow \mathbf{u} - \mathbf{v}$, поэтому уравнение (5) принимает вид

$$\mathbf{u} = \mathbf{u}_0 + \mathbf{v} - \frac{1}{\gamma\rho} \nabla P \quad (6)$$

Поскольку $\gamma \sim 10^3$ с⁻¹, последний член в выражении (6) мал, и с той же точностью можно написать

$$\mathbf{u} = \mathbf{u}_0 + \mathbf{v} \quad (7)$$

Это означает, что только трение между пузырьками и жидкостью следует учитывать при расчете траектории отдельного пузырька, в то время как вклад градиента поля давления мал, поэтому им можно пренебречь.

Таким образом, задача сводится к определению поля давлений, производимого всеми пузырьками, и расчёту движения отдельных пузырьков в этом самосогласованном поле.

2.2. Давление, производимое движущимся пузырьком

В соответствии со сказанным, считая вязкость малой, $Re = uR/\nu \ll 1$, где R – радиус пузырька, будем рассматривать движение пузырька в идеальной жидкости. Предполагая движение жидкости ламинарным, имеем следующее распределение скорости стационарного течения вокруг шарика радиуса R [5.7]:

$$\mathbf{v} = \frac{R^3}{2r^3} [3\mathbf{n}(\mathbf{un}) - \mathbf{u}] \quad (8)$$

где $\mathbf{n} = \mathbf{r}/r$. Течение является потенциальным с потенциалом скорости, задаваемым выражением

$$\varphi = -\frac{R^3}{2r^2} \mathbf{un}, \quad \mathbf{v} = \text{grad } \varphi. \quad (9)$$

Распределение давлений вокруг пузырька определяется выражением [5.11]:

$$P = -\frac{\rho v^2}{2} + \rho \mathbf{uv}$$

или, в соответствии с (8),

$$P = -\rho \frac{1}{2} \left(\frac{R}{r} \right)^6 [3(\mathbf{un})^2 + \mathbf{u}^2] + \rho \frac{R^3}{2r^3} [3(\mathbf{un})^2 - \mathbf{u}^2] \quad (10)$$

Эта формула описывает только вклад в давление, производимый рассматриваемым пузырьком в неподвижной жидкости. Учтём далее, что первое слагаемое в (10) убывает с увеличением расстояния от пузырька как $(R/r)^6$, тогда как второе — по закону $(R/r)^3$. Поэтому уже на расстояниях $r \sim 2R$ с достаточной точностью можно ограничиться вторым слагаемым, полагая

$$P = \rho \mathbf{uv} \quad (11)$$

В дальнейшем мы будем считать газ пузырьков разреженным, так что вызываемое им течение жидкости остаётся «в среднем» медленным: $v \ll u_0$, и приближение (11) верно.

2.3. Континуальная модель струи пузырьков

Пусть теперь имеется система пузырьков с концентрацией $n(\mathbf{r})$. Поле скоростей жидкости производится пузырьками, расположенными, вообще говоря, хаотично, и его можно «в среднем» рассматривать как некогерентную сумму. Поэтому можно суммировать давления и скорости течения жидкости, индуцируемые отдельными пузырьками.

В соответствии со сказанным локальная скорость течения может быть записана в виде

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) = \sum_i \mathbf{v}_1(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (12)$$

где $\mathbf{v}_1(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)$ — скорость течения в точке \mathbf{r} , индуцируемая одним пузырьком, находящимся в точке \mathbf{r}_1 . Используя формулу (9), находим, что

$$\varphi(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} R^3 \sum_i \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \mathbf{u}_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|^3}, \quad \mathbf{v} = \text{grad } \varphi. \quad (13)$$

Реальное поле скоростей течения жидкости при этом очень сложное: как видно из (9), оно локально подобно электрическому полю системы диполей. На рис. 5.2.12а показано поле, производимое одним пузырьком, а на рис. 5.2.12б — четырьмя пузырьками. Однако среднее поле существенно проще, более гладкое и определяется движением жидкости на расстояниях, в среднем много больших размера одного пузырька. Переход к приближению среднего поля достигается переходом к континуальному описанию.

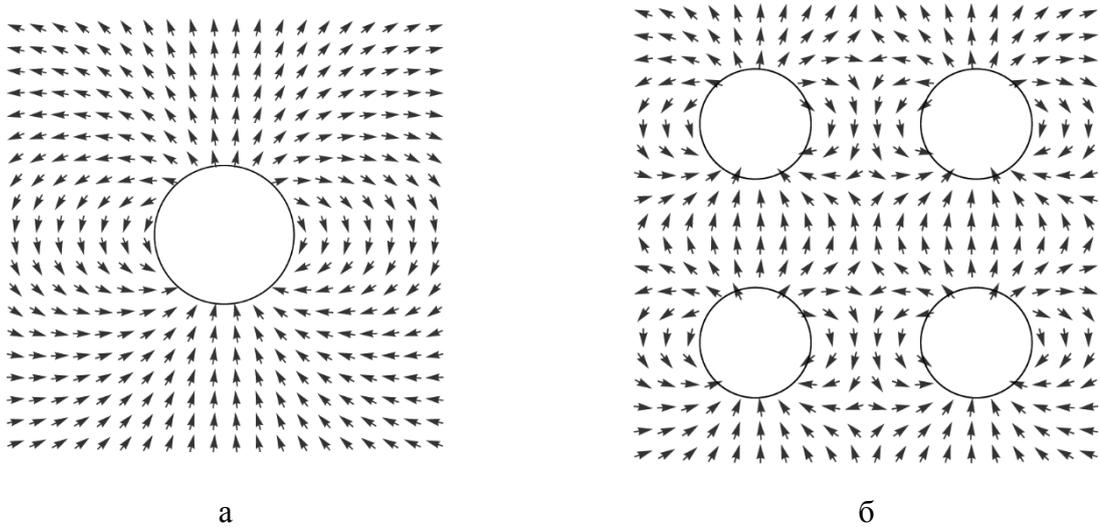


Рис. 5.2.12. Поле скоростей, создаваемое в идеальной жидкости в окрестности одного пузырька (а) и четырех пузырьков (б), расположенных симметрично. На рисунке предполагается, что пузырьке двигаются вверх.

В этом подходе полагаем, что число пузырьков в элементе объёма dV равно $n(\mathbf{r})dV$, где $n(\mathbf{r})$ — их концентрация. Тогда, заменяя в (13) суммирование интегрированием, получим выражение для потенциала скорости жидкости

$$\varphi = -\frac{R^3}{2} \int \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \mathbf{j}(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|^3} dV_1, \quad (14)$$

где для плотности потока пузырьков введено обозначение

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}_1) = n(\mathbf{r}_1) \mathbf{u}(\mathbf{r}_1). \quad (15)$$

Перепишем выражение (15) в следующем виде:

$$\varphi = \frac{R^3}{2} \text{div} \int \frac{\mathbf{j}(\mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} dV_1 = \frac{R^3}{2} \int \frac{\text{div } \mathbf{j}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_1|} dV_1. \quad (16)$$

Заметим, что выражение (14) аналогично известному в электростатике выражению для потенциала электрического поля поляризованной среды с вектором поляризации $\mathbf{P} = -nR^3 \mathbf{u}/2 = -(R^3/2) \mathbf{j}$. Такая электродинамическая аналогия хорошо знакома в гидродинамике (см. [5.12]) и позволяет использовать известные в электростатике методы расчёта поля скоростей жидкости.

Зная потенциал $\varphi(r)$ и скорость течения жидкости $\mathbf{v} = \nabla \varphi$, можно найти распределение давлений по формуле (11).

К приведённым выше соотношениям следует добавить уравнение непрерывности

$$\operatorname{div} \mathbf{j} = 0, \quad (17)$$

выражающее тот факт, что пузырьки в объёме жидкости не рождаются и не исчезают. При этом необходимо учитывать рождение пузырьков в начале (в самой нижней точке) струи и исчезновение на верхней поверхности жидкости, включив источники/стоки в уравнение (17). В частности, для плоского слоя жидкости высотой h имеем

$$\operatorname{div} \mathbf{j} = nu_z \delta(z) - nu_z \delta(z-h). \quad (18)$$

Построенная модель позволяет найти усреднённое (самосогласованное) поле скоростей и давлений в жидкости, создаваемое всей системой всплывающих пузырьков. Зная это поле, можно с помощью формулы (6) найти траектории отдельных пузырьков.

2.4. Струя пузырьков, создаваемая квадратной мишенью

Пусть струя имеет высоту $z = h$ и начинается на уровне $z = 0$. Подставляя выражение

$$\operatorname{div} \mathbf{j} = n(x, y, 0)u_z(x, y, 0)\delta(z) - n(x, y, h)u_z(x, y, 0)\delta(z-h)$$

в (15), получим

$$\varphi = \frac{1}{2} R^3 \left(\int \frac{u_0 n_0(x_1, y_1)}{\sqrt{(x-x_1)^2 + (y-y_1)^2 + z^2}} dx_1 dy_1 - \int \frac{u_z(x_1, y_1, h) n(x_1, y_1, h)}{\sqrt{(x-x_1)^2 + (y-y_1)^2 + z^2}} dx_1 dy_1 \right),$$

где $n_0(x, y) = n(x, y, 0)$ — начальное распределение концентрации пузырьков. Учтено, что в соответствии с принятыми допущениями $u_z(x, y, 0) \ll u_0$. Полагая, что газ в пузырьке растворен ($nR^3 \ll 1$), мы можем считать, что $nu_z|_{z=h} \approx n_0 u_0$. Такая оценка оправдана тем, что поток пузырьков практически симметричен относительно середины ($z = h/2$) потока. В результате мы получаем

$$\varphi = \frac{1}{2} R^3 u_0 [\psi(x, y, z) - \psi(x, y, h - z)],$$

$$\psi(x, y, z) = \int \frac{n_0(x_1, y_1) dx_1 dy_1}{\sqrt{(x - x_1)^2 + (y - y_1)^2 + z^2}}. \quad (19)$$

Зная начальное распределение пузырьков $n_0(x, y)$, скорость жидкости может быть найдена как $\mathbf{v} = (R^3 u_0 / 2) \nabla \psi$. Теперь мы можем исследовать движение отдельного пузырька. Их траектории могут быть рассчитаны из уравнения (6), которое может быть записано следующим образом:

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{u}_0 + \mathbf{v} \quad (20)$$

2.5 Траектории пузырьков

На рис. 5.2.12 показаны примеры поля скоростей пузырьков для области травления мишени квадратной формы с размерами $a \times a$, как обсуждалось в экспериментальной части. В пределах квадрата $n_0(x, y) = \text{const}$, а вне него $n_0(x, y) = 0$. В расчетах толщина слоя жидкости $h = a$. На рис. 5.2.13а показано течение пузырьков в плоскости $z = 0.1a$. Рисунок 5.1.13б демонстрирует траектории некоторых пузырьков в вертикальной плоскости потока при $y = a/2$, найденные при численном решении уравнения (20) совместно с уравнением (19). Рисунок 5.2.13 — наглядная демонстрация взаимного увлечения пузырьков в движение вдоль диагоналей квадрата, как это наблюдалось в эксперименте. Кроме того, поток сжимается с увеличением высоты.

Заметим, что в том же приближении пространственное распределение пузырьков $n(x, y, z)$ может быть численно найдено следующим способом. Уравнение непрерывности, которое описывает эффект увлечения в стационарных условиях имеет вид

$$u_0 \frac{\partial n}{\partial z} + \text{div}(n\mathbf{v}) = 0$$

Так как $\text{div} \mathbf{v} = 0$, получим линейное однородное уравнение первого порядка для функции распределения

$$u_0 \frac{\partial n}{\partial z} + \mathbf{v} \nabla n = 0$$

или

$$(u_0 + v_z) \frac{\partial n}{\partial z} + \mathbf{v}_\perp \nabla_\perp n = 0 \quad (21)$$

Характеристики этого уравнения дают траектории пузырьков.

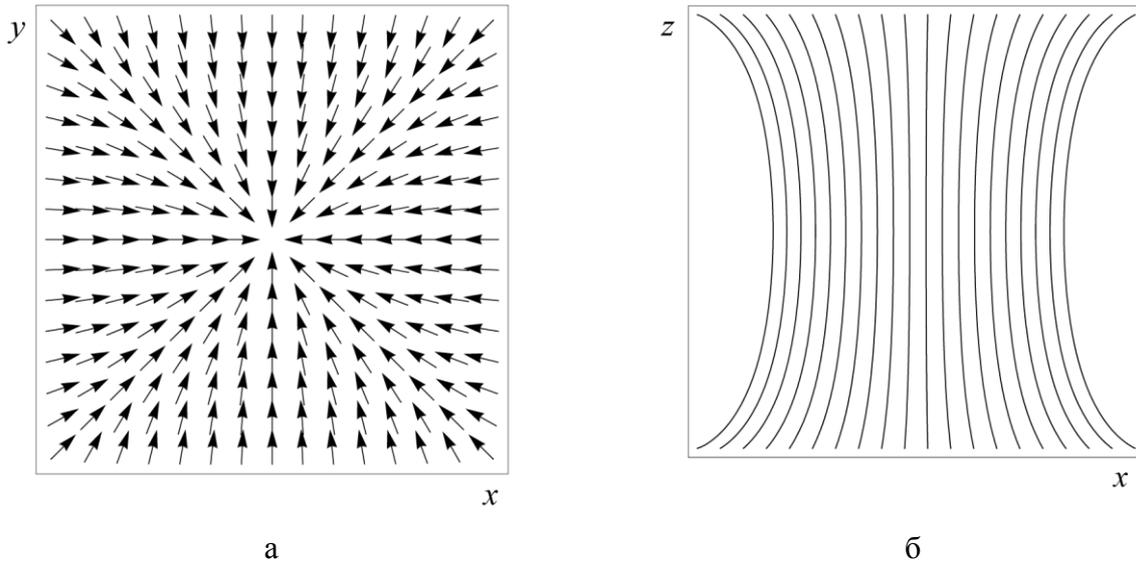
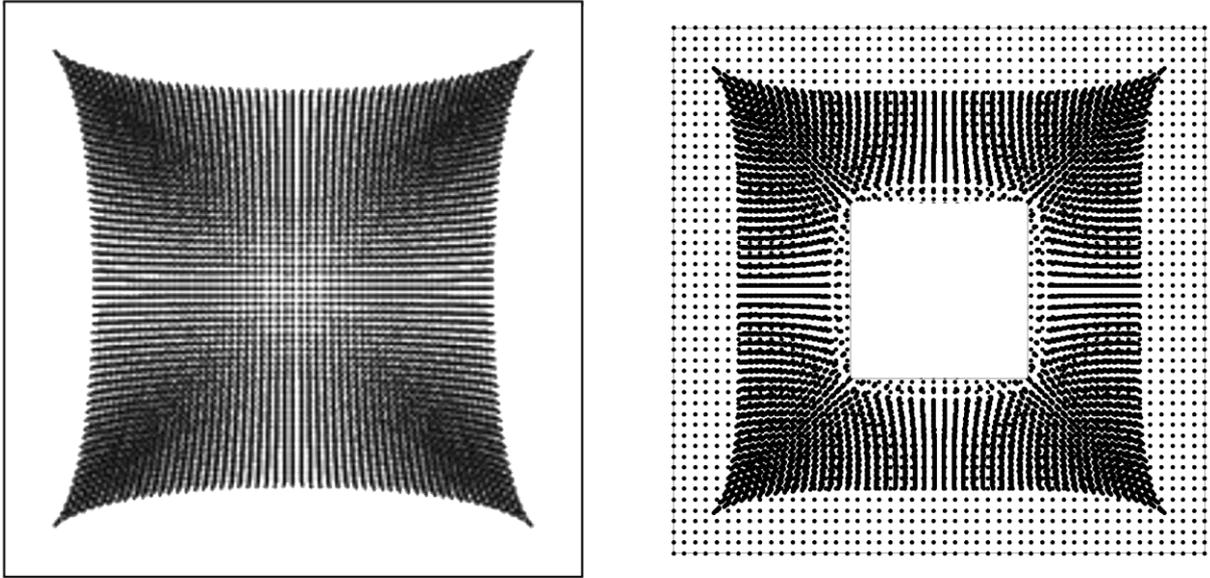


Рис. 5.2.13. Поле скоростей пузырьков: *a* — вид сверху, *б* — в вертикальном сечении $y = a/2$; $n_0 R^3 = 0.2$, $h = a$.

Чтобы проиллюстрировать изменения в плотности пузырьков, возьмем область потока вблизи середины струи пузырьков $h/4 < z < 3h/4$, где сжатие потока достигает своего максимума. Рассчитанная численно оптическая плотность этой области, пропорциональная общему количеству пузырьков, показана на рис. 5.2.14а (вид сверху). Расчеты производились на сетке с шагом $\Delta x = \Delta y = a/55$, $\Delta z = h/10$, график строился по точкам. Хорошо видно, что пузырьки выстраиваются по диагоналям, как и на экспериментальных фотографиях.



а

б

Рис. 5.2.14. а — рассчитанная картина течения пузырьков, вид сверху. Поток пузырьков в области от $h/4 < z < 3h/4$. Насыщенность картинки пропорциональна оптической плотности слоя жидкости с пузырьками. Квадратная рамка показывает мишень, на которой образуются пузырьки; б — расчетное распределение для случая неактивного квадрата в центре мишени

Подобным образом можно рассчитать течение от активной области любой формы. В частности, на рис. 5.2.14б показана расчетная картина для случая, когда неактивным является квадрат в центре активного квадрата (на рисунке сторона неактивного квадрата составляет $1/3$ стороны всей мишени). Видно, что интерференция разнонаправленных течений заметно усложняет общую картину.

При сопоставлении теории и эксперимента следует иметь в виду, что построенная модель не описывает точно поведение струи пузырьков вблизи внешней (верхней) поверхности жидкости, поскольку в этой области возрастает роль вязкости и капиллярных эффектов, неучтенных в модели.

2.6. Развитие модели

Выше мы предполагали, что концентрация пузырьков столь мала, что можно не учитывать слагаемое $-\rho v^2/2$ в давлении. Как было показано выше, благодаря эффекту увлечения концентрация возрастает и формируется выраженный максимум в окрестности оси (см. рис. 5.2.12б). Вместе с тем, при удалении от поверхности, производящей пузырьки, этот эффект перестаёт играть заметную роль. При этом растут поправки в давлении $(-\rho v^2/2)$. Особое

значение этой составляющей давления связано ещё и с тем, что она лишь в малой степени зависит от расстояния до граничных поверхностей слоя жидкости, поскольку зависит от локального значения скорости течения, влияя на движение пузырьков вдоль всей трассы струи. Рассмотрим роль данной поправки подробнее.

Соответствующий вклад в давление, производимое одним пузырьком, согласно (9) и (10) равен

$$P_b = -\rho \frac{1}{2} \left(\frac{R}{r} \right)^6 \left[3(\mathbf{u}\mathbf{n})^2 + \mathbf{u}^2 \right] \quad (22)$$

Если же имеется система пузырьков, то

$$P_b = -\rho \frac{R^6}{2} \sum_i \frac{3(\mathbf{u}(\mathbf{r}_i)(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i))^2 + \mathbf{u}^2(\mathbf{r}_i) |\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|^8} n(\mathbf{r}_i) \quad (23)$$

(индекс «b» означает «bulk», объемный эффект).

В данном случае перейти к континуальному приближению, непосредственно заменяя суммирование интегрированием, уже нельзя, поскольку соответствующий интеграл расходится по мере приближения к пузырьку ($\sim r^{-6}$). Поэтому оценку давления следует выполнить иначе.

Будем, как и выше, считать, что пузырьки образуют разреженный газ: $nR^3 \gg 1$. Вследствие быстрого убывания давления с расстоянием можно ограничиться приближением «ближайших соседей», считая, что в точке нахождения какого-либо пузырька давление формируется только ближайшими к нему прочими пузырьками. Например, считая, что пузырьки равномерно распределены в узлах простой кубической решётки с периодом d , получаем

$$P = P_1 \left(6 + \frac{12}{(\sqrt{2})^6} + \frac{8}{(\sqrt{3})^6} \right) = CP_1, \quad C \approx 7.8$$

где P_1 — давление, производимое ближайшим пузырьком, находящимся на расстоянии d от рассматриваемого. Учтено, что давление убывает с расстоянием как $\sim r^{-6}$. Для простой кубической решётки плотность пузырьков есть $n = 1/d^3$. Поэтому зависимость давления от n , согласно (19), можно записать в виде

$$P_b = -\frac{1}{2} C \rho R^6 n^2 \left[3(\mathbf{u}\mathbf{n})^2 + \mathbf{u}^2 \right] \approx -C_0 \rho R^6 n^2 u^2 \quad (24)$$

где $C_0 \sim \frac{1}{2}C\left(\frac{3}{2}+1\right) = \frac{5}{4}C \sim 10$ — числовой коэффициент.

Заметим, что данное выражение в точности подобно тому, которое характеризует давление в неидеальном газе, состояние которого описывается уравнением Ван-дер-Ваальса.

На больших расстояниях от границ слоя жидкости можно оставить в давлении только слагаемое (24) и пренебречь скоростью течения жидкости \mathbf{v} . Тогда скорость пузырьков будет даваться формулой

$$\mathbf{u} = \mathbf{u}_0 + \frac{C_0 R^6}{\gamma} \nabla(n^2 u^2) \quad (25)$$

Нестационарное уравнение непрерывности

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \operatorname{div}(n\mathbf{u}) = 0$$

принимает вид

$$\frac{\partial n}{\partial t} + u_0 \frac{\partial n}{\partial z} + D \operatorname{div}(n^2 \nabla n) = 0, \quad D = \frac{2}{\gamma} C_0 R^6 u_0^2 \quad (26)$$

По своей структуре это уравнение диффузии с зависящим от концентрации отрицательным коэффициентом диффузии $(-Dn^2)$, и в силу свойств такого типа уравнений, оно описывает некоторые типы неустойчивостей. В частности, может возникнуть обострение пространственного распределения или эффект самосжатия [5.13].

Чтобы показать роль этого эффекта, рассмотрим пространственно однородный поток пузырьков с $n(\mathbf{r}) = n_0 = \text{const}$; $\mathbf{u} = \mathbf{u}_0 = \text{const}$. Если возникает возмущение однородности, то оно должно описываться уравнением (26).

Рассмотрим независимый одномерный случай. Пусть

$$n(x, y, z) = n_0 + n_1(x, z), \quad |n_1| \ll n_0.$$

Чтобы упростить выражение, будем считать, что возмущения развиваются в двух направлениях: x и z . Линеаризованное выражение (26) имеет вид

$$\frac{\partial n_1}{\partial z} + \mu \left(\frac{\partial^2 n_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n_1}{\partial z^2} \right) = 0, \quad \mu = \frac{Dn_0^2}{u_0} \quad (27)$$

Найдем решение этого уравнения в виде

$$n_1(x, z) = n_{10} \exp(iq_x x + iq_z z). \quad (28)$$

Подстановка этого выражения в (27) приводит к следующему уравнению дисперсии

$$\mu(q_x^2 + q_z^2) - iq_z = 0,$$

которое определяет две ветви спектра:

$$\begin{aligned} q_z^{(1)} &= \frac{i}{2\mu}(1+p), \quad q_z^{(2)} = \frac{i}{2\mu}(1-p), \\ p &= \sqrt{1+4\mu^2 q_x^2} > 1. \end{aligned} \quad (29)$$

Получаем следующее решение:

$$n_1(x, z) = \exp\left(-\frac{z}{2\mu}\right) \left[C_1 \exp\left(\frac{pz}{2\mu}\right) + C_2 \exp\left(-\frac{pz}{2\mu}\right) \right]. \quad (30)$$

Первый член в этом выражении описывает неустойчивости формы потока. Будем считать, что начальные неоднородности имеют вид

$$n_1(x, 0) = n_{10} \exp(-x^2/\delta_0^2). \quad (31)$$

Фурье-преобразование этого профиля имеет вид

$$\tilde{n}_i(q_x) = \int_{-\infty}^{\infty} n_1(x, 0) e^{iq_x x} dx = n_{10} \sqrt{\pi} \delta_0 \exp\left(-\frac{q_x^2 \delta_0^2}{4}\right). \quad (32)$$

Считая параметр μ достаточно малым ($\mu \ll \delta_0$), мы можем использовать приближенное выражение $p \approx 1 + 2\mu^2 q_x^2$. Оставив в (30) только первый член, описывающий неустойчивости, т.е. положив $C_2 = 0$, получим

$$C_1 = n_{10} \sqrt{\pi} \delta_0 \exp\left(-\frac{q_x^2 \delta_0^2}{4}\right).$$

Применив обратное преобразование Фурье, мы получим

$$n_1(x, z) = n_{10} \sqrt{\pi} \delta_0 \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\left(\frac{1}{4} \delta_0^2 - \mu z\right) q_x^2 - iq_x x\right] \frac{dx}{2\pi} = n_{10} \frac{\delta_0}{\delta(z)} \exp\left(-\frac{x^2}{\delta^2(z)}\right),$$

где эффективная длина возмущения

$$\delta(z) = \sqrt{\delta_0^2 - 4\mu z}. \quad (33)$$

Его решение описывает рост амплитуды возмущения

$$n_1(0, z) = \frac{n_{10}}{\sqrt{1 - 4\mu z / \delta_0^2}} \quad (34)$$

с одновременным сокращением ширины $\delta(z)$ — так называемый эффект обострения, который хорошо известен в неравновесных средах разных типов. Эффект повышения контрастности структур иллюстрируется выше, но может также приводить к формированию других типов структур. В качестве апробации развитой модели можно привести следующее сопоставление теоретически вычисленной стационарной картины пузырьков, образующейся над областью более сложной формы (рис. 5.2.15). Она представляет собой квадрат, на одной из сторон которого сформирован меньший квадрат (необлученный), в котором не происходит травление и не генерируются пузырьки.

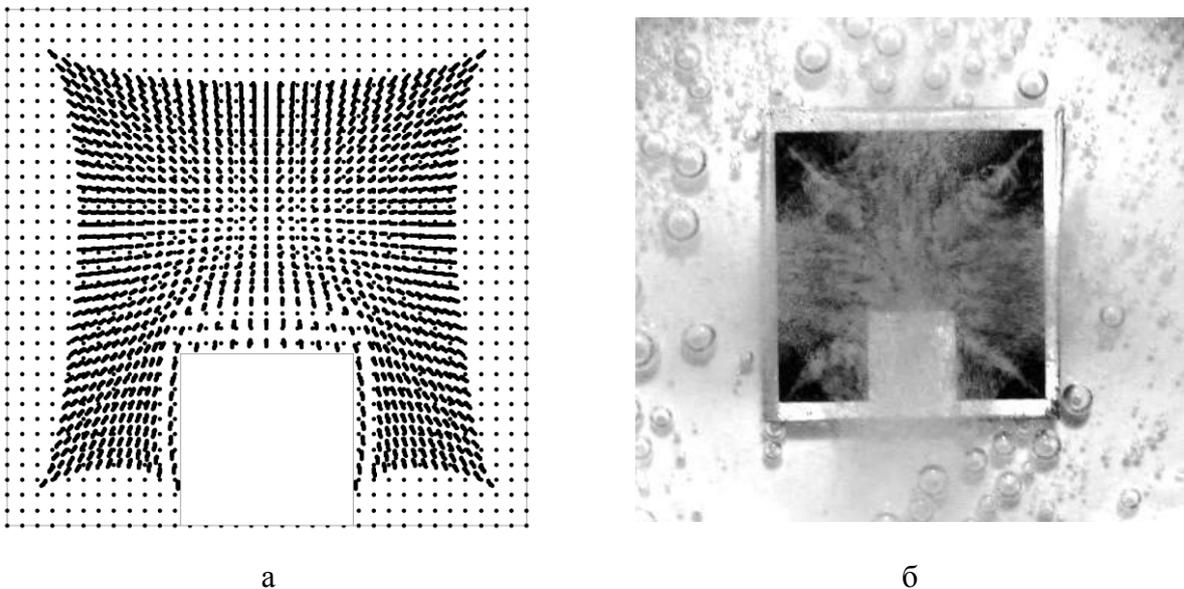


Рис. 5.2.15. Сопоставление теоретического и экспериментального распределения плотности пузырьков над квадратной областью с неактивным квадратом: а — расчетное распределение, б — экспериментальный снимок.

Видно, что модель предсказывает отклонение струи пузырьков от диагоналей большого квадрата на стороне, прилегающей к неактивной области. Это согласуется с экспериментом (см. рис. 5.2.15б). Такое отклонение действительно заметно. Отличие экспериментальной картины от расчетной состоит в наличии двух широких полос, составленных из пузырьков, каждая из которых перпендикулярна сторонам большого квадрата. Эти полосы представляют собой

пузырьки, достигшие поверхности раствора и покидающие центр мишени по поверхности жидкости. Такие пузырьки существуют, так как, в отличие от предположений, сделанных в модели, не каждый пузырек, достигший поверхности, исчезает. Это, впрочем, не является существенным для процесса формирования структур.

Пример неустойчивости пространственного распределения пузырьков показан на рис. 5.2.16. В этом случае облученная фигура на поверхности алюминиевой мишени представляет собой крест в форме буквы «X». Стационарное распределение пузырьков сформировалось через несколько минут после того, как мишень была помещена в раствор аммиака. Как видно на рис. 5.2.16, пузырьки выстроились вдоль биссектрис облученной области. В среднем они равноудалены от границ области травления, однако, когда расстояние между двумя поднимающимися струями пузырьков достигает некоторого критического значения, они начинают взаимодействовать. Таким образом, при некоторых экспериментальных параметрах может происходить нарушение симметрии, которое описывает уравнение (26).

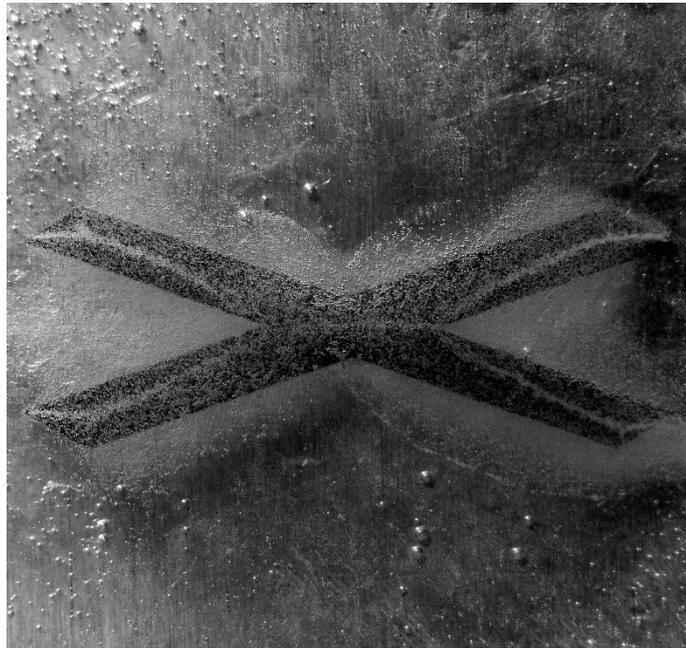


Рис. 5.2.16. Стационарная картина газовых пузырьков над поверхностью алюминиевой мишени с облученной областью в форме «X». Поперечный размер пластинки составляет $3 \times 3 \text{ см}^2$.

Спонтанное нарушение симметрии потока всплывающих пузырьков наблюдается также в том случае, если форма лазерно-облученной области не имеет выделенных углов, например, представляет собой круг (рис. 5.2.17).

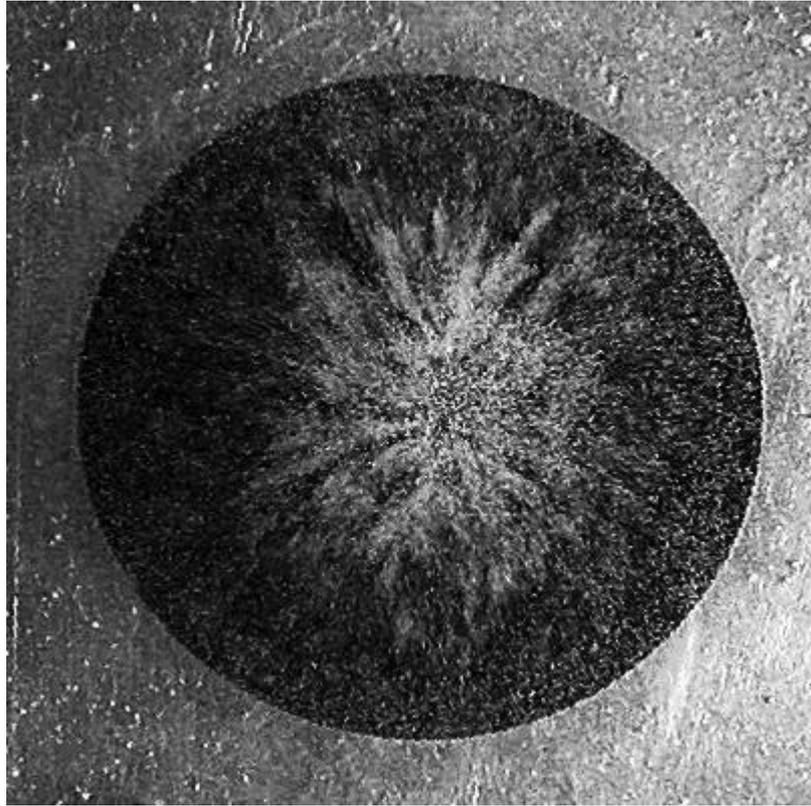


Рис. 5.2.17. Картина газовых пузырьков над поверхностью алюминиевой мишени с облученной областью в форме круга. Поперечный размер пластинки составляет $2 \times 2 \text{ см}^2$.

В этом случае однородно возникающие над такой поверхностью пузырьки начинают спонтанно объединяться в струи, которые затем взаимодействуют между собой, подобно тому, как это проиллюстрировано на рис. 5.2.16. Стационарная картина в этом случае не достигается, и число таких струй изменяется во времени. В среднем, однако, число струй на периферии круга составляет 24, тогда как ближе к центру их становится существенно меньше, 16–8, вследствие их слияния между собой. Приведенная выше модель позволяет описать такого рода струи путем решения полученных уравнений с наложенным азимутальным возмущением плотности пузырьков. Для одной из частот таких возмущений будет наблюдаться положительный инкремент, определяющий число струй, на которые разделится исходно азимутально однородный поток пузырьков.

Нестационарность траекторий пузырьков обусловлена также зависимостью их плотности от концентрации травителя. По мере истощения раствора поперечные размеры структур, образуемых пузырьками, могут изменяться. В качестве примера на рис. 5.2.18 показаны структуры, образованные всплывающими пузырьками над поверхностью квадрата с неактивным квадратом меньшего размера.

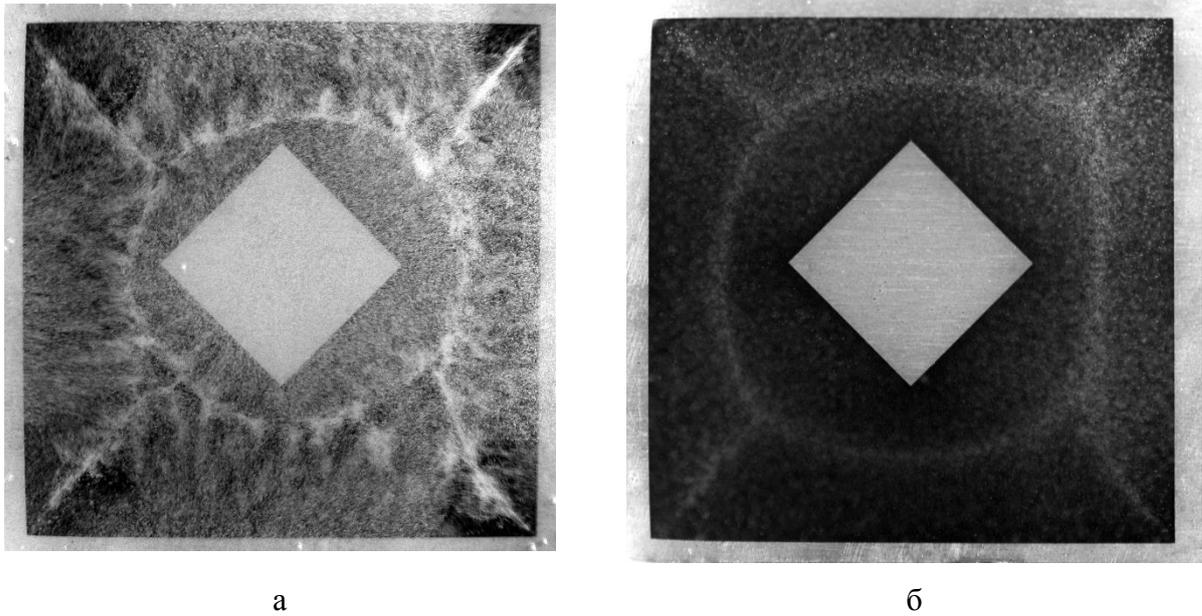


Рис. 5.2.18. Стационарная картина газовых пузырьков над поверхностью алюминиевой мишени с облученной областью в форме квадрата в квадрате: концентрация щелочи КОН 1% (а), 0.1% (б). Поперечный размер пластинки составляет $2 \times 2 \text{ см}^2$.

В отличие от конфигурации облученной области, представленной на рис. 5.2.15, неактивный квадрат меньшего размера (необлученная область подложки) помещен в центр большого квадрата и повернут относительно него на 45° .

Видно, что хотя облученные области не содержат элементов с круговой симметрией, пузырьки образуют окружность вокруг неактивной области. Эта окружность замыкает структуры, располагающиеся по диагоналям большого квадрата. Со временем происходит уменьшение плотности пузырьков вследствие истощения раствора, и диаметр центральной окружности увеличивается (рис. 5.2.18б).

Отметим, что в начальный период травления, когда скорость генерации пузырьков максимальна, пузырьки образуют вокруг неактивной области не окружность, а близкий к ней по размеру квадрат.

Заключение к Главе 5

В настоящей главе представлены результаты, затрагивающие гидродинамические аспекты взаимодействия лазерного излучения с жидкостями и процессы самоорганизации пузырьков. В обоих случаях возможна передача момента вращения жидкости либо от лазерного пучка, либо от химической реакции взаимодействия рельефа, созданного на металле с помощью лазерной абляции с травителем.

Экспериментально продемонстрирована бесконтактная передача углового момента вращения жидкости посредством сканирующего лазерного пучка. Передача происходит благодаря индуцированным гидродинамическим потокам в жидкости над поверхностью мишени. При достаточно небольшой толщине жидкости над мишенью, около 2 – 4 мм, направление вращения совпадает с направлением сканирования лазерного пучка. При больших толщинах слоя жидкости над мишенью около 6 – 8 мм направление вращения мишени противоположно направлению сканирования. Наконец, передача момента вращения жидкости возможна и в отсутствие мишени благодаря поверхностным потокам жидкости, возникающим вследствие эффекта Марангони – зависимости коэффициента поверхностного натяжения от температуры. В конечном итоге, линейные колебания двух зеркал сканатора преобразуется в циркулярное вращение жидкости. Очевидно, что такого рода эффекты способствуют усилению конвективного перемешивания жидкости при лазерной диссоциации молекул воды и при лазерном воздействии на активность радионуклидов.

Впервые описан новый тип диссипативных структур. Они образуются при подъеме пузырьков водорода, выпускаемых с поверхности во время химической реакции металла с используемой жидкостью. Механизм образования таких структур является универсальным и обусловлен положительной обратной связью между концентрацией пузырьков и потоками жидкости за счет вязкого взаимодействия с ними. Было обнаружено, что пузырьки образуют стационарные структуры, симметрия которых зависит от симметрии лазерно-облученных областей алюминиевой пластины, но не совпадает с ней. Успешное наблюдение самоорганизации пузырьков есть следствие уникального сочетания лазерной обработки металлов с относительно медленным химическим травлением алюминия. Подобные явления наблюдались при травлении облученного алюминия с растворами NaOH или аммиака, так же как и при травлении облученных пластин кремния в плавиковой кислоте.

В работе представлено теоретическое описание самоорганизации газовых пузырьков, поднимающихся над пространственно ограниченными областями травления. Полученная модель находится в хорошем соответствии с экспериментами. При некоторых допущениях давление растворенных газовых пузырьков описывается уравнениями, подобными уравнению состояния неидеального газа. Модель хорошо описывает стационарные структуры,

образованные пузырьками, для ряда геометрий лазерно-облученной области. Можно ожидать, что развитое теоретическое описание будет адекватно описывать более сложные процессы самоорганизации структур пузырьков, включая процессы спонтанного нарушения симметрии их потока и взаимодействие отдельных потоков всплывающих пузырьков.

Список литературы к Главе 5

- 5.1 Barmina E. V., Shafeev G. A. Contactless transfer of angular momentum by rotating laser beam //arXiv preprint arXiv:1412.4017. – 2014.
- 5.2. https://drive.google.com/open?id=0B1KzDrG_YKraRnFRZzA3aFREZ00
- 5.3. https://drive.google.com/open?id=0B1KzDrG_YKraVnBSM284d1g0ZDQ
- 5.4. <https://drive.google.com/open?id=1nPttrORgANI4HOdnjlyGH-suBkeUzm>
- 5.5. <https://drive.google.com/open?id=1767I4HjFL1HD9m8N55-aNJorBrSQ9S27>
- 5.6. Зуева А.Ю. Математическое моделирование фотоиндуцированной термокапиллярной конвекции в слое прозрачной жидкости на поглощающей подложке : дисс. ... канд. физ.-мат. наук – Тюмень, 2007.
- 5.7. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика, т. 6, Гидродинамика, Физматлит //Москва. – 2003. – Т. 16.
- 5.8. Тан К. К., Thorpe R. B. On convection driven by surface tension caused by transient heat conduction //Chemical engineering science. – 1999. – V. 54. – №. 6. – P. 775-783.
- 5.9. Longtin J. P. et al. Laser-induced surface-tension-driven flows in liquids //International Journal of Heat and Mass Transfer. – 1999. – V. 42. – №. 1. – P. 85-93.
- 5.10. Shcherbina M. E., Barmina E.V., Kuzmin P. G., Shafeev G. A. Self-organization of gas bubbles// arXiv preprint arXiv: 1105.4957.-2011.
- 5.11. Петров А.Г. Аналитическая гидродинамика. - М.: Физматлит, 2010.
- 5.12. Лойцянский Л. Г. Механика жидкости и газа. – Гостехиздат, 1950.
- 5.13. Самарский А. А. Режимы с обострением в задачах для квазилинейных параболических уравнений. – М.: Наука, 1987.

Основные результаты и выводы работы

1. Экспериментально продемонстрировано, что коэффициент зеркального отражения ряда металлов и полупроводников (никель, нержавеющая сталь, медь, алюминий, кремний) может быть уменьшен на один-два порядка величины с помощью их многоимпульсной лазерной абляции в воздухе.
2. Установлено, что создание системы микроконусов на поверхности Si при его лазерной абляции приводит к увеличению эффективности солнечных элементов на основе кремния на 20%.
3. Экспериментально показано, что морфология самоорганизующихся наноструктур зависит от лазерных параметров (длительность импульса, плотность энергии лазерного излучения, число импульсов, задержка между импульсами).
4. С помощью использования метода лазерной двойной экспозиции реализованы однородные двумерные массивы наноструктур на поверхностях SiC, W, Si.
5. Показано, что при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов на систему периодических наноструктур с периодом λ возникает структура с периодом $\lambda/2$.
6. Исследован процесс образования мелкомасштабных периодических структур при воздействии фемто- и пикосекундных лазерных импульсов на металлы в жидкостях и на воздухе. Экспериментально и теоретически показано, что возникновение мелкомасштабных периодических структур связано с геометрией ванны расплава и термокапиллярной неустойчивостью типа Бенара-Марангони. Такого рода наноструктуры являются диссипативными.
7. При лазерной абляции твердых тел в жидкостях получены наночастицы уникальных морфологий. Установлено, что наличие двухвалентных ионов существенным образом способствует процессу образования цепочек наночастиц, а воздействие лазерного излучения на взвесь нанообъектов Co-Al приводит к формированию наночастиц с формой додекаэдра.
8. Обнаружено, что взаимодействие лазерного излучения с водными растворами наночастиц ведет к образованию продуктов ($\bullet\text{OH}$, H_2O_2 , H_2 , O_2) диссоциации молекул воды под действием лазерного пробоя плазмы. Выход продуктов диссоциации молекулы воды зависит от концентрации и материала наночастиц. Показано, что углеродные нанообъекты, образующиеся при лазерном разложении органических жидкостей, являются затравками для их пиролиза, основными продуктами которого являются ацетальдегид и этанол.
9. Обнаружен новый тип диссипативных структур, образованных пузырьками водорода в процессе химического травления лазерно-модифицированных материалов. Экспериментально и теоретически исследована динамика установления стационарной картины самоорганизации газовых пузырьков на таких подложках. Механизм образования структур универсальный и

обусловлен положительной обратной связью между концентрацией пузырьков и потоками жидкости за счет вязкого взаимодействия.

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

- A1. Barmina E. V., Shafeev G. A. Solar Cells Based on Laser-Modified Silicon //Physics of Wave Phenomena. – 2018. – Т. 26. – №. 2. – С. 93-98.
- A2. Barmina E. V. et al. Fabrication of Materials with Low Optical Reflectance Based on Laser-Microstructured Metal Surfaces //Physics of Wave Phenomena. – 2018. – Т. 26. – №. 2. – С. 99-108.
- A3. Бармина Е. В. и др. Образование наноструктур на поверхности тантала при его лазерной абляции в воде //Квантовая электроника. – 2009. – Т. 39. – №. 1. – С. 89-93.
- A4. Бармина Е. В. и др. Генерация наноструктур на поверхности никеля при лазерной абляции в жидкости и их активность в гигантском комбинационном рассеянии //Квантовая электроника. – 2010. – Т. 40. – №. 4. – С. 346-348.
- A5. Barmina E. V. et al. Laser control of the properties of nanostructures on Ta and Ni under their ablation in liquids //Journal of optoelectronics and advanced materials. – 2010. – Т. 12. – №. 3. – С. 496-499.
- A6. Бармина Е. В. и др. Генерация наноструктур при лазерной абляции металлов в жидкостях: новые результаты //Квантовая электроника. – 2010. – Т. 40. – №. 11. – С. 1012-1020.
- A7. Barmina E. V., Stratakis E., Loukakos P. A., Shafeev G. A., Fotakis C. Ultrafast Laser-Assisted Surface Micro- and Nanostructuring // Ultrafast Laser Processing: From Micro- to Nanoscale. – Pan Stanford, 2013.
- A8. Barmina E. V. et al. Laser ablation of titanium in liquid in external electric field //Applied Surface Science. – 2015. – Т. 348. – С. 16-21.
- A9. Barmina E. V., Kuzmin P. G., Shafeev G. A., Serkov A. A., Stratakis E. Femtosecond laser ablation of solids in liquids// Femtosecond lasers: New Research. – Nova Science Publisher, Inc., 2013.
- A10. Barmina E. V. et al. Laser-assisted generation of gold nanoparticles and nanostructures in liquid and their plasmonic luminescence //Applied Physics A. – 2014. – Т. 115. – №. 3. – С. 747-752.
- A11. Serkov A. A., Barmina E. V. et al. Stainless steel surface wettability control via laser ablation in external electric field //Applied Physics A. – 2016. – Т. 122. – №. 12. – С. 1067.
- A12. Barmina E. V. et al. Laser-assisted nanostructuring of Tungsten in liquid environment //Applied Surface Science. – 2012. – Т. 258. – №. 15. – С. 5898-5902.
- A13. Barmina E. V. et al. Nano-textured W shows improvement of thermionic emission properties //Applied Physics A. – 2012. – Т. 106. – №. 1. – С. 1-4.

- A14. Бармина Е. В., Серков А. А., Шафеев Г. А. Наноструктурирование монокристаллического карбида кремния пикосекундным ультрафиолетовым лазерным излучением //Квантовая электроника. – 2013. – Т. 43. – №. 12. – С. 1091-1093.
- A15. Barmina E. V. et al. Nanostructuring of single-crystal silicon carbide by femtosecond laser irradiation in a liquid //Physics of Wave Phenomena. – 2014. – Т. 22. – №. 1. – С. 15-18.
- A16. Barmina E. V., Shafeev G. A., Stratakis E., Fotakis C. Nanostructuring of single crystal silicon carbide by picosecond UV laser radiation// Международный патент № 1008582, дата выдачи 06.10.2015, срок действия до 01.08.2034.
- A17. Barmina E. V. et al. Laser-assisted nanostructuring of Silicon in liquid environment //Applied Physics A. – 2014. – Т. 117. – №. 1. – С. 359-364.
- A18. Barmina E. V. et al. Laser Nano-Structuring of Pre-Structured Substrates //Journal of Laser Micro Nanoengineering. – 2018. – Т. 13. – №. 1. – С. 6-9.
- A19. Kirichenko N. A., Barmina E. V., Shafeev G. A. Theoretical and Experimental Investigation of the Formation of High Spatial Frequency Periodic Structures on Metal Surfaces Irradiated by Ultrashort Laser Pulses// Physics of Wave Phenomena. – 2018, – Т. 26. . – №. 1. – С. 264–273.
- A20. Бармина Е. В., Шафеев Г. А. Образование оболочечных наночастиц Fe@ Al при лазерном облучении смеси коллоидов в этаноле //Квантовая электроника. – 2018. – Т. 48. – №. 7. – С. 637-640.
- A21. Zhil'nikova M. I., Barmina E. V., Shafeev G. A. Laser-Assisted Formation of Elongated Au Nanoparticles and Subsequent Dynamics of Their Morphology under Pulsed Irradiation in Water //Physics of Wave Phenomena. – 2018. – Т. 26. – №. 2. – С. 85-92.
- A22. Barmina E. V. et al. Laser Alloying of Co Nanorods and Al Nanoparticles in a Liquid //ChemPhysChem. – 2017. – Т. 18. – №. 9. – С. 1069-1073.
- A23 Barmina E. V. et al. Optical properties of nanocomposites based on polymers and metal nanoparticles //Physics of Wave Phenomena. – 2017. – Т. 25. – №. 3. – С. 165-169.
- A24. Barmina E. V., Simakin A. V., Shafeev G. A. Balance of O₂ and H₂ content under laser-induced breakdown of aqueous colloidal solutions //Chemical Physics Letters. – 2017. – Т. 678. – С. 192-195.
- A25. Barmina E. V., Simakin A. V., Shafeev G. A. Hydrogen emission under laser exposure of colloidal solutions of nanoparticles //Chemical Physics Letters. – 2016. – Т. 655. – С. 35-38.
- A26. Barmina E. V. et al. Stable Products of Laser-Induced Breakdown of Aqueous Colloidal Solutions of Nanoparticles//Journal of Laser Micro Nanoengineering. – 2018. – Т. 12. – №. 3. – С. 254-257.
- A27. Бармина Е. В. и др., Генерация водорода при лазерном облучении органических жидкостей //Квантовая электроника. – 2018. – Т. 48. – №. 8. – С. 738-742.

- A28. Бармина Е. В. и др. Генерация водорода при лазерном облучении коллоидов железа и бериллия в воде //Квантовая электроника. – 2017. – Т. 47. – №. 6. – С. 533-538.
- A29. Barmina E. V. et al. Self-organization of hydrogen gas bubbles rising from the surface of the laser-irradiated aluminum target under its etching in a dilute alkaline solution //Physics of Wave Phenomena. – 2012. – Т. 20. – №. 3. – С. 159-165.
- A30. Бармина Е. В. и др., Самоорганизация ансамбля поднимающихся газовых пузырьков //Труды ИОФАН. – 2013. – Т. 69. – С. 71-85.
- A31. Barmina E. V., Kuzmin P. G., Shafeev G. A. Self-organization of hydrogen gas bubbles rising above laser-etched metallic aluminum in a weakly basic aqueous solution //Physical Review E. – 2011. – Т. 84. – №. 4. – С. 045302.
- A32. Barmina E. V. et al. Self-organization of ascending-bubble ensembles //Physical Review E. – 2013. – Т. 87. – №. 5. – С. 053001.
- A33. Barmina E. V., Shafeev G. A. Contactless Transfer of an Angular Momentum to a Liquid Layer Using a Scanning Laser Beam //Physics of Wave Phenomena. – 2018. – Т. 26. – №. 4. – С. 259-263.

Выражаю огромную благодарность своим коллегам Георгию Айратовичу Шафееву и Александру Владимировичу Симакину за уделенное время, споры, научные дискуссии и реализацию уникальных экспериментальных схем, которые позволили получить большинство результатов, представленных в диссертации. Академику Федору Васильевичу Бункину, Зам. директора ИЦВИ Борису Михайловичу Мамаеву за постоянный интерес к работе и поддержку. Отдельно хотелось бы выразить благодарность Николаю Александровичу Кириченко за его теоретические труды, которые легли в основу моделей, используемых в диссертации. Кузьмину Геннадию Петровичу за огромную помощь в обсуждениях и научную поддержку. Также хотелось бы выразить благодарность своим коллегам по Лаборатории Кузьмину Петру Геннадьевичу, Серкову Антону Алексеевичу, Гудкову Сергею Владимировичу, Сухову Илье Андреевичу, Щербиной Марии Евгеньевне, Ракову Игнату Игоревичу, Жильниковой Маргарите Игоревне, Баймлеру Илье Владимировичу, Айыбжы Кудеру Омаковичу за постоянную помощь в работе и инновационным идеям в реализации эксперимента. Хотелось бы выразить огромную благодарность зам. Зав. кафедрой Лазерных систем и структурированных материалов Морозовой Елене Анатольевне и всему административному персоналу факультета ФПФЭ МФТИ за их веру в молодых ученых, участие в жизни студентов, а также поддержку в организационных и бытовых вопросах. Член-корреспонденту Гарнову Сергею Владимировичу, академику Щербакову Ивану Александровичу, Андрееву Степану Николаевичу, за постоянный интерес к работе и своевременным советам. Сотрудникам Лаборатории лазерной спектроскопии Букину Владимиру Валентиновичу, Образцову Петру Александровичу, Чижову Павлу Алексеевичу, Ушакову Александру Александровичу за возможность реализации экспериментов на уникальном оборудовании лаборатории. Хотелось бы выразить огромную благодарность Геннадию Александровичу Ляхову за помощь в научных обсуждениях и сделанную им колоссальную редакторскую работу. Выражаю благодарность Свиридовой Анне Владимировне за всестороннюю поддержку, помощь и участие. Клочихину Владимиру Леонидовичу за конструктивную критику и неподдельный интерес к работе. Кудашевой Надежде Александровне за помощь в документообороте и вопросах, связанных с тепло- и водоснабжением. Нельзя не отметить большой труд, проделанный коллегами из Объединенного института ядерных исследований, Тютюнниковым Сергеем Ивановичем, Седых Сергеем Николаевичем и Стегайловым Владимиром Ильичом. Хотелось бы выразить благодарность моим зарубежным коллегам зам. Министра науки и образования Греции С. Fotakis, а также профессорам Института электронной структуры и лазеров (г. Ираклион) E. Stratakis, Национального института прикладных наук (г. Тулуза) G. Viau и Университета Париж-7 F. Vozon- Verduraz за помощь в реализации экспериментов и гостеприимство. Также хотелось бы выразить свою признательность микроскопистам О. В. Уварову, Л. Д. Исхаковой,

А. Монусаки. Выражаю свою благодарность Родину Павлу Иванович за предоставленные образцы и полезные советы в области документоведения. Шипилову Константину Федоровичу, Воляк Татьяне Борисовне и Ломовой Светлане Владимировне за полезные стилистические правки и своевременно предоставленную организационную информацию.