

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук

На правах рукописи

Пивоваров Павел Александрович

**РОЛЬ ЭФФЕКТОВ МНОГОИМПУЛЬСНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ
В ПРОЦЕССАХ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ И ДОАБЛЯЦИОННОЙ
МОДИФИКАЦИИ МАТЕРИАЛОВ КОРОТКИМИ ИМПУЛЬСАМИ**

01.04.21 - лазерная физика

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
кандидат физико-математических наук
Климентов Сергей Михайлович

Москва - 2019

СОДЕРЖАНИЕ	
Введение	3
Публикации Пивоварова П.А. по теме диссертации	9
ГЛАВА 1. Обзор литературы	14
1.1 Обзор литературы по лазерной абляции короткими лазерными импульсами и специфике лазерного сверления глубоких каналов.	14
1.2 Графен на подложках. Лазерные методы обработки	23
1.2.1 Методы получения графена.	23
1.2.2 Подложка SiO ₂ /Si. Влияние на конечные свойства графеновых пленок.	26
1.2.3 Графен на подложке и водный адсорбат.	28
1.2.4 Взаимодействие лазерного излучения с графеном.	31
ГЛАВА 2. Лазерная абляция глубоких каналов: накопление аблированных микрочастиц в канале, низкопороговый пробой воздуха	36
2.1. Экспериментальные методы	36
2.2. Экспериментальные результаты по абляции одиночными импульсами и цугами наносекундных импульсов.	39
2.3. Абляция при пониженном давлении. Частицы в глубоких каналах.	48
2.4. Оценка размеров частиц	52
2.5. Влияние частоты повторения импульсов на условия абляции глубоких каналов	54
2.6. Влияние изменения числа наносекундных импульсов в комбинированном импульсе на эффективность абляции глубоких каналов.	62
2.7 Абляция во внешнем электрическом поле. Характеризация микрочастиц в глубоком канале.	68
Выводы к главе 2	84
ГЛАВА 3 Взаимодействие наносекундного излучения с 3-6-слойным графеном на подложке SiO₂/Si	86
3.1 Анализ возможностей лазерноиндуцированной трансформации многослойного графена.	86
3.2 Лазерная нанобработка монокристаллических графеновых листов на подложке SiO ₂ /Si.	90
3.3 Роль водного адсорбата в лазерной модификации графеновых листов.	98
3.4 Лазерный нагрев. Численные оценки.	101
3.5 Лазерноиндуцированная трансформация CVD графена в присутствии водного адсорбата на границе графен-подложка. Влияние перераспределения водного адсорбата на механические свойства графеновых пленок.	107
3.6 Лазерноиндуцированные изменения электронных свойств графеновых структур.	114
3.6.1 Изменения работы выхода электронов графена.	114
3.6.2 Изменения локальной электропроводности графена	118
3.7 Вытеснение водного адсорбата с границы графен-подложка другими полярными жидкостями и влияние лазерного воздействия на свойства таких систем.	123
3.7.1 Лазерноиндуцированное изменения свойств графеновых пленок в присутствии этанола.	123
3.7.2. Лазерноиндуцированное изменения свойств графеновых пленок в присутствии ацетона.	134
Выводы к главе 3	138
Заключение.	140
Список использованной литературы	142

Введение

Актуальность темы.

За прошедшие полвека лазерное излучение приобрело позиции незаменимого инструмента в научном эксперименте и технологии. Широчайший диапазон параметров импульсных лазерных систем, таких как интенсивность лазерного излучения, длина волны излучения, длительность лазерных импульсов и частота их следования, позволяет применять лазеры как с целями достижения высокой производительности, например при абляционном формировании глубоких каналов, лазерной гравировке или резке, так и в приложениях, требующих применения облучения очень низкой интенсивности, например для локальной наномодификации вещества, не затрагивающей его микро- и макрообъемы, как в случаях воздействия на биологические объекты, тонкие пленки, при наноабляции или локальной функционализации поверхности. Современные тенденции к уменьшению длительности лазерных импульсов и увеличению их частоты следования в сочетании с высокой стабильностью параметров излучения от импульса к импульсу обозначили помимо технологических выгод, связанных с ростом производительности, проблемы, сказывающиеся также на эффективности и прецизионности лазерной обработки, связанные с эффектами последействия, проявляющиеся как в облучаемом материале, так и в окружающей его среде.

Настоящая работа посвящена двум, на первый взгляд, совершенно различным режимам лазерного воздействия: высокоинтенсивной лазерной абляции и доабляционной лазерной обработке материалов. Объединяющей их особенностью является зависимость конечного результата микро- нанообработки от эффектов, проявляющихся только при многократном лазерном воздействии. Хорошо известно влияние таких эффектов при многоимпульсном облучении с интенсивностями близкими или превышающими порог абляции обрабатываемого вещества. Так, характерная для абляции короткими лазерными импульсами плазменная экранировка [1–5] вносит значительные изменения как в процесс поглощения лазерной энергии веществом, вызывая перераспределение поглощенной энергии между мишенью и плазмой, так и приводит к модификации локальных условий окружающей среды. В зависимости от условий воздействия при многоимпульсной лазерной абляции необходимо принимать во внимание возможный рост от

импульса к импульсу максимального значения температуры достигаемого в области лазерного воздействия за счет изменения оптических характеристик облучаемого вещества [6], эффекты аккумуляции тепла [7,8] или лазерного охлаждения [9] облучаемого материала при увеличении частоты следования лазерных импульсов. Повышение контраста эмиссионных спектров на воздухе было обнаружено также в двухимпульсной/многоимпульсной спектроскопии лазерной абляционной плазмы вследствие эффекта «просветления», вызванного пробоем газовой среды первым импульсом облучения и снижением доли излучения газовой плазмы в сигнале от второго и последующих импульсов [10–12].

При многоимпульсном лазерном воздействии с интенсивностями ниже порога испарения вещества также могут возникать эффекты аккумуляции. Так при лазерной наноабляции алмаза и алмазоподобных материалов [13,14] реализуется фотохимический механизм удаления атомов углерода, состоящий в фотоиндуцированном ослаблении атомных связей на поверхности образцов с последующим окислением слабосвязанных атомов облучаемого вещества при многоимпульсном воздействии ниже порога графитизации и абляции алмаза. Накопление таких фотоиндуцированных повреждений кристаллической структуры на поверхности при многоимпульсном воздействии определяют возможность послойного удаления атомарных слоев в алмазах и алмазоподобных материалах.

В настоящей работе рассматривается взаимодействие коротких лазерных импульсов, с веществом в нормальных лабораторных условиях на воздухе. Длительность таких импульсов лежит в диапазоне $100 \text{ пс} \div 100 \text{ нс}$, что превышает характерные времена электронно-фононной релаксации в веществе ($1 \div 100 \text{ пс}$) и в режиме абляции реализуется фототермический механизм разрушения [15–17]. Несмотря на то, что изучение взаимодействия нано- и субнаносекундных лазерных импульсов в широком диапазоне интенсивностей (от 10^6 до 10^{13} Вт/см^2) с различными материалами идет уже более пятидесяти лет и его результаты нашли применение во многих технологических процессах [18–20], остается много неразрешенных вопросов и потенциально новых областей применения такого лазерного воздействия. Актуальной остается и рассматриваемая здесь задача эффективного многоимпульсного прецизионного абляционного лазерного сверления протяженных отверстий с высоким аспектным отношением. Учет

деликатного характера новых 2D материалов, например графеновых пленок (с характерной толщиной ~ 1 нм), существенного влияния на их конечные свойства структурных дефектов и состояния поверхностей также требует разработки лазерных технологий их обработки (модификации) с использованием интенсивностей воздействия значительно более низких, чем в случае лазерной микрообработки объемных материалов. Таким образом, решаемые в диссертации задачи позволят повысить производительность и прецизионность лазерной микро- и нанообработки материалов короткими импульсами, что в совокупности с направленностью на технологическое применение результатов исследований делает данную тему диссертации актуальной и востребованной.

Цель диссертационной работы заключается в обнаружении и исследовании эффектов, связанных с многократностью воздействия короткими лазерными импульсами, влияющих на конечные характеристики лазерной микро и нанообработки, в двух режимах облучения: 1) в условиях абляции в глубоких каналах (с аспектным отношением >1) в стали, в условиях формирования лазерной плазмы при ограничении разлета продуктов абляции, 2) при низкоинтенсивном облучении, с интенсивностями ниже порога абляции, многослойного графена на подложке SiO_2/Si ;

Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи**:

1) экспериментальное изучение и характеристика явления снижения скорости и прецизионности многоимпульсной лазерной абляции короткими импульсами в условиях глубоких абляционных каналов в стали; анализ процессов поглощения лазерного излучения и релаксации параметров облучаемой области и атмосферы вблизи нее в условиях абляции в глубоких каналах; определение условий облучения и режимов лазерного воздействия, при которых снижается негативное влияния накопительных эффектов и повышается эффективность лазерной микрообработки;

2) изучение закономерностей, механизмов и результатов воздействия короткоимпульсного лазерного излучения на графеновые структуры при многоимпульсном низкоинтенсивном облучении; разработка лазерных методов создания 2D структур на графене, посредством его локальной лазерной модификации.

Методы исследования.

В экспериментах по лазерному воздействию использовались различные твердотельные лазеры на кристаллах алюмо-иттриевого граната, фторида иттрия-лития легированных неодимом (Nd:YAG, Nd:YLF) с ламповой и диодной накачкой, работающие в диапазоне частот следования от одиночных импульсов до 2 кГц. Использовался также уникальный, разработанный в ИОФРАН, лазер с пассивным пленочным затвором, позволяющий получать варьируемые последовательности (от 1 до 20) коротких импульсов с эффективной частотой их следования ~200 кГц.

Разработанная оптическая схема измерений позволяла контролировать процесс формирования сквозных каналов в аблируемом образце и характеризовать оптическое пропускание лазерной плазмы в условиях стесненного разлета в зависимости от параметров лазерного импульса. В части измерений использовались вакуумные камеры, что позволяло варьировать характеристиками окружающей среды (состав, давление). Анализ полученных результатов осуществлялся численными методами. Характеризация получаемых каналов/кратеров проводилась на оптическом и электронном микроскопе.

Для осуществления лазерного воздействия на ультратонкие структуры, такие как графен, требующие *in-situ* контроля облучаемой поверхности, и диагностики физических свойств таких структур до и после облучения, была реализована комбинированная экспериментальная методика. Данная методика сочетает в себе методы традиционного лазерного воздействия сфокусированным лазерным пучком с диагностикой поверхности методами атомно-силового микроскопа (АСМ).

В качестве образцов были выбраны :

- в экспериментах, посвященных изучению особенностей лазерной абляции в глубоких каналах короткими высокоинтенсивными лазерными импульсами, в качестве образцов использовались стальные пластины различной толщины. Сталь - распространенный конструкционный материал, хорошо поддающимся лазерной обработке с длинами волн от ближнего ИК до УФ, что определяет ее важность с точки зрения практических применений и моделирования взаимодействия лазерного излучения с веществом.

- в экспериментах, посвященных изучению накопительных эффектов при многоимпульсном лазерном воздействии короткими импульсами с

интенсивностями ниже порога испарения вещества, исследовались образцы многослойного (3÷6 слоев) графена полученные методом химического осаждения паров (CVD) на медную пленку (поликристаллический графен) и методом механического расслоения (эксфолиации) высокоориентированного пиролитического графита (монокристаллический графен). Графеновые пленки были перенесены на кремниевые подложки, предварительно покрытые слоем из диоксида кремния толщиной ~300 нм.

Научная новизна результатов работы.

В результате проведенных исследований впервые изучен ряд эффектов, определяющих специфику многоимпульсного воздействия во время лазерной абляции металлов в глубоких каналах и при лазерноиндуцируемой локальной трансформации графеновых листов на гидрофильной подложке в нормальных условиях. Основные результаты работы, вынесенные на защиту, имеют приоритетный характер, составляют научную новизну и играют важную роль в развитии физики взаимодействия лазерного излучения с веществом.

Достоверность полученных результатов исследований обусловлена сопоставлением полученных результатов с экспериментальными и теоретическими работами, опубликованными другими авторами в ведущих российских и зарубежных изданиях, обсуждением результатов работы на многочисленных международных конференциях и публикациями в высокорейтинговых российских и зарубежных журналах.

На защиту выносятся следующие положения:

1. При абляции глубоких каналов в стали высокоинтенсивными короткими (длительностью 300 пс ÷ 200 нс) лазерными импульсами значительная часть падающей энергии поглощается и рассеивается в плазменном облаке, возникающем при пробое воздуха на долгоживущих микро- и наночастицах, накапливающихся в атмосфере каналов между лазерными выстрелами.

2. Уменьшение задержки между аблирующими лазерными импульсами ниже 250 мкс позволяет значительно снизить вероятность пробоя воздуха и экранирующее действие приповерхностной плазмы, и, как следствие, значительно повысить эффективность абляции за счет формирования вблизи испаряемой поверхности относительно долгоживущей горячей разреженной газовой области.

3. Накапливающиеся микро- и наночастицы в аблируемых каналах в течение определенного времени после формирования несут на себе поверхностный заряд, преимущественно положительный и могут эффективно удаляться внешнем электрическим полем, в том числе в процессе абляции.

4. Многоимпульсный лазерный нагрев графеновых структур на подложке SiO₂/Si короткими импульсами с интенсивностями значительно ниже порога испарительной абляции и наноабляции графита на воздухе приводит к устойчивой локальной трансформации поверхности графенового листа без его повреждения за счет перераспределения аккумулированных на интерфейсе графен - подложка слоев водного адсорбата по области поверхности размером ~1 мкм .

5. Лазерноиндуцированное перераспределение адсорбата по границе графен-подложка, а также замещение/вытеснение водных слоев другими полярными жидкостями (этанолом и ацетоном) позволяет осуществлять контролируемое локальное изменение электронных и механических свойств многослойных графеновых структур.

Научно-практическая значимость результатов.

Полученные результаты, по методам подавления лазерного пробоя воздуха инициируемого на микрочастицах в глубоких аблированных каналах, позволяют значительно повысить точность и производительность лазерной микрообработки металлов без привлечения сложного и дорогостоящего вакуумного оборудования.

Лазерноиндуцированная трансформация многослойного графена на гидрофильной подложке позволяет создавать наноструктуры, обратимо и контролируемо управлять локальными физическими свойствами таких структур, не повреждая графен. Модификация свойств стабильна во времени и устойчива к изменениям условий окружающей среды.

Апробация работы и публикации.

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих международных научных конференциях и семинарах: LOYS'2000; ICONO/LAT'05; LAT'07; ALT'06; CLEO'07; NDNC 2016; LPHYS, 2000, 2001; LPpM3 2006, 2007; Topical Meeting on Optoinformatics'08.

По результатам диссертационной работы имеется 32 публикации, из них 15 тезисов докладов на международных конференциях и семинарах, 3 работы в

сборниках трудов международных конференций и 14 печатных работ в российских и иностранных реферируемых изданиях, включенных в перечень рекомендуемых ВАК РФ.

Работы, включенные в диссертацию, выполнялись при поддержке гранта РФФИ 14-22-00243 (2014-2018), государственного контракта №02.452.11.7072 (2006), проекта 2012-1.2.1-12-000-2013-061 по соглашению №8577 между Минобрнауки России, РАН и ИОФ РАН (2013-2015), программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 24 подпрограмма: 1:1П (2012-2017), грантов РФФИ 05-02-16950, 00-02-17535.

Личный вклад.

Все результаты экспериментальных исследований и численного анализа, представленные в настоящей работе, получены лично или при непосредственном участии соискателя. Большинство экспериментальных методик с использованием различных лазерных систем и АСМ, использованных в настоящей работе, были разработаны и созданы при непосредственном участии соискателя.

Структура и объем работы.

Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения и списка использованной литературы. Общий объем диссертации составляет 152 страницы, включая 75 рисунков и список литературы из 155 наименований.

Публикации Пивоварова П.А. по теме диссертации:

1. Klimentov S.M., Garnov S.V., Kononenko T.V., Konov V.I., Pivovarov P.A. and Dausinger F., High rate deep channel ablative formation by picosecond-nanosecond combined laser pulses // Applied Physics A, 1999, Vol.69, S633-S636.
2. Pivovarov P.A., Klimentov S.M., Garnov S.V., Konov V.I., Dausinger F., High effective laser ablation by combination of picosecond and nanosecond pulses // Technical digest of 1st Int. Conf. on Laser optics for young scientists (LOYS'2000), St. Petersburg, Russia, 2000.
3. Klimentov S.M., Garnov S.V., Kononenko T.V., Konov V.I., Pivovarov P.A., Dausinger F., Ablation rate enhancement by combination of picosecond and nanosecond laser pulse trains // 9th Annual Int. Laser physics workshop (LPHYS'2000), Bordeaux, France, 2000.

4. Климентов С. М. , Кононенко Т. В. , Пивоваров П. А. , Гарнов С. В. , Конов В. И. , Прохоров А. М. , Брайтлинг Д. , Даусингер Ф. , Роль плазмы в абляции материалов ультракороткими лазерными импульсами // Квантовая электроника, 2001, том 31, №5 , с.378–382.
5. Klimentov S.M., Pivovarov P.A., Garnov S.V., Kononenko T.V., Konov V.I., Breitling D., Dausinger F., Ablation rate enhancement by combination of picosecond and nanosecond pulse trains: effect of polarization // Int. Workshop in Fundamentals of ablation and drilling with short pulses solid state lasers, Hirschegg, Austria, 2001.
6. Pivovarov P.A., Klimentov S.M., Garnov S.V., Kononenko T.V., Konov V.I., and Dausinger F., Deep channel ablative formation by PIN laser shots // 10th Annual Int. Laser Physics Workshop (LPHYS'01), Moscow, Russia, 2001.
7. Климентов С.М., Гарнов С.В., Конов В.И., Кононенко Т.В., Пивоваров П.А., Царькова О.Г., Брайтлинг Д., Даусингер Ф., Роль низкопорогового пробоя воздуха в абляции материалов короткими лазерными импульсами // 2004, Труды ИОФРАН, том 60, с.13-29.
8. Климентов С.М., Пивоваров П.А., Конов В.И., Брайтлинг Д., Даусингер Ф., Лазерная микрообработка в газовой среде при высокой частоте повторения аблирующих импульсов // Квантовая электроника, 2004, том 34, №.6, с.537-540.
9. Klimentov S.M., Pivovarov P.A., Garnov S.V., Konov V.I., Elimination of charged ablated particles from ambient air // Int. Workshop in Fundamentals of ablation and drilling with short pulses solid state lasers, Hirschegg, Austria, 2004.
10. Pivovarov P.A., Klimentov S.M., Konov V.I., Breitling D., Dausinger F., Effect of high repetition rate on the pulsed laser ablation in gas environment // Int. Conf. on Laser, applications, and technologies (LAT'05), St.Petersburg, Russia, 2005.
11. Pivovarov P.A., Klimentov S.M., Konov V.I., Breitling D., Dausinger F., Effect of high repetition rate on the pulsed laser ablation in gas environment // Proc. SPIE 6161, Int. Conf. on Lasers, applications, and technologies 2005: Laser-assisted micro- and nanotechnologies, 616109 (26 April 2006); doi: 10.1117/12.675016.
12. Klimentov S.M., Konov V.I., Pivovarov P.A., Garnov S.V., Kononenko T.V., Dausinger F., Ablated nano-particles residing in air: characterization, elimination and role in pulsed microdrilling // Int. Conf. in Advanced laser technology (ALT'06), Brasov, Romania, 2006.

13. Pivovarov P.A., Klimentov S.M., Konov V.I., Dausinger F., Ablation efficiency at high repetition rate of short laser pulses // Int. Conf. in Advanced laser technology (ALT'06), Brasov, Romania, 2006.
14. Klimentov S.M., Konov V.I., Pivovarov P.A., Garnov S.V., Kononenko T.V., Dausinger F., Ablated nano-particles residing in air: characterization, elimination and role in pulsed microdrilling // Proc. SPIE 6606, Advanced laser technologies 2006, 66060H (25 April 2007); doi: 10.1117/12.729582.
15. Pivovarov P.A., Klimentov S.M., Konov V.I., Dausinger F., Ablation efficiency at high repetition rate of short laser pulses // Proc. SPIE 6606, Advanced laser technologies 2006, 66060Y (25 April 2007); doi: 10.1117/12.729648.
16. Klimentov S.M., Pivovarov P.A., Konov V.I., Walter D., Dausinger F., Charged nano-particles generated at ablation in air and their role in pulsed microdrilling // 18th Int. Congress CLEO/Europe - IQEC, Munich, Germany, 2007.
17. Klimentov S.M., Pivovarov P.A., Konov V.I., Walter D., Dausinger F., Generation of charged nano-particles at ablation in air and their role in pulsed microdrilling // Int. Conf. on Laser, applications, and technologies (ALT'07), Minsk, Belarus. 2007.
18. Pivovarov P.A., Klimentov S.M., Konov V.I., Breitling D., Dausinger F., Characterization of residual ablated micro-particles in air and their role in channel formation by short laser pulses // IIIrd Int. Workshop in Math modeling in laser-plasma phenomena (LPpM³), Moscow, Russia, 2006.
19. Климентов С.М., Пивоваров П.А., Конов В.И., Гарнов С.В., Аблированные наночастицы в воздухе и их роль в импульсной лазерной микрообработке // 4^{ый} международным семинар по Математическому моделированию в лазерно-плазменных процессах (LPpM³), Москва, РФ, 2007.
20. Пивоваров П.А., Климентов С.М., Конов В.И., Сравнение различных частотных режимов абляции стали короткими лазерными импульсами // 4^{ый} международным семинар по Математическому моделированию в лазерно-плазменных процессах (LPpM³), Москва, РФ, 2007.
21. Klimentov S.M., Garnov S.V., Konov V.I., Kononenko T.V., Pivovarov P.A., Tsarkova O.G., Breitling D., Dausinger F., Effect of low-threshold air breakdown on material ablation by short laser pulses // Physics of Wave Phenomena, 2007, Vol.15 №1, P. 1–11.

22. Klimentov S.M., Pivovarov P.A., Konov V.I., Klimentov D.S., Dausinger F., Generation of long-living charged nanoparticles at ablation in air and their role in pulsed microdrilling // *Laser Physics*, 2008, Vol.18 №6, P. 1–6.
23. Frolov V.D., Pivovarov P.A., Zavedeev E.V., Komlenok M.S., Kononenko V.V., Konov V.I., Laser nanoablation of graphite // *Applied Physics A*, 2014, Vol. 114, №1, P. 51-55.
24. Фролов В.Д., Пивоваров П.А., Тупицин И.М., Заведеев Е.В., Переверзев В.Г., Конов В.И., Лазерная наноабляция графита в атмосфере аргона. // *Краткие сообщения по физике ФИАН*, 2014, Vol. 41, №11, P. 38-42.
25. Фролов В.Д., Заведеев, Е.В., Пивоваров П.А., Григоренко А.Н., Конов В.И., Вода на границе графен-подложка: взаимодействия с короткими лазерными импульсами // *Квантовая электроника*, 2015, том 45, №12, с. 1166–1170.
26. Frolov V.D., Pivovarov P.A., Zavedeev E.V., Khomich A.A., Konov V.I., Laser-induced local profile transformation of multilayered graphene on a substrate // *Optics and Laser Technology*, 2015, Vol. 69, №6, Pages 34-38.
27. Konov V.I., Frolov V.D., Pivovarov P.A., Zavedeev E.V., Khomich A.A., Grigorenko A.N., Laser-induced local profile transformation of multilayered graphene on a substrate //, *Int. Conf. on Laser, applications, and technologies (ALT'15)*, Faro, Portugal, 2015.
28. Pivovarov, P.A., Frolov, V.D., Zavedeev, E.V., Khomich, A.A., Konov, V.I., Laser induced modification of mechanical properties of nanostructures: graphene-water adsorbate-substrate // *Laser Physics*, 2016, Vol.26, №8, art. no. 084002.
29. Frolov V.D. , Pivovarov P.A., Konov V.I., Local electroconductivity of graphene // *10th Int. Conf. on New diamond and nano carbons*, Xi'an, China, 2016.
30. Frolov V.D., Pivovarov P.A., Zavedeev E.V., Konov V.I., Influence of laser irradiation on local electronic properties of graphene in the presence of water adsorbate // *Optics and Laser Technology*, 2017, Vol.90, P.216-221
31. Пивоваров П.А. , Фролов В.Д. , Заведеев Е.В. , Конов В.И. , Лазерно-индуцированная модификация графена в присутствии этанола на границе графен–подложка // *Квантовая электроника*, 2017, том 47, №11, с.1017–1022

32. Пивоваров П.А., Фролов В.Д., Заведеев Е.В., Конов В.И., Изменение электронных свойств графена в присутствии паров ацетона // Краткие сообщения по физике ФИАН, 2018, Vol. 41, №11, P. 38-42.

ГЛАВА 1. Обзор литературы

1.1 Обзор литературы по лазерной абляции короткими лазерными импульсами и специфике лазерного сверления глубоких каналов.

В качестве инструмента воздействия в настоящее время используются, в основном, лазеры генерирующие короткие и ультракороткие импульсы в широком диапазоне интенсивностей излучения и частот их следования. К коротким лазерным импульсам можно отнести импульсы нано и субнаносекундной длительности (100пс -10нс), к ультракоротким – фемтосекундные импульсы и импульсы длительностью несколько пикосекунд (100фс-10пс). Такое разделение, несмотря на кажущуюся условность, связано с различием механизмов воздействия на электронную и ионную подсистему и, соответственно, с разными подходами к описанию процессов абляции, протекание которых определяется временем электронно-фононной релаксации в веществе. Для твердых веществ, подвергающихся лазерному воздействию, в большинстве практически важных случаев (металлы, полупроводники, диэлектрики), это время лежит во временном интервале 1-100пс.

Для описания нагрева и испарения вещества, поглощающего короткие лазерные импульсы с длительностью 100пс -100нс, широко используют модели, основанные на тепловом механизме испарения [17]. Характерной особенностью лазерной абляции короткими импульсами, является эффект самовоздействия [1,2,5,21], при котором значительная часть падающей энергии лазерного излучения поглощается и рассеивается в абляционной плазме, образующейся в начале действия лазерного импульса. Это обусловлено превышением длительности лазерного импульса над характерными временами развития облака эрозивной плазмы, которой отвечает ионизация паров аблируемой мишени и инициируемого ей пробоя окружающего воздуха. Характерная температура образующейся таким образом плазмы достигает 10^5K .

При переходе к ультракороткой длительности импульса (100фс-10пс) с уменьшением глубины теплового воздействия за время его действия возрастает объемная плотность энергии и интенсивность излучения, вкладываемая в аблируемое вещество, что приводит к инициированию целого ряда физических эффектов связанных с его электронной подсистемой, таких как, отрыв электронной

температуры от решеточной [22,23] или фото и термостимулированная эмиссия электронов [24–26]. Для описания лазерного воздействия на вещество в этом диапазоне длительностей часто используют двухтемпературную модель [27], в которой рассматриваются две подсистемы электронная и ионная. Энергию лазерного импульса приобретает при этом электронная подсистема и позже передает ее ионной. С уменьшением длительности импульса снижается плазменная экранировка излучения, характерная для абляции короткими лазерными импульсами. Но с ростом интенсивности излучения возникают другие нелинейные эффекты, проявляющиеся как при поглощении лазерной энергии в аблируемом материале так и в окружающей его атмосфере [28–31].

Настоящая работа посвящена, в частности, изучению процессов абляции глубоких каналов в металлах короткими интенсивными лазерными импульсами. Лазерное сверление протяженных каналов в различных материалах, как отмечалось во введении находит применение в различных областях жизни, например, в микроэлектронике (микросверление печатных плат [18]), в самолетостроении (микроотверстия в обшивке самолетов для получения ламинарного потока воздуха [19,20]) и для многих других направлений (топливные инжекторы, фильтры, сопла и т.д.). Основными характеристиками аблируемых каналов является их аспектное отношение (т.е. отношение их глубины к диаметру), а также прецизионность сверления, которая характеризуется максимально возможной вертикальностью стенок и соосностью с направлением распространения падающего лазерного излучения получаемого канала и близостью его диаметра к диаметру перетяжки лазерного пучка. Есть материалы, например, полимеры, позволяющие получать при лазерном сверлении каналы с очень высокими аспектными отношениями (300-600) [32]. Это достигается за счет хорошего объемного поглощения и очень низкого порога разрушения, не превышающего порога возникновения приповерхностной плазмы. Такие условия воздействия позволяют избежать главной проблемы, характерной для абляции глубоких каналов высокоинтенсивными короткими лазерными импульсами – плазменной экранировки лазерного излучения во время действия импульса [1,2,5,21]. Однако, в большинстве практически значимых случаев плазменной экранировки избежать не удастся. Использование высоких интенсивностей лазерного излучения и высоких

частот повторения импульсов обусловлено стремлением повысить производительность лазерной обработки. Изучению особенностей и преимуществ частотных режимов абляции во многом посвящена моя работа.

Плазменная экранировка при импульсной лазерной абляции является одной из ключевых проблем с точки зрения достижения высокого качества и эффективности обработки материалов. Важный аспект этой проблемы состоит также в том, что решение многих технологических задач требует больших скоростей, достигающихся при высокой плотности энергии ($10\text{--}1000 \text{ Дж/см}^2$), а формируемые структуры зачастую представляют собой узкие и глубокие каналы. Проблемы лазерной плазмы и экранировки в таких каналах встают более остро, чем при поверхностной абляции. Образующаяся лазерная плазма неизбежно взаимодействует не только с облучаемой поверхностью, но и с боковыми стенками образующихся кратеров, что значительно снижает эффективность процесса и ухудшает его точность. С ростом глубины сверления повышается и плотность экранирующего и рассеивающего плазменного облака из-за ограничения его расширения, а также за счет абляции стенок кратера переизлучением плазменной области [2]. При этом температура и плотность плазмы лавинообразно нарастают за счет поглощения энергии лазерного излучения в процессе обратного тормозного излучения электронов при столкновении с ионами и нейтральными атомами или за счет фотоионизации. В работе [33] показано, что указанные параметры плазмы сильно зависят от геометрии плазменного облака. При лазерном воздействии с $\lambda=266 \text{ нм}$ короткими лазерными импульсами с плотностью энергии $\sim 50 \text{ Дж/см}^2$ (диаметр перетяжки лазерного пучка 50 мкм) наименьшие температуры наблюдались при абляции плоской (исходной) поверхности плавленого кварца, т.е. при свободном расширении плазменного облака. С ростом глубины узкого кратера (с входным диаметром 80 мкм) до 500 мкм температура увеличивалась более чем в четыре раза.

Влияние плазменной экранировки падающего лазерного излучения на форму получаемых сквозных каналов анализируется во многих работах, например [34–36]. При этом отмечается, что травление плазменным облаком стенок кратера и переосаждение аблированных частиц и расплава может драматически изменять их форму. Так, входной диаметр канала может в несколько раз превышать размер

перетяжки лазерного пучка и диаметр выходного отверстия. На входе в канал образуются высокие бортики из переосажденного аблированного материала и стенки канала, как правило, не вертикальны. Теоретические расчеты без учета травления стенок канала плазмой показывают, что каналы можно получать цилиндрической формы (вертикальные стенки) и даже расширяющиеся (с выходным диаметром больше входного) (см. обзор [32]).

Таким образом, снижение эффекта плазменной экранировки становится особенно важным при сверления глубоких каналов короткими высокоинтенсивными импульсами в различных материалах.

Энергия лазерного излучения, поглощаемая в плазме, зависит от длины волны. Механизмы передачи энергии световой волны в плазму, такие как радиационный нагрев плазмы за счет фотоионизации и поглощение за счет обратного тормозного излучения [37–39], предсказывают рост поглощения с увеличением длины волны. А т.к. плазменное облако взаимодействует с боковыми стенками аблированного глубокого кратера, то зависимость поглощательной способности плазмы от длины волны неизбежно сказывается на геометрии получаемых сквозных каналов. Влияние длины волны падающего излучения на результат микрообработки медных образцов наносекундными лазерными импульсами продемонстрирован в экспериментальной работе [40] для трех длин волн 1064, 532 и 355 нм.

Влияние плазменной экранировки также сильно зависит от состава окружающей аблируемой среды. При поверхностной абляции эрозионная плазма, возникающая в начале действия лазерного импульса, может приводит к плазмообразованию в окружающем мишень воздухе/газе (пробой газа) [1,41]. Состав и давление окружающей газовой среды влияет на процесс передачи лазерной энергии мишени. Взаимодействие излучения с поверхностью определяет особенности гидродинамического расширения плазменного облака, его охлаждения, а также влияет на параметры лазерного плюма, плотность зарядов, температуру [42]. Значительно снизить эффект плазменной экранировки удастся при абляции в условиях пониженного давления окружающей среды [3,43–45]. Но применение вакуумных камер, как уже отмечалось во введении, с периодической

загрузкой и разгрузкой в технологическом процессе сильно усложняет и удорожает его, а также снижает производительность.

Методам повышения прецизионности лазерной микрообработки и абляции сквозных каналов посвящено много исследований. Например, в работе [46] предложен метод уменьшения влияния травления плазмой боковых стенок канала за счет применения двух стадий при абляции глубоких каналов в кремнии, что позволило получать отверстия с аспектным отношением ~ 12 . На первой стадии идет формирование сквозного канала, но с диаметром меньше желаемого, наносекундными импульсами с низкой энергией в импульсе. Затем вторая серия импульсов с большей энергией расширяет канал до желаемого диаметра. При этом стенки получаются более вертикальными и диаметр выходного отверстия близок к диаметру входного, что является следствием снижения плотности плазмы в глубоком канале и более свободного разлета абляционной плазмы во время второй серии лазерного воздействия. Метод позволяет повысить качество получаемых каналов путем снижения производительности и увеличения диаметра итогового отверстия.

Другим опробованным способом снижения влияния плазменного травления стенок на абляцию глубоких каналов, за счет снижения плотности и температуры плазменного облака при изменении геометрии кратера, является сверление с помощью обхода лазерным пучком по спиральной траектории, многократно перемещаясь относительно поверхности образца по окружности, смещая по мере углубления аблируемого кратера положение перетяжки лазерного пучка вглубь мишени [47]. При этом получаются каналы с хорошей цилиндричностью, но с диаметром значительно превосходящим диаметр перетяжки лазерного пучка. Данный метод обеспечивает более свободный разлет плазмы и позволяет работать при плотностях энергии близких к порогу абляции материала, что также снижает влияние плазменной экранировки на итоговую форму канала. Абляция вблизи порога дает возможность снизить диаметр получаемого канала, но при этом еще более снижается производительность метода.

Таким образом, снижение негативного влияния абляционной плазмы на качество получаемых каналов, зачастую, идет за счет снижения производительности и эффективности процесса абляции, что делает исследования в

этой области физики взаимодействия лазерного излучения с веществом востребованными.

Разработка методов повышающих эффективность лазерной абляции в глубоких каналах требует анализа процессов нагрева мишени короткими лазерными импульсами, сопутствующего плазмообразования и пробоя воздуха вблизи аблируемой поверхности. Исследованиям этих процессов посвящено множество экспериментальных и теоретических работ, например [15,41,48–52]. Я коротко остановлюсь на тех из них, которые наиболее близко соответствующих экспериментальным условиям моей работы. Для оценки параметров плазмы во время и после окончания воздействия одиночного лазерного импульса мы использовали результаты экспериментальных работ по измерениям термодинамических параметров наносекундной плазмы на твердой мишени при воздействии одиночных лазерных импульсов в диапазоне интенсивностей от 10^8 до 10^{13} Вт/см². В данных экспериментах использовался твердотельный лазер с низкой исходной расходимостью излучения с $\lambda=1060$ нм, что позволяло эффективно преобразовывать его во вторую ($\lambda=530$ нм) и четвертую ($\lambda=265$ нм) гармоники. Одиночный лазерный импульс длительностью ~ 10 нс формировался с помощью пассивного затвора на кристалле LiF, причем длительность переднего фронта импульса дополнительно укорачивалась электрооптическим затвором и составляла ~ 1 нс. Такой резкий передний фронт позволил измерять температуру и давление плазмы с разрешением $\Delta t \sim 1$ нс и диагностировать плазму в непосредственной близости к поверхности мишени. В экспериментах по определению максимальной электронной температуры в приближении одномерного разлета плазмы использовался метод, основанный на измерении ЭДС двойного зарядного слоя E [53] на границе лазерной плазмы и окружающего ее разреженного газа (остаточного газа) в вакуумной камере при давлениях 0,1-1 мбар, что позволило избежать уменьшения электропроводности. Измерения ЭДС проходили в схеме, состоящей из проводящего образца (алюминиевого или медного) и зонда в форме кольца диаметром 5мм отнесенного вдоль оптической оси на расстояние 4мм от образца в направлении лазерного источника. Размер лазерного пятна на поверхности образца изменялся от минимального, 80мкм в фокусе линзы с $f=1$ м, до 3 мм путем смещения образца вдоль каустики пучка. В опытах зонд погружался

в плазму остаточного газа (ионизованного УФ излучением абляционной плазмы) вблизи плазмы мишени, при этом дебаевский радиус плазмы остаточного газа был заметно меньше расстояния от мишени до зонда, а ее собственное сопротивление было мало в сравнении с сопротивлением нагрузки зонда. Поэтому можно было считать, что зонд через плазму разреженного газа гальванически подсоединялся к ЭДС E двойного слоя на границе лазерной плазмы, а реально измеряемая в эксперименте зависимость от времени потенциала электрического зонда $U(t)$ отвечала зависимости $E(t)$. Измерения показали отсутствие зависимости ЭДС E от длины волны лазерного излучения во всем диапазоне интенсивностей. Оценка электронной температуры плазмы T_e по величине ЭДС E проводилась в предположении того, что электроны покидают плазму с тепловыми скоростями в приближении адиабатического разлета плазмы по формуле $eE = AkT_e$, где e – заряд электрона. Значение $A \approx 0,45$ было оценено по независимым измерениям температуры плазмы на основании данных рентгеновской спектроскопии ее собственного свечения при $I = 10^{13}$ Вт/см², и слабо зависела от T_e , что позволяло использовать данное значение во всем диапазоне интенсивностей лазерного излучения. В условиях эксперимента максимум температуры плазмы $T_e(t)$ достигался в области одномерного разлета вблизи мишени, когда расстояние от плазменного фронта до мишени не превышало размера лазерного пятна на поверхности образца. Было обнаружено, что максимум плазменной температуры не зависит от частоты лазерного излучения и размера области фокусировки и определяется только его интенсивностью:

$$\frac{T_e}{16} = \left(\frac{I}{10^9} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

где T_e измеряется в эВ

Давление плазмы на мишень p усредненное по времени лазерного импульса τ в зависимости от интенсивности лазерного излучения, его длины волны λ и диаметра фокусировки d определялось путем измерения импульса отдачи плазмы в мишень $J = pS\tau$, где S – площадь пятна фокусировки. Сам импульс измерялся по баллистическому отклонению маятника малой массы, прикрепленного к алюминиевой мишени на бифилярной подвеске и помещенного в вакуумную

камеру. Измерения показали, так же как и в случае измерения температуры плазмы, отсутствие влияния λ и d на давление плазмы и его рост в диапазоне интенсивностей $I=10^9-10^{13}$ Вт/см² от $2,6 \cdot 10^3$ до $1,7 \cdot 10^6$ бар по эмпирическому соотношению:

$$p = \left(\frac{I}{6 \cdot 10^5} \right)^{\frac{5}{6}} \quad (2)$$

Регистрация скорости движения плазмы вблизи мишени производилась по щелевым разверткам собственного свечения, которые регистрировались с помощью электронно-оптической камеры. Ограничения пространственного разрешения оптической схемы позволили измерять скорость при интенсивностях $I \geq 10^{11}$ Вт/см² и максимальной фокусировке, когда продольный размер пламенного облака сравним с диаметром пятна фокусировки. Скорость плазмы с характерной величиной $V_i \sim 10^7$ см/с медленно растет с интенсивностью I . Данные измерения показали, что скорость ее разлета хорошо описывается формулой ионного звука $\sqrt{ZT_e/m_i} \sim I^{1/6}$, полученной по соотношению (1). При этом абсолютные величины измеренных скоростей примерно вдвое превышают расчетные. Кратность ионизации атомов мишени Z была определена по потенциалам их ионизации Δ из условия $T \approx 0,2\Delta$.

В предположении равновесности плазмы ($T_e = T_i = T$) и ее идеальности, при которой потенциальная энергия кулоновского притяжения частиц много меньше тепловой, а состояния плазмы описывается уравнением $p = (n_e + n_i)T$, суммарная плотность электронов n_e и ионов $n_i = n_e/Z$ согласно соотношениям (1) и (2) дается выражением:

$$n_e + n_i \cong 2,3 \cdot 10^{15} \sqrt{I} \quad (3)$$

Согласно [54] время электрон-электронной релаксации t_{ee} дается соотношением:

$$t_{ee} = \frac{3m_e^2 \left(\frac{3kT_e}{m_e} \right)^{\frac{3}{2}}}{16\pi e^4 n_e \ln \Lambda_{ee}} \quad (4)$$

где $\Lambda_{ee} = (3/2e^3)(k^3 T_e^3 / \pi n_e)^{1/2}$. Таким образом, с учетом (1) и (2) получаем, что $t_{ee} \sim T_e^{3/2} / n_e \sim \text{const}(I)$ практически не зависит от интенсивности лазерного излучения,

т.к. зависимость от I кулоновского логарифма ($\ln A_{ee}$) слаба и поэтому не учитывается. Оценка времени электрон-электронной релаксации при $I=10^{13}$ Вт/см² дает значение $t_{ee} \approx 2,5 \cdot 10^{-14}$ с. Т.е. во всем экспериментальном диапазоне интенсивностей лазерного излучения время установления теплового равновесия электронной подсистемы много меньше минимального времени установления максимальной температуры плазмы, равного длительности переднего фронта лазерного импульса $\Delta t = 1$ нс.

Оценка времени выравнивания ионной и электронной температур плазмы по формуле [54] :

$$t_{ei} = \sqrt{\pi/6} \frac{m_e m_i \left(\frac{3kT_e}{m_e}\right)^{\frac{3}{2}}}{8\pi e^4 (n_e + n_i) Z^2 \ln A_{ei}} \quad (5)$$

где $A_{ee} = (3/2e^3 Z)(k^3 T_e^3 / \pi n_e)^{1/2}$. С учетом слабой зависимости Z от I в рассматриваемом диапазоне интенсивностей, также получаем, что $t_{ei} \sim \text{const}(I)$ и при $I=10^{13}$ Вт/см² получаем $t_{ei} \approx 10^{-11}$ с, что также значительно меньше времени установления максимальной температуры плазмы. Таким образом, при воздействии коротких лазерных импульсов подтверждается предположение о тепловом равновесии плазмы ($T_e = T_i = T$). Оценка максимального отклонения давления от давления идеальной плазмы в рассматриваемом диапазоне интенсивностей $\Delta p/p \leq 5\%$. Такое отклонение не может радикально изменить плотность плазмы и плазму можно считать идеальной.

Оценки по уравнениям (1)-(3) в предположении расширения в вакуум плазмы с давлением p вдоль оси x дают значение плотности потока переносимой ею энергии $W = V_i \cdot p = (0,66-1,3) \cdot 10^{13}$ Вт/см² при $I=10^{13}$ Вт/см², это может означать, что почти все падающее излучение на плазму, либо его существенная часть идет на нагрев и расширение плазмы.

При переходе к поверхностной абляции с интенсивностями выше 10^8 Вт/см² в условиях нормального давления воздуха необходимо учитывать плазмообразование в воздухе с развитием экранировки поверхности мишени уже преимущественно воздушной плазмой [1,41,55,56]. Более поздние работы посвященные спектральному анализу динамики остывания абляционной плазмы после лазерного воздействия пико и наносекундными импульсами на металлы в

воздухе [57,58] продемонстрировали не значительное (до 30%-40%) завышения оценок параметров плазмы в работах Буфетов и др. Таким образом, с учетом того, что разброс, измеренных в работах [51,52] значений потенциала зонда для всего диапазона интенсивностей наносекундного лазерного излучения относительно аппроксимирующей зависимости, соответствовал, как отмечали авторы исследований, отклонению равному 30%, рассмотренные оценки параметров плазмы являются актуальными в настоящее время и позволяют производить характеризацию процессов абляции при воздействии интенсивных коротких лазерных импульсов.

1.2 Графен на подложках. Лазерные методы обработки

Уникальные физико-химические свойства, такие как высокая тепло и электропроводность, регулируемая ширина запрещенной зоны, квантовый эффект Холла, высокая упругость и чрезвычайно высокая подвижность носителей и др. делает графен привлекательным для его прикладного использования и для создания новых наноматериалов с уникальными электрическими и теплофизическими свойствами [59–64], в частности, элементов для фотоники и оптоэлектроники, как например высокочастотные транзисторы [65], фотодетекторы и оптические модуляторы [66,67] .

При выборе условий лазерного облучения на структуры на основе графеновых листов необходимо не высокая производительность, как в большинстве случаев обработки объемных материалов высокоинтенсивными лазерными импульсами, а избирательность воздействия, тонкая перестройка локальных свойств как самого графена, так и всей облучаемой структуры.

Физические свойства графена, такие как тепло- и электропроводность, зависят от способа получения графеновых листов, от условий их переноса на подложки , от свойств самих подложек, как объемных так и поверхностных, а также от условий окружающей среды, в которой структуры будут подвергаться лазерному воздействию.

1.2.1 Методы получения графена.

В настоящее время можно выделить три основных метода получения графена с разным числом слоев, используемых как в физико-химических исследованиях, так и в технологии. Я не буду подробно характеризовать методы, а

лишь сконцентрирую внимание на их отличительных особенностях, которые определяют конечные характеристики рассматриваемого 2D материала и перспективы его использования в нанотехнологии и экспериментах по изучению возможностей применения лазерного импульсного воздействия для контролируемого изменения физических свойств графеновых структур.

Метод механического расслоения или эксфолиации высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) (так называемый метод скотча) позволяет получать графен с разным числом монокристаллических слоев графита, отличающихся низким уровнем дефектов исходной углеродной структуры [68] (и ссылки в данной статье).

Вариацией такого метода является расслоение ВОПГ в растворителе с поверхностно активными веществами (ПАВ) [69]. С одной стороны использование таких жидкостей повышает стабильность графена относительно сворачивания и скручивания. Подобная неустойчивость, которая является проявлением тепловых флуктуаций и исчезает лишь при $T = 0^\circ\text{K}$, характерна для любой свободной двумерной идеальной пленки [70–72]. Были подобраны органические растворители с оптимальным для графена поверхностным натяжением (поверхностной энергией Гельмгольца, составляющей $\sim 40\text{-}50$ мДж/м²), позволяющие стабилизировать поверхность графеновых чешуек [73]. С другой стороны растворитель позволяет хорошо расслаивать графит в ультразвуке за счет Ван-дер-Вальсовой природы взаимодействия молекул растворителя с графеновыми слоями, взаимодействие между которыми также определяется силами Ван-дер-Вальса [74].

К положительным сторонам метода расслоения можно отнести высокое качество графеновых слоев связанное с характеристиками исходного ВОПГ и относительно большие латеральные размеры отдельных монокристаллических графеновых чешуек (до 100 мкм). К недостаткам данного метода относится невозможность получения графеновых листов с заданным числом слоев (отличным от одного) и заданного размера. Эти недостатки не позволяют использовать такой графен в технологических процессах. Также необходимо обратить внимание на тщательную очистку от сопутствующих веществ (клея, ПАВ, растворителей и др.).

Другим распространенным методом получения графена является метод химического осаждения паров (CVD метод) на медную или никелевую фольгу [75]

с последующим переносом графеновых слоев на выбранную подложку. Таким методом получены графеновые листы метровых размеров [64]. Но также как и в случае метода расслоения, в CVD методе тяжело контролировать число слоев в процессе роста свыше одного слоя по всей поверхности получаемого материала. Но данный метод обладает относительно невысокой стоимостью при получении поликристаллических слоев графена с размером кристаллитов от 100 нм до 10 мкм. Получение же протяженных монокристаллических графеновых листов методом CVD в настоящее время практически не проводится, т.к. требует поддержания стабильных условий осаждения по всей поверхности металлической фольги и высокого качества самой поверхности, что делает этот метод сложным и затратным. Перенос с металлических пленок на другие подложки, также может приводить к снижению качества структуры получаемого графена [76].

Третьим распространенным методом получения является эпитаксиальный рост графена из карбида кремния [77,78]. Слои графена формируются при термическом разложении поверхности подложки SiC в вакууме. Структура графена сильно зависит от того на какой грани SiC идет рост [79,80]. При сублимации кремния на C-грани получается в основном разориентированные друг относительно друга отдельные чешуйки монослойного графена. При этом толщина графитизированного слоя соответствует двум углеродным слоям, а поскольку на границе SiC-C из-за разности работ выхода двух материалов образуется нескомпенсированный заряд, свойства такой пленки оказываются эквивалентны свойствам однослойного графена [81,82]. Выращенные пленки на Si-грани в основном имеют один монослой графена и более однородную структуру в виде длинных так называемых террас шириной до 2 мкм. Такая ориентация SiC выглядит наиболее перспективной для создания устройств на их основе с точки зрения морфологии и структуры однослойной пленки. Отличительной особенностью, и, в чем то, преимуществом, данной технологии роста графена является отсутствие необходимости переноса выращенной графеновой пленки на новую подложку. Но важной особенностью метода, ограничивающей его применение в электронике, помимо проблем с получением многослойных однородных пленок, является использование в процессе роста высоких температур (свыше 1000° C). К недостаткам данного метода, не позволяющим широко его

использовать в технологии, можно отнести стоимость пластин SiC высокого структурного качества с протяженной (более 10 мм) атомарно-гладкой поверхностью роста (террас).

Для экспериментальных исследований нами были выбраны образцы полученные методом эксфолиации (расслоения ВОПГ). Это позволило исследовать отдельные монокристаллические чешуйки сравнительно больших латеральных размеров (в сравнении с размером перетяжки лазерного пучка), содержащих различное число слоев. Так же исследовались поликристаллические многослойные образцы CVD графена, как наиболее распространенные и доступные в настоящее время для технологического процесса. Все графеновые пленки переносились на подложки SiO₂/Si.

Как отмечалось выше, процесс переноса графена на подложки может оказывать существенное влияние на свойства графеновых структур. Перенос зачастую происходит в нормальных лабораторных условиях при естественной влажности, что может сказываться на свойствах графеновых структур.

1.2.2 Подложка SiO₂/Si. Влияние на конечные свойства графеновых пленок.

Графеновые пленки наносились на двуокись кремния (SiO₂) – тонкий слой толщиной ~300нм на кремниевой подложке. Такая подложка обладает несколькими важными для нас свойствами. Как было отмечено выше, двумерным пленкам свойственна нестабильность по отношению к сворачиванию и скручиванию. В 2004 была опубликована работа, показывающая, что стабилизация графена на подложках SiO₂/Si достигается благодаря наличию связи с тонким слоем диэлектрика SiO₂ по аналогии с тонкими плёнками, выращенными с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии [68]. Вторым не менее важным для нас свойством подложек SiO₂/Si является их способность визуализировать слои графена [83,84]. Слой SiO₂ толщиной 100 или 300 нм может обеспечить оптический контраст для монослоя графена вплоть до 15% [85]. Этот факт позволяет легче ориентироваться на поверхности исследуемых образцов содержащих разное число слоев графена. Также это позволяет проводить диагностику состояния слоев графена после лазерного воздействия с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния [86].

Изучение влияния подложки SiO₂ на свойства графеновых структур является предметом многих исследований и многих споров. Так расчеты, проведенные на основе первых принципов по теории функционала плотности (ТФП) [87], показали возможность образования разных по силе связей графена с идеализированной решеткой SiO₂. Графен может образовывать слабую и сильную связи с атомами подложки (Si и O соответственно). При образовании таких связей может происходить смещение обобществленного электрона как к атому углерода (Si-C), что приводит к электронному легированию графена, так и к атому кислорода, что инициирует преимущественное дырочное легирование графена на подложке SiO₂. При этом сильные связи могут искривлять поверхность, т.к. характерная длина связи C-O 1,45 Å, а расстояние графена от подложки и межслойное расстояние 3,4 Å. С возрастанием номера слоя графена, считая от подложки, эффект электронного легирования уменьшается за счет экранирующего действия следующих слоев.

Исследования влияния числа слоев графена на измерения работы выхода электронов методом сканирующей Кельвин-микроскопии (СКМ) показали уменьшение работы выхода с ростом числа слоев графена на подложке SiO₂. Это обусловлено снижением сдвига энергии Ферми относительно точки Дирака [88], с уровня заметно превышающего значения характерные для идеального графена (4,5-4,6 эВ), оцененного исходя из первых принципов и ТФП. Что говорит, во-первых, в пользу дырочного легирования графена на подложках с SiO₂, а во-вторых, показывает заметную межслойную экранировку заряда на интерфейсе графен-подложка, которая возрастает с ростом числа монослоев, достигая насыщения при числе слоев ~4-5.

Исследования монослойного графена на подложке SiO₂ [89] с помощью сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием ультравысокого вакуума показали заметное различие в толщине. На воздухе (до выдерживания в вакууме) толщина была ~1 нм, а в вакууме уменьшалась до 0,42 нм, почти достигая теоретической толщины графенового слоя в 0,34 нм. Возможным объяснением данного эффекта является появление слоев адсорбата, как на поверхности графена, так и на границе графен-подложка. Стоит отметить, что SiO₂ гидрофилен в нормальных условиях [90].

Авторами многих исследований отмечается большое влияние на электронные свойства графеновых пленок со стороны подложки, а также важная роль поверхностных эффектов, таких как образование дипольного слоя благодаря полярности молекул подложки или адсорбата на ее поверхности [91–94].

1.2.3 Графен на подложке и водный адсорбат.

Влиянию адсорбата, находящегося как на внешней поверхности графена так и на поверхности обращенной к подложке, на электронные свойства графеновых структур посвящено множество экспериментальных и теоретических работ. Причем большие споры вызывают механизмы накопления и удержания адсорбированных слоев на указанных границах. Расчеты по ТФП показали, что энергия связи молекул воды в кластере на порядок больше энергии адсорбции между кластером и графеном. Данный факт указывает на то, что графен очень гидрофобен [95,96]. Передача заряда между графеновым листом и кластерами воды, которые могут влиять на плотность носителей заряда и, следовательно, сопротивление графена, очень малы. Молекулы в кластере воды склонны ориентировать свои дипольные моменты в противоположных направлениях, давая почти нулевой средний дипольный момент. Но в случае перехода в ледоподобное состояние кластеров воды дипольные моменты разных молекул ориентируются по выделенным направлениям, что приводит к появлению заметного суммарного дипольного момента, который может сильно влиять на электронные свойства графена. Возможное нахождение водного адсорбата на границе графен-подложка в состоянии льда отмечается в нескольких исследованиях [90,97–99]. Диффузия водного адсорбата на границу графена с подложкой идет в основном по границам кристаллитов, а присутствие льда на границе графен-SiO₂ подложка [98] может объяснять стабильность листов (отсутствие скручивания) при вымачивании образцов в воде в течении нескольких месяцев. Наличие в нормальных условиях на поверхности SiO₂ слоев льда подтверждены с помощью инфракрасной спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения [100]. При относительной влажности окружающей среды 0-30% на подложке зафиксированы только 1-2 слоя льда, с ростом влажности выше 30% на поверхности льда обнаруживаются островки и слои жидкой воды (вплоть до 10 слоев воды). В тоже время авторы теоретических исследований [97] показали, что не обязательно слой

воды на поверхности графена должен быть в состоянии льда. Важным фактором, оказывающим влияние на электронные свойства и стабильность графеновых листов, является нахождение слоев водного адсорбата на границе графен-гидрофильная подложка. Поверхностные молекулы подложки могут ориентировать молекулы воды, тем самым увеличивая средний дипольный момент слоя адсорбата увеличивая связь графена с адсорбатом и подложкой. При этом также отмечается, что влияние воды на свойства графеновых пленок сильно зависит от количества и типа дефектов подложки. Рост плотности дефектов приводит к увеличению областей локального скопления воды на границе графен-подложка с ростом влажности окружающей среды. При снижении влажности и уходе водного адсорбата с границы графен-подложка проявляются значительные деформации поверхности графена, что выражается в увеличении деформационных напряжений [101] и снижении электропроводности графеновых структур.

Способность воды “приклеивать” графен к подложке также отмечают авторы теоретических исследований [102]. Графен удерживается на подложке не только за счет возможности образовывать сильные связи с полярными атомами подложки, но и за счет образования сильных упорядоченных связей с полярными молекулами воды на границе графен - гидрофильная подложка.

В тоже время адсорбция воды на поверхности графена может приводить к растрескиванию монослоев CVD графена [103,104]. Коррозионное растрескивание (возникающее при одновременном воздействии агрессивной коррозионной среды и растягивающих напряжений) начинается вблизи дефектов графеновой структуры из-за локальных деформаций углеродной решетки и, как следствие, появления напряжений, а также в результате адсорбции водяного пара на графене и последующих химических реакций. В тоже время авторы данной публикации указывают на высокую стойкость графена к разрушению по сравнению с другими углеродными 3D-материалами.

Авторы публикации [99] исследовали диффузию наноразмерных водных пленок на гидрофобную поверхность графена методами молекулярной динамики. Моделирование показало, что исходная гидрофобность графена не останавливает диффузию молекул воды на поверхность графена. Молекулы воды образуя связи с атомами углерода формируют гексагональные водяные кольца вдоль поверхности

графена. Дальнейший локальный рост островков водного адсорбата идет до некоторого критического значения плотности покрытия ($0,43\text{мг/м}^2$), после чего происходит образование сплошного водного монослоя, что может обеспечить не только поверхностную диффузию воды но и поперечную диффузию за счет проникновения молекул воды как через дефекты графеновых слоев, так и сквозь его решетку (постоянная решётки графена $2,5 \text{ \AA}$, размер молекулы $\text{H}_2\text{O} - 2,9 \text{ \AA}$). Проведенные экспериментальные исследования диффузии воды на границу между монослоем графена и SiO_2 [90] в условиях повышенной влажности с использованием атомно-силовой микроскопии показали, что при относительной влажности $\sim 90\%$ вода диффундирует на границу графен - SiO_2 и образует ледяную структуру толщиной до двух слоев. При этом жидкая вода может далее диффундировать, укладываться поверх ледоподобного слоя и сравнительно легко испаряться в воздух.

Высокую зарядовую неоднородность по поверхности монослойных графеновых образцов полученных методом расслоения ВОПГ и перенесенных на подложку SiO_2/Si отмечают авторы работы [105]. Дефекты структуры поверхности подложки или адсорбат на графеновом листе могут проявляться в наличии избыточных зарядов. Неоднородность проявляется в появлении асимметрии формы 2D пика спектров комбинационного рассеяния исследуемого графена и его смещения. Но при этом характерные черты спектров (соотношения интенсивностей G и 2D пиков КР спектров, а также появления несимметричности и уширения 2D пика за счет проявления фононных мод от разных графеновых слоев [86,106]), по которым определяют изменение числа слоев графена в графеновом листе остаются актуальными. Слабо легированные участки графена имеют большее соотношение между интенсивностями пиков 2D и G чем в случае наличия зарядов на границе графен-подложка.

Экспериментальные исследования влияния относительной влажности (RH) окружающей среды на значения работы выхода для монокристаллического графена на SiO_2 подложке показали корреляцию изменений электронных характеристик с RH [107]. В вакууме концентрация носителей заряда (дырок) в графене падает и снижается работа выхода. При внесении во влажную атмосферу постепенно концентрация зарядов и работа выхода возрастает, что говорит о дырочном

легировании за счет адсорбции водяного пара (при этом на установление равновесия требуется около часа при RH=20%). При переносе во влажную атмосферу после нагрева до 150° С и выдерживания в высоком вакууме в течение 16-ти часов концентрация носителей заряда (дырок) в графене достигала 60% исходного значения (до выдерживания в вакууме). Таким образом, авторы статьи полагают, что легирование графена также идет за счет связи с другими молекулами из воздушной атмосферы, такими как O₂, NO₂, CO₂ и органические соединения, которые также могут приводить к дырочному легированию графена.

1.2.4 Взаимодействие лазерного излучения с графеном.

Как отмечалось во введении лазерная микрообработка в основном использует высокоинтенсивные лазерные импульсы, позволяющие удалять за один импульс десятки микрометров аблируемых материалов. Недавние эксперименты по абляции алмаза и алмазоподобных материалов короткими и ультракороткими лазерными импульсами с низкой интенсивностью [14,108,109] продемонстрировали возможность удаления атомарных слоев углеродных материалов при многоимпульсном лазерном воздействии в ближнем УФ и видимом диапазонах длин волн. Наноабляция позволяет удалять в среднем за один импульс $\sim 10^{-3}$ - 10^{-4} нм, что значительно меньше характерных межатомных расстояний в углеродной решетке. Это говорит об избирательном и постепенном процессе удаления атомарных слоев углеродных материалов. Можно выделить два режима абляции лазерными импульсами интенсивностями ниже характерных для физического механизма абляции, к которому относят испарение при температурах выше 4000° С графитизированного при лазерном нагреве слоя алмаза. В первом режиме, характеризующимся средними скоростями удаления алмаза от 0,1 до 0,001 нм за импульс, реализуется термохимический режим наноабляции, при котором идет окислительное удаление атомов углерода графитизированного при лазерном нагреве слоя. Испарительное удаление оказывается невозможным из-за снижения температуры в области взаимодействия ниже порогового значения. Во втором режиме скорости удаления материала $\sim 10^{-3}$ - 10^{-4} нм достигаются при еще более низких интенсивностях лазерного излучения. В этом случае реализуется фотохимический механизм удаления атомов углерода, состоящий в

фотоиндуцированном ослаблении атомных связей на поверхности образцов с последующим окислением слабосвязанных атомов углерода.

С силу характерных толщин ~ 1 нм для графеновых пленок, и особенностей графеновых образцов, отмеченных выше в данной главе, лазерное воздействие на такой материал воспринималось изначально как достаточно грубый инструмент обработки. Применение лазера для резки графеновых листов с интенсивностями характерными объемной абляции к нежелательным побочным явлениям таким как: сильное повреждение и искривление пограничных с областью лазерного воздействия участков графена, по латеральным размерам сравнимые с размерами полезной области лазерной нанорезки; вырыв кристаллитов за счет наличия дефектов и, как следствие, ослаблению связей между кристаллитами; загиб слоев и т.д. Электронные свойства графена заметно ухудшаются в таких дефектных областях [104,110,111]. В тоже время вариативность параметров лазерного излучения подстегивает интерес научных групп к поиску режимов воздействия, которые позволят осуществлять корректировку слоистой структуры и конечных свойств графеновых пленок.

Авторы работы [112] анализируют абляцию монослойного CVD графена на стеклянной подложке из боросиликата лазерными импульсами с длительностью 100фс и длиной волны $\lambda=800$ нм. Облучение проходило на воздухе и в аргоне. Образец сканировался лазерным пучком, так что на прохождения расстояния равного диаметру перетяжки пучка затрачивалось примерно двадцать импульсов. На воздухе аблированные участки графена без признаков повреждения подложки были несколько больше чем в аргоне (до 20% разницы при плотностях энергии в импульсе ~ 1 Дж/см²), что свидетельствует, по мнению авторов, о процессе окисления графена на воздухе до летучих соединений CO и CO₂. Наблюдаемые дефекты графеновой структуры на границе аблированной области проявлялись на спектрах комбинационного рассеяния в уширении 2D линии, свидетельствующем о нарушении связи между подложкой и графеном, и резком увеличении D пика, указывающего на резкий рост числа дефектов графена в пограничной области. Пороги одноимпульсной абляции на воздухе были несколько ниже чем в аргоне (0,15 Дж/см² и 0,17 Дж/см² соответственно), что также указывает на окислительное удаление атомов углерода, сопутствующее физической абляции графена.

Подобные результаты и анализ фемтосекундной абляции монослойного графена также можно найти в работах [113,114], в которых анализируется лазерное удаление CVD графена импульсами длительностью 300-400 фс ($\lambda=1030$ нм) с подложки SiO₂/Si на воздухе.

Экспериментальные исследования представленные в работе [115] также посвящены изучению фемтосекундного и пикосекундного лазерного воздействия ($\lambda=515$ нм и $\tau=280$ фс и $\tau=20$ пс) на монослойный CVD графен на SiO₂ подложке в нормальных условиях,. При облучении импульсами с плотностями энергии ниже пороговых значений ($0,15$ Дж/см²) могут образовываться трещины на поверхности графенового листа, характерные для графена во влажной атмосфере [104], протяженность которых превышает размер области облучения. В тоже время авторы исследований указывают на значительный рост интенсивности D пика относительно G пика в спектре комбинационного рассеяния в области, облученной фемтосекундными лазерными импульсами с подпороговыми плотностями энергии. Этот факт указывает на рост числа дефектов графеновой структуры и переход углерода из *sp*² в *sp*³-гибридизированное состояние [116]. С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было продемонстрировано, что проявление *sp*³ гибридизированного состояния углерода в КР спектрах связано с преимущественным образованием эпоксидов –C-O-C и гидроксидов -C-OH в структуре графена. В работах с использованием ИК пико и фемтосекундного излучения не наблюдалось заметного окисления при облучении с подпороговыми интенсивностями [112,117], что возможно связано с тем, что энергия ИК фотонов (1,2 и 1,54 эВ) была значительно ниже энергии связи C-C в идеальном графене (3,7 эВ). В случае использования излучения с длиной волны 515 нм (2,4 эВ) возможно двухфотонное окисление графена [118]. Увеличение числа ультракоротких импульсов облучения приводило к локальному травлению монослоя графена. При этом авторы данного исследования отмечают полное удаление участков графена, с числом слоев больше одного, импульсами с подпороговой для монослоя плотностью энергии.

Зависимость порога абляции островков монокристаллического графена с разным числом связанных между собой слоев отмечают авторы исследований [119]. В экспериментах был использован эксимерный лазер с $\lambda=248$ нм и $\tau=20$ нс, с

размером перетяжки сфокусированного лазерного пучка значительно превосходящим размер чешуек (1-50 мкм) графена с разным числом слоев, полученного методом расслоения ВОПГ. Порог абляции однослойного графена оказался равен 0,85 Дж/см², который с ростом числа слоев заметно уменьшался, достигая 0,3 Дж/см² для пяти слоев. Снижение порога абляции при увеличении числа слоев авторы объясняют возрастанием при этом теплоемкости и поглощения графенового листа.

Послойное удаление графена за счет термомеханического отрыва слоев (в прямой бегущей волне разряжения) при пикосекундном лазерном воздействии излучения с длиной волны $\lambda=1064$ нм на CVD поликристаллический графен на подложке из SiO₂ продемонстрированы в работе [117]. Размер лазерного пятна (30 мкм) значительно превышал средний размер кристаллитов (1 мкм) и разрыв слоев шел по их границам – дефектам графеновой структуры. В работе определена зависимость количества слоев, удаляемых за один проход лазерным излучением, от плотности энергии лазерного импульса (с 0,5 Дж/см² для удаления одного слоя до 1 Дж/см² для удаления четырех слоев из пяти).

Использование непрерывного лазерного излучения для локальной обработки графеновых листов также нашло свое применение. Авторы публикации [120] показали, что верхние слои графена можно эффективно удалять, окисляя при нагреве лазерным излучением с $\lambda=532$ нм на воздухе. При этом нижний монослой графена остается неповрежденным, т.к. SiO₂/Si подложка обеспечивает, по мнению авторов, эффективный теплоотвод и поглощение прошедшей через графен лазерной энергии.

Таким образом, можно сделать вывод, что в работах посвященных лазерному воздействию на графеновые структуры, находящиеся в контакте с подложками, проводится, в основном, анализ взаимодействия излучения с углеродным материалом с учетом влияния окружающей среды у внешней поверхности графена, обращенной к излучению. При этом отсутствует анализ влияния состояния адсорбата на границе графен – подложка на процессы как теплоотвода, так и лазерноиндуцированного удаления графеновых участков.

В заключении данной главы можно сделать следующие выводы. Распространенные способы получения поликристаллического графена, включая

метод химического осаждения паров (CVD) на медную или никелевую фольгу, получение монокристаллического графена путем механического расслоения или эксфолиации высокоориентированного графита (ВОПГ) с дальнейшим переносом графена на подложку SiO_2/Si , не позволяют контролировать состояние поверхности графена, так как перенос происходит на воздухе и ему сопутствует появление нанослоев адсорбата как на поверхности графена, так и на поверхности подложки контактирующей с графеном. Также, существующие в настоящее время способы получения графена не могут гарантировать высокую микро и наноднородность графеновой структуры (число графеновых слоев, размеры кристаллитов, дефекты структуры) и ее воспроизводимость. Наряду со ставшими уже традиционными методами обработки и управления свойствами графена (ионное травление, фото и зондовая литография, допирование различными молекулами и атомами [121]) технология лазерной обработки также может быть перспективной в процессах создания и управления свойствами графеновых структур. К основным преимуществам лазерного воздействия на графен можно отнести возможность осуществления локального воздействия, широкую вариативность характеристик облучения, и относительную простоту обработки - возможность работать в условиях атмосферного воздуха.

ГЛАВА 2. Лазерная абляция глубоких каналов: накопление аблированных микрочастиц в канале, низкопороговый пробой воздуха

2.1. Экспериментальные методы

Основными характеристиками импульсной лазерной абляции, являются скорость абляции и точность обработки, показывающие эффективность лазерного воздействия на данный материал. Обычно рассматривают среднюю линейную скорость абляции, которая определяется как линейное отношение глубины кратера к числу затраченных на его сверление лазерных импульсов при данной интенсивности излучения. Точность или прецизионность лазерной обработки определяется качеством получаемых каналов, соответствием их диаметров (входного и выходного) характеристикам лазерного пучка (каустика пучка и диаметр его перетяжки). Во время лазерного сверления глубоких каналов необходимо контролировать основные параметры излучения, при котором проходит абляция и характеристики получаемых сквозных каналов. Одним из важных параметров является оптическое пропускание сквозного отверстия, т.е. характеристика доли падающего излучения прошедшего сквозь атмосферу внутри аблированного канала. Для определения механизмов абляции, влияния плазмообразования в глубоких каналах нам также необходимо иметь возможность изменять условия окружающей среды в области лазерного воздействия для контроля плазмообразования и анализа механизмов абляции.

В наших экспериментах использовалась схема измерений, позволяющая определять как среднюю линейную скорость абляции сквозных каналов (см. рис.1) в образцах различной толщины, так и контролировать оптическое пропускание получаемых сквозных каналов в материалах непрозрачных для используемых в экспериментах длин волн. Использование вакуумной камеры позволяло изменять давление, окружающей аблируемую область, воздушной среды. А методами электронной и оптической микроскопии контролировалось морфология и качество получаемых каналов.

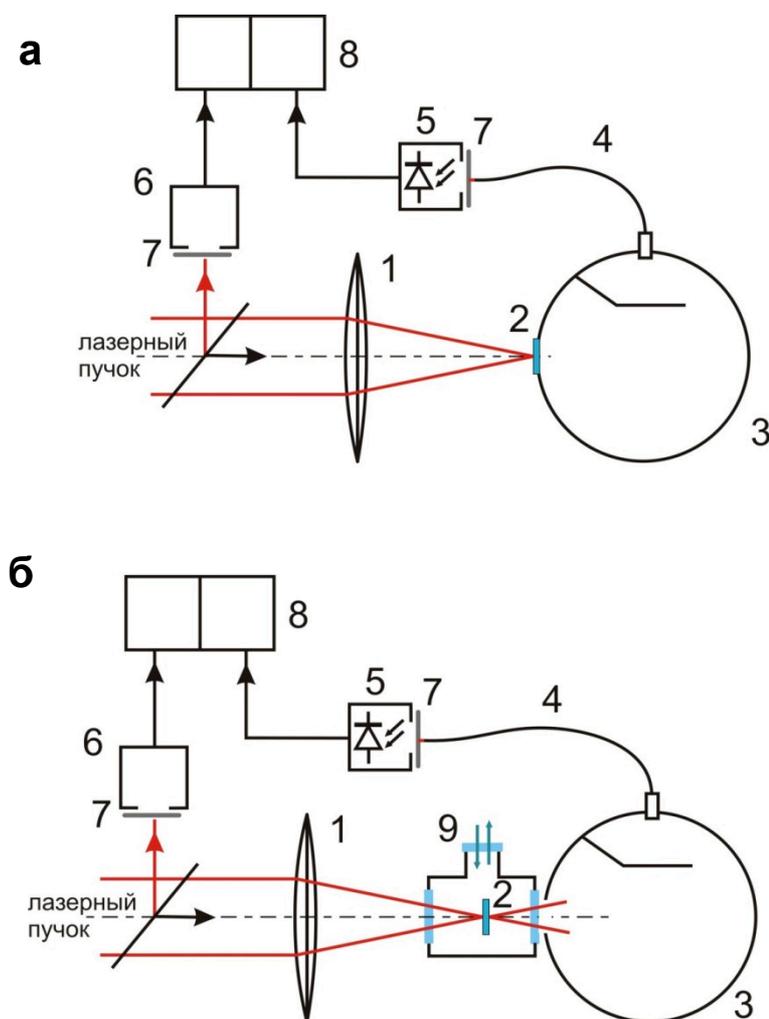


Рис.1 Принципиальная схема экспериментов по лазерной абляции стали при измерении пропускания аблируемых каналов в нормальных условиях (а) и с использованием вакуумной камеры (б) : 1- фокусирующая линза, 2- образец, 3-интегрирующая сфера, 4 - волоконный вывод из интегрирующей сферы на фотоприемник (р-і-п) 5, 6 - измеритель энергии, 7 - фотофильтры, 8- АЦП, 9- вакуумная камера.

Лазерное излучение фокусировалось линзой (1, рис.1) с фокусным расстоянием 50-110 мм на поверхность образца (2, рис.1). При этом диаметр перетяжки пучка d_w по уровню интенсивности $1/e^2$ составлял 20-50 мкм в разных сериях экспериментов. Образец закреплялся либо непосредственно на входном окне интегрирующей сферы (3, рис.1), либо в вакуумной камере (9,рис.1б), выходное окно которой совмещалось с входным окном интегрирующей сферы. Использование интегрирующей сферы позволяло нам не только регистрировать среднюю скорость абляции, определяя момент (число прошедших аблирующих лазерных импульсов) формирования сквозного канала по появлению сигнала на фотоприемнике (5, рис.1) с выхода сферы, но также контролировать динамику

раскрытия канала при абляции в частотном режиме в нормальных условиях (в воздушной атмосфере) по изменению сигнала на фотоприемнике 5. Калиброванные измерители падающей (6,рис.1) и прошедшей в интегрирующую сферу (5,рис.1) энергий лазерного излучения позволяли определять оптическое пропускание получаемых отверстий как при облучении их одиночными импульсами, так и частотном режиме лазерных систем. В качестве образцов использовались стальные пластины различной толщины. Как отмечалось во введении сталь является распространенным конструкционным материалом, хорошо поддающимся лазерной обработке в ближнем ИК и УФ и видимом диапазоне длин волн, что определяет ее важность с точки зрения практических применений и моделирования взаимодействия лазерного излучения с веществом.

Полученные сквозные каналы анализировались на электронном микроскопе (контролировалось состояние поверхности у входа и выхода канала и их диаметры). Для оценки эффективности абляции анализировались так же продольные шлифы аблированных каналов (которые получали механическим сошлифовыванием части образца) или оттиски с кратеров, выполненные с помощью полимерного материала глубокого проникновения (полимером заполняли аблированный канал или кратер и после сушки извлекали полученный оттиск).

Таким образом, использованные нами схемы позволяли регистрировать оптическое пропускание формируемых сквозных каналов и измерять среднюю линейную скорость абляции при различных давлениях окружающей среды, а также в зависимости от плотностей энергии лазерного излучения, частоты следования лазерных импульсов и их длительности.

В качестве лазерных источников воздействия использовалось несколько лазеров на кристалле Nd:YAG ($\lambda=1064$ нм) или Nd:YAP (1079 нм), с акустооптической модуляцией добротности, которые на выходе позволяли получить импульсы наносекундной длительности (20 нс) с гауссовым пространственным распределением (мода TEM₀₀) и с частотами повторения от 5 Гц до 2 кГц, субнаносекундной длительности (0,3 нс) с частотой следования 1-10 Гц. Также в экспериментах по абляции глубоких каналов в стали был задействован Nd:YAG лазер с пассивным просветляющимся затвором, который позволял

работать в режиме синхронизации мод, переходящей в модуляцию добротности. На выходе задающего генератора (ЗГ) последней лазерной системы на один импульс накачки формировался цуг пикосекундных импульсов с аксиальным периодом 3,5 нс (до 20 импульсов в цуге) и следующую за ним с задержкой ~10 мкс последовательность из 10-20 импульсов (в зависимости от уровня накачки ЗГ) длительностью 200 нс с периодом 4-8 мкс, что отвечает эквивалентной частоте повторения в 200 кГц (осциллограмму лазерного импульса см.рис.2). Причем разброс по амплитуде наносекундных импульсов цуга составлял не более 20%. Такие комбинированные импульсы следовали с частотой 1 Гц. Энергия такого импульса изменялась как за счет накачки ЗГ (что влияло на состав импульса генерации), так и за счет усиления в следующем за ЗГ усилителем на кристалле Nd:YAG. Пространственное распределение лазерного пучка было также гауссовым и контролировалось при изменении условий накачки ЗГ и усилителя камерой с ПЗС-матрицей. Также в экспериментах для поддержания одинаковых условий генерации лазерных импульсов использовались для ослабления излучения нейтральные фильтры.

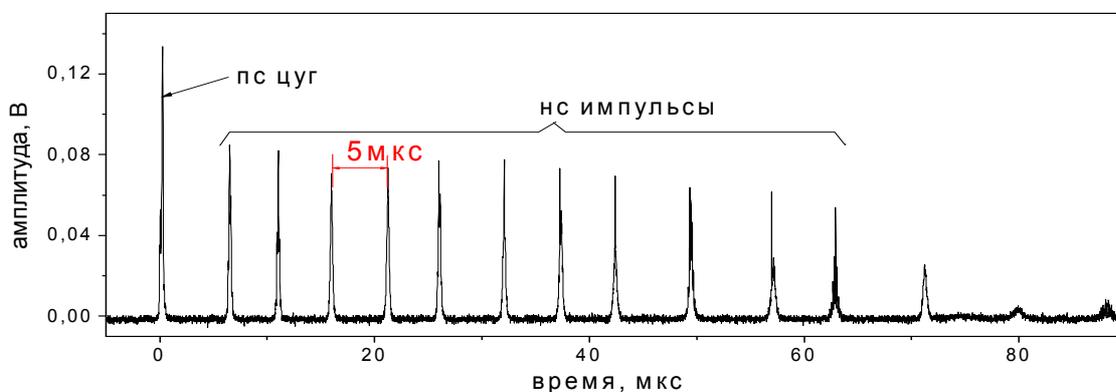


Рис.2 Осциллограмма комбинированного импульса.

2.2. Экспериментальные результаты по абляции одиночными импульсами и цугами наносекундных импульсов.

В схеме с закрепленным образцом на входном окне интегрирующей сферы (рис.1 а), как отмечалось выше, можно было контролировать не только линейную скорость абляции, но изменения оптического пропускания получаемого канала, т.к. все излучение прошедшее через аблированный канал попадало в интегрирующую

сферу. Характерная зависимость пропускания при абляции стального образца толщиной 500 мкм от числа аблирующих лазерных импульсов с плотностью энергии $E=75 \text{ Дж/см}^2$, при пороге абляции стали $E_{th}\approx 0,5 \text{ Дж/см}^2$, длительностью 0,3 нс показана на рис.3.

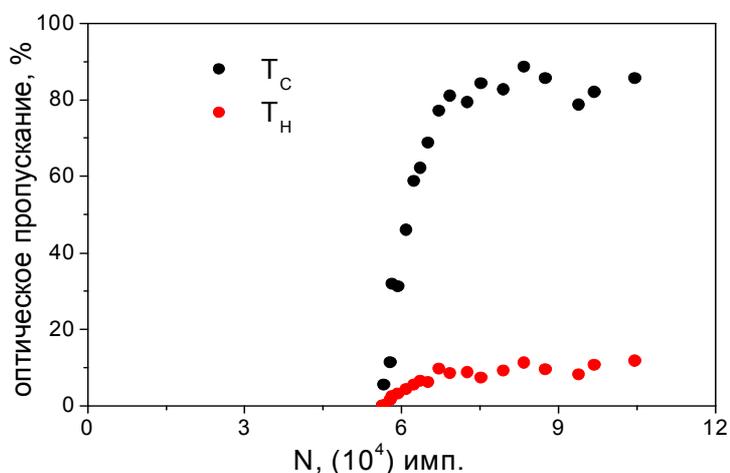


Рис.3 Зависимость оптического пропускания в аблируемом канале наносекундными лазерными импульсами (0,3 нс) с плотностью энергии $E= 75 \text{ Дж/см}^2$, следующие с частотой 1 Гц - светлые точки ("горячее пропускание") . Темные точки соответствуют плотностям энергии не превышающим порог абляции исследуемого стального образца толщиной 500 мкм ("холодное пропускание").

Появление отличного от нуля сигнала на фотоприемнике интегрирующей сферы свидетельствует об образовании сквозного канала, а отношение толщины аблируемого образца к количеству импульсов, необходимых для этого, позволяет определить среднюю линейную скорость абляции. Дальнейший рост сигнала указывает на расширение и формирование выходного отверстия, а достижение стационарного значения - на завершение этого процесса. Отношение прошедшей энергии сквозь аблированный канал к падающей определяет его оптическое пропускание, динамика которого и представлена на рис.3. В экспериментах мы контролировали два типа оптического пропускания. Один из них регистрировался при низкой плотности энергии лазерных импульсов, не превышающей порога абляции материала (который при абляции углеродистой стали нано и субнаносекундными импульсами составлял $0,5\text{-}1 \text{ Дж/см}^2$) и характеризует так называемое “холодное” пропускание T_C образованных каналов (темные кружки). Значения которым отвечают светлые точки на зависимости рис.3 получены при аблирующей интенсивности и характеризуют оптические потери в канале,

связанные как с поглощением излучения его стенками (T_C), так и с экранировкой падающего излучения плазмой, образующейся на оси лазерного пучка. Мы назвали его “горячим” пропусканием и обозначаем T_H .

Из приведенных на рис. 3 зависимостей пропускания, характерных для интенсивностей ($>10^{11}$ Вт/см²) аблирующего лазерного излучения значительно выше порога абляции (E_{th}), следует, что по окончании формирования выходного отверстия (на что указывает выход в насыщение зависимости T_H) значения T_H и T_C не совпадают. Наши эксперименты показали, что до 90% падающей энергии в экспериментах по абляции высокоинтенсивными наносекундными лазерными импульсами может рассеиваться или (и) поглощаться внутри канала. Было также обнаружено, что подобное различие T_C и T_H характерно для каналов с аспектным отношением (отношение их протяженности к входному диаметру) больше единицы, называемых далее глубокими каналами. При значительном превышении аспектным отношением единицы наблюдается изменение формы аблированных каналов. На рис. 4 показаны снимки сделанные на электронном микроскопе с оттисков каналов, полученных с помощью эластичного полимера залитого в аблированные каналы в образцах из углеродистой стали различной толщины.

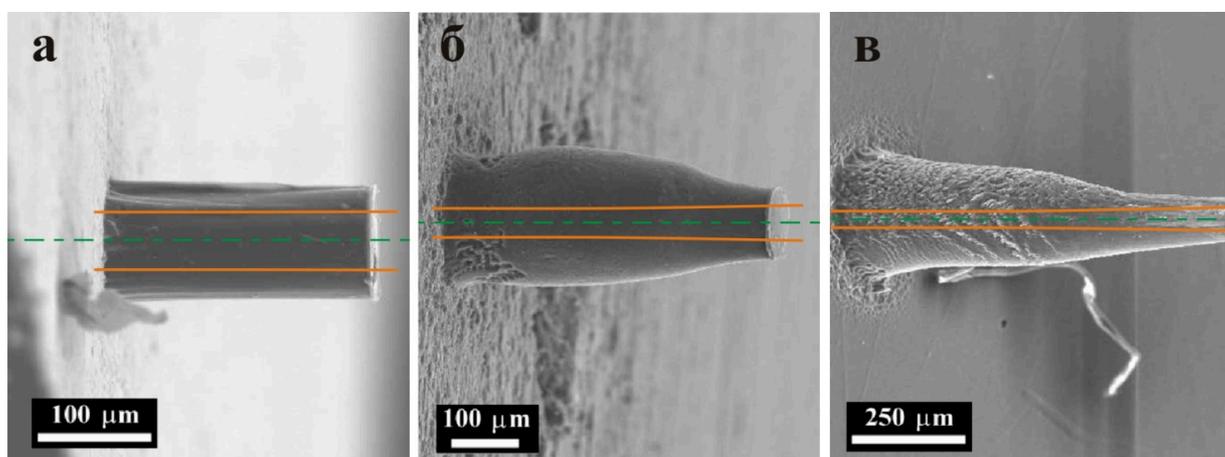


Рис.4 Оттиски с каналов аблированных импульсами с $\tau=0,3$ нс $E=150$ Дж/см² в стальных образцах разной толщины: а - 200 мкм, б - 500 мкм, в - 900 мкм.

На снимках рис.4 слева находится входное, а справа выходное отверстия полностью раскрытых каналов. Диаметр перетяжки сфокусированного лазерного пучка в данном эксперименте был 50мкм (оранжевые линии на рис.4 показывают каустику лазерного пучка). Видно, что с увеличением толщины аблируемых стальных образцов форма получаемых каналов все сильнее отличается от каустики лазерного пучка, заметно расширяясь на значительном удалении от аблируемой

поверхности - дна кратера (в данном случае от выходного отверстия). На рис.5 показана зависимость входного диаметра каналов в образце 500 мкм толщиной от плотности энергии субнаносекундных импульсов.

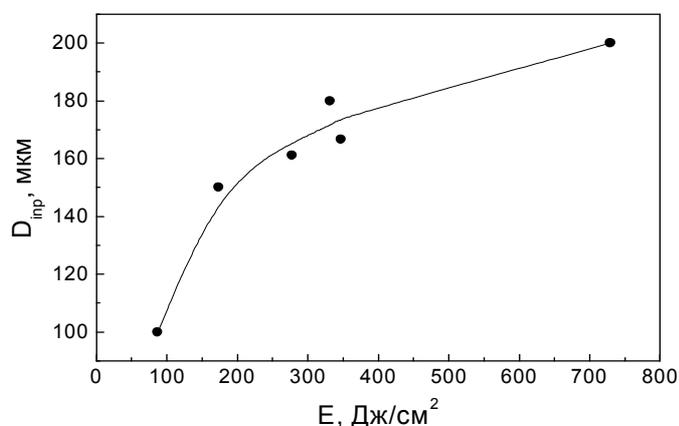


Рис.5 Зависимость входного диаметра сквозных каналов от плотности энергии лазерного излучения. $\delta=500$ мкм, $\tau=0,3$ нс.

Видно, что диаметры входных отверстий могут достигать 200 мкм при используемых интенсивностях излучения, что более чем в 5 раз превышает диаметр перетяжки, ввиду чего подобное увеличение не может быть всецело отнесено на счет расширения области Гауссова пучка, плотность энергии в которой превышает порог абляции материала ($E_{th} \approx 0,5$ Дж/см²). В этом случае наибольший диаметр канала не превысил бы 80-90 мкм.

Параллельно экспериментам с использованием одиночных субнаносекундных импульсов проводились эксперименты с использованием комбинированного импульса. При этом мы обнаружили значительные отличия от абляции одиночными импульсами, частота следования которых была 1-10 Гц. На рис.6 показано поведение оптического пропускания при абляции сквозного канала комбинированными импульсами в образце толщиной 500 мкм. При таком воздействии значения оптического пропускания соответствующие “горячим” и “холодным” импульсам практически не отличались. Выбор полной плотности энергии комбинированного импульса проходил следующим образом: плотность энергии из расчета на один наносекундный импульс цуга в “горячем” импульсе была выше порога материальной абляции, а в “холодном” соответственно ниже. Стоит также отметить, что при абляции комбинированными импульсами визуально не наблюдалось такого же свечения плазмы, как в случае абляции одиночными субнано- и наносекундными импульсами.

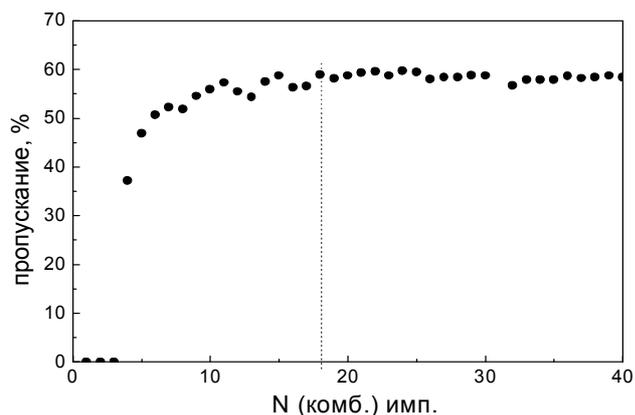


Рис.6 Зависимость оптического пропускания канала от номера аблирующего комбинированного импульса. Стальной образец толщиной 450 мкм, суммарная плотность энергии комбинированного импульса (~12 наносекундных пичков) $E=1200 \text{ Дж/см}^2$.

Анализ скоростей абляции одиночными и комбинированными импульсами так же показал существенные различия. На рис.7 в двойном логарифмическом масштабе представлены данные, полученные для различной толщины образцов, при этом по нижней оси абсцисс отложены значения плотности энергии, а по верхней оси – пиковой интенсивности сфокусированного излучения.

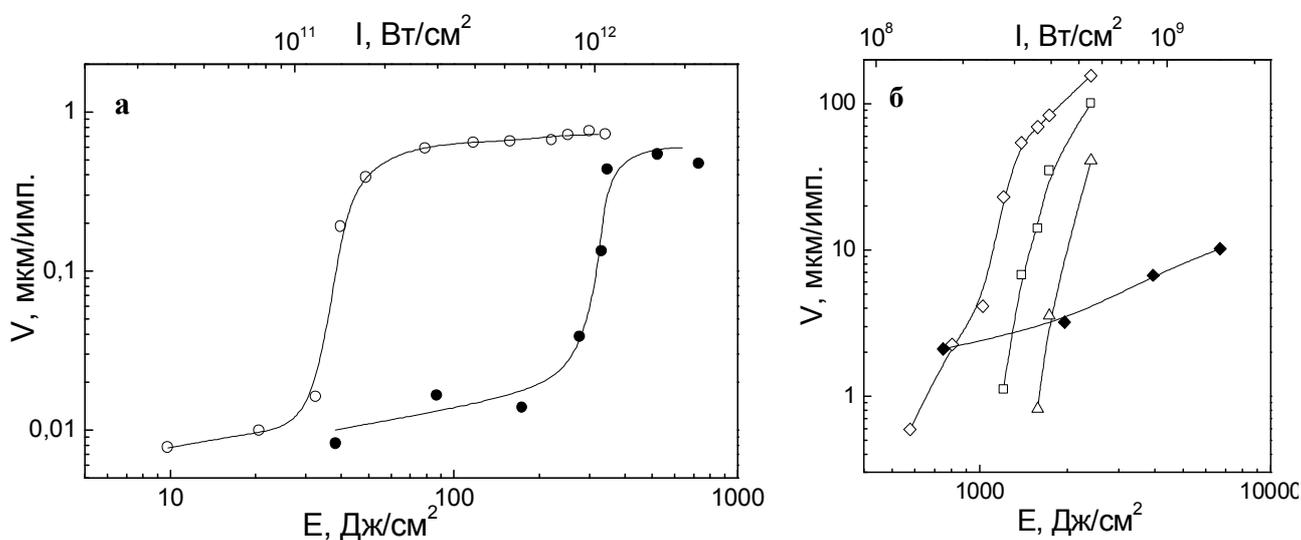


Рис.7. Зависимость средней линейной скорости абляции от интенсивности и плотности энергии лазерного излучения: а- в случае субнаносекундных одиночных импульсов для толщины образцов 200 мкм (светлые точки) и 500 мкм (черные точки); б- в случае комбинированных пачек импульсов при толщине 415 мкм (светлые ромбы), 605 мкм (светлые квадраты), 900 мкм (светлые треугольники), здесь же для сравнения приведены данные по абляции одиночными (следующими с частотой 1Гц) субнаносекундными импульсами образца толщиной 100 мкм в сопоставимом диапазоне плотности энергии (черные ромбы).

Следует отметить, что в случае комбинированного импульса, в силу сложной временной формы, эти значения носят ориентировочный характер и относятся к интенсивности отдельных импульсов наносекундной гребенки. Несмотря на бóльшую полную энергию, содержащуюся в комбинированной последовательности, пиковые интенсивности здесь на два порядка ниже по сравнению с рассматриваемым нами субнаносекундным режимом облучения.

Как следует из рис.7а для субнаносекундной абляции характерно резкое изменение средней скорости в узком диапазоне энергии (интенсивности), зависящим от толщины образца. Изначально мы предположили, что резкое снижение средней скорости сверления в узком диапазоне интенсивностей лазерного импульса связано с ухудшением вентиляции кратеров с достижением некоторой критической глубины. А при максимальных интенсивностях в указанном диапазоне скорость абляции достигает величины характерной для абляции плоской поверхности стали (поверхностной абляции), т.е. практически не зависит от толщины образца. Дальнейшее слабое возрастание скорости абляции с ростом плотности энергии в отдельном импульсе можно было бы отнести на рост доли падающей энергии, вкладываемой в приповерхностное абляционное плазменное облако, но значительное различие горячего и холодного оптического пропускания, показанного на рис.3 указывает на наличие в случае абляции глубоких каналов плазменной экранировки возникающей даже в случае, когда выходное отверстие сквозного канала уже сформировано и излучение не сфокусировано более на поверхность материала.

Возможным объяснением замедления роста скорости абляции может быть поглощение и рассеяние части падающего излучения в поверхностной плазме со стенок канала.

Чтобы оценить влияние поверхностной плазмы от абляции стенок канала на распространение излучения мы оценили радиус разлета плазмы за время действия субнаносекундного лазерного импульса. Для его оценки могут быть использованы формула полученная в работе [52] для скорости одномерного разлета плазмы (ионного звука) :

$$v = \sqrt{\frac{ZkT_e}{m_i}}, \quad (6)$$

где k - постоянная Больцмана, m_i - масса ионов, Z - степень ионизации атомов железа и T_e характерная электронная температура плазмы, которую можно определить по полуэмпирической формуле (1), полученной авторами работы [52], в которой определялась температура металлической мишени при нагреве наносекундными лазерными импульсами.

Принимая во внимание характерную интенсивность 10^{12} Вт/см², массу ($m_i=9,3 \cdot 10^{-23}$ г) и степень ионизации атомов железа при данной интенсивности ($Z \sim 11$) [52], получаем значение скорости $\sim 10^7$ см/с и радиус разлета 30 мкм за время действия лазерного импульса (0,3 нс). Т.о. суммарное расстояние (60 мкм) на которое плазма от стенок заполняет канал за время действия импульса все же несколько меньше даже диаметра выходного отверстия сквозного канала (рис.4б,в). Т.е. плазма со стенок могла бы заполнить сечение канала лишь к концу действия лазерного импульса. Исходя из полученных результатов по абляции одиночными импульсами нано- субнаносекундной длительности и численных оценок мы пришли к выводу, что наблюдаемый эффект экранировки излучения, при котором часть энергии рассеивается на боковые стенки канала, что влечет заметное уширение получаемых каналов, связан в значительной мере с плазмой, генерируемой при лазерном пробое воздуха вблизи оси канала.

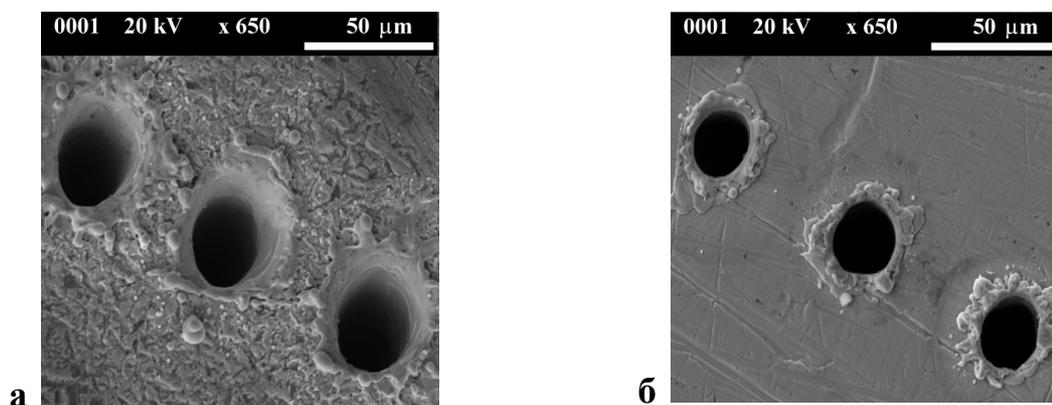


Рис.8. Входные (а) и выходные (б) отверстия в стали толщиной 250 мкм в случае комбинированных импульсов с общей $E=1200$ Дж/см². Диаметр перетяжки лазерного пучка 30 мкм.

Действие же комбинированного импульса, напротив, характеризуется формированием узких каналов, диаметр которых сравним с диаметром перетяжки и практически не зависит от величины падающей энергии (рис.8). Наряду с, упоминавшейся выше, незначительной разницей холодного и горячего оптического

пропускания на этапе формирования выходного отверстия канала это свидетельствует о незначительном плазмообразовании, отсутствии ощутимого воздействия плазмы на стенки.

При этом увеличение энергии комбинированного импульса в соответствии с данными рис.7б вызывает прирост скорости абляции в направлении падения лазерного пучка, а стабилизация ее, как в случае одиночных коротких импульсов, за счет передачи все возрастающей доли энергии стенкам не наблюдается.

Сравнение данных по абляции комбинированными импульсами с абляцией одиночными наносекундными импульсами выглядит не вполне строгим из-за различий в плотности энергии в этих двух случаях, однако экстраполяция стабилизированного уровня скорости ~ 1 мкм/имп. в область 2000 Дж/см^2 образовала бы разницу значений, достигающую двух порядков величины. Корректность такой экстраполяции подтверждают результаты, представленные на рис.7б для субнаносекундных одиночных импульсов аблирующих пластину толщиной 100 мкм (темные ромбы на рис.7б), т.е. в случае когда аспектное отношение для сформированных каналов близко к единице. Поскольку глубина канала, образующегося в данном случае, не превышает величин, соответствующих любой из кривых на рис.7а, данное значение фактически представляет собой оптимистическую оценку достижимых скоростей абляции одиночными импульсами.

Измерения показали, что средняя линейная скорость абляции при воздействии одиночными импульсами и комбинированными не остается постоянной по мере углубления кратера, однако характер этих зависимостей существенно различен (рис.9).

Наряду с зависимостью средней линейной скорости абляции на рис.9 также представлены величины «холодного» оптического пропускания в зависимости от протяженности канала. Учитывая значительное превышение диаметра канала над размером пятна фокусировки в случае воздействия одиночных импульсов, легко объяснить постоянство и малый уровень потерь ($T_c \sim 90\%$). При этом средняя скорость абляции претерпевает существенные изменения на рубеже глубин ~ 650 мкм, резкое убывание при меньшей протяженности канала сменяется относительно пологим дальнейшим спадом. В данном случае, очевидно, что наблюдаемый

переход не обусловлен «холодными» оптическими потерями на транспортировку излучения ко дну кратера, т.е. поглощением излучения стенками канала.

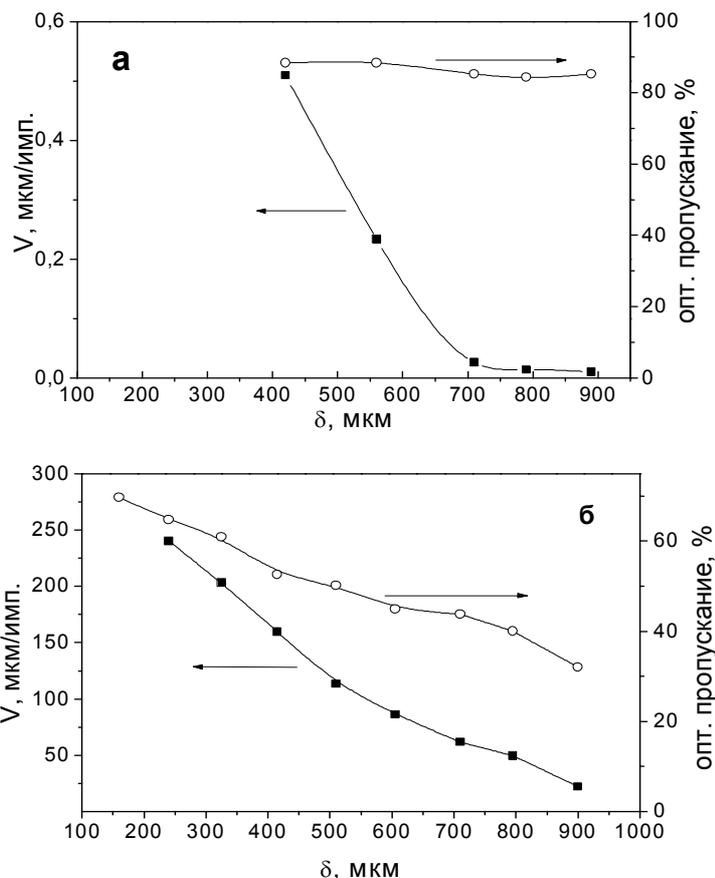


Рис.9 Зависимость «холодного» оптического пропускания, средней линейной (темные квадраты) скорости абляции от глубины канала δ в случае одиночных субнаносекундных с $E=350 \text{ Дж/см}^2$ (а) и комбинированных с $E=2400 \text{ Дж/см}^2$ (б) импульсов.

В противоположность субнаносекундному режиму воздействия комбинированные импульсы формируют в материале узкие каналы, что влечет за собой существенно больший уровень оптических потерь и монотонный спад T_C с ростом глубины обусловленный потерями на стенках канала (см. рис.9б). При этом экстраполяция данной кривой в точку, соответствующую нулевой толщине образца, с хорошей точностью соответствуют величине пропускания гауссова пучка диафрагмой с диаметром равным диаметру входного отверстия. Средняя скорость абляции при этом, подобно T_C , обнаруживает монотонный спад с глубиной, хотя и несколько более быстрый, что может указывать на обусловленность снижения скорости возрастанием оптических потерь с протяженностью каналов. Сравнивая результаты воздействия одиночными и комбинированными лазерными импульсами, мы сделали следующие выводы: 1.

Важной причиной отсутствия резкого спада и монотонного поведения зависимости средней скорости абляции для комбинированного импульса является изменение условий газовой среды при уменьшении времени между отдельными наносекундными импульсами комбинированного цуга по сравнению с одиночными субнаносекундными импульсами. 2. Причиной излома зависимости скорости с изменением протяженности канала в случае одиночных импульсов может являться плохая вентилируемость и очистка глубоких каналов в промежутках времени между одиночными импульсами.

Предположения о важной роли состояния газовой среды между импульсами воздействия подтвердили наши дальнейшие эксперименты в условиях пониженного давления окружающей среду лазерного воздействия среды.

2.3. Абляция при пониженном давлении. Частицы в глубоких каналах.

Исходя из наших предположений о влиянии газовой среды на процесс лазерной абляции короткими импульсами мы провели серию экспериментов в разреженной атмосфере с использованием вакуумной камеры (см. рис.1б). На рис. 10 представлены зависимости средней линейной скорости абляции стали от плотности энергии коротких импульсов, следующих с частотой 1 Гц, в двойном логарифмическом масштабе. Данные зависимости получены с использованием описанной выше методики при нормальном (1 бар) и пониженном (1 мбар) давлении окружающего воздуха. При атмосферном давлении, для сравнения, даны показанные ранее на рис.6а зависимости для двух толщин образца (200 и 500 мкм). Легко заметить, что в области больших и малых энергий ($E_0 > 300$ Дж/см² и $E_0 < 30$ Дж/см²) атмосфера практически не оказывает существенного влияния на скорость абляции, а в диапазоне 30-300 Дж/см² наблюдается сильное влияние условий окружающей среды на скорость абляции.

Данный диапазон оптимален с точки зрения стабильности работы лазерных систем, а также в этом диапазоне получают наиболее воспроизводимые каналы и достигается хорошее качество обработки металлов лазерными импульсами нано- и субнаносекундной длительности при сравнительно высоких скоростях абляции. Поэтому мы сосредоточили дальнейшее внимание на изучении особенностей абляции в этом диапазоне плотностей энергии лазерного воздействия.

На рис. 10 видно, что снижение давления привело к значительному смещению порога резкого изменения скорости абляции в сторону меньших интенсивностей (практически на один порядок величины).

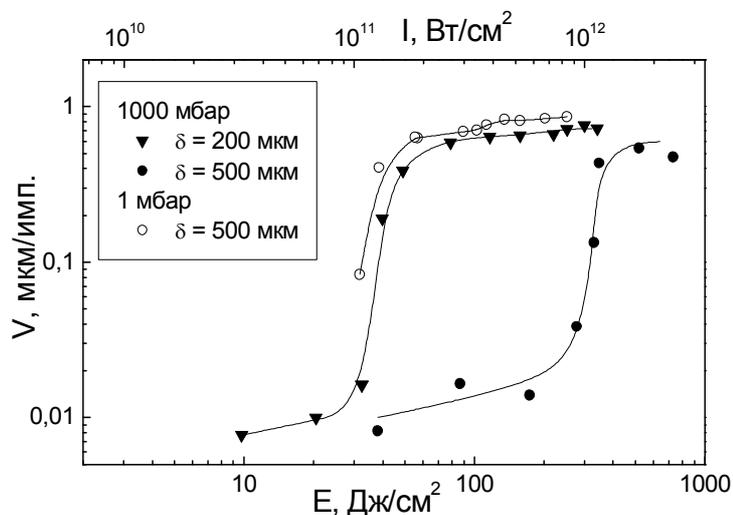


Рис. 10 Зависимости средней линейной скорости абляции стальных пластин от плотности падающей энергии или интенсивности (δ – толщина образца). Длительность лазерных импульсов 0,3 нс.

При этом мы обнаружили, что изменения скорости абляции с уменьшением давления окружающей среды носит пороговый характер. Поведение зависимости средней скорости абляции от давления, показанной на рис.11, характерно для глубоких каналов, причем порог снижения влияния окружающего газа на абляцию достигается при сравнительно малом разрежении воздуха в 0,2 бар.

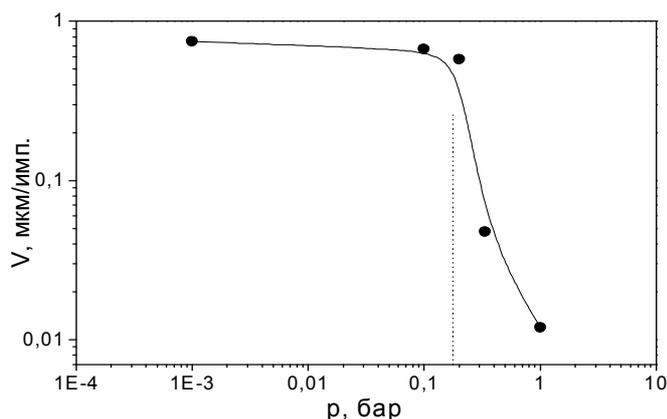


Рис.11 Зависимость средней линейной скорости абляции стальной пластины от давления окружающего воздуха. Длительность лазерных импульсов 0,3 нс, плотность энергии 80 Дж/см², толщина образца 500 мкм.

Рост толщины аблируемых образцов приводил к значительному снижению эффективности абляции в нормальных условиях. Снижение же давления окружающей атмосферы драматически меняет ход лазерной абляции. На рис.12

показаны зависимости средних скоростей абляции от толщины аблируемого стального образца для двух давлений в вакуумной камере.

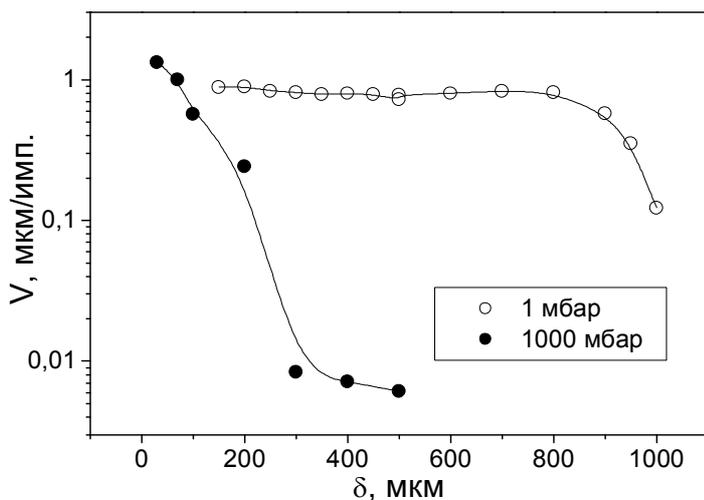


Рис. 12 Сравнение средних скоростей абляции каналов в стали от их протяженности. Длительность лазерных импульсов 300 пс, плотность энергии лазерного импульса 80 Дж/см².

Таким образом, смещение резкого “энергетического” порога скорости абляции на рис. 10 в сторону меньших интенсивностей при понижении давления окружающей газовой среды и резкое изменения эффективности абляции с изменением давления окружающего газа (рис.11,12) в случае абляции глубоких каналов подтвердило, что причину наблюдаемых явлений необходимо искать в особенностях плазмообразования внутри таких аблированных каналов. При этом показанное выше (рис.3) характерное поведение оптического пропускания в широко раскрытом канале, т.е. наличие сильной экранировки, указывает на то, что эта плазма образуется при оптическом пробое газа внутри канала с некоторым удалением от аблируемого дна кратера или выходного отверстия канала, на что так же указывает форма получаемых каналов (см.рис.4б,в). Причем особенность такого пробоя состоит в том, что для его возникновения, помимо достаточной глубины кратера, требуется давление близкое к атмосферному.

Для определения условий такого плазмообразования мы в заранее полностью сформированный при $E=75$ Дж/см² сквозной канал достаточно большого диаметра ($d \gg d_w$) в стальном образце толщиной 500 мкм подавали лазерные импульсы с различной энергией (E_{imp}) и следующие сначала в частотном режиме (5 Гц), а затем облучали канал одиночными импульсами (интервал между

импульсами превышал несколько минут). Зависимость выходной энергии (E_{out}) от падающей приведен на рис.13.

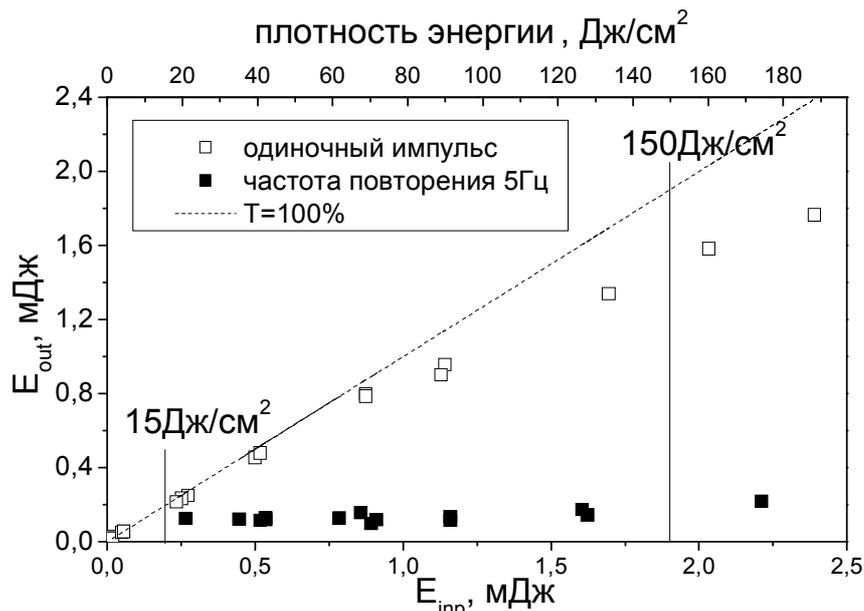


Рис. 13 Зависимость энергии лазерных импульсов на выходе широкого сквозного аблированного канала протяженностью 500 мкм в случае облучения одиночными лазерными импульсами (светлые квадраты) и импульсами с частотой 5 Гц (темные квадраты). Штриховая линия соответствует 100% пропусканию канала. Длительность лазерных импульсов 0,3 нс

Пунктирная линия соответствует 100% пропусканию канала. Отклонения E_{out} от этой линии свидетельствуют о наличии оптических потерь. Замечу еще раз, что плазма со стенок, по нашим оценкам, не успевает достичь оси канала и блокировать оптическое пропускание за время действия субнаносекундного лазерного импульса. И, даже в случае использования максимальных энергий в импульсе (см.рис.13), на стенках кратера плотность энергии не достигала порогового значения абляции ($0,5 \text{ Дж/см}^2$) (в крыльях Гауссова распределения). Таким образом, наблюдаемые потери энергии падающего излучения нельзя относить на счет абляции боковых стенок облучаемого канала. Так же наблюдаемую экранировку нельзя отнести и к эффекту оптического пробоя чистого воздуха, который наблюдается в случае одиночных субнано- и наносекундных импульсов при плотностях энергии выше $\sim 150\text{-}300 \text{ Дж/см}^2$.

Из зависимостей прошедшей энергии через сквозной канал показанных на рис.13 видно, что наибольшая экранировка регистрировалась при максимальной частоте повторения лазерных импульсов 5 Гц. При однократном же облучении уровень пропускания был близок к 100% почти на всем диапазоне E_{inp} . Результаты

этого эксперимента позволили определить как порог возникновения заметной экранировки ($15-20 \text{ Дж/см}^2$), пробоя воздуха, так и время восстановления исходной «оптической прочности» воздуха превышавшей 150 Дж/см^2 для использовавшихся в эксперименте импульсов длительностью $0,3 \text{ нс}$, которое оказалось больше минуты и зависело от интенсивности и числа импульсов абляции.

На основании экспериментов по абляции в условиях пониженного давления и измерения пропускания сквозного канала при разных значениях энергии падающего излучения, мы пришли к важному выводу, что возникновение такой низкопороговой экранировки связано с эффективным инициированием плазмы пробоя воздуха на аблированных микрочастицах, которые накапливаются во время частотного лазерного воздействия и длительное время пребывают в «слабо вентилируемом» глубоком канале, а восстановление исходных условий пробоя чистого газа – со снижением их концентрации за счет оседания на боковых стенках или удаления с конвективными потоками воздуха. Так при абляции стальных образцов в вакууме ниже 200 мбар экранировка почти полностью пропадала (рис.11) и «горячее» пропускание сквозных каналов сравнивалось с «холодным». Отсутствие экранировки не могло не сказаться также на скоростях абляции. А поскольку мелкие кратеры способны достаточно эффективно вентилироваться за счет конвективных потоков воздуха, влияние давления становилось заметным только с ростом их глубины. Таким образом, скорость абляции в каналах глубиной $\sim 100 \text{ мкм}$ не зависела от давления, а в каналах протяженностью $> 500 \text{ мкм}$ разница превышала полтора порядка величины в интересующем нас диапазоне плотностей энергии, что хорошо иллюстрируется зависимостями на рис.11,12. Как отмечалось в [15] в случае длинных лазерных импульсов, микрочастицы действительно способны инициировать развитие электронной лавины в газе, а расширение плазмы за время лазерного воздействия может блокировать сечение пучка.

2.4. Оценка размеров частиц

Исходя из нашего предположения о накоплении аблированных микрочастиц мы, зная размеры полученных каналов, попытались оценить размеры этих частиц, на которых должен инициироваться пробой. Как отмечалось выше при увеличении интервала между аблирующими импульсами низкопороговой пробой на частицах возникал все реже и, в конечном счете, исходно высокая «оптическая прочность»

чистого воздуха восстанавливалась, что связано с удалением или оседанием частиц. Экспериментальная схема, приведенная ранее на рис.1а позволила измерять время такой “релаксации” в предварительно сформированных глубоких каналах, то есть в условиях, когда конвективные токи были слабыми. Это время зависело от многих факторов, основными из которых являлись частота следования и падающая энергия предшествующих измерениям лазерных импульсов. Если энергия была невелика, время релаксации зависело также и от количества прошедших импульсов. К примеру, для устранения низкопорогового пробоя после характерных для наших экспериментов серий лазерных импульсов (5 Гц, 100 Дж/см²) требуемое время оседания частиц составляло около одной минуты.

Полученные данные позволили оценить размер аблированных частиц, если рассматривать их как макроскопические объекты, вовлекаемые в движение хаотическими соударениями с молекулами воздуха (Броуновское движение). Эти неуравновешенные соударения могут приводить к макроскопическому смещению на расстояние Δx за интервал времени Δt :

$$\overline{(\Delta x)^2} = 2D\Delta t, \quad (7)$$

где D – коэффициент диффузии для Броуновского движения, который в свою очередь, может быть выражен через диаметр частицы d_{cl} и динамическую вязкость воздуха η при температуре T :

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta d_{cl}}. \quad (8)$$

Полагая что окружающий газ достигает комнатной температуры к моменту следующего лазерного импульса и принимая $\Delta t \approx 60$ с при характерной плотности лазерной энергии 100 Дж/см², а также подставляя в качестве Δx радиус образующихся каналов 60-80 мкм, получаем характерный размер частиц $d_{cl} \approx 0,2$ мкм. Данное субмикронное значение выглядит реалистичным и объясняет отсутствие экранировки в каналах при допороговой энергии излучения в случае, если концентрация частиц невелика.

Таким образом, предположение о накоплении микрочастиц, на которых инициируется низкопороговый пробой внутри глубоких каналов, хорошо согласуется с экспериментальными результатами. Исходя из наших предположений о наличии относительно долгоживущих таких каналов

аблированных микрочастиц и успешных, с точки зрения эффективности абляции, экспериментов с использованием комбинированных импульсов, в которых наносекундные импульсы в цуге следуют друг за другом с относительно малыми задержками (~5 нс) мы попытались определить роль временной задержки между одиночными наносекундными импульсами в процессе формирования указанных частиц и в эффективности наносекундной лазерной абляции.

2.5. Влияние частоты повторения импульсов на условия абляции глубоких каналов

Разработка современных лазерных систем работающих на высоких частотах повторения коротких и ультракоротких импульсов представляет интерес, прежде всего, с точки зрения повышения производительности лазерной микрообработки просто за счет уменьшения времени лазерного воздействия. В тоже время, как отмечалось во многих публикациях [10,57,122] , посвященных спектральному анализу абляционной плазмы у плоской поверхности металлов на воздухе, повышение частоты следования лазерных коротких импульсов до 1-100 кГц ведет к тому, что между импульсами воздействия параметры мишени и окружающей газовой среды не успевают релаксировать до исходного состояния к приходу последующих импульсов облучения. В результате контраст спектральных линий приповерхностной материальной плазмы возрастает. Спектры приповерхностной плазмы приобретают выраженный эрозионный характер, т.е. максимально проявляются спектральные линии соответствующие компонентам мишени, с мало различимыми следами от воздушной плазмы, за счет понижения плотности воздуха у поверхности образца к моменту прихода к ней следующего лазерного импульса. А как уже отмечалось выше, в случае использования комбинированных импульсов, которые по сути дела представляют собой импульсное воздействие пачками коротких импульсов следующих с высокой частотой повторения (~200кГц), мы обнаружили значительный рост эффективности лазерной микрообработки, как в вакуумных условиях. Это позволило предположить, что и при абляционном формировании глубоких каналов в стали лазерными импульсами следующими с высокой частотой повторения возможно формирование условий близких к вакуумным. Поэтому нами был проведен ряд экспериментов по формированию протяженных каналов в стали с изменением частоты следования лазерных

импульсов в схеме, предложенной на рис.1. В качестве лазерного источника был взят твердотельный лазер на кристалле Nd:YAG с $\lambda=1,064$ мкм, $\tau=20$ нс работающий в частотном режиме с $f=5-2000$ Гц. Плотности энергии сфокусированного лазерного излучения были идентичными использованным нами при абляции одиночными короткими импульсами с низкой частотой повторения. Чтобы определить механизм влияния изменения частоты следования лазерных импульсов на состояние окружающей среды в глубоких аблируемых кратерах, эксперименты проводились также в схеме с использованием вакуумной камеры, как было показано ранее (рис.1б). В ходе экспериментов измерялись зависимости средней линейной скорости абляции от давления, плотности энергии и частоты повторения импульсов.

На рис.14 показаны частотные зависимости скорости абляции стального образца толщиной 500 мкм наносекундными лазерными импульсами с плотностью энергии 100 Дж/см^2 , лежащей в характерном для наших экспериментов диапазоне. Исследования проводились при двух давлениях в камере: атмосферном и пониженном до 300 мбар, при котором ранее был зафиксирован значительный рост эффективности лазерного воздействия на мишень. При этом в качестве ориентира максимально достижимых скоростей мы брали результаты экспериментов с использованием комбинированного импульса, в котором наносекундные импульсы в цуге следуют с интервалом времени эквивалентным частоте повторения в 200 кГц.

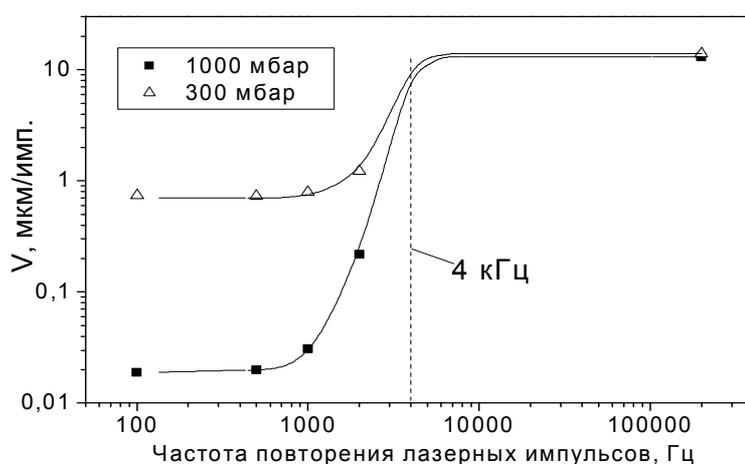


Рис. 14. Зависимость скорости абляции стальных пластин толщиной 500 мкм от частоты повторения наносекундных лазерных импульсов с плотностью энергии 100 Дж/см^2 , при двух давлениях окружающей среды.

Сравнение зависимостей для двух давлений показывает, что при частотах повторения лазерных импульсов, не превышающих 500-700 Гц, измеренные скорости практически не зависят от частоты, а разница в средних линейных скоростях абляции при атмосферном и пониженном давлении превышает порядок величины.

С ростом частоты в диапазоне 700-2000 Гц это соотношение заметно меняется. Несмотря на тенденцию к росту, демонстрируемую обеими зависимостями на рис. 14, скорость абляции при нормальном давлении возрастает существенно быстрее, и дальнейшая экстраполяция кривых позволяет предположить их слияние при достижении частоты ~ 4 кГц. При этом увеличение скорости абляции в вакууме в этом диапазоне частот можно отнести в основном на счет растущей температуры мишени. Предположение о совпадении скоростей при сверхвысокой частоте следования импульсов дополнительно подкрепляется результатами экспериментов с использованием аблирующих пачек наносекундных лазерных импульсов с эквивалентной частотой 200 кГц при двух давлениях. Данным измерениям соответствует пара совпавших точек в правой части графика. Таким образом, линейная скорость абляции в этом диапазоне перестает зависеть от атмосферного давления, и параметры, характеризующие абляцию стали при частотах повторения лазерных импульсов превышающих ~ 4 кГц, эквивалентны, достигаемым в вакууме. То же самое можно сказать о морфологии аблированных кратеров и каналов, диаметры и характер поверхности которых в этих двух случаях также оказываются близки. Каналы сформированные в воздухе с малыми частотами следования импульсов отличались существенно большим диаметром (150 мкм по сравнению с 30-40 мкм в вакууме и 40-50 мкм при 2 кГц), что характерно для бокового разлета плазмы (при размере пятна фокусировки лазерного излучения в 25 мкм).

Это сходство иллюстрируется также зависимостями от давления (рис.15), измеренными для двух разных частот при одинаковой падающей энергии. Значительное различие в скоростях быстро исчезает при уменьшении давления до 400 мбар, ниже которого обе зависимости выходят на плато, где небольшая разница в максимально достижимых скоростях также может быть отнесена на счет

большого разогрева зоны абляции в случае меньшего временного интервала между лазерными импульсами.

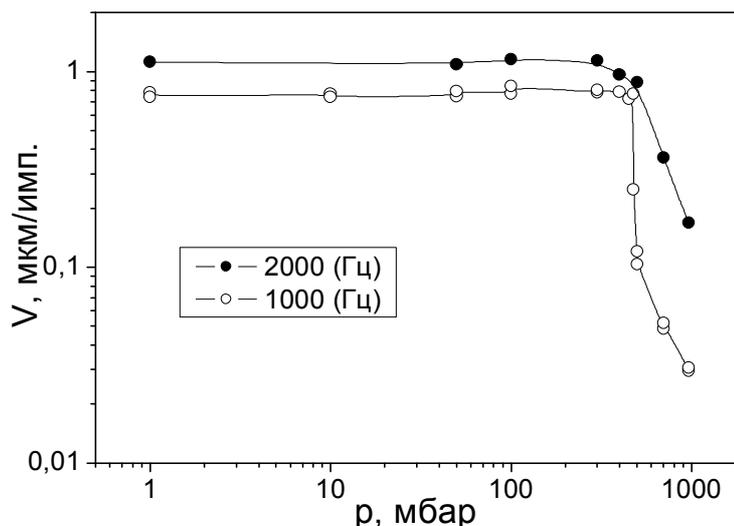


Рис. 15. Зависимость скорости абляции от давления для двух частот повторения наносекундных лазерных импульсов. Длительность импульса 20 нс, плотность энергии 100 Дж/см², толщина образца 500 мкм.

Сравнение графиков показывает, что влияние давления ослабевает с ростом частоты следования импульсов. Изменения скорости, отмечаемые при 2000 Гц, уже не столь значительны, а ход кривой вблизи порогового давления оказывается более пологим.

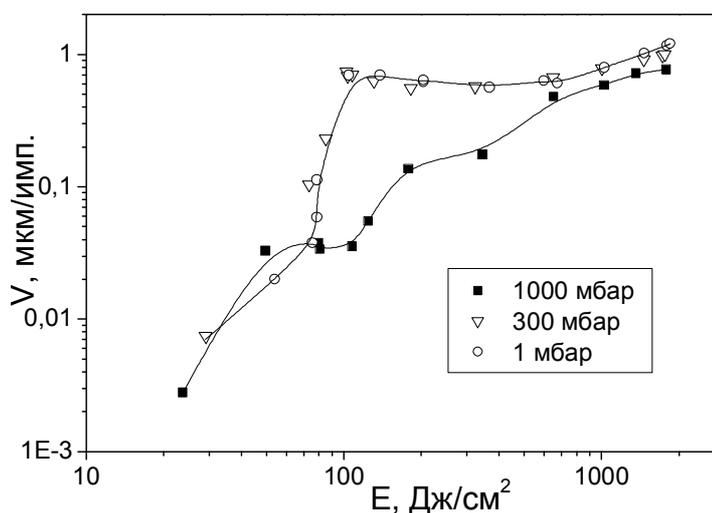


Рис. 16. Зависимость скорости абляции от плотности энергии аблирующих наносекундных импульсов при различном давлении окружающего воздуха (частота следования лазерных импульсов 1кГц). Толщина образца 500 мкм.

Различие в скоростях абляции стальных образцов в вакууме и при атмосферном давлении особенно отчетливо проявляется лишь в ограниченном

диапазоне плотности энергии, что иллюстрируется зависимостями, приведенными на рис. 16. Наличие высокого и резкого энергетического порога $\sim 70 \text{ Дж/см}^2$, при превышении которого разница скоростей быстро достигает полутора порядков величины, указывает на то, что причину наблюдаемых в эксперименте отличий следует искать в особенностях плазмообразования вблизи аблируемой поверхности, а существование характерного временного интервала $\sim 250 \text{ мкс}$ (следующего из частоты повторения $f=4 \text{ кГц}$) свидетельствует о том, что эта причина формируется лишь спустя продолжительное время после окончания лазерного импульса и не исчезает далее по прошествии, по крайней мере, сотен микросекунд.

Для определения условий среды окружающей область воздействия, которые формируются во время и после окончания действия лазерного импульса провели оценку параметров газовой среды в аблированном канале, приняв к рассмотрению несколько фаз процесса, включающих: разлет плазменного факела за время лазерного воздействия, дальнейшее расширение плазменной области за счет разницы давлений внутри и снаружи нее, и последующее остывание нагретого газа вблизи аблированной области.

Для оценки максимальной скорости разлета факела во время воздействующего импульса наносекундной длительности опять воспользуемся полуэмпирическими соотношениями (1) и (2) (см. обзор литературы по лазерной абляции). Для типичных в эксперименте значений интенсивности лазерного импульса $I = 5 \cdot 10^9 \text{ Вт/см}^2$ (100 Дж/см^2) степень ионизации абляционной плазмы $Z \approx 7$ определялась исходя из оценок сделанных авторами статьи [52] в условиях эксперимента близких к нашим, в результате скорость разлета и температура достигают значений $4 \cdot 10^6 \text{ см/с}$ и $3 \cdot 10^5 \text{ К}$ соответственно по соотношениям (6) и (1). Учитывая скорость и продолжительность облучения получаем, что к концу этой фазы протяженность плазменного факела при одномерном расширении составила бы $\sim 1 \text{ мм}$. Как видно, этот размер превышает характерную для наших экспериментов длину канала $\leq 0,5 \text{ мм}$, в то время как одномерный режим расширения возможен только в пределах его. В результате, за время действия лазерного импульса плазма заведомо достигает поверхности образца, ее дальнейший разлет приобретает характер, приближающийся к полусферическому,

и оценка величины скорости разлета с использованием соотношения (6) оказывается завышенной.

После окончания действия лазерного импульса плазменная область продолжает расширяться за счет запасенной в ней энергии, и вскоре после достижения внутри нее давления равного атмосферному, расширение прекращается и образуется так называемый «огненный шар» [15] или в нашем случае «полушарие», представляющее собой резко очерченную и относительно долгоживущую область горячего газа вблизи облученной поверхности. Температура этой области снижается в процессе расширения [15,49]: на начальной стадии очень быстро за счет радиационных потерь ($\sim 100 \div 300$ нс), а на последующей (начиная с $T \sim 10000$ К) – в силу увеличения объема и передачи тепла в металлическую поверхность [41]. Теоретическая оценка температуры в центре горячей области к концу ее расширения вызывает затруднения, связанные с многообразием и сложностью процессов, в частности с неопределенностью потерь энергии с ударной волной. Поэтому для определения температуры мы воспользовались экспериментальными данными [15,49], полученными в близких условиях, согласно которым $T_F = 5000 \div 8000$ К. Следует заметить, что теория точечного взрыва без учета теплотерь [123] дает близкое значение температуры, существенно завышая в то же время размер «огненного шара» и время его установления.

Время формирования τ_F и максимальный радиус R_F горячей полусферической области могут быть определены с использованием полуэмпирических соотношений для «огненного шара» вблизи поверхности [15], основывающихся на данных модельных экспериментов по импульсному лазерному облучению металлов. Использование этих соотношений с учетом энергии лазерного импульса E_o , скорости звука в плазме u_o при температуре T_F и давления окружающего воздуха p_o дает

$$\tau_F \cong 0,07 \frac{\sqrt{20 E_o}}{u_o} \approx 2 \text{ мкс} , \quad (9)$$

и позволяет определить характерный радиус расширения

$$R_F \cong 0,35 \left[\frac{E_o}{p_o} \right]^{\frac{1}{3}} \approx 0,6 \text{ мм}. \quad (10)$$

В следующей за расширением фазе остывания газа доминирующую роль играют процессы теплопереноса в металлическую поверхность. Пренебрегая радиационной составляющей [41], определим преобладающий механизм теплопередачи, для чего воспользуемся критерием Грасгофа Gr [124], характеризующим интенсивность образования вихрей при свободной конвекции газа, движимого градиентом температур:

$$Gr = \frac{g\beta \cdot \ell^3 \rho^2}{\eta^2} \Delta T, \quad (11)$$

здесь g - ускорение свободного падения, ρ - плотность газа, β - коэффициент объемного расширения, η - динамическая вязкость газа, и ΔT - перепад температур на характерной длине λ . Значения параметра Грасгофа в нашем случае оказываются меньше критического значения 10^4 во всем диапазоне температур, как для аблированного канала, так и для внешней полусферической области, что указывает на доминирование кондуктивного механизма теплопереноса.

$$\rho(t)C(t) \frac{\partial T}{\partial t} - \text{div}(k(t) \cdot \text{grad}(T)) = 0, \quad (12)$$

Далее для решения уравнения теплопроводности (12) мы предположили, что горячий газ, содержащийся внутри аблированного канала, остывает быстрее чем в полусфере снаружи, в силу большего отношения площади поверхности к его объему. Рассчитаем скорость его охлаждения в канале. Для этого воспользуемся приближением бесконечного цилиндрического канала радиусом 20 мкм, принимая во внимание температурную зависимость теплофизических констант газа и металла в виде ступенчатых функций. Давление газа при остывании считаем равным атмосферному. Результаты численных расчетов температуры и плотности газа в центре канала представлены на рис.17. При сопоставлении времен остывания с приведенной ранее частотной зависимостью (рис.14) можно заметить, что характерный перегиб на ней, достигающийся при интервале между аблирующими импульсами $\approx 200 - 300$ мкс, соответствует весьма высокой температуре в центре канала ($\sim 1500 \div 2300$ К) при плотности газа в несколько раз меньшей атмосферной

при нормальных условиях. Более того, данное значение плотности численно соответствует критическому давлению на экспериментальной зависимости рис.15, то есть плотности газа, ниже которой отмечается стремительное увеличение скорости абляции в стали. Это значение отмечено на рис.17 горизонтальной пунктирной линией.

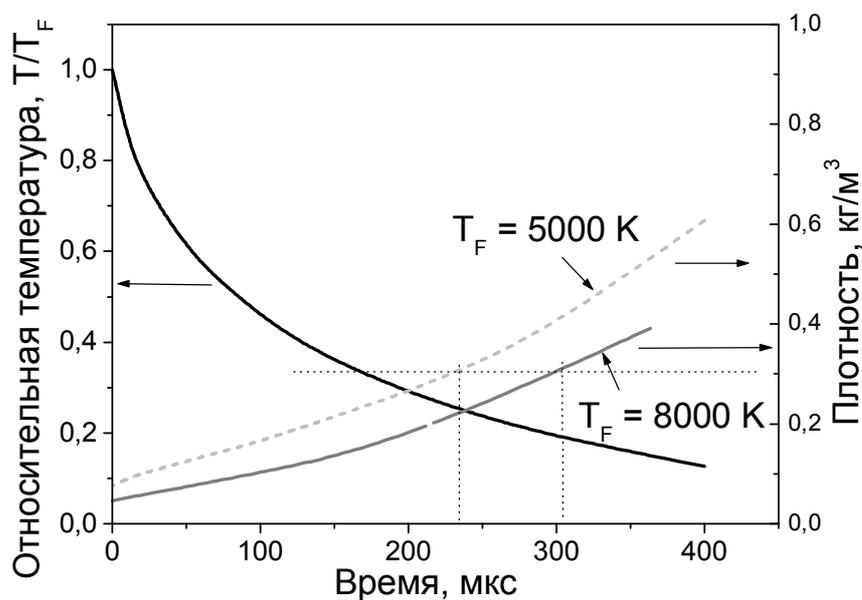


Рис. 17. Расчетные зависимости относительной температуры и плотности газа в центре канала от времени.

Приведенные данные и оценки показывают, что вблизи аблируемой поверхности, в том числе и на больших глубинах абляционных кратеров, образуется относительно долгоживущая область разрежения, возникновение которой существенным образом сказывается на процессах плазмообразования в глубоких каналах под действием последующих лазерных импульсов, вызывая значительное уменьшение ее экранирующего действия. В результате средняя линейная скорость абляции возрастает более чем на порядок величины, а диаметры аблируемых каналов уменьшаются ввиду отсутствия заметного бокового расширения плазменного облака. Поскольку одной из основных причин такого расширения может являться возникновение низкопорогового пробоя воздуха в глубоком кратере, содержащем аблированные микрочастицы, продолжительное существование горячей области в канале и вблизи поверхности может, в том числе, существенно замедлить процесс их конденсации. Таким образом, эффект высокой частоты следования лазерных импульсов оказывается двояким: с одной стороны разреженность атмосферы уменьшает количество плазмообразующего вещества, а

с другой - высокая температура снижает вероятность образования частиц-зародышей низкопорогового пробоя.

2.6. Влияние изменения числа наносекундных импульсов в комбинированном импульсе на эффективность абляции глубоких каналов.

Полученные результаты показывающие наличие нагретой разреженной области непосредственно у аблируемой поверхности при воздействии наносекундными лазерными импульсами с большой частотой повторения подвигли нас провести эксперименты по определению эффективности абляции комбинированного импульса с переменным числом импульсов в наносекундной последовательности. При этом суммарная плотность энергии в комбинированном импульсе оставалась постоянной. Мы попытались выяснить, зависит ли эффективность абляции от числа импульсов в наносекундном цуге комбинированного импульса и сколько импульсов в последовательности дает максимальную скорость сверления, сохраняя постоянным суммарный уровень падающей энергии (энергия всего лазерного выстрела). Для этого количество импульсов в цуге контролировалось уровнем накачки задающего генератора, а неизбежное при этом изменение выходной мощности компенсировалось уровнем накачки двухпроходного усилителя. Результат воздействия такими импульсами на стальные образцы толщиной 250 и 200 мкм представлен на рис.18.

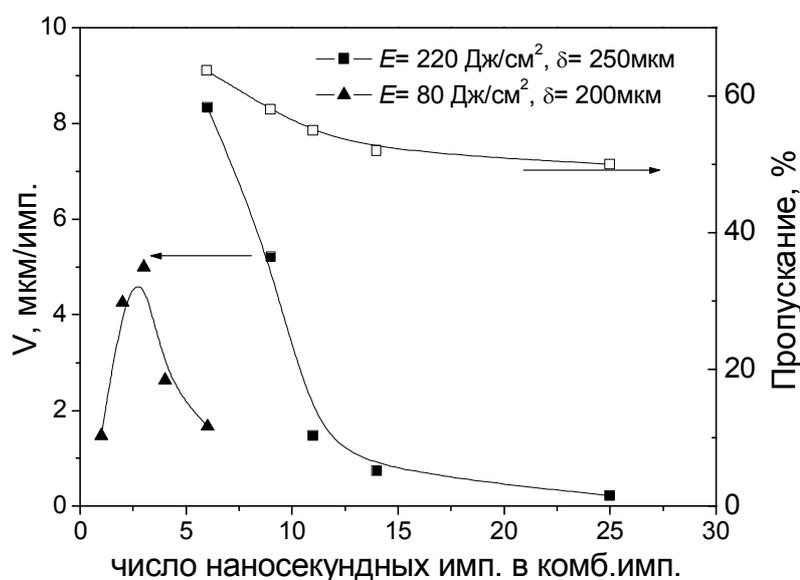


Рис.18 Скорость абляции и оптическое пропускание сквозных каналов в стали в зависимости от числа наносекундных импульсов в комбинированном импульсе.

Вначале мы облучали образец импульсами с плотностью энергии типичной для наших экспериментов с одиночными короткими импульсами в 80 Дж/см^2 . Такую плотность энергии мы поддерживали в диапазоне 1-6 импульсов в наносекундном цуге. Рост скорости абляции с увеличением числа наносекундных импульсов с одного до двух следующих с микросекундной задержкой ожидаем - первый наносекундный импульс (или пикосекундный цуг) создает протяженную разреженную горячую область вблизи от дна кратера, а следующий импульс более эффективно достигает и воздействует на аблируемую поверхность. С дальнейшим ростом числа импульсов в цуге наблюдается прохождение максимума на зависимость средней линейной скорости абляции от числа импульсов в цуге (см. рис.18). Этот максимум соответствует наличию всего 2 или 3 наносекундных импульсов в цуге.

Далее, для повышения точности измерений, в связи с заметным спадом скорости абляции при дальнейшем увеличении числа импульсов в наносекундной гребенке, мы подняли плотность энергии в комбинированном импульсе до 220 Дж/см^2 . Таким образом, два графика показанные на рис.18 можно рассматривать, не учитывая изменения вклада в нагрев образца при одновременном росте числа импульсов в цуге и плотности энергии всего импульса, как две части одной зависимости скорости от числа импульсов, но представленные в разных масштабах. На рис.18 также представлены результаты измерения оптического пропускания сквозных каналов в зависимости от числа пичков в наносекундном цуге комбинированного импульса. Медленное снижение пропускания с ростом числа импульсов связано, вероятнее всего, со снижением вклада в результирующую форму каналов от плазменного травления стенок канала с уменьшением интенсивности отдельных наносекундных пичков комбинированного импульса при увеличении их числа в цуге с сохранением постоянной общей плотности энергии комбинированного импульса.

Возможным объяснением более эффективной абляции при малом количестве наносекундных пичков в комбинированном импульсе может быть нагрев области абляции более интенсивного пикосекундного цуга относительно последующих наносекундных импульсов при уменьшении числа наносекундных импульсов снижением накачки задающего генератора. В комбинированном импульсе

населенность верхних лазерных уровней при малой накачке задающего генератора, снимается эффективнее первым пикосекундным цугом нежели в случае большей накачки, что давало уменьшение числа импульсов в наносекундном цуге. На рис. 19 показана структура комбинированного импульса при малом (рис.19а) и большом числе импульсов в наносекундной гребенке (рис.19б). С ростом накачки задающего генератора и числа наносекундных пичков, интенсивность пикосекундного цуга снижается относительно наносекундных пичков, а также уменьшается временная задержка между ними (рис.19). Первым пичком в комбинированном импульсе создается разрежение среды вблизи дна кратера и разогрев его поверхности, следующий пичок не только достигает аблируемой поверхности без значительных потерь, но и дополнительно разогревает ее, что может приводить к снижению порога абляции и плазмообразования следующими за ним пичками. В тоже время, это может стать причиной возникновения более ранней плазменной экранировки части энергии этих наносекундных пичков. Росту температуры аблируемого материала на дне кратера и, следовательно, снижению порога возникновения экранировки также может служить уменьшения времени задержки между пичками с ростом их числа в комбинированном импульсе (см. рис.19).

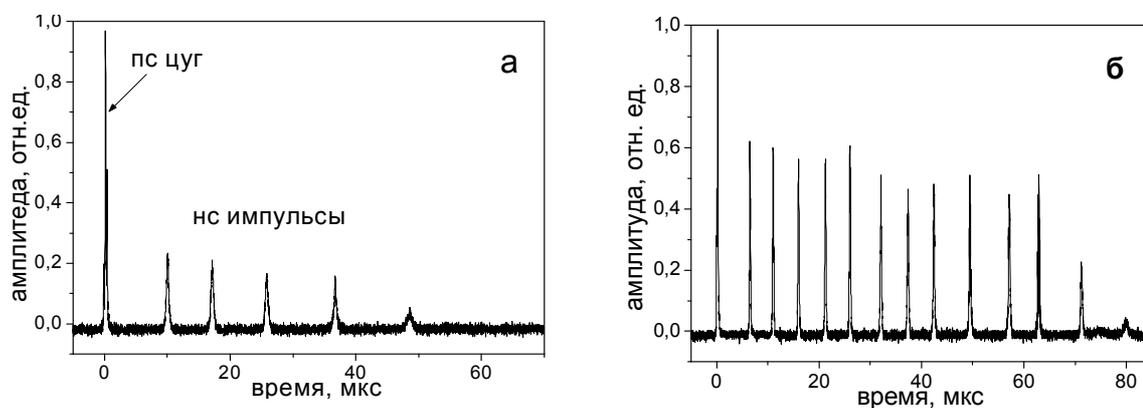


Рис.19 Структура комбинированного импульса: **а** - с малым числом наносекундных импульсов, **б** - с большим числом наносекундных импульсов.

Возможное влияние длительности задержки на эффективность абляции также вероятно при двухимпульсном воздействии. Для анализа влияния длительности временной задержки между наносекундными импульсами на эффективность абляции был модернизирован твердотельный лазер с

электрооптическим внутрирезонаторным затвором (на основе ячейки Погкельса) генерирующий одиночные наносекундные импульсы. Принципиальная схема модернизированного лазера показана на рис.20.

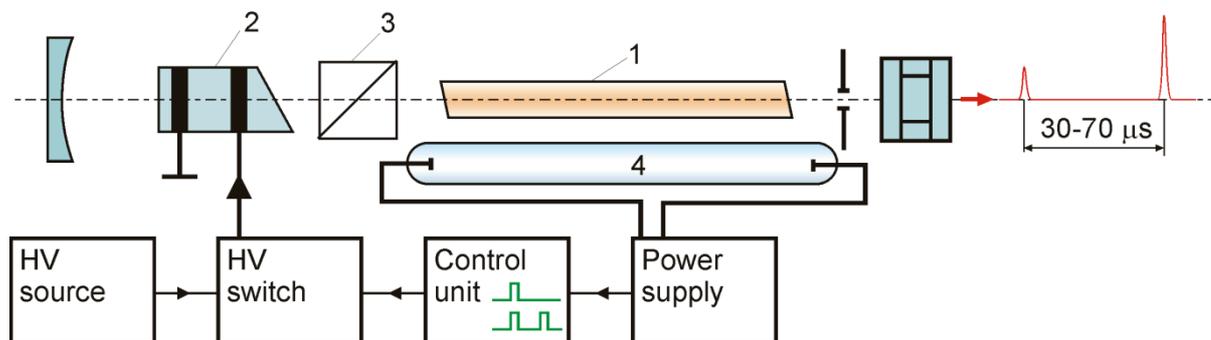


Рис.20 Схема лазера для генерации одиночных и парных наносекундных импульсов. 1 - активная среда лазера - кристалл Nd:YLF, 2 - ячейка Погкельса, 3 - поляризатор, 4 - лампа накачки.

Принимая во внимание время необходимое для формирования разреженной горячей области - огненной полусферы (~ 1 мкс, для выбранного диапазона интенсивностей наносекундного лазерного импульса), мы модернизировали блок управления электрооптического затвора Nd:YLF лазера генерирующего в одночастотном режиме одиночные импульсы длительность 10-15 нс. Модернизированный блок управления ячейкой Погкельса обеспечивал генерацию двух высоковольтных импульсов, которые открывали затвор лазера не один раз, а дважды в течение вспышки газоразрядной лампы накачки активного кристалла лазера. Момент первого лазерного импульса с включением добротности резонатора был смещен от оптимального (первоначально, генерация импульса соответствовала почти максимальной интенсивности вспышки лампы накачки) к переднему фронту вспышки накачки, что позволило генерировать второй импульс в окрестности ее максимума.

Осциллограмма и временные параметры, иллюстрирующие генерацию двух импульсов показаны на рис.21. Вначале импульса накачки высокое напряжение, поданное на ячейку Погкельса, закрывает затвор - генерации нет, а населенность лазерных уровней растет. Первое выключение высокого напряжения приводит к резкому включению добротности резонатора, что приводит к генерации первого наносекундного импульса с задержкой в 100 нс относительно высоковольтного импульса. Спустя ~ 5 мкс высокое напряжение восстанавливается и закрывает затвор. Все это время продолжается вспышка лампы накачки. Поэтому инверсия

населенности уровней в кристалле начинает снова расти. Спустя $\Delta t=30-70$ мкс мы подаем второй высоковольтный импульс для модуляции добротности. На выходе мы получали двухимпульсное излучение. Длительность импульсов составляла 24 и 20 нс. Энергия первого была фиксирована и составляла 0,5 мДж, а второго составляла от 0,5 до 1,5 мДж в зависимости от задержки между импульсами. Форма и энергия импульса были очень стабильными. Затем генерируемые импульсы направлялись на трехпроходный усилитель (Nd: фосфатное стекло), на выходе которого общая энергия парного импульса достигала 16 мДж.

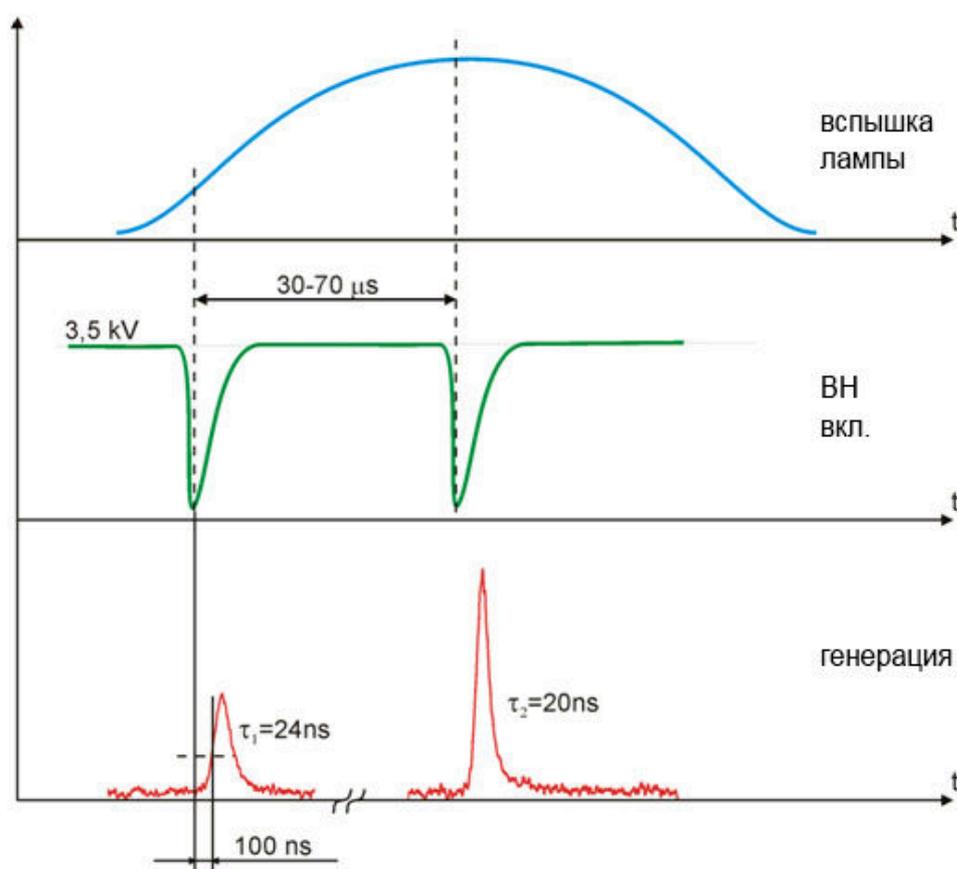


Рис.21 Временная диаграмма вспышки лампы накаливания - подачи импульсов на высоковольтном блоке управления затвором - генерация пары наносекундных импульсов.

Эксперимент по абляции с использованием парных наносекундных импульсов проводился по прежней схеме показанной на рис.1а. Излучение фокусировалось в пятно 35 мкм на поверхность стального образца толщиной 500 мкм.

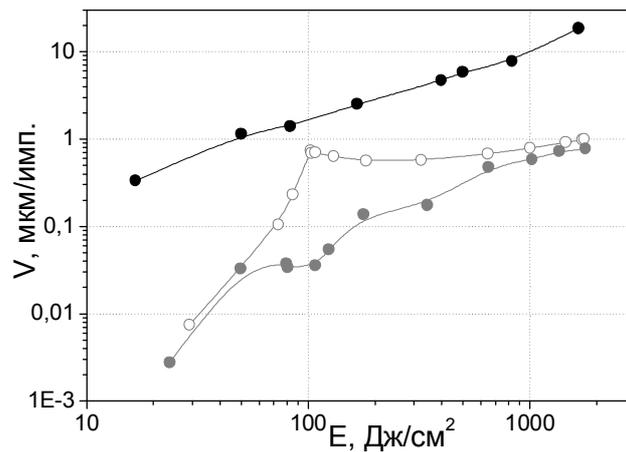


Рис.22 Зависимость средней скорости абляции от плотности энергии парных импульсов (черные круги) и наносекундных одиночных импульсов при давлении окружающего воздуха 1 мбар (пустые кружки) и нормальных условиях (серые кружки).

На рис.22 показана зависимость скорости абляции парными импульсами в зависимости от суммарной плотности энергии такого выстрела. В этом эксперименте была выбрана задержка $\Delta t=50$ мкс, что соответствует соотношению амплитуд первого и второго импульса 1:3. На рис.22 показаны зависимости представленные выше для сравнения, они соответствуют абляции одиночными наносекундными импульсами в нормальных условия и при давлении окружающего газа 1 мбар. Из показанных зависимостей видно, что скорость абляции парного импульса значительно превосходит скорости сверления не только при нормальном давлении, но и при пониженном его значении во всем экспериментальном диапазоне плотностей энергии. Заметим, что скорость абляции в нашем эксперименте превосходит и скорости достигнутые нами при использовании комбинированного импульса. Такую высокую эффективность мы связываем не только с устранением низкорогового пробоя воздуха на микрочастицах, но и с оптимизированной временной и энергетической структурой лазерного выстрела, где первый импульс содержит в несколько раз меньше энергии по сравнению со вторым. При этом первый импульс только создает разреженную атмосферу в области абляции, а второй импульс максимально эффективно удаляет материал со дна аблированного кратера. Дополнительный рост скорости сверления в сравнении с результатами абляции в вакууме может быть связан с ростом температуры мишени при облучении парными импульсами. При этом морфология каналов получаемых при таком облучении сравнима с каналами, полученными при пониженном давлении: диаметр канала близок в размеру перетяжки лазерного

пучка, входное отверстие несколько больше выходного, но сравнимо с ним, вокруг входного отверстия видны тонкие высокие бортики, свидетельствующие об эффективном выносе аблированного материала.

Мы также изучили влияние времени задержки между импульсами на эффективность абляции. Как отмечалось выше, наша схема позволяла изменять задержку в пределах 30-70 мкс, что соответствует эффективной частоте повторения импульсов в 15-30 кГц. На рис.23 показана зависимость скорости абляции парными импульсами от временной задержки. Видно, что скорость практически не зависит от длительности Δt .

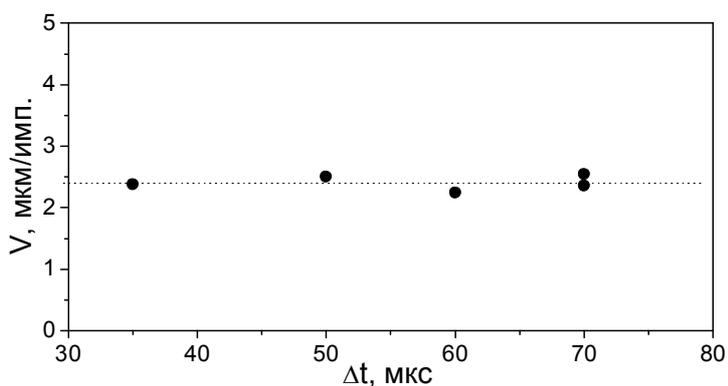


Рис.23 Зависимость скорости абляции от длительности задержки между импульсами в лазерном выстреле.

Во время эксперимента поддерживалась постоянной суммарная плотность энергии парного импульса, т.е. энергетический баланс между импульсами в паре изменялся. Таким образом, можно сделать вывод, что производительность частотных лазеров работающих на частотах выше 4 кГц (что отвечает времени жизни огненного шара) и до ~ 100 кГц (т.е. больше времени формирования разреженной горячей области газа у аблируемой поверхности) не должна зависеть от флуктуаций частоты следования лазерных импульсов.

2.7 Абляция во внешнем электрическом поле. Характеризация микрочастиц в глубоком канале.

В наших экспериментах по абляции стали короткими лазерными импульсами интенсивности излучения достаточно высоки, чтобы обеспечить высокую степень ионизации аблируемого материала. Мы предположили, что часть аблированного материала образца может нести на себе электрический заряд и, следовательно, воздействие внешним электрическим полем может сказаться на процессе выноса материала из области лазерного воздействия. Поэтому было решено провести

эксперименты по абляции в присутствии внешнего электрического поля. На рис.24 показана часть схемы представленной на рис.1а измененной для проведения эксперимента с полем.

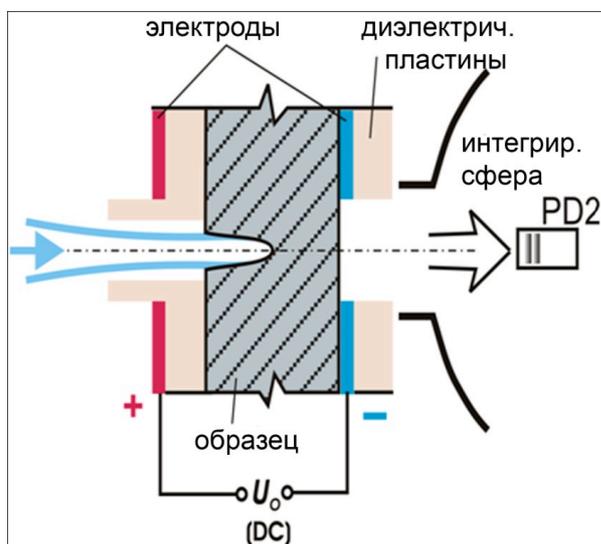


Рис.24 Схема эксперимента по абляции во внешнем электрическом поле. 1 - образец, 2- электроды, 3-диэлектрические пластины 4-интегрирующая сфера

Аблируемый стальной образец 1 был помещен между обкладками конденсатора 2, причем между внешней, аблируемой, поверхностью образца и наружной обкладкой конденсатора находилась диэлектрическая пластина толщиной 3 мм с отверстием по месту лазерного воздействия диаметром 2мм, а тыльной своей стороной образец касался задней обкладки, также нанесенной на диэлектрическую пластину с отверстием. Для того чтобы избежать возникновения проводящей дорожки из аблируемого материала и, как следствие, короткого замыкания между образцом и внешней обкладкой в ее отверстие была вставлена легко заменяемая тефлоновая трубка плотно прилегающая к поверхности образца и выступающая над внешним электродом на 2 мм. Данная сборка подключалась к источнику внешнего напряжения и помещалась у входного окна интегрирующей сферы 3. В данной серии экспериментов мы использовали твердотельный лазер с длительностью импульса 0,3 нс и частотой повторения импульсов 1 Гц. На рис.25 показана зависимость скорости абляции от постоянного напряжения внешнего электрического поля, при этом положительный потенциал был приложен к внешнему электроду. В обратной полярности эффект от приложения внешнего поля отсутствует. Плотность энергии в одиночном лазерном импульсе была

типичной для большинства наших экспериментов по высокоинтенсивной абляции глубоких каналов и составляла 80 Дж/см^2 .

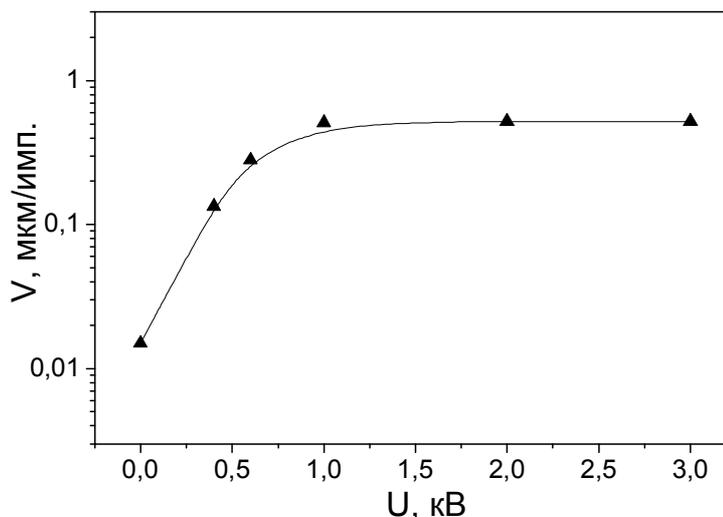


Рис. 25 Зависимость средней линейной скорости абляции стального образца толщиной 500 мкм от напряжения внешнего электрического поля.

Из рис.25 видно, что приложение внешнего электрического поля приводит к заметному возрастанию скорости абляции, и при достижении $U=1 \text{ кВ}$ скорость выходит в насыщение, причем разница с исходным значением скорости при нормальных условиях в отсутствии поля достигает полутора порядков величины. Таким образом можно сделать вывод, что значительная часть частиц или кластеров скапливающихся в аблируемом канале может нести на себе нескомпенсированный заряд.

Далее мы провели ряд сравнительных экспериментов позволяющих понять влияние внешнего электрического поля на механизмы абляции глубоких каналов. В ходе экспериментов были измерены зависимости средней линейной скорости абляции и диаметры входных/выходных отверстий полученных каналов от плотности падающего излучения. Также сравнивались средние скорости абляции стальных образцов различной толщины при фиксированной плотности энергии лазерного излучения и сравнивались диаметры аблированных каналов. Эксперименты с фиксированным напряжением всегда проводились при $U=3000 \text{ В}$, что соответствовало в наших условиях напряженности электрического поля 10 кВ/см вблизи поверхности образца.

На рис.26, 27 показаны энергетические зависимости, в сравнении с зависимостями, полученными ранее в вакууме или при атмосферном давлении без электродов и внешнего напряжения.

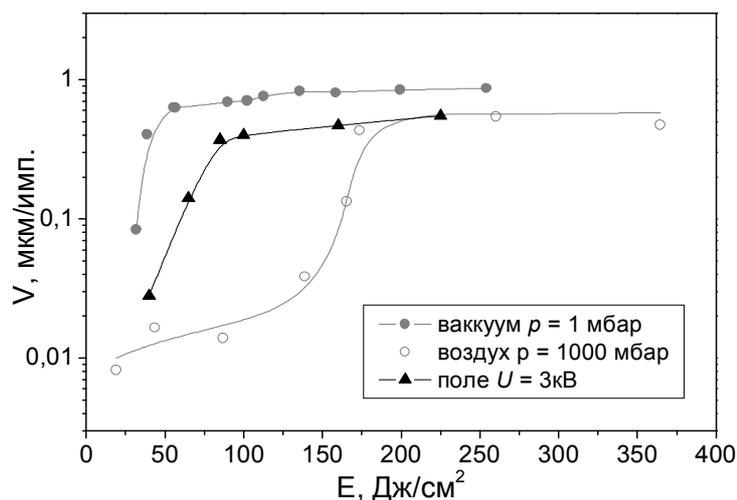


Рис.26 Сравнение зависимостей линейной скорости абляции стального образца толщиной 500 мкм от плотности энергии лазерного импульса.

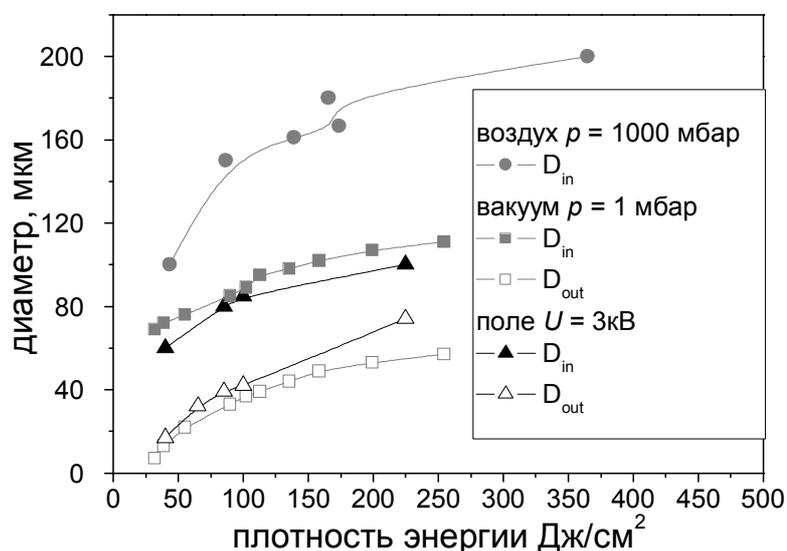


Рис.27 Сравнения параметров (входных/выходных диаметров) каналов полученных в стальном образце толщиной 500 мкм в зависимости от плотности энергии лазерного импульса.

Сравнение показывает, что поведение зависимостей как скоростей так и морфологических параметров, полученных каналов в присутствии внешнего электрического поля, сравнимо с поведением зависимостей измеренных в вакууме (1 мбар). Подобно зависимостям в вакууме скорости абляции при приложении внешнего напряжения спад скорости абляции начинается при более низких плотностях энергии (примерно при 70 Дж/см^2) в сравнении с абляцией при нормальных условиях и атмосферном давлении (рис.26) одиночными импульсами. Морфология каналов также близка к полученным в вакууме. А именно, при приложении внешнего поля и диаметры полученных каналов приближаются к диаметру перетяжки лазерного пучка, а также образуются вертикальные бортики у

входного отверстия. Данные факты свидетельствуют в пользу снижения влияния низкорогового пробоя воздуха на микрочастицах внутри аблируемых каналов протяженностью 500мкм при приложении внешнего электрического поля с напряжением выше 1 кВ.

Следующая серия экспериментов была направлена на определения максимальной глубины лазерного сверления каналов в стали, при которой все еще проявляется эффект от внешнего электрического поля. На рис. 28, 29 представлены абляционные зависимости от толщины образцов в сравнении с полученными ранее в вакууме и при атмосферном давлении.

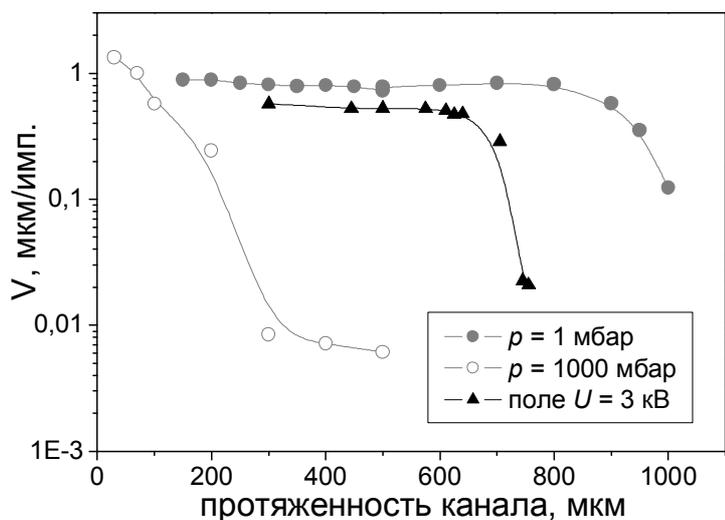


Рис.28. Зависимость средней линейной скорости абляции от толщины стальных образцов, при фиксированного плотности энергии лазерного импульса $E=80$ Дж/см².

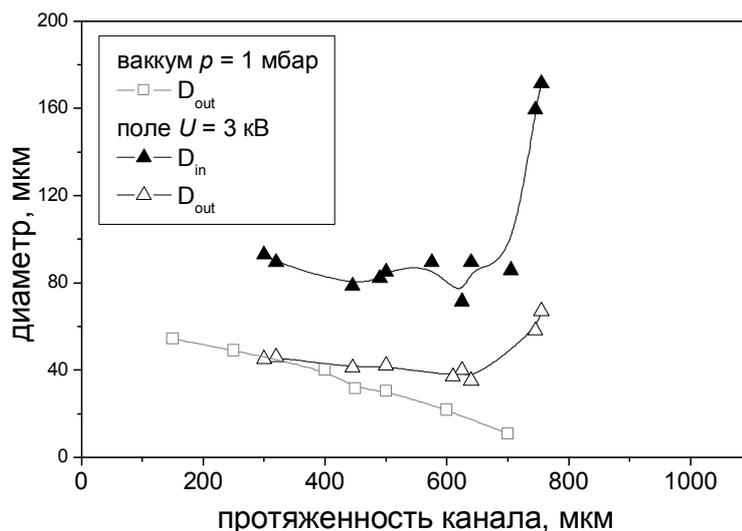


Рис. 29 Морфология каналов (входные/выходные диаметры) в зависимости от толщины стальных образцов, при фиксированного плотности энергии лазерного импульса $E=80$ Дж/см².

Полученные зависимости показывают, что в присутствии внешнего электрического поля с $U=3000$ В заметный выигрыш в эффективности лазерной абляции проявляется до глубин $\sim 600-700$ мкм. При дальнейшем увеличении толщины образцов скорость абляции резко падает и возрастают диаметры получаемых каналов, что свидетельствует об увеличении влияния низкорогового пробоя воздуха на аблированных частицах, как на морфологию получаемых каналов, так и на скорость абляции. Этот результат логичен и связан со снижением эффективности проникновения внешнего электрического поля в глубокие каналы в проводнике (стали) с высоким аспектным отношением.

Далее мы провели измерение проводимости абляционного плюма в геометрии электродов без диэлектрической пластины между образцом и внешним электродом с отверстием для прохождения лазерного пучка. Воздушный зазор между образцом и внешним электродом был ~ 1 мм. На рис.30 представлена схема эксперимента. Электрическая цепь состояла из импульсного генератора, в качестве источника напряжения и цифрового осциллографа для измерения силы тока через внутреннее нагрузочное сопротивление, установленное на уровне 50 Ом или 1 МОм.

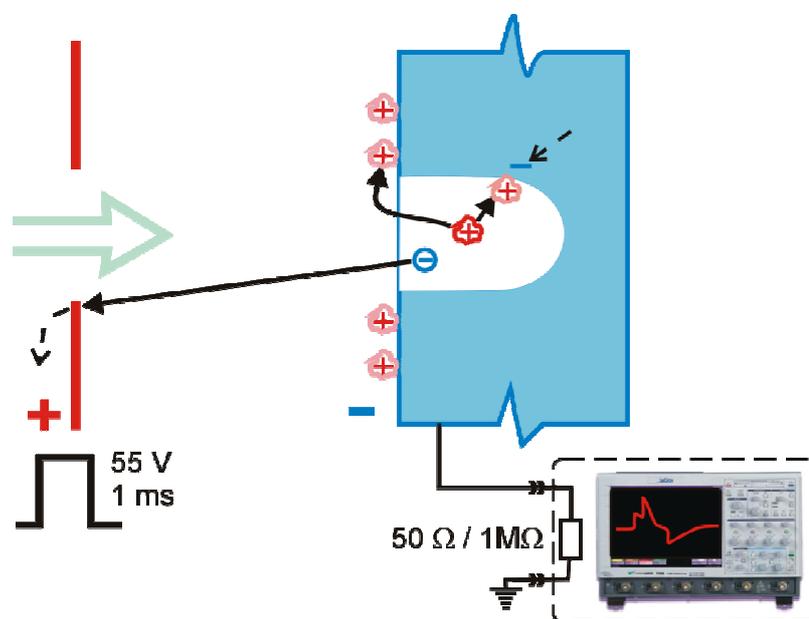


Рис.30 Схема измерения проводимости плазменного облака.

На рис.31 показан результат компьютерной симуляции осциллограммы с нагрузочным сопротивлением 1 МОм при подаче импульса напряжения без лазерного воздействия, с учетом емкостей кабелей. Таким образом, при измерениях

тока на нагрузке 1 МОм необходимо, помимо учета временной задержки сигнала, учитывать наличие переходных процессов. Использование нагрузки 50 Ом устраняет нежелательную модуляцию сигнала, но при этом значительно снижается чувствительность измерений.

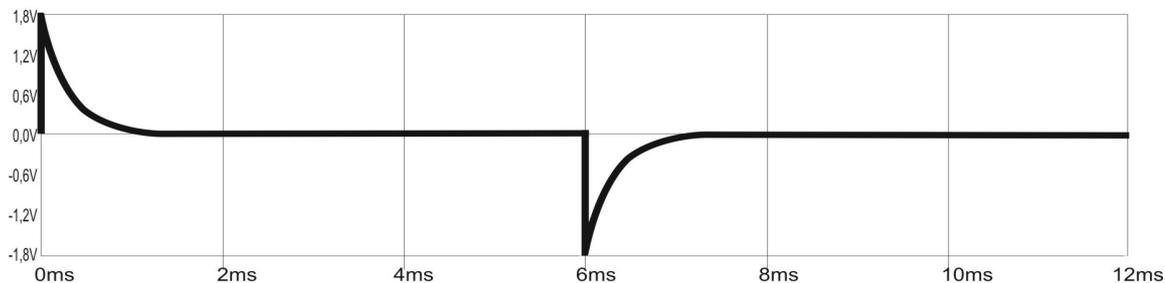


Рис.31 Компьютерная симуляция оциллограммы в схеме с нагрузкой 1 МОм.

На рис.32 представлены характерные оциллограммы снятые в режиме накопления при нагрузке в 1 МОм после трех серий лазерных импульсов (по 10 импульсов в серии) с разными уровнями плотности энергии излучения в случае воздействия на чистую поверхность стали (рис.32а) и в случае облучения аблированного глубокого кратера(рис.32б).

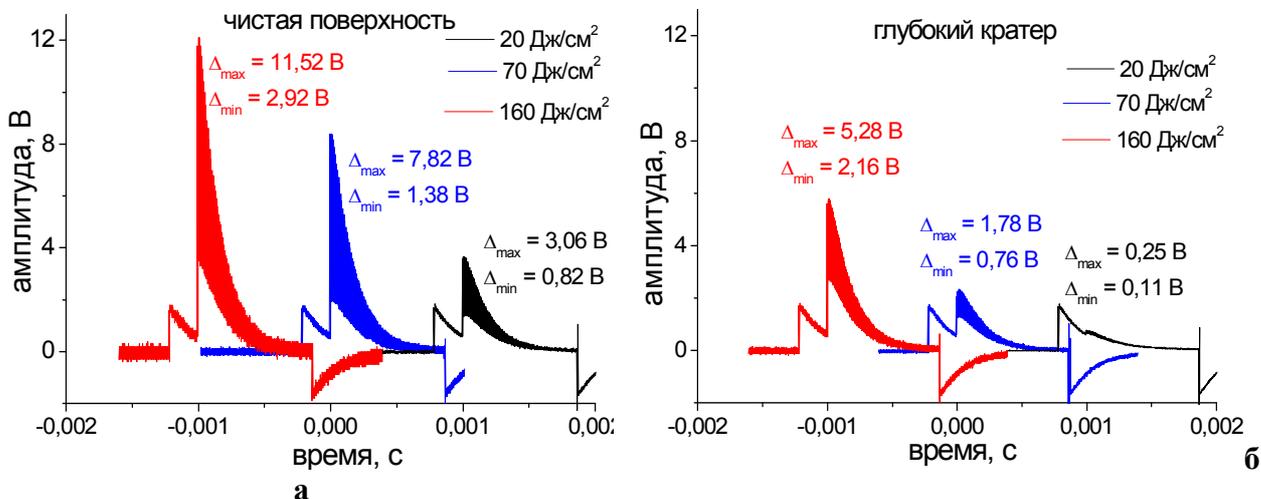


Рис. 32 Оциллограммы измеренные при лазерном воздействии на исходную поверхность образца (а) и в случае глубоких кратеров (б) при трех различных плотностях энергии лазерных импульсов. Нагрузка оциллографа 1 Мом, внешний импульс напряжения $U=55$ В.

В случае глубоких кратеров сигнал был заметно ниже сигнала на чистой поверхности. Оциллограммы на рис.32 показывают, что сигнал проводимости от импульса к импульсу в серии снижается. Разброс по амплитуде сигнала (широкие

закрашенные области на сигналах проводимости на рис.32) для каждого измерения (различающиеся цветом) отражает изменения, проявляющиеся от импульса к импульсу. Первый импульс на каждой осциллограмме имеет максимальную амплитуду, затем амплитуда снижается от импульса к импульсу лазера, достигая минимального значения примерно за пять вспышек. Такое поведение может указывать на накопление заряда на электродах от импульса к импульсу, что создает электрическое поле противоположенного направления внешнему полю. В пользу этого предположения свидетельствует наличие сигнала на осциллографе обратной полярности (рис.33) при выключении внешнего электрического поля.

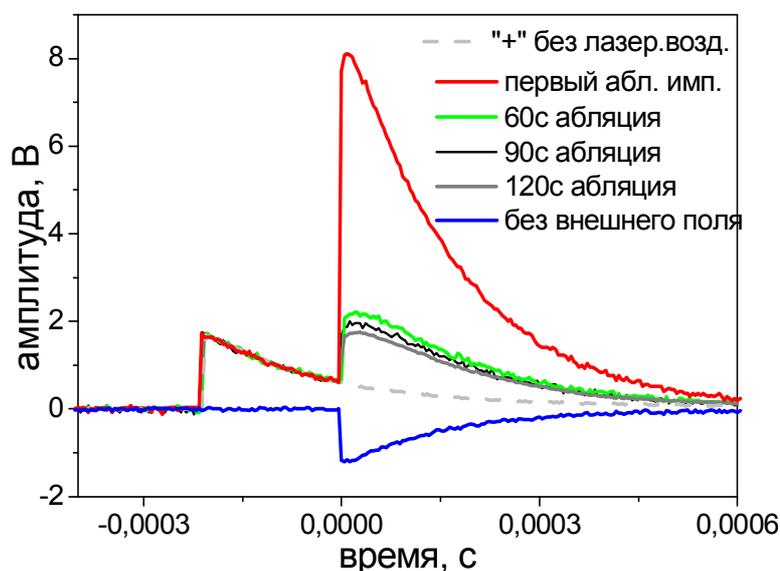


Рис. 33 Осциллограммы импульсов проводимости при лазерной абляции с и без прикладывания внешнего импульса напряжения. ($R= 1 \text{ МОм}$, $U= 60 \text{ В}$, $E= 80 \text{ Дж/см}^2$).

Рис.33 иллюстрирует изменение амплитуды сигнала проводимости (положительной полярности) от абляционной плазмы в процессе лазерного воздействия (с первого лазерного (красная линия) импульса и в течении 120 с облучения) при приложении импульса напряжения амплитудой 60 В и сигнала с отрицательной полярностью (синяя линия), измеренного сразу после выключения внешнего поля (после серии сигналов положительной полярности). Наблюдаемый ток в случае сигнала отрицательной полярности (синяя линия на рис.33) может быть обеспечен только накоплением пространственного заряда, предположительно, на поверхности образца. При этом создается поле с полярностью противоположенной внешнему, что приводит к движению зарядов, появляющихся

в результате нового лазерного воздействия, в обратном направлении и появлению инвертированного сигнала проводимости при отсутствии импульса напряжения.

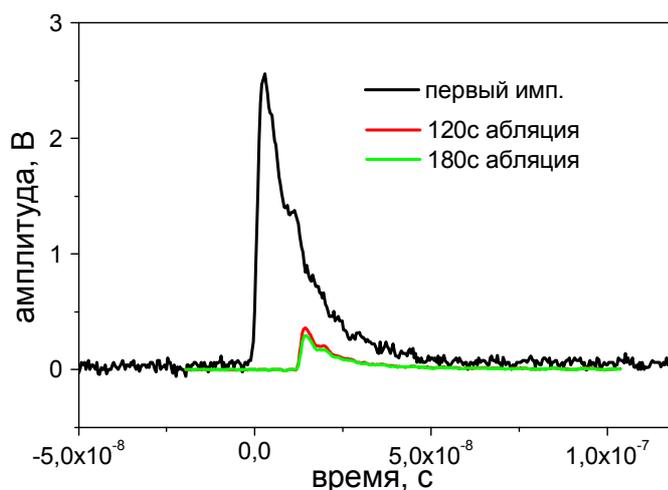


Рис.34 Осциллограммы сигнала проводимости при использовании внутренней нагрузки осциллографа 50 Ом. ($U= 55$ В, $E= 80$ Дж/см²).

Измеренные сигналы с использованием нагрузки осциллографа 50 Ом демонстрируют реальную временную зависимость электрического импульса в основном от свободных электронов лазерной плазмы (рис.34). Их движение вызвано, в частности, приложенным внешним электрическим полем, а также баллистическим расширением плазменного облака к внешнему электроду.

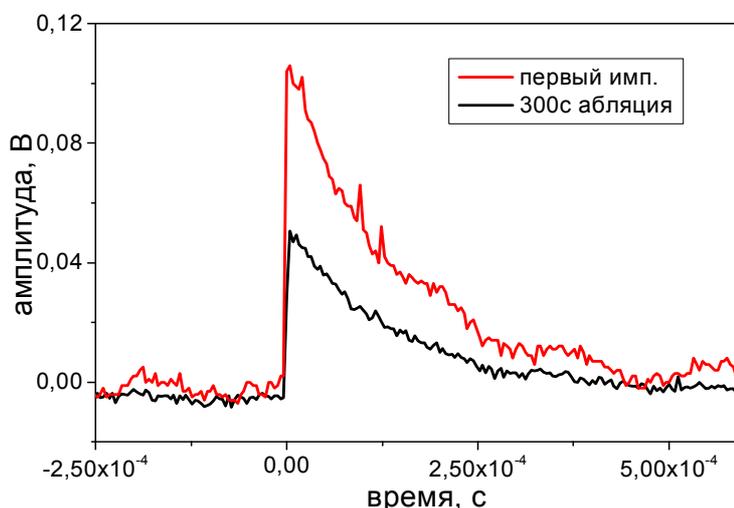


Рис. 35 Баллистический импульс проводимости ($R= 1$ МОм, $E= 80$ Дж/см²).

Баллистическая компонента была также нами измерена (рис.35) в той же схеме без подачи импульса напряжения, при заземлении внешнего электрода перед началом лазерного воздействия. Как видно из рис.35, баллистический сигнал имеет амплитуду более чем на порядок ниже амплитуды суммарного сигнала

проводимости. Сигнал на рис.35 также снижается после многоимпульсного лазерного воздействия (черная линия на рис.35), что указывает на накопление заряда. Мы полагаем, что накопление в такой конфигурации положительного заряда, без внешнего импульса напряжения, идет главным образом на внешнем электроде.

Абляционное облако содержащее свободные электроны и положительно заряженные частицы горячего пара расширяется, достигая металлических стенок кратера или внешнего металлического электрода. При этом электроны, попадая на поверхность стенок аблируемого кратера или противоположенного электрода, проникая внутрь металла, продолжают движение в электрической цепи. Если положительно заряженные частицы в момент достижения разогретых стенок кратера достаточно горячи, они плавятся, и происходит быстрая рекомбинация с электронами мишени. Если частицы достигают внешнего электрода, они могут значительно охладиться и окислиться на воздухе (образуя потенциальный барьер), что обеспечит, в сочетании с малым пятном контакта частиц с поверхностью электрода, медленное стекание их заряда. В случае же использования внешнего импульса напряжения, положительно заряженные частицы могут оседать на дне кратера также как на его периферии (что подтверждается наличием бортиков вокруг входных отверстий сквозных каналов полученных при $U=3000$ В), будучи остывшими и окислившимися, экранируя внешнее электрическое поле. Таким образом, положительный заряд на поверхности электрода, в случае баллистического сигнала, или на поверхности образца, в случае использования внешнего электрического поля, может постоянно присутствовать в процессе лазерного воздействия. Накопление положительного заряда между лазерными импульсами проявляется сильнее, если поверхность, на которой оно происходит, покрыта слоем диэлектрика, как, например, в случае использования тефлоновой трубочки в схеме на рис.24.

Далее мы провели измерения сигнала проводимости микрочастиц при приложении внешнего электрического поля, т.е. уже после окончания действия лазерного импульса. До этого момента измерения велись при включении внешнего поля до прихода лазерного абляционного импульса, что позволило характеризовать проводимость лазерной плазмы, маскируя возможный сигнал проводимости от

аблированных микрочастиц. Теперь импульс напряжения подавался с задержкой ~ 100 мкс после окончания лазерного воздействия и заканчивался до прихода следующего лазерного импульса. На рис. 36 показана осциллограмма такого сигнала (черная линия), из которого надо вычесть осциллограмму сигнала без лазерного воздействия. Результат такого вычитания, характеризующий сигнал проводимости от заряженных аблированных микрочастиц представлен на рис.37.

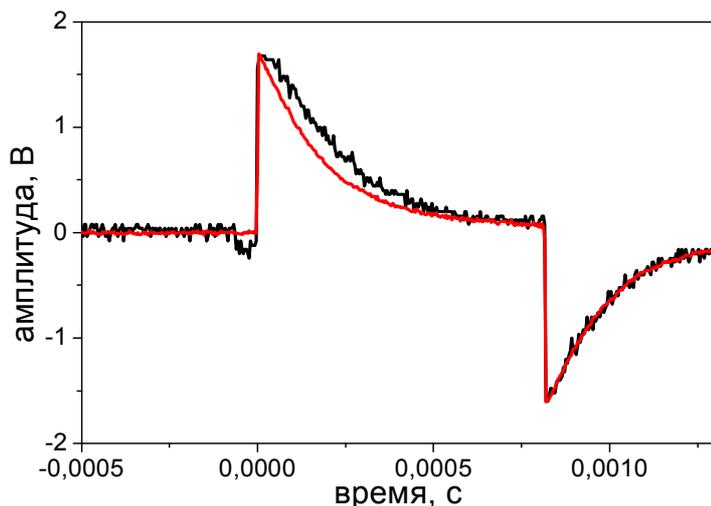


Рис. 36 Осциллограммы сигналов при подаче импульса напряжения без лазерного воздействия (красная линия) и после завершения каждого лазерного импульса (черная линия) во время абляции в течении 60 с. ($R=1$ МОм, $U=55$ В, $E=80$ Дж/см²).

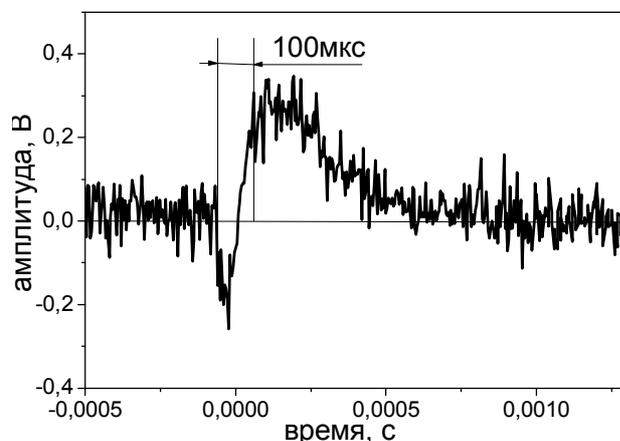


Рис.37 Осциллограмма сигнала проводимости микрочастиц. ($R=1$ МОм, $U=55$ В, $E=80$ Дж/см²).

По вычисленному сигналу мы можем, оценить ток и сопротивление облака заряженных частиц, которые оказались равными, соответственно, $I=0,3$ мкА, $R_{cl}=200$ Мом.

Исходя из измерений сигналов проводимости, можно оценить параметры кластеров (или частиц), образующихся при абляции плоской поверхности стали. Рассчитанный ранее, по теории Броуновского движения, диаметр кластеров ($\sim 0,2$

мкм) позволяет оценить его массу, предполагая, что плотность частицы соответствует плотности чистого железа (ρ_{Fe}):

$$m_{cl} = \rho_{Fe} V_{cl} = 3 \cdot 10^{-14} \text{Г}, \quad (13)$$

Далее оценим заряд отдельного кластера. Полный заряд электронов в цепи после первого абляционного лазерного импульса на чистой поверхности по рис.34:

$$Q = \frac{\langle U \rangle \tau_c}{R} = 5 \cdot 10^{-10} \text{Кл}, \quad (14)$$

где $\langle U \rangle = 1,25 \text{ В}$ – эффективное напряжение на нагрузке $R = 50 \text{ Ом}$, $\tau_c \approx 20 \text{ нс}$.

Суммарный заряд соответствует положительному заряду ионов, создаваемых лазерным импульсом, или, другими словами, отвечает всему аблированному материалу, массу которого можно оценить по формуле (в расчете использовались данные по абляции в вакууме):

$$M = \rho_{Fe} V = \frac{1}{4} \pi \rho_{Fe} D_{in}^2 \delta = 4 \cdot 10^{-8} \text{Г}, \quad (15)$$

где δ – толщина аблированного слоя, а D_{in} – входной диаметр канала. Сделав дополнительное предположение, что электрический заряд кластера пропорционален его массе (или количеству ионов, образовавших частицу), получаем максимальный заряд кластера:

$$Q_{cl} = \frac{m_{cl}}{M} Q = 5 \cdot 10^{-16} \text{Кл}, \quad (16)$$

Такой заряд содержит $3 \cdot 10^3$ элементарных зарядов, т.е. каждый тысячный атом на поверхности кластера однократно ионизован (здесь учтено, что $\sim 3 \cdot 10^6$ атомов железа находится на поверхности рассматриваемой частицы). В реальности этот заряд должен быть меньше из-за разряда кластеров при взаимодействии с окружающим воздухом. Чтобы убедиться, что электростатические силы не разрушат подобную частицу, мы оценили механическое напряжение, вызванное размещением заряженных ионов на поверхности кластера:

$$\xi = \frac{Q_{cl} \sigma_{cl}}{\pi \epsilon \epsilon_0 d_{cl}} \approx 2 \cdot 10^6 \text{Н/м}^2, \quad (17)$$

что значительно меньше механической прочности железа ($\sim 200 \text{ МН/м}^2$). Таким образом заряженные частицы механически устойчивы.

Оценки размера кластера (d_{cl}) и его заряда (Q_{cl}) позволяют рассчитать среднюю скорость дрейфа заряженной частицы во внешнем электрическом поле. Этот параметр характеризует вероятность при приложении внешнего электрического поля удалить кластера из области абляции до прихода следующего

лазерного импульса. Для такой «большой» частицы, как кластер субмикронного размера, движение описывается в рамках гидродинамического подхода. При движении в газовой среде с вязкостью η (без учета температурной зависимости вязкости) получаем:

$$v_{dr} = \frac{Q_{cl}E}{6\pi\eta d_{cl}} \approx 0,5 м/с, \quad (18)$$

где $E=6 \cdot 10^4$ В/м типичная напряженность внешнего электрического поля. Т.е. зазор между поверхностью образца и электродом может быть очищен от заряженных частиц за ~ 2 мс при приложении напряжения 55 В или в двадцать раз быстрее при использовании импульса напряжения с амплитудой 1100 В. Это означает, что в соответствии с нашими оценками удаление кластеров от аблируемой поверхности внешним электрическим полем может обеспечивать применение лазерного воздействия с частотой следования импульсов ≤ 10 кГц.

Сигнал проводимости частиц (рис.37) и оценки их заряда и скорости дрейфа позволяют оценить количество кластеров, распределенных в атмосфере спустя 50-100 мкс после окончания действия лазерного импульса. Простое соотношение для суммарного тока в предположении, что облако кластеров заполняет зазор (Δl) между электродом и образцом однородно в отсутствие внешнего поля и лазерного импульса, дает:

$$N_{cl} = \frac{U_{cl}}{R} \cdot \frac{\Delta l}{v_{dr} Q_{cl}} = 6 \cdot 10^5, \quad (19)$$

В таком количестве частиц содержится масса вещества $\sim 2,6 \cdot 10^{-8}$ г, что близко к полной средней массе аблированного металла за лазерный импульс ($4 \cdot 10^{-8}$ г). За время задержки между лазерными импульсами число заряженных кластеров будет снижаться. И данная оценка является оценкой сверху, но в любом случае наличие заряженных кластеров вблизи поверхности аблируемого образца необходимо учитывать.

Полученные результаты по абляции во внешнем поле и измерения сигналом проводимости показали дополнительные пути повышения эффективности абляции глубоких каналов стали и пути характеристики микрочастиц. Так небольшая модификация нашей экспериментальной схемы позволила визуально пронаблюдать заряженные кластеры накапливающиеся внутри глубокого канала. На рис.38 показана измененная конструкция конденсатора с облучаемым образцом - теперь

внешний электрод, подведенный сбоку близко к каустике лазерного пучка, был отделен воздушным зазором шириной 3-4 мм от поверхности стали.

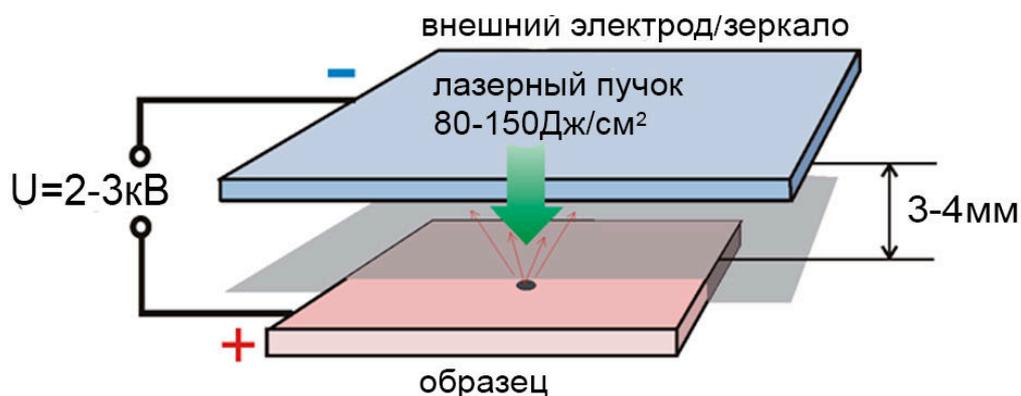


Рис.38 Конфигурация электродов для извлечения микрочастиц во время лазерной абляции.

Частицы извлекаемые из канала внешним электрическим полем, т.е. с зарядом противоположенным знаку потенциала приложенного к внешнему электроду попадали на его обращенную к образцу сторону. Для лучшей визуализации частиц в качестве внешнего электрода мы брали золотое либо алюминиевое зеркала. Поверхность таких зеркал достаточно гладкая, чтобы можно было наблюдать микронные и субмикронные объекты. После лазерного воздействия в присутствии внешнего поля, поверхность внешнего электрода обследовалась сначала в оптическом микроскопе, а затем методами электронной микроскопии. Также как и при измерении скоростей абляции стали во внешнем поле, эксперимент по извлечению микрочастиц проводился при двух его полярностях.

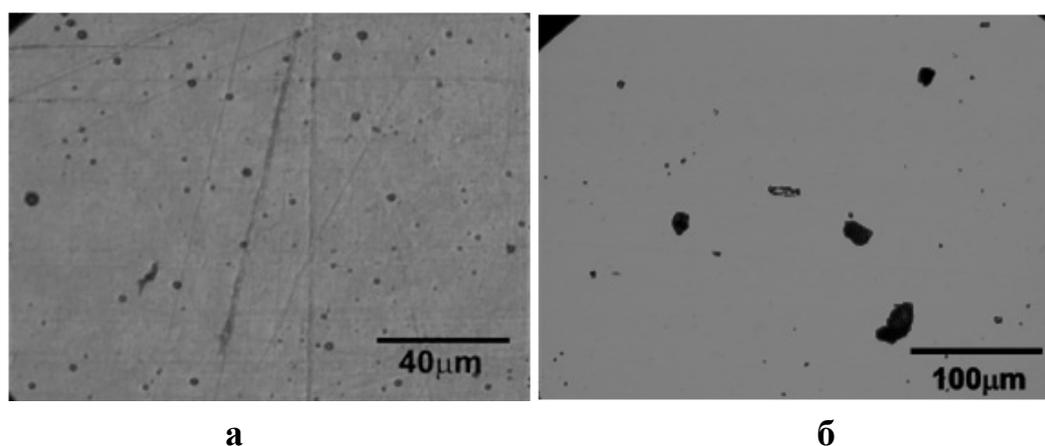


Рис.39 Снимки с оптического микроскопа поверхности золотого зеркала, использованного в качестве внешнего электрода, после 10 лазерных импульсов с $E=80 \text{ Дж/см}^2$ на стальной образец. (а) – отрицательный и (б) - положительный потенциалы приложены к внешнему электроду.

На рис.39 показаны изображения, полученные на оптическом микроскопе поверхности золотого зеркала после лазерного воздействия десяти импульсов и приложении отрицательного (рис.39а) и положительного (рис.39б) потенциала к нему. Рис.40 показывает снимки положительно заряженных частиц, полученные на растровом электронном микроскопе.

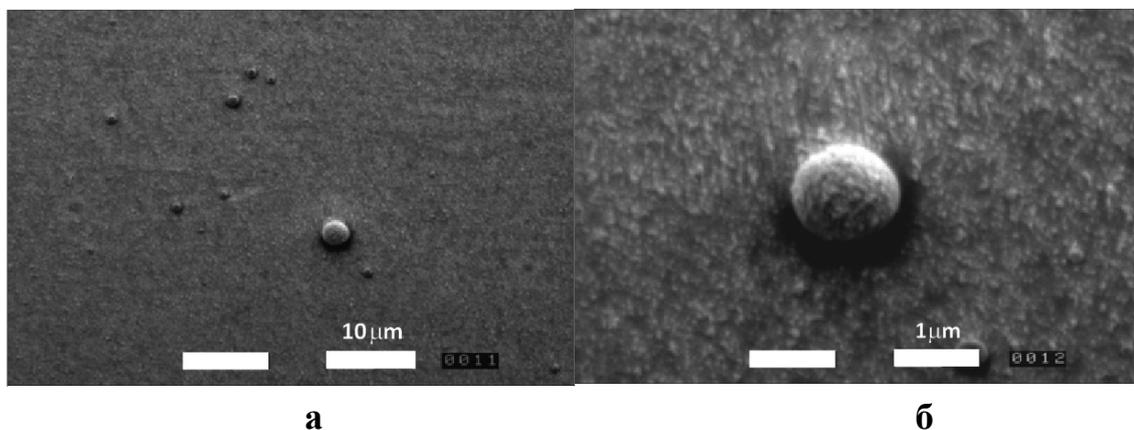


Рис.40 Снимки РЭМ положительно заряженных частиц на поверхности золотого зеркала.

Видно, что частицы несущие положительный заряд имеют правильную сферическую форму и размеры $\sim 1\text{мкм}$ (рис.40б), а частицы, отрицательно заряженные, гораздо более крупные и имеют невоспроизводимую геометрическую форму (рис.39б) и их суммарный объем значительно меньше характерного для частиц, осаждаемых на поверхность металлического зеркала при подаче на него отрицательного потенциала. На гистограмме рис.41 показано распределение числа положительно заряженных частиц от их размера при абляции стального образца одиночным субнаносекундным импульсом с плотностью энергии $E=80\text{ Дж/см}^2$ во внешнем поле с $U=2\text{ кВ}$, полученное по визуальной оценки снимков с оптического микроскопа.

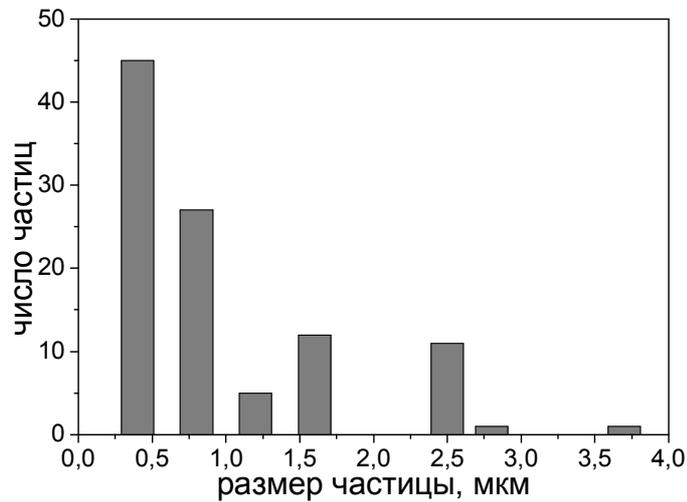


Рис.41 Распределение числа положительно заряженных частиц от их размера.

Максимальное число частиц имеют размеры $\sim 0,4$ мкм, очевидно, что меньшие размеры присутствуют в распределении, но разрешение микроскопа не позволяет аккуратно оценить их количество. Полученное распределение по размерам хорошо согласуется с расчетами характерного размера микрочастицы (0,2 мкм), сделанными на основании экспериментов по абляции в воздухе (т.е. в присутствии низкопорогового пробоя воздуха на частицах) исходя из теории Броуновского движения для микрочастиц в канале.

Таким образом, можно сделать вывод, что значительный выигрыш в скорости абляции в присутствии внешнего поля и корреляция результатов расчетов размера частиц, с размерами положительно заряженных частиц дает право предполагать, что значительная доля аблированного вещества сосредоточена в частицах несущих на себе положительный заряд.

По полученному распределению (рис.41) и зная характерный размер области на внешнем электроде, на которой наблюдались осажденные частицы (он составил $D \approx 3$ мм) и плотность частиц мы можем вычислить число частиц и общий объем кластеров осажденных на зеркале-электроде. Поверхностная плотность частиц осажденных на зеркале была оценена по снимкам с оптического микроскопа и составила $\gamma = 6 \cdot 10^5$ частиц/см², данное значение это оценка снизу, т.к. в распределении должны присутствовать и частицы с размером меньше измеренного.

Количество видимых частиц на зеркале:

$$N_{\Sigma} = \gamma \frac{\pi D^2}{4} \approx 4 \cdot 10^4, \quad (20)$$

Далее, используя гистограмму на рис.41, оценим статистический вес каждой группы частиц определенного размера из данной гистограммы:

$$g_i = \frac{n_i}{N_{gis}}, \quad (21)$$

где n_i – число частиц i -ого размера, $N_{gis} = n_1 + n_2 + \dots + n_m$ – суммарное число частиц в данном распределении (рис.41). Тогда объем всех частиц одного размера и суммарный объем всех частиц по всей области осаждения определяется соотношениями:

$$V_i = \frac{4}{3} \pi r_i^3 g_i N_{\Sigma}, \quad (22)$$

$$V_{\Sigma} = \sum V_i = 0,6 \cdot 10^4 \text{ мкм}^3 \quad (23)$$

Оценка массы всех частиц осажденных на зеркале по вычисленному объему, из расчета на один лазерный импульс, дает значение $M_{\Sigma I} = 0,5 \cdot 10^{-8}$ г, что заметно меньше оцененного выше ($4 \cdot 10^{-8}$ г). Эту разницу можно объяснить как заниженной оценкой объема частиц по гистограммам, так и геометрией внешнего электрода не позволяющей эффективно собирать заряженные частицы.

В любом случае данные оценки показывают, что значительная часть аблированных микрочастиц имеет идеальную сферическую форму и несет на себе распределенный положительный заряд. Эти частицы могут эффективно удаляться из области лазерного воздействия внешним электрическим полем, тем самым повышая эффективность лазерной абляции глубоких каналов в стали.

Выводы к главе 2.

1. Установлено, что при многоимпульсной абляции стали короткими (300пс-20нс) высокоинтенсивными (10^{10} - 10^{13} Вт/см²) лазерными импульсами в каналах с высоким аспектным отношением значительная часть (до 90%) падающей энергии поглощается и рассеивается из-за пробоя воздуха, инициируемого на накапливающихся в канале за время между лазерными импульсами долгоживущих частицах микронного и субмикронного размеров. Плазменное облако, образующееся в результате такого пробоя, отстоит на значительное расстояние от дна аблируемого кратера, значительно искажая геометрию получаемых сквозных каналов.

2. Предложены и реализованы методы подавления такого пробоя воздуха, связанные как со свойствами самих частиц, так и с лазерноиндуцированным изменением свойств газовой среды в области лазерного воздействия:

- продемонстрирован эффект подавления пробоя воздуха на микрочастицах при использовании лазерных систем, работающих с высокими частотами повторения лазерных импульсов (свыше ~ 4 кГц и, как минимум, до ~ 200 кГц), за счет формирования относительно долгоживущей (до 250 мкс) горячей ($2 \cdot 10^3$ К) и разреженной области газа вблизи зоны фокусировки излучения. При этом значительно снижаются вероятность формирования микрочастиц и, следовательно, пробоя на них, а также экранирующее действие приповерхностной плазмы, что в совокупности влечет за собой значительное увеличение эффективности лазерной абляции. Линейная скорость абляции при этом перестает зависеть от атмосферного давления, а параметры, характеризующие абляцию металлов, эквивалентны достигаемым в вакууме.

- предложен и экспериментально реализован метод удаления микрочастиц из области лазерного воздействия с помощью внешнего электрического поля. Обнаружено, что значительная часть микрочастиц в каналах заряжена, они имеют сферическую форму и несут на себе преимущественно положительный поверхностный заряд. По измерениям проводимости облака заряженных частиц в аблируемых кратерах и по анализу распределения частиц извлекаемых внешним электрическим полем таких частиц, оценены параметры (размеры, средний поверхностный заряд, суммарный объем) таких микрообъектов.

ГЛАВА 3 Взаимодействие наносекундного излучения с 3-6-слойным графеном на подложке SiO₂/Si.

3.1 Анализ возможностей лазерноиндуцированной трансформации многослойного графена.

Как отмечено во введении физические свойства графена сильно зависят как от состояния поверхности графенового листа (дефекты, адсорбат), от подложки. Количество монослоев графена и их взаимное расположение также сильно влияет на физические свойства графенового образца [85,125,126]. Локальное изменение количества слоев графена так же актуально, т.к. образцы многослойного графена, получаемые методами CVD и расслоения, имеют сильно неоднородную структуру: от однослойного графена до многослойного графена имеющего свойства объемного графита. Причем графеновые чешуйки в случае CVD поликристаллического графена имеют латеральные размеры от субмикронных до 10 мкм. Поэтому локальное удаление отдельных слоев может быть как методом изменения локальных свойств графеновых структур так и способом создания однородных по структуре графеновых листов. Аблиция графена лазерными импульсами с интенсивностями характерными для (испарительная аблиция) микрообработки объемного графита позволяет, с одной стороны, удалять участки графена с разным числом слоев, т.к. пороги аблиции графена сильно зависят от толщины пленки [119] и тем самым производить селекцию областей графена с различным числом слоев, с другой стороны, воздействие интенсивными лазерными импульсами приводит к повреждению участков графенового листа, латерально сравнимых с размером графеновых чешуек, что приводит к неконтролируемому изменению электронных свойств на границах аблированных участков графена [104,110,111]. Как отмечалось в главе 1 импульсная лазерная аблиция с интенсивностями ниже порога материальной аблиции, так называемая наноаблиция позволяет локально удалять атомарные слои вещества, в частности алмазов и алмазоподобных материалов [13,14]. Лазерная наноаблиция – процесс, в ходе которого под действием низкоинтенсивного светового потока удаляются отдельные кластеры и даже атомы вещества, - представляет несомненный фундаментальный интерес, и с практической точки зрения имеет высокий потенциал для ультрапрецизионной обработки материалов, включая стравливание

одиноким атомарным слоев. Такое низкоинтенсивное воздействие позволяет прецизионно удалять аблируемый материал, не повреждая окружающие аблированный кратер участки.

Для получения информации о возможности осуществления фотохимического удаления графеновых слоев импульсным наносекундным лазерным излучением с интенсивностями ниже порога физической абляции графита мы провели ряд экспериментов по изучению возможности локального удаления слоев высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) в нормальных условиях.

В экспериментах мы использовали атомно-силовой микроскоп (АСМ) Ntegra SPECTRA M, который позволял не только проводить топографию поверхности исследуемых образцов, но контролировать некоторые физические свойства графеновых структур на подложке SiO₂/Si методами АСМ. Также для фокусировки лазерного излучения мы использовали оптический тракт АСМ. Это позволило не только визуально наблюдать область облучения через оптический тракт АСМ, но и фокусировать излучение в пятно диаметром близким к дифракционному пределу, *in-situ* контролировать состояние аблируемой поверхности с помощью методов АСМ. Коллимированное излучение импульсно-твердотельного лазера Nd:YAG, с акустооптической модуляцией добротности (мода резонатора TEM₀₀), с длиной волны $\lambda = 532$ нм (вторая гармоника) и длительностью импульса $\tau = 10$ нс, вводилось в многомодовое волокно, по которому поступало на входной каскад зеркал АСМ, а затем в объектив его оптического тракта, позволяющего наблюдать поверхность исследуемого образца с оптическим разрешением 0,3 мкм. Использование планахроматического объектива с числовой апертурой 0,95 позволило фокусировать лазерный пучок с пятном диаметром $\sim 0,5$ мкм по уровню 1/e на поверхности образца. Опыты проводились при комнатной температуре и атмосферной влажности RH $\sim 40\%$. Лазерные импульсы следовали с частотой $f = 1$ кГц, время экспонирования графитового образца составляло 60с (количество лазерных импульсов $N = 6 \times 10^4$). Анализ морфологии кратеров нанометровой глубины осуществлялся с помощью сканирования области воздействия зондом АСМ в бесконтактном режиме до и сразу после окончания лазерного воздействия с латеральным разрешением ~ 10 нм и разрешением вдоль оптической оси $\sim 0,1$ нм.

В начале исследований было определено минимальное значение плотности энергии, при которой уверенно фиксируются изменения рельефа поверхности материала в области лазерного воздействия (в основном обнаружительная способность таких измерений определяется исходной шероховатостью поверхности образца). Это значение оказалось лежащим в интервале $\sim 0,25-0,5$ Дж/см², в этом случае на поверхности проявлялись кратеры диаметром $\sim 0,5$ мкм и глубиной ~ 1 нм. Усредненная по большому числу импульсов скорость абляции составляла в среднем $\sim 7 \times 10^{-5} - 3 \times 10^{-4}$ нм/импульс на воздухе, что говорит о применимости в данном случае к процессу термина «наноабляция».

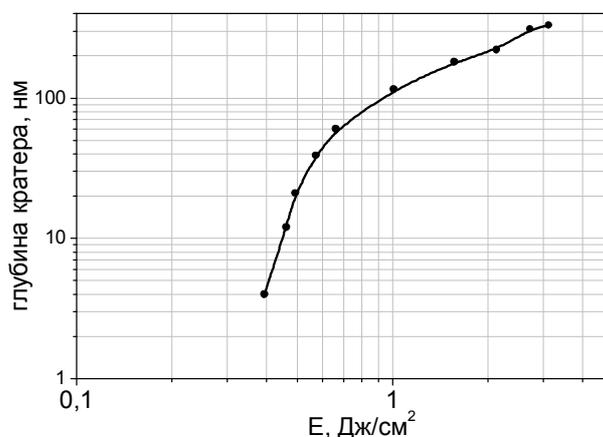


Рис.42 Зависимость глубины аблированного кратера в графите от плотности энергии лазерного излучения.

На рис.42 показана зависимость глубины получаемых кратеров в графите от плотности энергии падающего лазерного излучения. Видно, что при превышении плотности лазерной энергии E порога $E_a \sim 0,7-1$ Дж/см² происходит изменение механизма выноса материала - начинается испарительный режим лазерной абляции [127].

Мы предположили, что механизм абляции при плотностях энергии ниже $0,7$ Дж/см² ниже графита аналогичен проявляющемуся в алмазе, т.е. базируется на процессе окисления облучаемой поверхности образца, т.е. наноабляция. Для проверки данной гипотезы нами были проведены сравнительные исследования процесса лазерно-индуцированного удаления графита на воздухе и в атмосфере инертного газа Аг. Эти эксперименты также проводились АСМ при комнатной температуре. Образцы помещались в рабочую камеру, в которую либо напускался воздух, либо накачивался аргон под нормальным атмосферным давлением, при этом для повышения эффективности закачки сопло подачи аргона подводилось в

область объектива, фокусирующего лазерное излучение (на расстояние ~ 1 см). Процесс напуска газов контролировался датчиком влажности. При напуске в камеру аргона, относительная влажность RH падала и становилась близкой к RH=0%. После выдержки в течение ~ 10 минут в данных условиях начинались эксперименты по абляции. Соответственно, при напуске воздуха в камеру дожидались установления равновесной влажности в области образца ($\sim 35-40\%$).

На рис. 43 представлены профили кратеров при плотности энергии лазерного излучения $E \approx 0,6$ Дж/см². Видно, что кратеры, полученные в аргоновой среде, более мелкие (примерно в 2,5 раза), и область влияния лазерного излучения на поверхность образца уже, чем в случае воздушной среды.

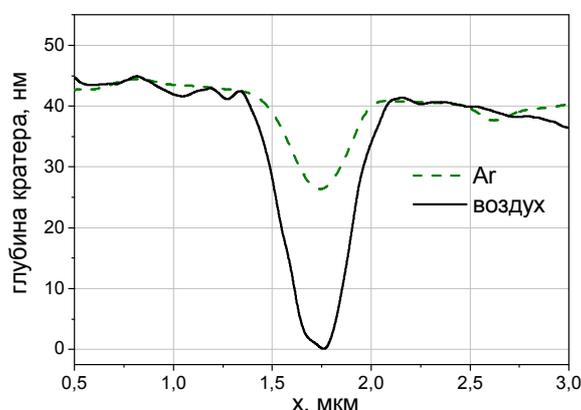


Рис.43 Профиль сечения кратеров полученных на воздухе и в Ar при $E \approx 0,6$ Дж/см².

На рис.44 показана кривая абляции ВОПГ в атмосфере аргона в сравнении с показанной на рис.42 кривой полученной на воздухе.

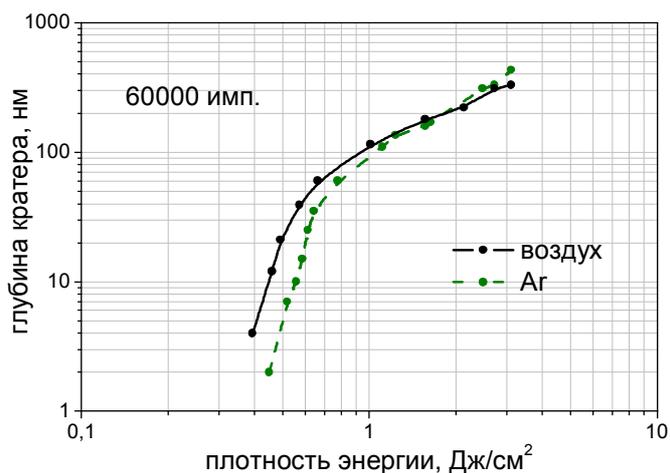


Рис.44 Зависимость глубины кратера в воздухе и Ar от плотности энергии лазерного излучения.

Поведение кривых $D(E)$, приведенных на рис.44, наглядно демонстрирует, что в режиме удаления графита с интенсивностями ниже порога материальной абляции

($E < E_a$) в аргоне происходит значительное (до 6 раз) снижение скорости абляции по сравнению с воздействиями на воздухе - начиная с плотностей энергии ~ 1 Дж/см² рост глубины кратеров в графите в атмосфере Ar замедляется по сравнению с нормальными условиями. Таким образом, полученные экспериментальные данные явно свидетельствуют в пользу реактивного механизма лазерной наноабляции графита на воздухе. По-видимому, скорость наноабляции в этом случае определяется, как и в алмазе, низкотемпературным окислением на поверхности графита как исходных (до лазерного облучения), так и индуцированных (в результате лазерного воздействия) дефектов.

При превышении E_a зависимости $D(E)$ (рис.44) практически сливаются, что говорит о переходе к испарительному механизму удаления материала в обоих случаях. Обращает на себя внимание наблюдаемая в интервале $E = 2 - 3$ Дж/см² тенденция к более быстрому росту скорости абляции в аргоне, чем на воздухе (см. ход соответствующих кривых на рис.44). Вероятно, этот эффект обусловлен более эффективным процессом ионизации воздуха, чем аргона (потенциалы ионизации азота, кислорода и аргона 14,5 эВ, 12,1 эВ и 15,7 эВ соответственно [128]). При уровнях $E \sim 2 - 3$ Дж/см² интенсивность излучения становится близкой к пороговой для оптического пробоя газа I_B , которая составляет около $10^8 - 10^9$ Вт/см² при инициировании плазмы вблизи испаряющейся мишени, в результате чего падающее лазерное излучение частично экранируется [5]. В аргоне плотность плазмы меньше и бóльшая доля лазерного импульса доходит до поверхности графита не рассеянной или поглощенной, обеспечивая большую скорость абляции.

Таким образом, многоимпульсное низкоинтенсивное лазерное излучение ($\sim 3 \times 10^7$ Вт/см²) позволяет осуществлять локальное послойное удаление графита.

3.2 Лазерная нанообработка монокристаллических графеновых листов на подложке SiO₂/Si.

В качестве образца для первичных экспериментов с графеном был выбран графен полученный методом эксфолиации (механического расслоения) и перенесенный на подложку SiO₂/Si, т.к. эти образцы имеют монокристаллическую структуру, менее дефектную поверхность, в сравнении с поликристаллическим графеном, полученным методом CVD, что облегчит нахождение и сравнительную диагностику области после лазерного воздействия. Как отмечалось в первой главе

использование в качестве подложки SiO₂/Si связано, прежде всего, с тем, что из-за нестабильности относительно сворачивания и скручивания свободную двумерную идеальную пленку получить невозможно [70–72]. Использование SiO₂/Si в качестве подложки также позволяет визуализировать, за счет присутствия слоя SiO₂ толщиной ~300нм, пространственную структуру графеновой пленки, а также с помощью измерения спектров комбинационного рассеяния света контролировать число слоев графена в чешуйках [86].

В экспериментах пленка состояла из чешуек графена размером 3-7 мкм. Число слоев в каждой из чешуек контролировалось методом комбинационного рассеяния света (КР). Для контроля и сравнения структурных свойств облученного и необлученного графена использовалась спектроскопия комбинационного рассеяния света на длине волны 488 нм с латеральным разрешением ~ 1 мкм (LabRAM HR800). Характерные КР спектры в области 2D пика приведены на рис.45.

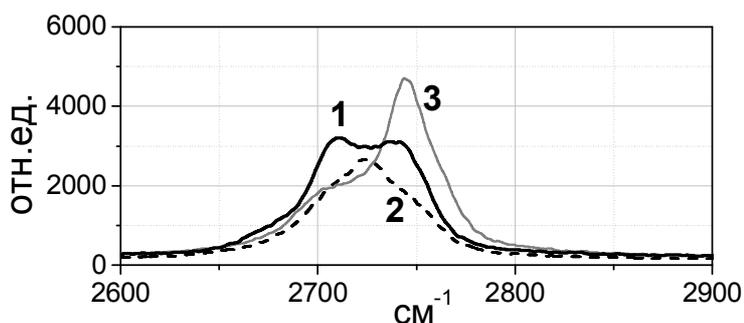


Рис. 45 Спектры КР экспериментального образца в области 2D пика (1). Для сравнения, приведены КР спектры однослойного графена (2) и графита (3).

Видно, в полосе 2D пика КР исследованной чешуйки графена наблюдаются два горба сравнимой высоты (черная линия, 1), которые сдвинуты в длинноволновую область по сравнению с графитом (серая линия, 3). Такой КР спектр характерен для 3-6-слойного графена [86]. Для сравнения на рис.45 представлен также спектр КР для однослойного графена (пунктирная линия, 2). Возможность контроля структуры образцов, за счет регистрации изменений КР спектров в сравнении со случаем объемного материала и однослойного графена и выбор возможностей лазерной модификации свойств графеновых структур, как за счет возможного изменения числа слоев так и модификации поверхности листов графена без их разрушения/удаления определили выбор 3-6-слойного графена в качестве образцов для наших экспериментальных исследований.

Плотность энергии лазерного импульса контролировалась по фотоприемнику и варьировалась изменением накачки лазера, а так же с помощью нейтральных светофильтров в диапазоне $0,01 \div 0,1$ Дж/см². До и после лазерного воздействия в АСМ регистрировался рельеф поверхности графена с использованием кремниевого кантилевера в бесконтактном режиме.

Были проведены эксперименты по воздействию одиночными лазерными импульсами в количестве $N=1 \div 200$ имп, а также воздействия в частотном режиме с частотой повторения импульсов $f=1$ кГц при этом $N=3 \times 10^2 \div 1,8 \times 10^6$ имп. Кроме того, было проведено сканирование сфокусированным лазерным лучом поверхности графена площадью 2×2 мкм² для проведения диагностики графеновых листов с помощью КР диагностики (т.к. латеральное разрешение спектрометра составляло ~ 1 мкм), разрешение в кадре сканирования составляло 512×512 точек (частота лазерных импульсов $f=1$ кГц, время экспонирования 5с/линия, число линий сканирования 512, таким образом число импульсов воздействия на всю область сканирования составляло $2,56 \times 10^5$ имп), при плотностях энергии лазерного излучения $E \sim 0,04$ Дж/см² и $0,1$ Дж/см².

В ходе экспериментов было установлено, что заметные изменения рельефа поверхности образца в зоне лазерного облучения наблюдаются, когда энергия лазерных импульсов достигает пороговой величины $E \sim 0,04$ Дж/см². Отметим, что данный порог воздействий почти на порядок ниже порога наноабляции, наблюдаемого для ВОПГ ($E \sim 0,25 \div 0,4$ Дж/см²). При $E = 0,04$ Дж/см² трансформация поверхности происходит, когда экспозиция лазерного облучения превышает $N = 300 \div 1500$ имп. в зависимости от выбора места воздействия на поверхности образца. При таких малых N в области воздействия образуется кратер с нерегулярно расположенными локальными углублениями и «бортиком» по периферии области фокусировки лазерного пучка (рис.46 а,б). При этом диаметр этой зоны растёт с увеличением числа импульсов облучения и стабилизируется при $N > 1000$ имп. на величине $\approx 1,2$ мкм, превышающей диаметр пятна облучения (0,5 мкм). При дальнейшем увеличении числа импульсов (N) формируется кратер с существенно более гладким дном по сравнению с исходной поверхностью графена (рис.47). Отметим, что изменение частоты следования лазерных импульсов в пределах $0,5 - 2$ кГц не оказывает влияния на морфологию трансформируемой поверхности.

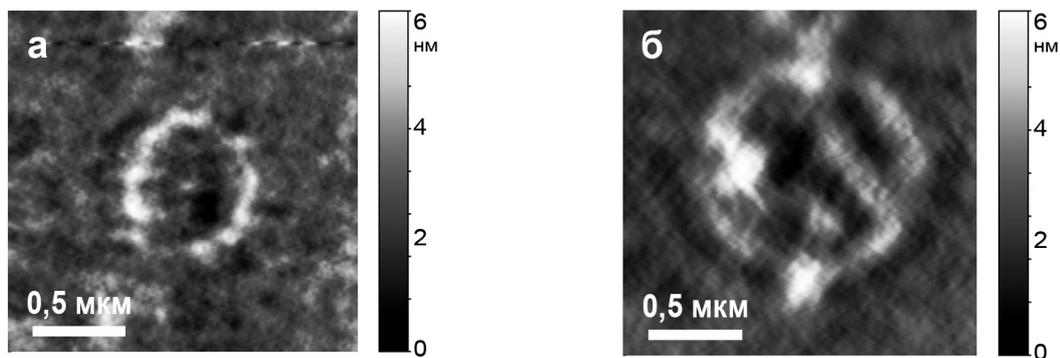


Рис.46 Изображения полученные в АСМ областей трансформации графена при $E=0,04$ Дж/см²: а – $N=300$ имп.; б – $N=1500$ имп. (вертикальная шкала справа от снимков отвечает шкале глубин).

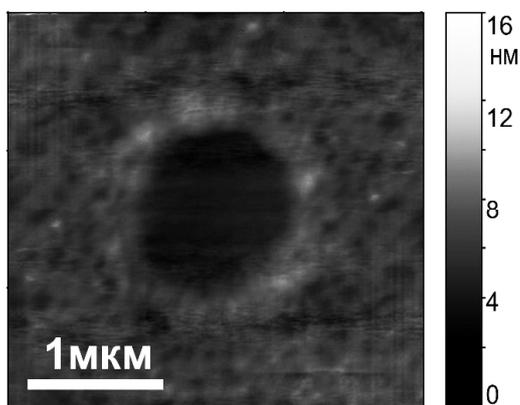


Рис. 47 АСМ изображение области трансформации графена при $E=0,04$ Дж/см² в случае многоимпульсного воздействия с $N=6 \times 10^5$ имп.

Зависимость средней глубины кратера h от числа импульсов при $E=0,04$ Дж/см² представлена на рис.48 (черные точки). Также на рис.48 нанесена зависимость величины средней по поверхности шероховатости области трансформации (пустые точки) от числа импульсов. Пунктиром обозначено исходное значение шероховатости поверхности графена.

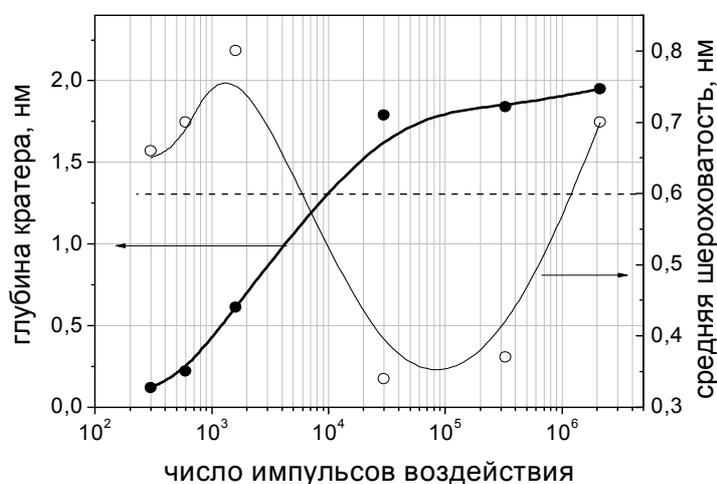


Рис.48 Зависимость средней глубины кратеров (h) от количества лазерных импульсов (N). Энергия импульсов $E=0,045$ Дж/см².

Как видно на рис.48, в интервале $N=3 \cdot 10^2 \div 3 \cdot 10^4$ имп. средняя глубина впадины увеличивается как $h \sim 0,04 \cdot \log(N)$, а с дальнейшим ростом N процесс выходит на насыщение, $h \rightarrow h_{sat}$ (в данном случае $h_{sat} \sim 2$ нм). Скорость роста глубины кратера составляет $\sim 5 \cdot 10^{-4} \div 10^{-6}$ нм/имп. При этом зависимость средней шероховатости дна кратера имеет минимум, и он лежит значительно ниже исходного значения. На начальном участке наблюдается рост шероховатости, что, быть может, связано с перераспределением дефектов, адсорбата на поверхности графена и с локальным неравномерным ее нагревом. При дальнейшем увеличении числа импульсов дно кратера становится более гладким и при $N=10^4 \div 10^5$ имп. шероховатость становится значительно ниже исходной, но затем, при экстремально длительных экспозициях ($N=2 \cdot 10^6$ имп.) возрастает и становится снова близкой к шероховатости исходной поверхности.

Как отмечалось выше для оценки структурных изменений облученного графена с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния лазерному воздействию подвергалась область заметно превосходящая размер пятна фокусировки (0,5 мкм) путем сканирования поверхности лазерным пучком по площади 3×3 мкм² и с $E=0,04$ Дж/см².

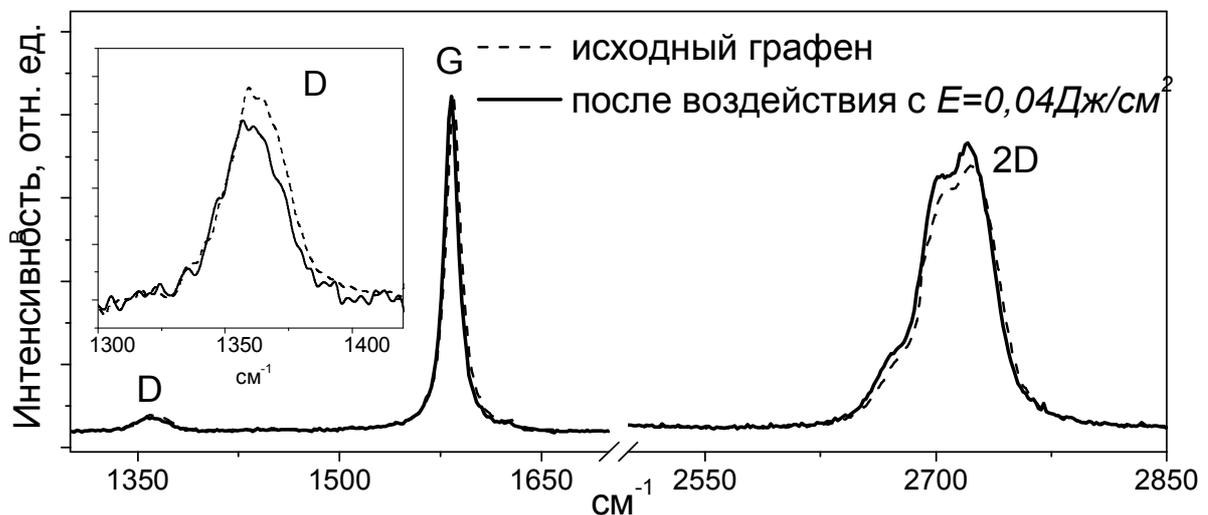


Рис.49 Спектры комбинационного рассеяния исходной поверхности (тонкая линия) и облученной области (толстая линия) после воздействия с $E=0,04$ Дж/см².

Анализ спектров комбинационного рассеяния (рис.49) выявил парадоксальную на первый взгляд ситуацию. При лазерном воздействии с плотностью энергии в импульсе $E=E_0=0,04$ Дж/см², при которой наблюдается появление кратеров на поверхности образца, практически полностью отсутствуют изменения в структуре

графена, число графеновых слоев и их дефектность остались на прежнем уровне. Так, относительная интенсивность пиков G и 2D на КР спектрах, отвечающих за число слоев [86,106] практически не изменилась. G пик остался неизменным, пик 2D возрос лишь на ~10%, а D пик на 10% уменьшился (см. вставку на рис.49). Столь малое изменение может говорить не об изменении количества слоев исходного графена, а лишь о незначительном снижении количества дефектов. Таким образом, число слоев графена до и после облучения оказалось одинаковым. Если считать расстояние между слоями графена равным 0,34 нм [129,130], то в нашем случае максимальная толщина выбранных участков графена будет составлять 1- 2 нм (3÷6 слоев). В то же время АСМ явно показывает кратер глубиной ~2 нм в области воздействия, т.е. как следует из анализа профиля сечения поверхности графена, показанного на рис.50 (толстая линия), сканированного лазерным пучком с $E=0,04 \text{ Дж/см}^2$ для последующего спектрального анализа, возможное уменьшение исходной толщины материала составляет ~6 графеновых слоев, т.е. как минимум должен быть удален полностью весь графен в области воздействия. Ряд экспериментальных фактов, способствующих объяснению такой парадоксальной ситуации, был получен при исследовании лазерных воздействий с энергией выше пороговой.

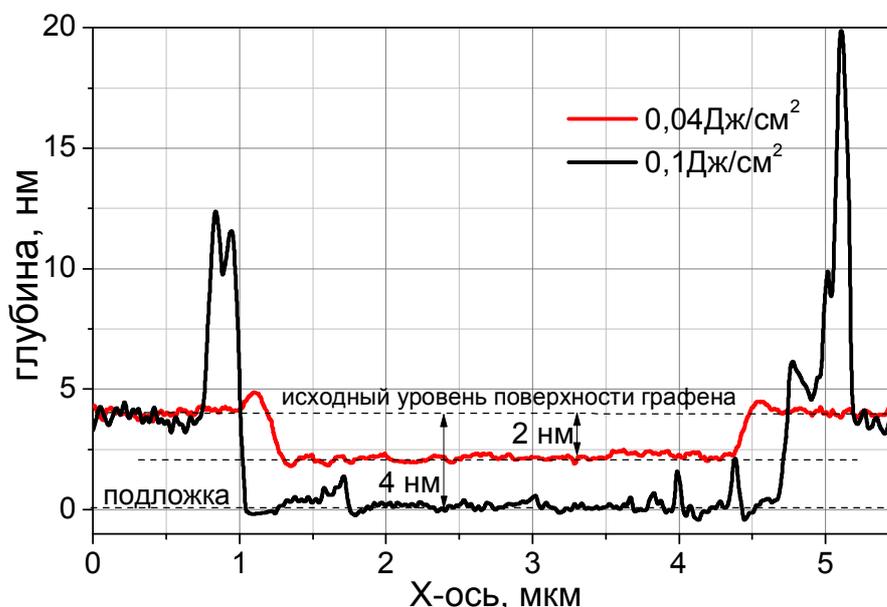


Рис.50 Профили сечения поверхности графенового образца, после ее сканирования лазерным пучком при двух плотностях энергии импульсов.

На рис.50 тонкой линией показан профиль сечения рельефа облученного образца сканированного лазерным пучком с плотностью энергии импульсов 0,1

Дж/см² по площади 3x3 мкм². В результате лазерного воздействия произошло отшелушивание и удаление слоя материала толщиной ~4 нм. Отсутствие характерных спектров КР из этой области свидетельствует о полном удалении графена с кремниевой подложки.

Далее было установлено, что при превышении плотности энергии значения $E = 0,04$ Дж/см² на ~15-20% характер процесса трансформации графена резко изменялся по сравнению с пороговым режимом воздействия. Вне зависимости от количества лазерных импульсов происходило локальное отшелушивание и полное удаление графена с кремниевой подложки (рис.51) по области лазерного воздействия. При этом определенная с помощью АСМ толщина удаляемого материала с подложки также составляла ~4 нм, что соответствует ~12 графеновым слоям и явно превышает возможную толщину графенового листа использованного в экспериментах.

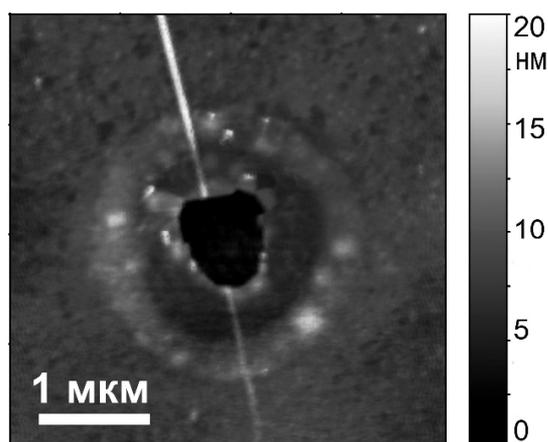


Рис. 51 Вид области трансформации графена в АСМ при $E = 0,06$ Дж/см² и $N = 3 \times 10^4$ имп.

Еще раз отметим, что по данным спектроскопии комбинационного рассеяния, в этой области исходно расположен 3÷6-слойный графен, чему соответствует толщина ~1÷2 нм. Тогда возникает естественный вопрос. Что же представляет собой дополнительный к графену (~ 2÷3 нм толщиной) слой материала и где он расположен?

Одним из вариантов ответа на эти вопросы является наличие на границе графен-воздух адсорбата, ассоциируемого в первую очередь с парами воды, который под воздействием лазерного облучения испаряется. Вместе с тем наши эксперименты показали, что получаемые при лазерном воздействии с $E = 0,04$ Дж/см² углубления сохраняют свою форму и толщину в течении длительного

времени (более месяца). Маловероятно, чтобы за это время адсорбат вновь не появился на облученном участке поверхности. Поэтому данную гипотезу можно считать маловероятной. Другое предположение заключается в наличии промежуточного слоя (адсорбата) на границе графен-кремний. Вероятность присутствия слоя воды на границе графен-подложка обсуждалось в главе 1. Причем, данный слой воды при его толщине ~ 1 нм может находиться на указанной границе и в виде льда [90,97–99]. Облучение лазерными импульсами образца может приводить к интенсивному нагреву и даже вскипанию данного слоя воды. Образованием паровых полостей в облучаемой области под графеном приведет к вытеснению молекул воды на периферию лазерного пятна. Вытеснение водного адсорбата от центра пятна к периферии также возможно из-за простой разницы температур (в центре пятна она всегда выше), так и под действием градиента давления, оказываемого на слой жидкости расширяющейся за счет термоупругости поверхности облучаемой подложки. Т.к. водный адсорбат уходит из области облучения, атмосферное давление постепенно толкает графеновый лист к подложке (от импульса к импульсу), образуя углубление на поверхности графена. В пользу этого предположения свидетельствует формирование «бортика» вокруг области воздействия (рис.46, 47), в котором может накапливаться радиально движущаяся вода из облученной области. В пользу предложенной модели трансформации графена говорит и тот факт, что размер трансформированной области заметно больше диаметра лазерного пучка (рис. 46(б), 47 и 51). В результате при многократных импульсных воздействиях с энергией $E=0,04$ Дж/см² адсорбированный водный слой, который накапливается в нормальных условиях на интерфейсе графен-подложка, может частично или полностью вытесняться из зоны облучения. Увеличение же плотности энергии лазерного воздействия выше E_0 может приводить к так называемому взрывному вскипанию перегретого слоя воды [131] и, как следствие, разрыву вышележащих графеновых слоев (рис.51) и их отшелушиванию с поверхности подложки.

Таким образом, мы пришли к выводу, что в рассматриваемом режиме лазерной нанобработки структурирование поверхности графена на кремниевой подложке возможно связаны с лазерно-индуцированным радиальным (при минимальных уровнях плотности энергии) и вертикальным (при $E>0,04$ Дж/см²)

разлетом адсорбата при разрыве пленки на границе графен-подложка. Причиной временной стабильности лазерноиндуцированной трансформации графенового листа может быть неполное удаление водного адсорбата из области воздействия и фазовый переход в таком тонком слое воды в твердое агрегатное состояние, лед [100], после окончания лазерного воздействия и быстрого радиального остывания области облучения за счет высоких теплофизических показателей графена [132].

Физические и химические свойства графена (особенно нижнего его слоя) могут зависеть от свойств интерфейса графен-подложка. Присутствие воды или другой жидкости на этом интерфейсе, в частности, можно использовать для электрохимического легирования графена [133]. Таким образом можно ожидать, что лазерное облучение легирующего тонкого слоя жидкости может быть использовано для локального изменения свойств графена.

Далее были проведены дополнительные эксперименты для подтверждения предложенного механизма трансформации поверхности графеновой пленки за счет перераспределения водного адсорбата и численное моделирование процесса нагревания графенового образца под действием низкоинтенсивного многоимпульсного лазерного воздействия.

3.3 Роль водного адсорбата в лазерной модификации графеновых листов.

Обращает на себя внимание глубина создаваемых наноструктур $\sim 1-2$ нм - она сравнима с характерной толщиной адсорбированного слоя на свободной поверхности двуокиси кремния на воздухе в нормальных лабораторных условиях [100,134]. Можно ожидать, что при перенесении графена на кремниевую подложку в воздухе, толщина адсорбированного водного слоя между подложкой и графеновым листом существенно не меняется. В свою очередь, переход к более влажной атмосфере должен привести к увеличению толщины водного слоя.

В качестве объекта импульсного лазерного воздействия был опять выбран многослойный монокристаллический графен, полученный методом механического расслоения ВОПГ и перенесенный в воздушной среде на оксидированную кремниевую пластину (толщина окисной пленки $\text{SiO}_2 \approx 300$ нм). Плотность энергии в импульсе выбиралась близкой к обнаруженной пороговой плотности облучения ($E = E_0 \approx 0,04$ Дж/см²), при которой происходит трансформация графенового листа без его разрушения и варьировалась в диапазоне $E = 0,04 \div 0,06$ Дж/см². Основные

эксперименты по лазерному воздействию осуществлялись при комнатной температуре и относительной влажности воздуха $RH \approx 25-40\%$. Но были проведены контрольные опыты, в которых перед лазерным облучением образец предварительно выдерживался в камере при $RH \approx 90\%$ в течение 7 дней. Характерный профиль сечения наноямок, полученных в первой серии лазерного воздействия на воздухе при $RH \approx 25\%$, плотности энергии облучения $E = E_0 \approx 0,04$ Дж/см² и $N = 10^6$ имп., представлен на рис.52а.

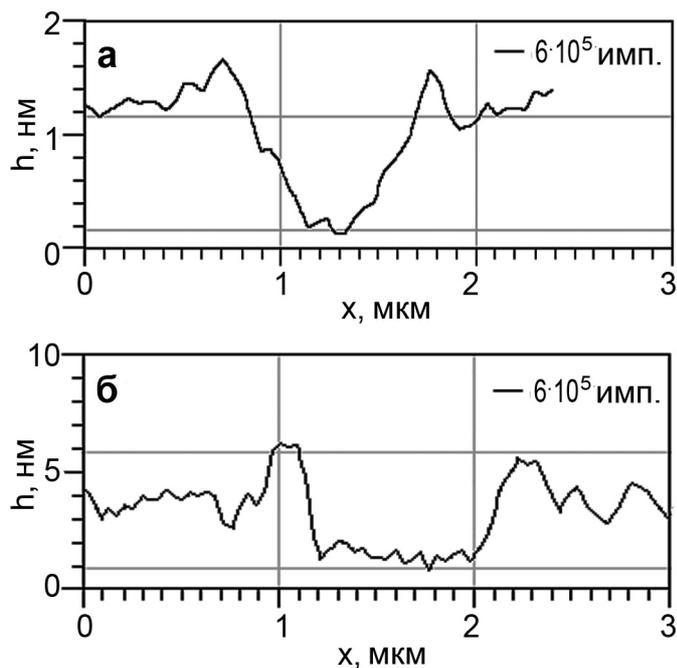


Рис.52 Профиль сечения микро-ямок на поверхности графена после воздействий 10^6 импульсов сфокусированного лазерного излучения с плотностью энергии $E = 0,04$ Дж/см²: а – воздействия на исходный графен; б – воздействия на выбранный графен после выдержки данного образца во влажной атмосфере ($RH = 90\%$) в течение 7 дней.

Действительно, облучение при тех же уровнях воздействия E и N образца, насыщенного водой в атмосфере с $RH \approx 90\%$, показало увеличение глубины канавок до 2-3 нм, т.е. почти вдвое (см. рис.52б). Обращают на себя внимание еще три характерные черты структур, приведенных на рис.52. Во-первых, переход к более толстым адсорбированным слоям сопровождается получением ямок с более плоским дном. Во-вторых, латеральный размер структур сравним, но заметно превышает диаметр пятна облучения. В-третьих, это вулканообразная форма ямок – наличие "бортиков", высота которых очевидно превышает шероховатость исходной поверхности графена.

При увеличении плотности энергии импульсов на 20% ($E_0 < E \approx 0,048$ Дж/см²) в обеих сериях наблюдался разрыв графена. Но при облучении определенных участков графена двумя сериями лазерных импульсов, следующими друг за другом в нормальных условиях (RH=25-40%), наблюдается интересная особенность. В первой серии импульсов плотность энергии была $E_1 = E_0$, а во второй несколько увеличивалась до величины $E_2 > E_0$, а число лазерных импульсов в каждой серии было соответственно равным ($N_1 \approx 6 \cdot 10^5$ имп. и $N_2 \approx 6 \cdot 10^4$ имп.). На рис.53 приведены профили сечения поверхности графенового образца в зоне лазерного воздействия при фиксированном значении $E_1 = E_0$ для трех случаев: (i) профиль наноямки после первой серии импульсов (рис.53а); (ii) профиль наноямки после второй серии импульсов, $E_2 = 0,048$ Дж/см² (рис.53б) (т.е. с той плотностью энергии, при которой происходил ранее разрыв монокристаллической графеновой пленки при однократном воздействии серией импульсов) и (iii) профиль наноямки после второй серии импульсов, $E_2 = 0,058$ Дж/см² (рис.53в).

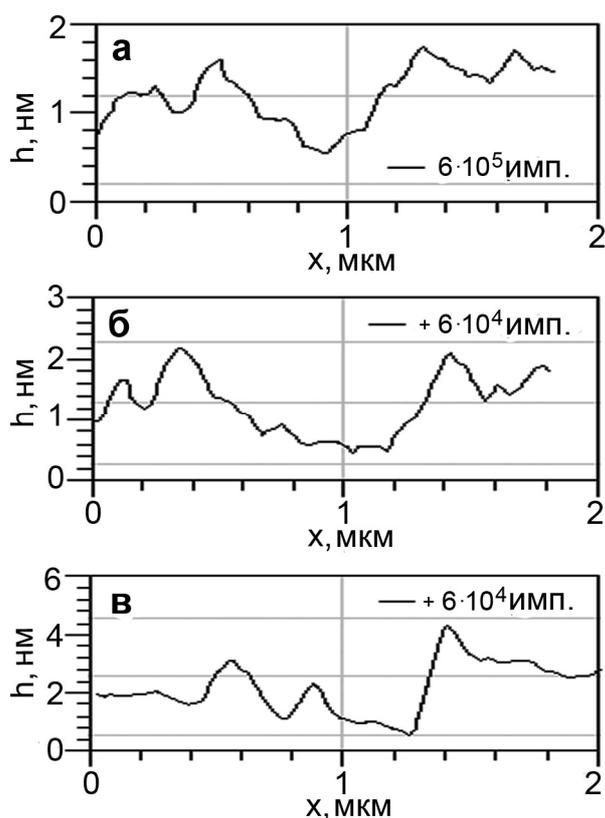


Рис.53 Сечения сформированных кратеров: а - $E=0,04$ Дж/см²; б – после дополнительного экспонирования с $E=0,048$ Дж/см²; в- после дополнительного экспонирования с $E=0,058$ Дж/см².

Видно, что при повышении плотности энергии до уровня $0,048 \text{ Дж/см}^2$ (рис.53б) происходит лишь небольшое увеличение глубины наноямки, но вместе с тем наблюдается ее уширение и выполаживание дна. Таким образом, оказывается, что предварительная обработка графена низкоинтенсивными лазерными импульсами приводит к повышению лучевой стойкости графена. Правда, это повышение оказалось незначительным, поскольку уже при $E_2=0,058 \text{ Дж/см}^2$ наблюдается разрушение пленки (рис.53в). Изображение карты поверхности с АСМ в области разрушения представлена на рис.54. Возможной причиной разрушения может являться не полное вытеснение адсорбированных слоев с границы графен-подложка за время действия первой серии и вскипание оставшегося тонкого слоя адсорбата при повторном более интенсивном лазерном воздействии.

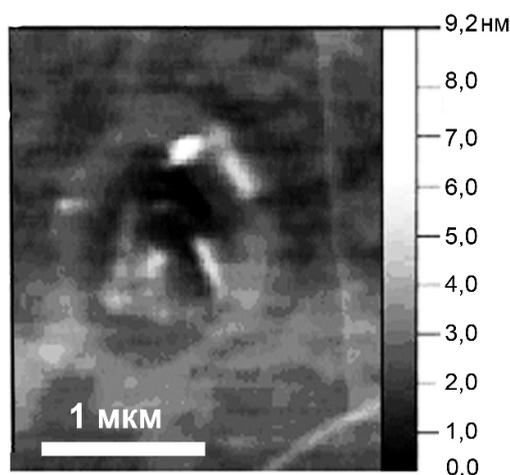


Рис. 54 Кратер на поверхности графена после облучения заданного участка графена двумя сериями лазерных импульсов: с $E=0,04 \text{ Дж/см}^2$ (первая серия); с $E = 0,058 \text{ Дж/см}^2$ (вторая серия). Количество импульсов в 1-ой серии $N_1 \approx 6 \cdot 10^4$ имп., во 2-ой серии $N_2 \approx 6 \cdot 10^4$ имп.

3.4 Лазерный нагрев. Численные оценки.

Для оценки возможного нагрева графеновой пленки и водного адсорбата был промоделирован процесс микропрофилирования и разрыва графена исходя из известных нам физических характеристик компонентов графеновой структуры и условий лазерного воздействия. Мы рассмотрели наблюдаемые эффекты в рамках следующей физической модели. Тонкий прозрачный слой водяного адсорбата, находящийся между графеновой пленкой и подложкой, которые поглощают лазерное излучение, нагревается и вскипает. Избыточное давление пара способно вызвать два эффекта. Во-первых, оно действует на графеновую пленку и, несмотря на уникальные упругие свойства пленки, начиная с некоторой пороговой

температуры воды способно ее разорвать, т.е. вызвать ее разрушение. Это и наблюдается в эксперименте при $E \geq 0,048 \text{ Дж/см}^2$. Многократное лазерное воздействие должно приводить к накоплению дефектов и, соответственно, меньшим порогам разрушения. В свою очередь, число лазерных импульсов, необходимых для разрушения, снижается по мере роста E . Во-вторых, давление паров максимально на оси лазерного луча, где температура воды, разогреваемой излучением, также максимальна. Если давление паров достаточно велико, то вода будет выталкиваться на периферию зоны воздействия. Соответственно постепенно, от импульса к импульсу, толщина слоя воды в зоне облучения должна уменьшаться, что будет приводить к тому, что графеновая пленка под действием атмосферного давления «проседает», и образуются наноямки, глубина которых нарастает, пока из зоны лазерного воздействия не будет удалена вся вода (или большая ее часть). Радиальное вытеснение жидкости приводит к ее переизбытку на границе области вскипания, что и объясняет вулканообразную форму наноямок.

Для более аккуратной оценки температуры адсорбата в процессе лазерного облучения было проведено численное решение уравнения теплопроводности. При расчетах учитывалось, что лазерное излучение поглощается и в графеновой пленке, и в кремнии.

На первый взгляд, значительный прирост температуры кремния выглядит определяющим: $\Delta T_{Si} \approx \alpha_{Si} E / C_{Si} \approx 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ($E = 0,04 \text{ Дж/см}^2$, $\alpha_{Si} = 10^4 \text{ см}^{-1}$ и $C_{Si} = 1,6 \text{ Дж/(см}^3 \cdot ^\circ\text{C)}$ – коэффициент поглощения и объемная теплоемкость кремния соответственно). Однако слой аморфного SiO_2 толщиной $H=300\text{нм}$, обладающий низкой температуропроводностью, существенно изолирует приповерхностные слои (графен, водяной адсорбат) от нагрева со стороны кремния во время действия лазерного импульса, поскольку выполняется условие:

$$\exp(-H^2/(a\tau)) \ll 1, \quad (25)$$

где H , $a=6.8 \times 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ — толщина и температуропроводность слоя SiO_2 соответственно, $\tau=10 \text{ нс}$ - длительность лазерного импульса. Наряду с этим, кристаллический кремний, благодаря своей достаточно высокой температуропроводности, быстро остывает, отдавая тепло как вглубь образца, так и в радиальном направлении. Действительно, если предположить, что кремний был

мгновенно нагрет лазерным излучением, и радиальное распределение температуры $\Delta T(r)$ имеет гауссову форму:

$$\Delta T \sim \exp(-2r^2/w^2), \quad (26)$$

(где w - радиус перетяжки лазерного пучка), то за время τ температура ΔT в центре ($r=0$) уменьшится в $(w^2/2 + a_{Si} \tau)/(w^2/2) \approx 8$ раз ($a_{Si} = 8.8 \times 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ - температуропроводность кремния), даже если учитывать только радиальное направление теплопереноса (см., напр., [135]). Следовательно, после прохождения импульса роль быстро остывающего кремния в нагреве адсорбированного слоя будет тем более незначительна.

С учетом вышеизложенного, влияние кремния при расчетах не учитывалось, и тепловая модель состояла из нагреваемого излучением четырехслойного графена, лежащего на покрытом адсорбатом нанометровой толщины полубесконечном слое SiO_2 (рис.55) с термическим сопротивлением R между графеном и SiO_2 , определяемым слоем адсорбата.

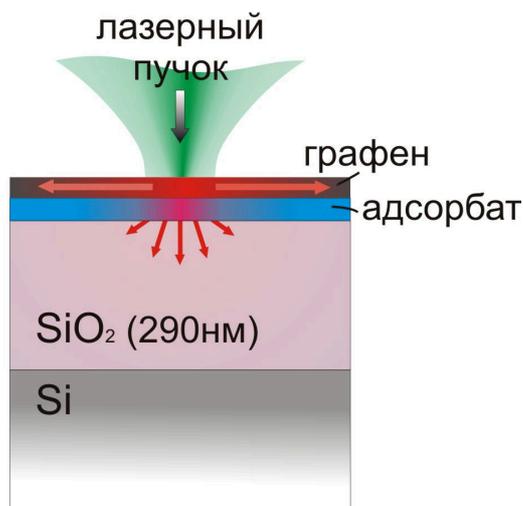


Рис. 55 Модель нагрева и теплопереноса в системе графен-подложка.

Плотность энергии в центре лазерного пятна принималась равной $0,04 \text{ Дж}/\text{см}^2$. Вдоль направления оптической оси лазерного излучения температура графеновой пленки считалась постоянной в каждый момент времени. Основными направлениями переноса являлись: радиальное внутри пленки и вертикальное при переходе из графеновой пленки в объем SiO_2 . Поскольку на настоящий момент не существует опубликованных работ о термофизических свойствах слоя водяного адсорбата на границе графен- SiO_2 , температура тонкого водяного слоя (толщина

~1-2 нм) оценивалась как средняя между температурой графена и прилегающей к нему поверхности SiO₂.

Известно, что однослойный графен в отсутствие подложки и адсорбата обладает рекордной латеральной теплопроводностью - до 5300 Вт/(м·К) [136]. Однако при увеличении количества слоев теплопроводность падает, а при наличии подложки теплопроводность дополнительно снижается вследствие взаимодействия фононов с подложкой. Согласно [132], для четырехслойного графена на SiO₂ ее экспериментально измеренное значение составляет ≈400 Вт/(м·К). Измерения термического сопротивления между графеном и SiO₂ дают значения от 6×10⁻⁹ до 1,2×10⁻⁷ Вт/(м²·К) [137–139]. Для расчетов нами было выбрано близкое к среднему значение $R = 4 \times 10^{-8}$ Вт/(м²·К) [137].

Доля излучения, поглощенная в графене толщиной в несколько (как минимум до 5) слоев, может быть с хорошей точностью рассчитана по формуле $\alpha = M \alpha_l$, где $\alpha_l = 0,023$ — доля интенсивности излучения, поглощаемая одним слоем, M — число графеновых слоев [140]. В нашем случае принимаем $M=4$ и $\alpha \approx 0,1$. При расчетах было учтен нагрев графена под действием излучения, падающего на него извне, так и излучения, отраженного от границы SiO₂-Si. Форма лазерного импульса, пространственное распределение лазерного излучения считалась гауссовыми. На основании этих допущений приток тепла в графеновую пленку рассчитывался по формуле:

$$J(r,t) = \alpha(1 + (1-R_0)(1-\alpha)R_{Si}) I_0 \exp(-4t^2/\tau^2 - 2r^2/w^2), \quad (27)$$

здесь $R_0 = 0,05$ — коэффициент отражения SiO₂, покрытого четырехслойным графеном [141], $R_{Si} = 0,16$ — коэффициент отражения границы SiO₂ — Si, I_0 — интенсивность лазерного импульса в максимуме, $\tau = 10$ нс — длительность импульса по уровню интенсивности 1/e.

На рис.56 приведены данные расчетов временных зависимостей температуры графена (кривая 1) и водяного слоя (кривая 2) в центре лазерного пятна. Для сравнения приведена температура графена, рассчитанная при отсутствии теплового потока из графена в подложку, т.е. при тепловом сопротивлении $R \rightarrow \infty$ (кривая 3). На рис.56 (кривая 4) приведено также изменение по времени интенсивности

лазерного импульса. Максимальный разогрев водяного слоя составил ≈ 100 °C (373 К). В реальности такой нагрев может приводить к образованию одной или нескольких паровых полостей (пузырьков) под пленкой графена.

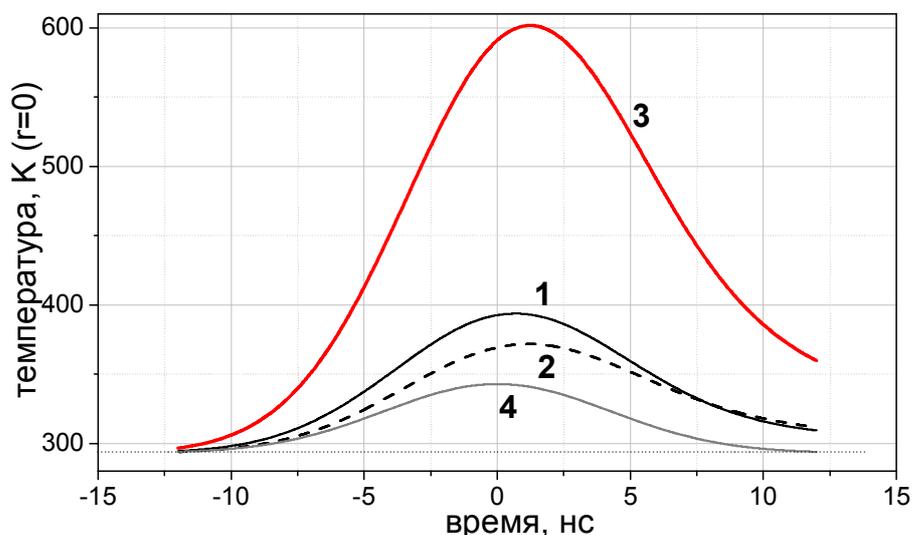


Рис. 56 Динамика нагрева в центре пятна облучения: 1- для графена при наличии термического контакта со слоем SiO_2 , 2- для слоя адсорбата, 3 – для графена при отсутствии термического контакта со слоем SiO_2 . Кривая 4 представляет временную зависимость интенсивности лазерного импульса (шкала интенсивности импульса на графике не показана).

В месте появления пузырьков термическое сопротивление контакта графен-подложка будет резко возрастать, что, в свою очередь, приведет к существенному повышению температуры графена, дополнительному нагреву воды и к быстрому увеличению количества пара. Другими словами, при превышении порогового значения плотности энергии лазерного излучения возникает положительная обратная связь между лазерным нагревом графена и процессом формирования и разрастания пузырьков.

Приведем также ряд дополнительных экспериментальных фактов, которые, по нашему мнению, позволяют уточнить детали механизма взаимодействия водяного адсорбата с лазерным излучением, а также объяснить причины незначительного повышения лучевой стойкости графена.

В мелких наноямках адсорбат вытеснен преимущественно из центральной, наиболее интенсивной зоны лазерного воздействия, о чем свидетельствует треугольный профиль таких наноямок (см. рис. 52а, рис. 53а). Для сравнения, у более глубоких наноямок, (которые образуются в местах, где имеется более толстый слой адсорбата) адсорбат вытесняется по всей зоне облучения, в

результате чего стенки наноямок становятся более вертикальными, а дно - плоским (см. рис. 52б). По-видимому, уменьшение толщины адсорбированного слоя воды, т.е. уменьшение количества молекул водяного пара на единицу площади слоя адсорбата, приводит к понижению давления в образующейся по мере прохождения серии лазерных импульсов паровой полости (при заданной плотности энергии лазера). Как следствие, процесс выталкивания воды на периферию зоны лазерного воздействия ослабевает. Поэтому не исключено, что на дне наноямки после воздействия с $E=0,04$ Дж/см² остается по крайней мере монослой воды. Переход в состояние льда [90,97–99] слоев водного адсорбата с уменьшением его толщины также может быть причиной стабильности наноямок полученных при лазерном многоимпульсном воздействии с плотностью энергии близкой к E_0 . Однако последующее взаимодействие с более интенсивным лазерным излучением ($E=0,058$ Дж/см²) может вызывать вскипание этого оставшегося слоя водяного адсорбата и последующее разрушение графена. Кроме того, после окончания серии лазерных воздействий в случае перераспределения водного адсорбата по границе графен-подложка должна происходить обратная миграция воды под дно сформированной наноямки, что и отмечается в случае воздействия с импульсов с плотностью энергии значительно меньшей E_0 или в случае воздействия малыми сериями импульсов. В этом случае отмечается "заращение" некоторых мелких кратеров (глубиной меньше 1нм) в течении суток после облучения.

Таким образом, нами обнаружен эффект от накопления слоев воды на границе графен-подложка в воздушной атмосфере, определяющий механизм трансформации многослойных монокристаллических графеновых пленок на гидрофильной подложке SiO₂/Si многоимпульсным лазерным облучением с интенсивностями ниже порога наноабляции графена. Воздействие наносекундным лазерным излучением в видимом диапазоне длин волн позволяет вытеснять слои водного адсорбата расположенного на границе графен-подложка на периферию области облучения без повреждения графенового листа, причем лазерноиндуцированная трансформация графеновых листов стабильна во времени.

Локализованное по поверхности изменение толщины слоя водного адсорбата граничащего с подложкой и углеродным листом позволяет предположить трансформацию физических свойств графеновых структур [107]. Используемая в

экспериментах схема, сочетающая возможность осуществления лазерного облучения и *in-situ* контроля результатов воздействия с высоким пространственным разрешением, позволяет, также, проводить характеризацию возможных изменений различными методами АСМ.

3.5 Лазерноиндуцированная трансформация CVD графена в присутствии водного адсорбата на границе графен-подложка. Влияние перераспределения водного адсорбата на механические свойства графеновых пленок.

Эффект лазерноиндуцированной трансформации графенового листа, обнаруженный на образце с монокристаллическим графеном позволяет предположить возможное его проявление на более распространенном в нанотехнологии поликристаллическом графене, полученном методом CVD и перенесенном также на SiO₂/Si подложку.

В нашем случае характерный латеральный размер микрокристаллов-чешуек CVD графена был от сотен нанометров до десятка микрон, они содержали по толщине от одного до ~10 слоев графена. Типичный спектр комбинационного рассеяния света с $\lambda=514$ нм характерный областям, которые выбирались для лазерного облучения, представлен на рис.57 (черная линия), для сравнения на рисунке представлены типичные спектры КР для однослойного графена (серая линия) и графита (пунктирная линия).

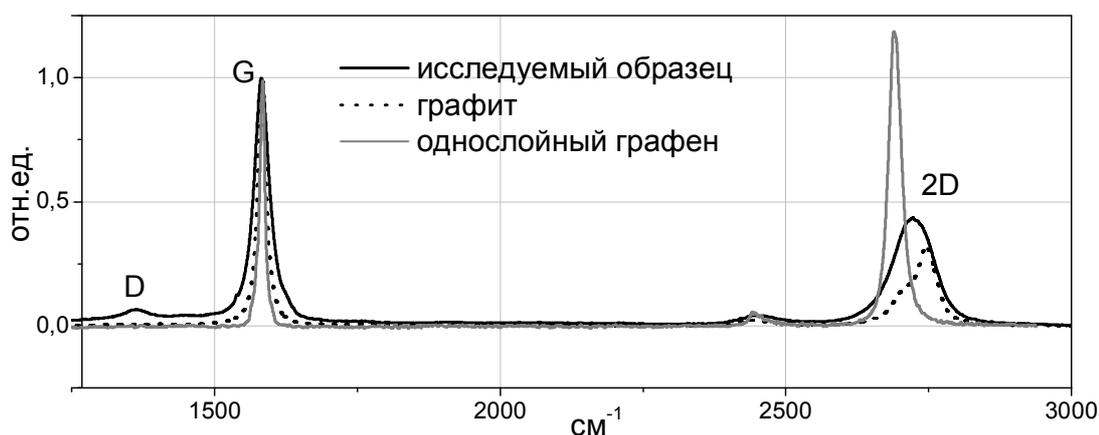


Рис.57 Спектр комбинационного рассеяния исследуемого графена.

Для исследований снова были выбраны участки графенового листа содержащие 3-бслойный графен [86]. Наличие упомянутой выше микродисперсной структуры приводит к росту D пика в спектре КР, который отвечает за дефектность графеновых листов [106], что характерно для графена получаемого CVD методом.

Для данных образцов поликристаллического CVD графена порог лазерноиндуцированного разрушения оказался несколько выше, чем для монокристаллического графена, и составил $E_0=0,08-0,085$ Дж/см², что может быть связано с изменением динамики возрастания термического сопротивления в процессе нагрева адсорбата и пленки, за счет наличия большего числа дефектов структуры. Также возрастание пороговой плотности энергии может быть связано с процессом переноса графена на подложку и качеством самой подложки. Т.е. процесс поглощения энергии лазерного импульса и теплопереноса, а также формирование слоя водного адсорбата на границе подложка–графен могло привести к увеличению порогового значения E_0 . При этом особенности лазерноиндуцированной трансформации графеновых листов характерные для монокристаллического графена проявляются также при взаимодействии многоимпульсного низкоинтенсивного лазерного излучения с 3÷6-слойными поликристаллическими графеновыми участками пленки.

Если плотность энергии E в лазерных импульсах была значительно меньше порога наноабляции графита и абляции многослойного CVD графена [119] одиночными импульсами $E_a=0,25$ Дж/см² и определенного нами порога наноабляции ВОПГ, а также ниже, экспериментально определенного нами для данного CVD графена, порога механического разрушения (разрыва) многоимпульсном воздействии $E_0=0,08-0,085$ Дж/см², то при достаточно большом числе импульсов облучения $N \geq 10^4$ имп., как и ранее на образцах полученных эксфолиацией графеновых слоев ВОПГ, наблюдалось локальное изменение профиля графена. Как правило, образовывались наноямки глубиной до 2 нм и латеральным размером сравнимым, но превышающим диаметр пятна облучения. Характерная топография поверхности графенового образца после такого лазерного воздействия, полученная в полуконтактном режиме АСМ (tapping, mode) представлена на рис.58а, а на рис.58б показан профиль сечения полученной наноямки. Логично предположить, что полученные результаты связаны, также как и в случае с монокристаллическим графеном, с радиальным перераспределением находящихся на границе графен-подложка слоев водного адсорбата при многоимпульсном лазерном нагреве.

При $E > E_0$ всегда наблюдается разрушение графеновой пленки до подложки, что, по нашему мнению, также обусловлено вскипанием слоев водяного адсорбата.

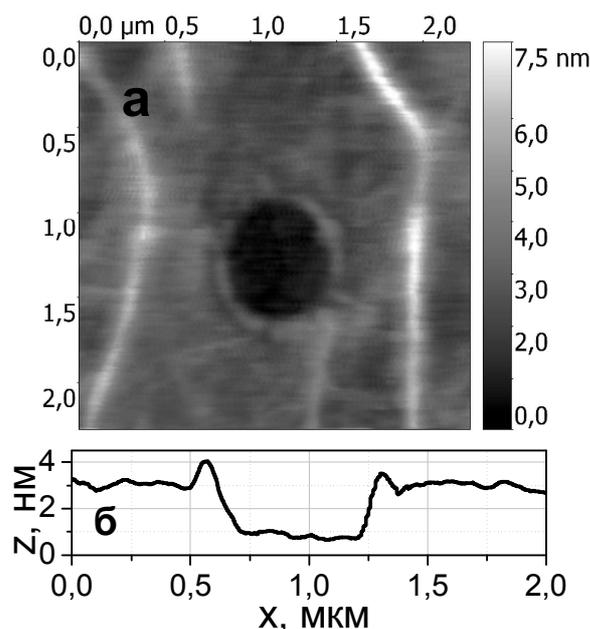


Рис.58 Топография поверхности графена (а) после воздействия лазерного излучения с $E=0,075 \text{ Дж/см}^2$ и профиль сечения полученного кратера (б).

Применение АСМ позволяет контролировать изменения морфологии поверхности, трудно обнаруживаемые другими методами, в силу, с одной стороны, большей неоднородности поверхности CVD образцов в сравнении с монокристаллическим графеном и в сопоставлении с характерными толщинами графеновых листов (1 слой $\sim 0,34 \text{ нм}$), с другой стороны, область лазерного воздействия в таких условиях также плохо детектируется и часто обнаруживается только путем совмещения АСМ снимков поверхности до и после облучения. В тоже время методы диагностики АСМ позволяют характеризовать изменения физических свойств исследуемого материала. Полуконтактный режим сканирования, так называемый tapping mode ("постукивания" иглой зонда с резонансной частотой по поверхности образца), АСМ позволяет минимизировать неупругие деформации в результате уменьшения времени контакта иглы зонда с поверхностью образца. Колебания идут с относительно большой амплитудой, а игла зонда лишь некоторое время находится в непосредственном контакте с поверхностью образца, в течении которого на нее действуют силы межмолекулярного притяжения и отталкивания. Такой режим позволяет получить информацию о локальной микро- и нанонеоднородности упругих свойств

приповерхностных слоев исследуемого образца. В методе фазового контраста АСМ фиксируется сдвиг фазы резонансных колебаний кантилевера при изменении условий упругого взаимодействия зонда с поверхностью образца. Измерения в режиме фазового контраста позволяют обнаруживать изменения микротвердости (микроэластичности) исследуемого материала [142,143], которые также зависят и от состояния исследуемой поверхности, например наличия на ней слоя адсорбированной влаги [144]. Интерпретация изображения фазового контраста осложняется из-за воздействия вблизи исследуемой поверхности на иглу кантилевера, помимо сил упругого отталкивания, силы контактной и внеконтактной адгезии. Для уменьшения удельного вклада сил адгезии в диссипацию энергии осциллирующей иглы кантилевера, т.е. в результирующую картину фазового изображения мы выбрали бесконтактные кремниевые зонды с большей жесткостью (силовая константа кантилеверов выбиралась в диапазоне 10-40Н/м), а следовательно с большей исходной энергией зонда [145].

На рис.59 представлены профили сечения поверхности графена и изображения полученные в режиме фазового контраста для двух случаев: после облучения одной серией из $N=6 \times 10^5$ имп. лазерных импульсов с $E=0,075$ Дж/см² (рис.59а,в) и при латеральном смещении луча на расстоянии $d=1,3$ мкм с облучением второй серией импульсов с теми же значениями N и E (рис.59.б,г). На сечениях поверхности графена представлены профили до (пунктирная линия) и после (сплошная линия) облучения первой (рис.59а) и второй (рис.59б) сериями импульсов. Видно, что основные изменения рельефа сосредоточены в зоне облучения, глубина наноямок (кратеров) составляет 1,5-2 нм. В тоже время после облучения второй серией импульсов обнаружено незначительное, но вполне заметное уменьшение глубины кратера, оставшегося после первой серии. Это, по нашему мнению, свидетельствует о возможности обратного перетока водного слоя, если расстояние d между облучаемыми участками сравнимо с областью лазерного воздействия.

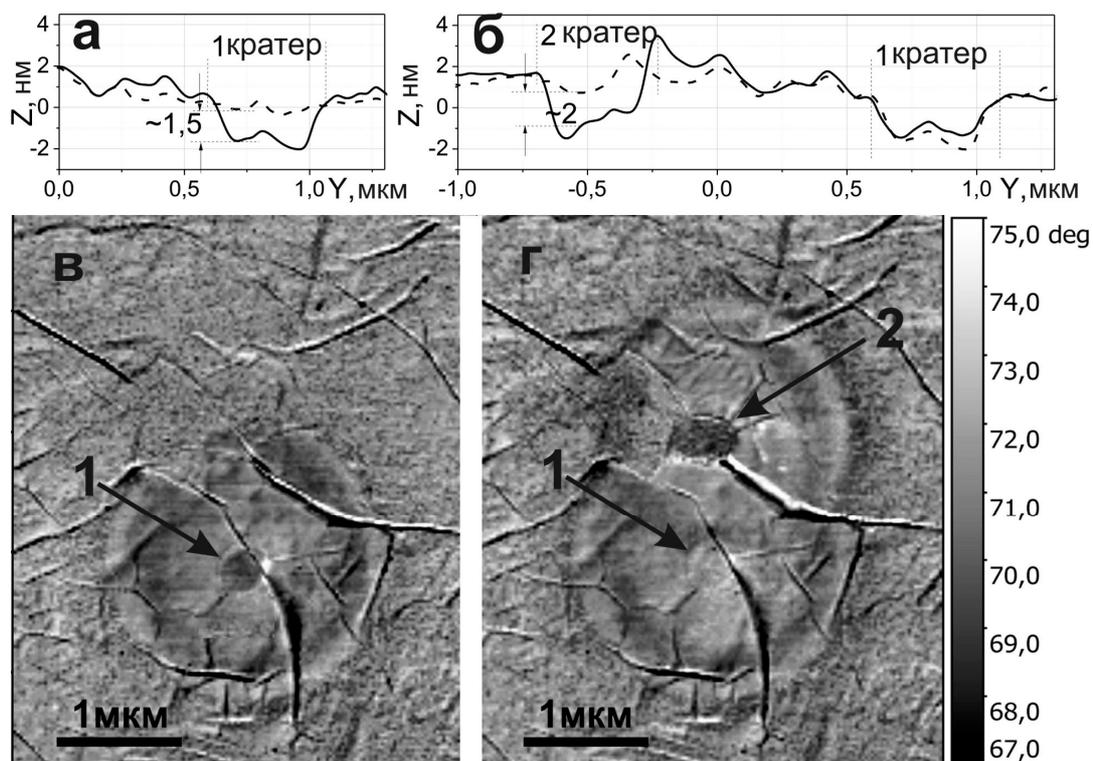


Рис.59 Профиль сечения рельефа (а,б) полученного в режиме tapping mode АСМ и изображения полученные в режиме фазового контраста АСМ (в,г) для первой серии (а,б) и повторной (второй) серии лазерного облучения (в,г) с числом импульсов в серии $N=6 \times 10^5$ имп. и $E=0,075$ Дж/см².

Остановимся теперь на изменениях фазового контраста, инициированных лазерным облучением графена на подложке. Эти изменения вполне очевидны и значительны. Обращает на себя внимание тот факт, что отрицательный сдвиг фазы (уменьшение) относительно фазы колебания зонда в необлученных областях на изображении фазового контраста (рис.59в,г), свидетельствующее о росте микротвердости объекта [143], происходит в области наноямок. В этих участках предполагается уменьшение толщины слоя водного адсорбата под графеном, что логично должно приводить к росту упругих свойств наноструктуры при воздействии колеблющегося зонда АСМ. В тоже время фаза колебаний кантилевера заметно возрастает в некоторой области вне пятна облучения, что может объясняется радиальным распространением водного слоя из области фокусировки лазерного пучка и соответственно увеличением толщины этого слоя, что коррелирует также с вулканообразным профилем кратеров. Изменения фазового контраста, возникающие под действием лазерного излучения, демонстрируют хорошую устойчивость во времени, поэтому влиянием адсорбированного слоя воды на внешней поверхности графена на ее контакт с

колеблющимся зондом можно пренебречь. Отметим важный результат, следующий из рис.59г. При сдвиге и повторном облучении контраст в пятне облучения первой серии импульсов практически возвращается к уровню необлученного графена. Вместе с тем, остается малопонятной периодическая в радиальном направлении структура получаемой картина фазового контраста. Возможно этот эффект и другие особенности на изображении фазового контраста обусловлены дополнительным (а возможно в ряде случаев и решающим) вкладом структурных изменений собственно в графеновой пленке. На это, в частности, указывают следующие экспериментальные данные. Оказалось, что при $E \approx E_0$ примерно в одном случае из 20 на профилограммах мы наблюдали не наноямки, а нановыступы (см. рис.60а) высотой до 10 нм.

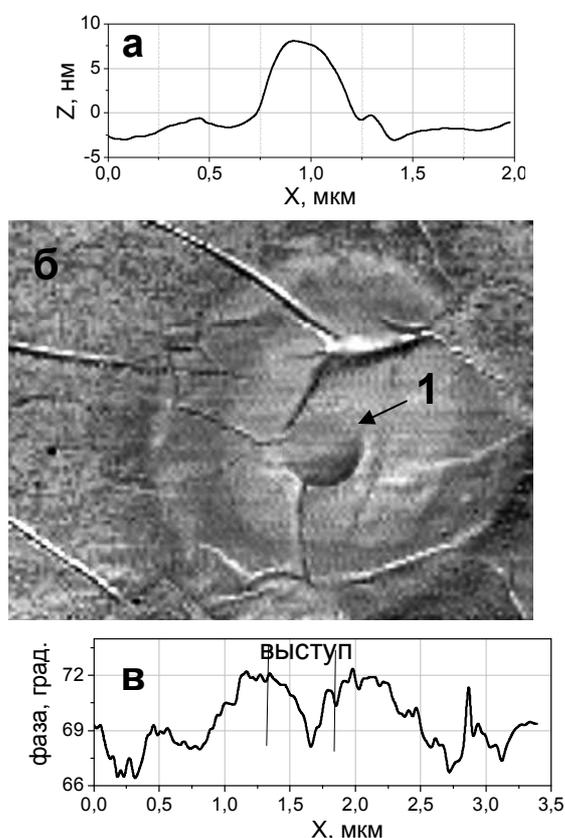


Рис.60 Профиль поверхности CVD графена (а), ее изображение полученное в режиме фазового контраста АСМ (б) и его сечение (в) после лазерной серии с $N=6 \times 10^5$ имп. и $E=0,08$ Дж/см².

Причиной их возникновения являются скачки давления при вскипании адсорбированной воды, которые в случае облучения монокристаллического графена приводили к его разрыву. В нашем случае давление на графеновый лист оказывается достаточно велико, чтобы образовать нановыступ, а механическая прочность графена в данной области неоднородного по своим свойствам

графенового поликристаллического листа достаточно высока, чтобы избежать разрушения. Правда, открытым остается вопрос, почему под действием атмосферного давления и упругих сил данный участок графенового листа не возвращается к подложке. Скорее всего, это явление объясняется снова трансформацией структуры поликристаллического графена, которая необратима. Можно также сделать вывод, что при образовании нановыступа водный слой на границе графен-подложка радиально вытесняется из зоны облучения, на это указывает то, что знак изменений на фазовом контрасте в этом случае оказался таким же как и в случае образования наноямок (см. рис.60б и, например, рис.59в).

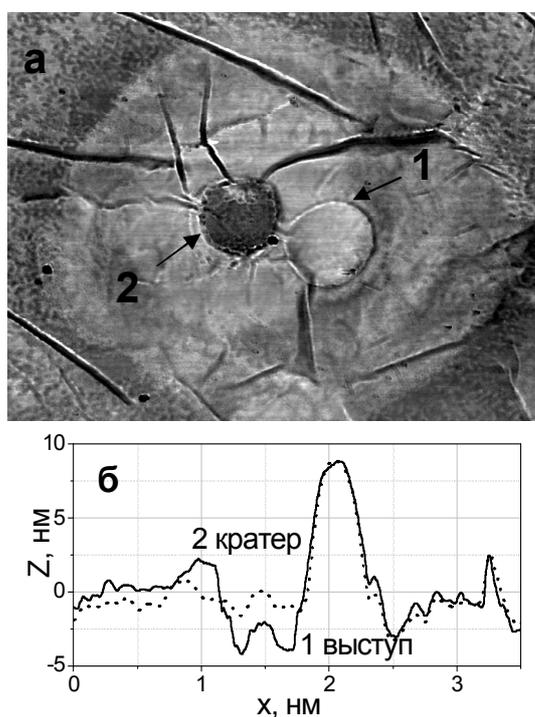


Рис.61 Изображение полученное в режиме фазового контраста АСМ для парной серии с $N=6 \times 10^5$ имп. и $E=0,08$ Дж/см² (а) и профиль соответствующей поверхности (б) (пунктирная линия- после первой серии, сплошная линия- после двух серий облучения).

Интересным, в случае нановыступа, оказался результат повторного облучения (со сдвигом на $d=0,75$ мкм). Следует отметить два важных эффекта в этих условиях от повторного воздействия. С одной стороны, второе воздействие не изменило форму нановыступа (рис.61б). С другой стороны, как и в случае наноямок после повторного экспонирования, фазовый контраст в области выступа возвратился к исходному значению (рис.61а). Последний факт не может быть объяснен обратным притоком водного адсорбата в область нановыступа, поскольку зазор между вершиной рельефа и подложкой намного выше, чем суммарная

толщина восстановившегося слоя воды. Т.е. несмотря на слабое изменение профиля поверхности в области первой серии после повторного облучения (рис.61б) упругие свойства этой зоны сильно изменились, а число слоев воды в ней при этом не могло значительно увеличиться. Возможно это восстановление контраста связано с перераспределением (смачиванием) вытесняемого из области облучения второй серией водного адсорбата на внутреннюю поверхность графена (обращенную к подложке) в области нановыступа. Графен по природе своей гидрофобен [95,96], но тем не менее диффузия воды по поверхности графена также возможна [99].

Таким образом, лазерное облучение наноструктуры CVD графен - интеркалированный слой воды приводит к значительным изменениям ее механических свойств не только в области воздействия лазерного пучка, но и на значительном удалении от нее. Повторное воздействие со смещением пятна облучения продемонстрировало возможность реализации процедуры “запись-стирание” механических свойств графена на подложке.

Помимо изменений механических свойств графеновых структур связанных с накоплением и лазерноиндуцированным перераспределением водного адсорбата на границе графен-подложка, мы обнаружили значительное изменение локальных электронных свойств графеновых структур при подобранном нами низкоинтенсивном многоимпульсном лазерном воздействии наносекундными импульсами.

3.6 Лазерноиндуцированные изменения электронных свойств графеновых структур.

3.6.1 Изменения работы выхода электронов графена. Электронные свойства графена переносимого на подложку в нормальных условиях могут, как отмечалось в [146], изменяться неконтролируемым образом. Одна из возможных причин явления - адсорбция водяных паров, присутствующих в атмосфере, как на внешнюю, так и на внутреннюю поверхность графенового листа [109]. В последнее время получен ряд интересных данных о механизме этого эффекта. Так, в ряде работ, посвященных изучению электронных свойств графена после выдерживания графеновых образцов в вакууме и отжиге, отмечается прямая зависимость такого важного параметра, как работа выхода электронов, от толщины адсорбированного

слоя воды на границе графен-подложка [147,148]. В работе [147] адсорбированный на границе графен-подложка (слюда) слой воды был описан как фактор изменений электронных свойств графена, ибо он, по мнению авторов, эффективно экранирует межфазный заряд на электрически изолирующей подложке. Как следствие, приграничный слой полярных молекул воды обладает потенциалом для образования на «электронейтральной» подложке отрицательного поверхностного заряда и, соответственно, индукции в графене положительного заряда (дырок). Ряд соображений о влиянии приграничной воды на электронные свойства графена изложены в работе [148]. Экспериментально подтверждено, что вода, заключенная между графеном и подложкой CaF_2 , способна привести к модификации электронных свойств графена ввиду переноса электронов из графена в слой воды. Вычисления на основе функционала плотности состояний (DFT) показали, что снижение поверхностного потенциала вызывают в основном два – три водяных слоя, соседствующие с графеном, при этом происходит легирование графена дырками на несколько процентов единиц заряда на элементарную ячейку. Тем не менее, механизм модификации электронных свойств графена в присутствии между подложкой и графеном слоя воды пока еще до конца не понят [147,149].

Для характеристики электронных свойств, в частности работы выхода электронов графеновых структур мы использовали метод сканирующей Кельвин-микроскопии (СКМ) АСМ. Двухпроходный метод СКМ, использованный нами в экспериментах, позволяет сопоставлять топографию поверхности исследуемого образца с распределением поверхностного потенциала [150], измеряя контактную разность потенциалов между проводящим зондом и исследуемой поверхностью, тем самым определяя работу выхода электрона из вещества образца (изменение поверхностного потенциала ΔV легко связывается с изменением работы выхода: $\Delta W = -e\Delta V$). Пространственное разрешение метода с использованием Pt/Si зонда составляло ~ 100 нм, точность измерения потенциала ~ 1 мВ.

Характерные распределения поверхностного потенциала по поверхности CVD графена после лазерного воздействия сериями импульсов с различной плотностью энергии в импульсе приведены на рис.62.

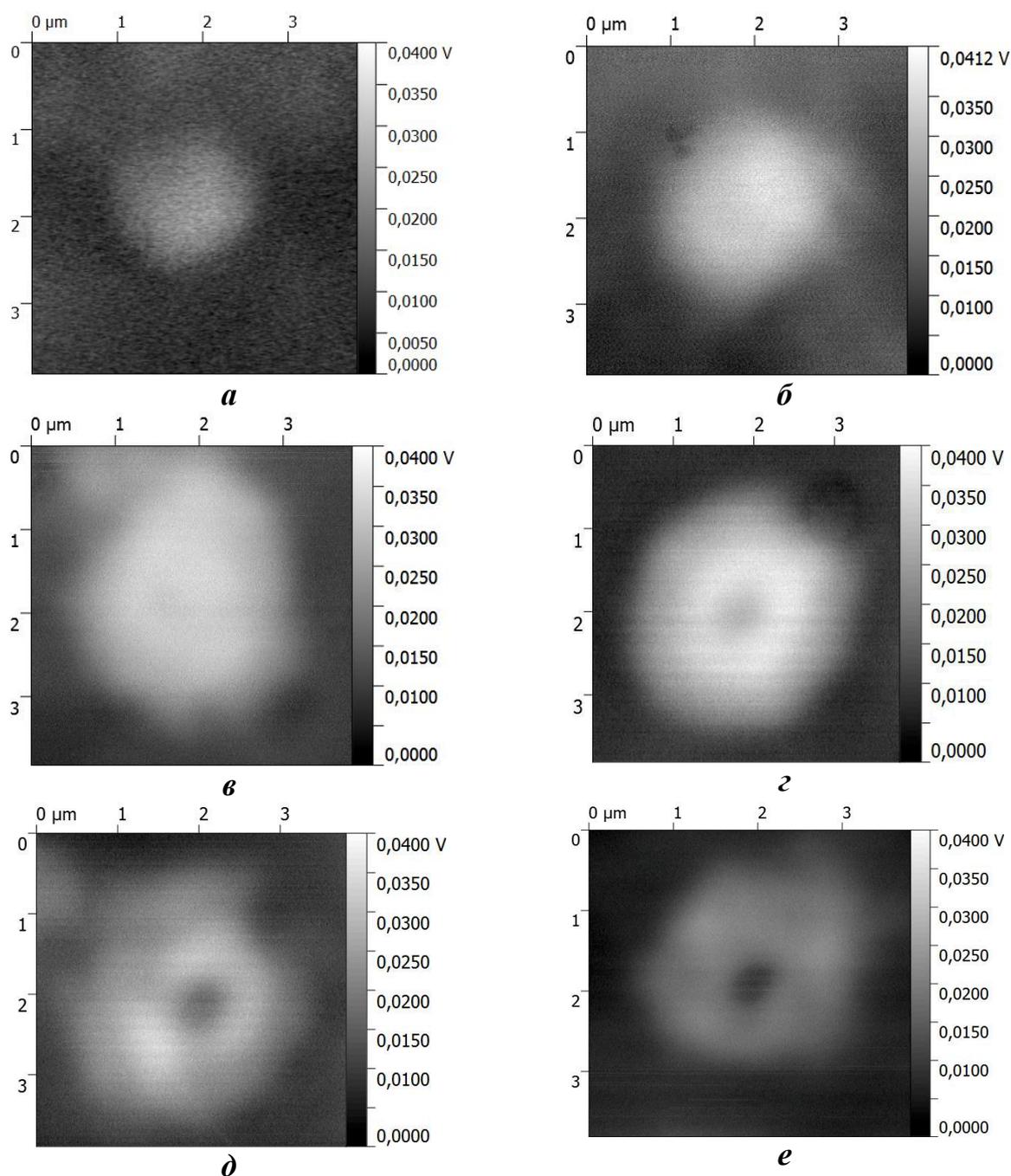


Рис.62. CVD графен: изображения распределения изменений поверхностного потенциала полученные на АСМ в режиме зонда Кельвина после многоимпульсного облучения с $N=6 \times 10^4$ имп. с плотностями энергии $E=0,03$ Дж/см²-а, $E=0,056$ Дж/см²-б, $E=0,076$ Дж/см²-в, $E=0,086$ Дж/см²-г, $E=0,098$ Дж/см²-д, $E=0,114$ Дж/см²-е.

Как видно из рис.62 при всех экспериментально использованных значениях плотности энергии лазерное воздействие приводит к локальной модификации поверхностного потенциала ΔV . Диаметр D модифицированной области графена увеличивается с 1,5 до 3 мкм, при увеличении плотности в диапазоне $E = 0,03-0,08$ Дж/см², а при более высоких $E \geq E_0$ значение $D \approx const$ или даже немного уменьшается. Кроме того, латеральный профиль изменений поверхностного потен-

циала сильно зависит от E . При $E < E_0$ максимум ΔV находится в центре модифицированной области, что отвечает максимуму пространственного распределения лазерной энергии, но когда $E \geq E_0$ наблюдается очевидное падение поверхностного потенциала (см. рис.62д,е) в центре пятна и ΔV уменьшается и на его периферии.

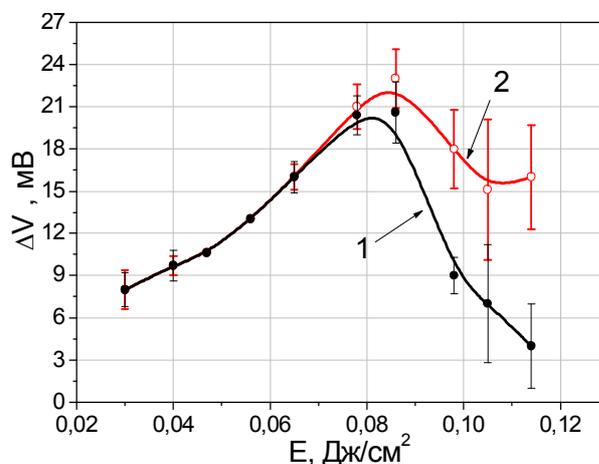


Рис.63. Зависимость изменения поверхностного потенциала (ΔV) от плотности энергии лазерного излучения (E) в центре пятна облучения (черная линия) и в максимуме по распределению потенциала (красная линия).

Зависимость $\Delta V(E)$ в центре пятна (кривая 1) и изменение максимального значения ΔV (кривая 2) по модифицированной области, которое может сильно изменяться при $E \geq E_0$, от плотности энергии лазерного излучения представлены на рис.63. Видно, что ΔV при многоимпульсном лазерном воздействии значительно возрастает при $E < E_0$, и заметно уменьшается по всей области воздействия для более высоких E . Эти эффекты, на наш взгляд, определяются изменением толщины адсорбированного слоя воды в области облучения лазером. При низких уровнях E (при $E < E_0$) доминирующим режимом является радиальное вытеснение слоя водного адсорбата. Как отмечалось выше, наличие дипольного момента у молекул водного адсорбата во многом определяет изменения электронных свойств графеновых структур [147,148]. Т.е. в результате лазерного многоимпульсного воздействия с уменьшением толщины слоя воды возрастает поверхностный потенциал графена (или снижение работы выхода электрона из графена). При $E \geq E_0$ происходит частичная эрозия (разрушение в центре) пленки, и вода, адсорбированная на поверхности наружной пленки и из окружающей атмосферы, может проникать через поврежденный графеновый лист и, таким образом, увеличивается толщину адсорбированного слоя на границе графен-подложка. Поэтому значение поверхностного потенциала графена восстанавливается к его начальному уровню.

Большой разброс измеренных ΔV при $E \geq E_0$ (погрешность измерений на рис. 63) можно объяснить неравномерностью механических свойств графеновой пленки и стохастическим поведением ее повреждения.

Из полученных экспериментальных результатов по изменению поверхностного потенциала можно сделать следующие выводы:

- подтверждено радиальное вытеснение на периферию области воздействия низкоинтенсивного лазерного излучения интеркалированного на границе графен-подложка водного слоя;

- так же как и в случае модификации механических свойств графена, область локальной модификации работы выхода электрона из графена больше, но сопоставима с размером пятна лазерного пучка (0,5 мкм). Лазерноиндуцированные изменения электронных свойств графена стабильны во времени (распределение поверхностного потенциала остается неизменным после недели выдерживания образцов в нормальных условиях и после нагревания до 150 °С в течение 4 часов);

- для плотностей энергии ниже порога повреждения выбранных графеновых листов $E < E_0$ рост интенсивности лазера приводит к снижению работы выхода графена (максимальное значение этого уменьшения составляет ~ 20 мэВ, см. рис. 63). Это объясняется уменьшением толщины слоя водного адсорбата на границе графен-подложка;

- падение $\Delta V(E)$ (см. рис. 63) при $E > E_0$, скорее всего, вызвано изменением путей миграции воды из-за повреждения графена (последнее подтверждается измерениями рельефа после облучения);

- структура зерен и складки графеновых пленок слабо влияют на индуцированную лазером модификацию поверхностного потенциала графена. На воспроизводимость локальных модификаций электрических свойств графена более сильно влияют: 1) характер распределения водного адсорбата вдоль границы графена-субстрат, в частности, отсутствие сквозных (до подложки) разрывов графена; 2) изменение количества слоев графена в области лазерного воздействия.

3.6.2 Изменения локальной электропроводности графена. Наряду с измерениями работы выхода электронов были проведены измерения локальной электропроводности графена методом АСМ регистрации распределенного поверхностного сопротивления току.

Для измерений лазерноиндуцированных изменений электропроводности мы использовали более однородный по поверхности монокристаллический графен полученный эксфолиацией ВОПГ, чтобы снизить влияние границ кристаллитов на транспорт носителей заряда. Измерения электропроводности проводились точно контактными проводящими зондами АСМ (радиус закругления кремниевой иглы с платиновым покрытием был ~ 25 нм), поэтому эти измерения более чувствительны к неоднородностям поликристаллического графена нежели измерения поверхностного потенциала по бесконтактной методике Кельвин-микроскопии. Точками в рис.64 отмечены места измерений вольтамперных характеристик на карте поверхностного рельефа графена записанной после облучения 10^5 лазерными импульсами с плотностью энергии $E=0,04$ Дж/см².

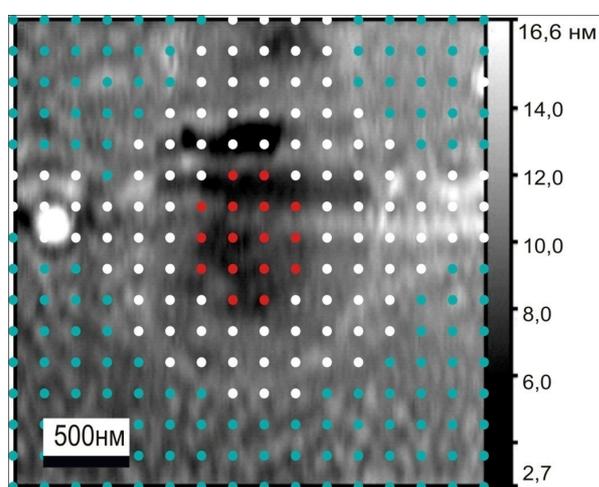


Рис. 64. Карта рельефа поверхности облученного серией лазерных импульсов $E=0,04$ Дж/см², $N=10^5$ имп..

Вольтамперные кривые (ВАХ) в цепи зонд-образец, как отмечалось выше, регистрировались точно в 16×16 точках сканированной поверхности. Электрическое напряжение U реверсивно (прямой ход с увеличением U и последующий обратный ход с уменьшением U) подавалось в заданных точках поверхности между проводящим кремниевым зондом АСМ (покрытие Pt), сканируемым по поверхности образца в контактном режиме, и прижимным металлическим контактом к поверхности графена. При такой электрической схеме величина электрического тока определяется сопротивлением двух последовательно включенных элементов: (1) сопротивлением контакта зонд-образец и (2) собственным сопротивлением растекания графенового листа. Резонно полагать, что

с ростом напряжения и, соответственно тока, все больший вклад в общее сопротивление цепи начинает вносить сопротивление растекания графена.

Полученные данные подвергались статистической обработке. ВАХ, измеренные внутри кратера (съем ВАХ в красных точках, см. рис.64), использованы для построения усредненной по току I кривой $I(U)$ для облученной поверхности графена. Аналогичная операция применена к ВАХ, зарегистрированным вне кратера, т.е. на исходной поверхности образца (съем в синих точках). ВАХ, измеренные в белых точках (граница кратера, где наблюдается образование выступа в результате вытеснения и накопления воды) в статистических расчетах не учитывались. На основании усредненных ВАХ вычислена дифференциальная проводимость dI/dU . Графики I v.s. U и dI/dU v.s. U приведены на рис.65(а, б).

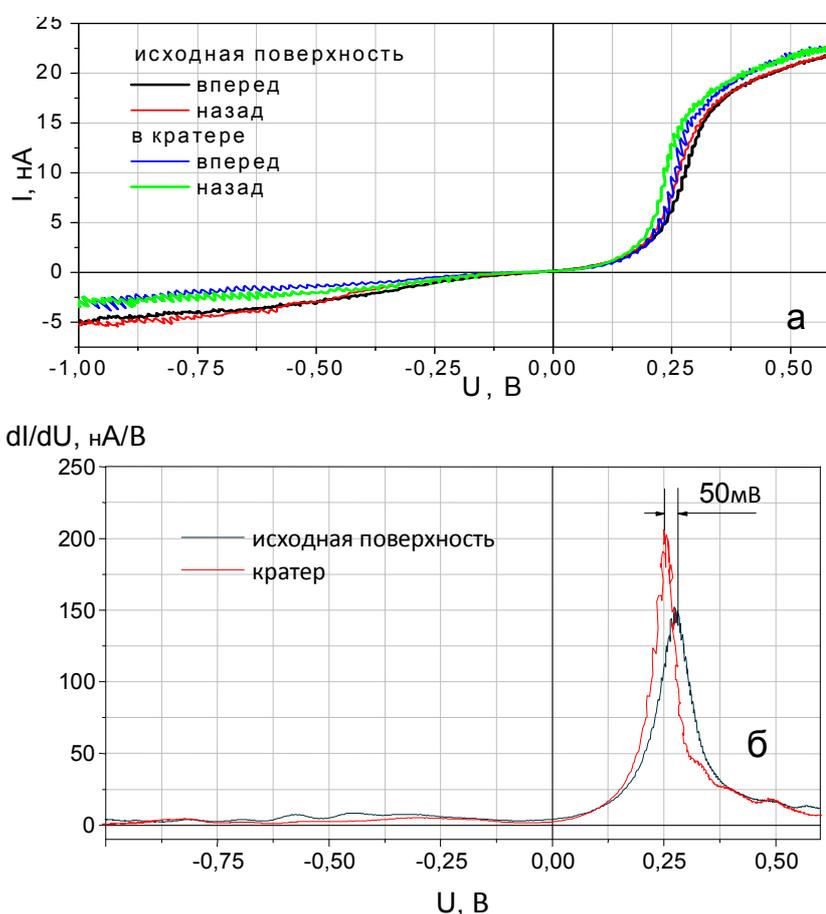


Рис.65. Полная (а) и дифференциальная (б) проводимости контакта АСМ зонд Pt/Si – графен. На рис. 65а, прямой и обратный ход ВАХ исходной поверхности графена обозначен черной и красной линиями соответственно, прямой и обратный ход ВАХ внутри кратера – зеленой и синей линиями. На рис. 65б, дифференциальная проводимость исходной поверхности графена обозначена красной линией, дифференциальная проводимость внутри кратера – черной линией.

По сути, макропрофиль поверхности практически неизменен (глубина ямки на рис.64 2 нм, что сравнимо с микрошероховатостью исходной поверхности графена), но при этом электрические свойства графена в области лазерного воздействия значительно изменились.

Как видно на рис.65а, зависимости $I(U)$ асимметричны относительно смены полярности приложенного напряжения. При отрицательной полярности напряжения ВАХ квазилинейна практически во всем диапазоне напряжений и $dI/dU \rightarrow const$ при $U < -0,25$ В. Как следует из сравнения зависимостей на рис.65а, проводимость графена после лазерного воздействия и образования кратера падает. Иными словами, чем толще слой воды на границе графен-подложка, тем выше проводимость графена. Последнее находится в согласии с результатами работы [148], где появление воды на границе графен-подложка приводит к увеличению концентрации носителей положительного заряда (дырок) в графене.

Особое внимание привлекает ход дифференциальной проводимости при положительных смещениях (см. рис.65б). Так, при достижении $U \sim 0,2$ В дифференциальная проводимость начинает резко возрастать и при $U \sim 0,25-0,3$ В достигает максимума. При этом максимум dI/dU для графена на дне кратера смещен на $\sim 0,05$ В в сторону меньших напряжений относительно положения максимума dI/dU для исходной поверхности, а его дифференциальная проводимость на $\sim 30\%$ выше.

Хорошо известно, что свободный графен имеет нулевую запрещенную зону [85]. Согласно [151], адсорбция воды на поверхности графена приводит к образованию запрещенной зоны $\sim 0,2$ эВ. Согласно численному моделированию [148], изменение электронных свойств графена приходится на 2-3 ближайших к нему слоя воды. Предположим, что в нашем случае величина запрещенной зоны близка к 0,2 эВ. Для наших экспериментов после лазерной воздействия дно зоны проводимости смещается на $\sim 0,05$ эВ в сторону более низких энергий по отношению к исходному графену. Это означает также, что удаление водного адсорбата с границы графен-подложка под действием лазерного излучения не является полным и, что остаточные слои адсорбата по-прежнему сильно влияют на электронные свойства графена, включая запрещенную зону и проводимость. Это предположение подтверждается разрушением монокристаллического графена до

подложки при повторном лазерном воздействии с $E=0,058 \text{ Дж/см}^2$ после первичного воздействия с $E=0,04 \text{ Дж/см}^2$ (см. рис.53).

Полученные результаты мы попытались применить для создания графеновых структур с периодически измененными электронными свойствами. Для таких структур мы выбрали монокристаллический графен на SiO_2 подложке, полученный методом эксфолиации, как обладающий наиболее протяженными участками с одинаковым числом атомарных слоев по сравнению с CVD графеном. На рис.66 представлено распределение работы выхода электрона из многослойного графена, полученное по измеренному в режиме СКМ распределению поверхностного потенциала, после лазерного воздействия многоимпульсными сериями ($N=3 \times 10^5$ имп., $E=0,035 \text{ Дж/см}^2$) в узловых точках равномерной сетки с шагом 2 мкм.

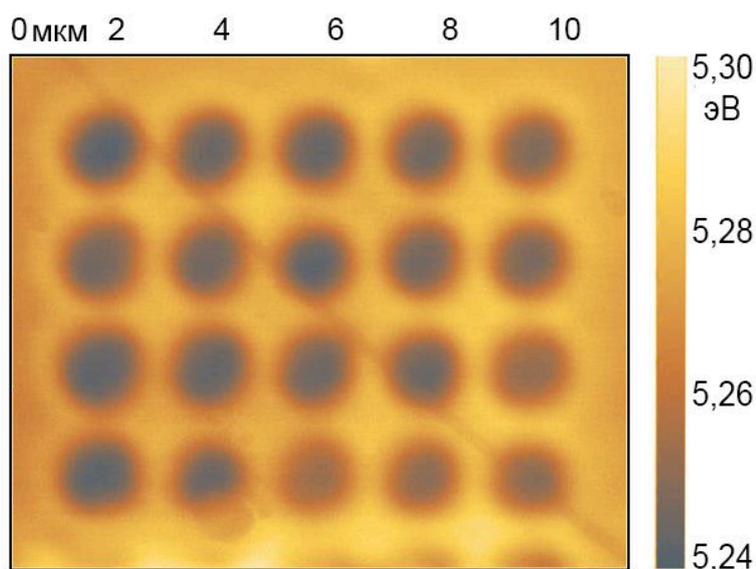


Рис.66. Распределение работы выхода по поверхности монокристаллического графена. Параметры лазерного воздействия $E=0,035 \text{ Дж/см}^2$, $N=3 \times 10^5$ имп. в каждом узле матрицы.

Показанное на рис.66 распределение демонстрирует высокую пространственную однородность полученных периодических структур на монокристаллическом графене даже несмотря на наличие складок на исходном участке графена (им отвечают темные тонкие полосы на распределениях поверхностного потенциала). Такие структуры, как и в случае CVD графена, обладают высокой стабильностью. Контрольные измерения, проведенные спустя неделю после облучения, показали стабильность лазерно-индуцированных

изменений потенциала, а отжиг в течении 4 часов при 150 °С практически не привел пространственной деформации полученных структур.

3.7 Вытеснение водного адсорбата с границы графен-подложка другими полярными жидкостями и влияние лазерного воздействия на свойства таких систем. В силу того, что лазерноиндуцированные изменения свойств графена в случае облучения сериями наносекундных импульсов с длиной волны в видимом спектральном диапазоне связаны прежде всего с накопительным эффектом при радиальном перераспределении слоев полярной жидкости, воды, интеркалированной на границу графен-подложка, мы попытались исследовать возможности вытеснения и замещения слоя водного адсорбата на границе графен-подложка, другими полярными жидкостями хорошо растворяющимися в воде, такими как этанол и ацетон. В тоже время интерес представляет и изменение процесса взаимодействия лазерного излучения с такими структурами.

3.7.1 Лазерноиндуцированные изменения свойств графеновых пленок в присутствии этанола. Свойства водно-спиртовых растворов достаточно хорошо изучены. Этанол, как полярная жидкость, способен практически полностью (до ~ 95%) растворяться в другой полярной жидкости - воде. Растворение этанола в воде энергетически выгодно: при смешивании этанола с водой выделяется тепло, т.е. происходит экзотермическая реакция, и наблюдается уменьшение объема компонентов (так называемая контракция). Вода и спирт в растворе находятся в состоянии более диссоциированном, чем в чистом виде при той же температуре. Исходя из вышесказанного, этанол представляется веществом, способным эффективно замещать водный адсорбат на границе графен-подложка.

Экспериментальные образцы представляли собой 3÷6-слойного поликристаллические графеновые листы, выращенные методом CVD на медной фольге и перенесенные на подложку SiO₂/Si. Экспериментальные образцы были подвергнуты облучению сериями импульсов лазера с $N=10^4$ имп. с длиной волны 532 нм в заданных точках поверхности графена. Плотность лазерной энергии в данных экспериментах составляла $E=0,07 \div 0,08$ Дж/см².

Для характеристики работы выхода электронов из графена использовалась, как и ранее сканирующая кельвин-микроскопия (СКМ). Лазерное облучение и измерения в АСМ проводились на воздухе при комнатной температуре,

относительной влажности 30% - 60%. Внедрение этанола на границу графен-подложка технически осуществлялось простым вымачиванием образцов в этаноле.

Исходный образец во влажной атмосфере. На рис.67 представлены карты рельефа, поверхностного потенциала и фазового контраста исходного образца графена сразу после лазерного воздействия в 25 точках кадра сканирования (exp#1).

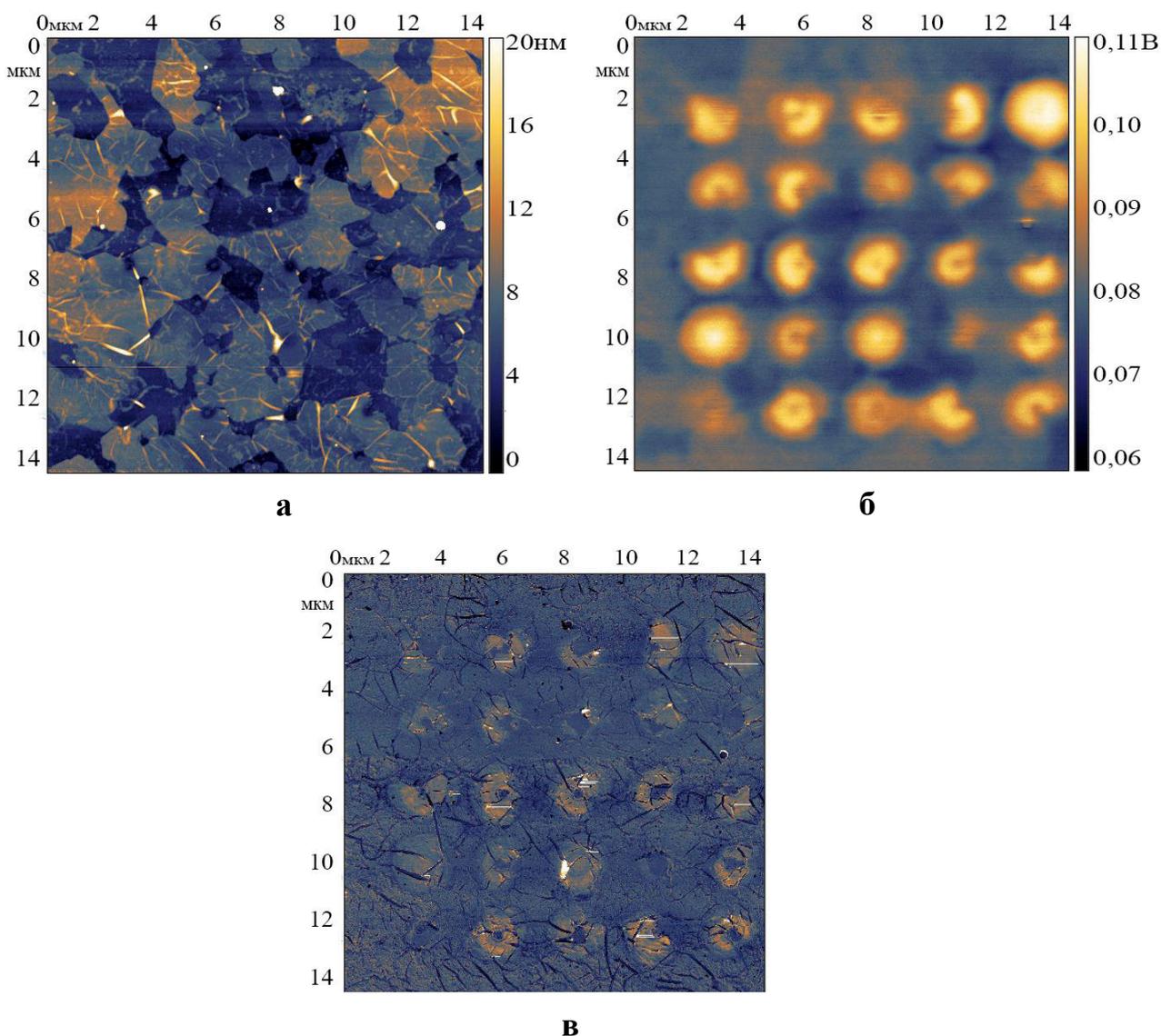


Рис.67. Exp#1. Вид поверхности исходного образца графена сразу после лазерного воздействия в 25 точках кадра сканирования: (а) рельеф, (б) распределение поверхностного потенциала (в) фазовый контраст изображения. Относительная влажность воздуха 60%.

Как видно из рис. 67а, обнаружение сформированных воздействием серий низкоинтенсивных лазерных импульсов больших массивов кратеров на фоне развитого рельефа поликристаллического CVD графена (с характерным размером

кристаллитов 1-10 мкм) затруднено, в отличие от случая монокристаллических листов графена полученных методом эксфолиации. Однако карты распределения потенциала (рис. 67б) и фазового контраста изображения (рис.67в) позволяют, как и в случае с монокристаллическим графеном (см. рис.6б), однозначно выявлять места лазерного воздействия на структуру подложка - водный адсорбат - графен, несмотря на сложный рельеф поверхности. В местах лазерного воздействия наблюдается локальное возрастание поверхностного потенциала (соответственно, уменьшение работы выхода электронов). Заметные различия в распределении потенциала по областям лазерного воздействия объясняется исходной неоднородностью CVD графена и, соответственно, водного адсорбата по толщине [147,148]. Фазовый контраст изображения показывает увеличение твердости графеновой структуры в области фокусировки лазерного пучка за счет вытеснения слоев воды, а на его периферии наблюдается снижение твердости структуры за счет накопления в ней вытесненного водного адсорбата. Данная трансформация свойств графеновой структуры стабильна во времени (по крайней мере, неделя при нормальных условиях).

Образец, выдержанный в этиловом спирте. Необлученный образец выдержали в течении двух недель в этаноле. Это привело в возрастанию среднего уровня поверхностного потенциала образца на ~50 мВ (что соответствует снижению работы выхода электрона на 50 мэВ) по сравнению с исходным уровнем в нормальных условиях. Затем образец, выдержанный в этаноле, также был подвергнут облучению. На рис.68. представлены распределения поверхностного потенциала этого образца сразу после лазерного воздействия (exp#2, рис.68а), спустя два часа после воздействия (exp#3. рис.68б) и спустя одни сутки после лазерного воздействия (exp#4, рис.68в).

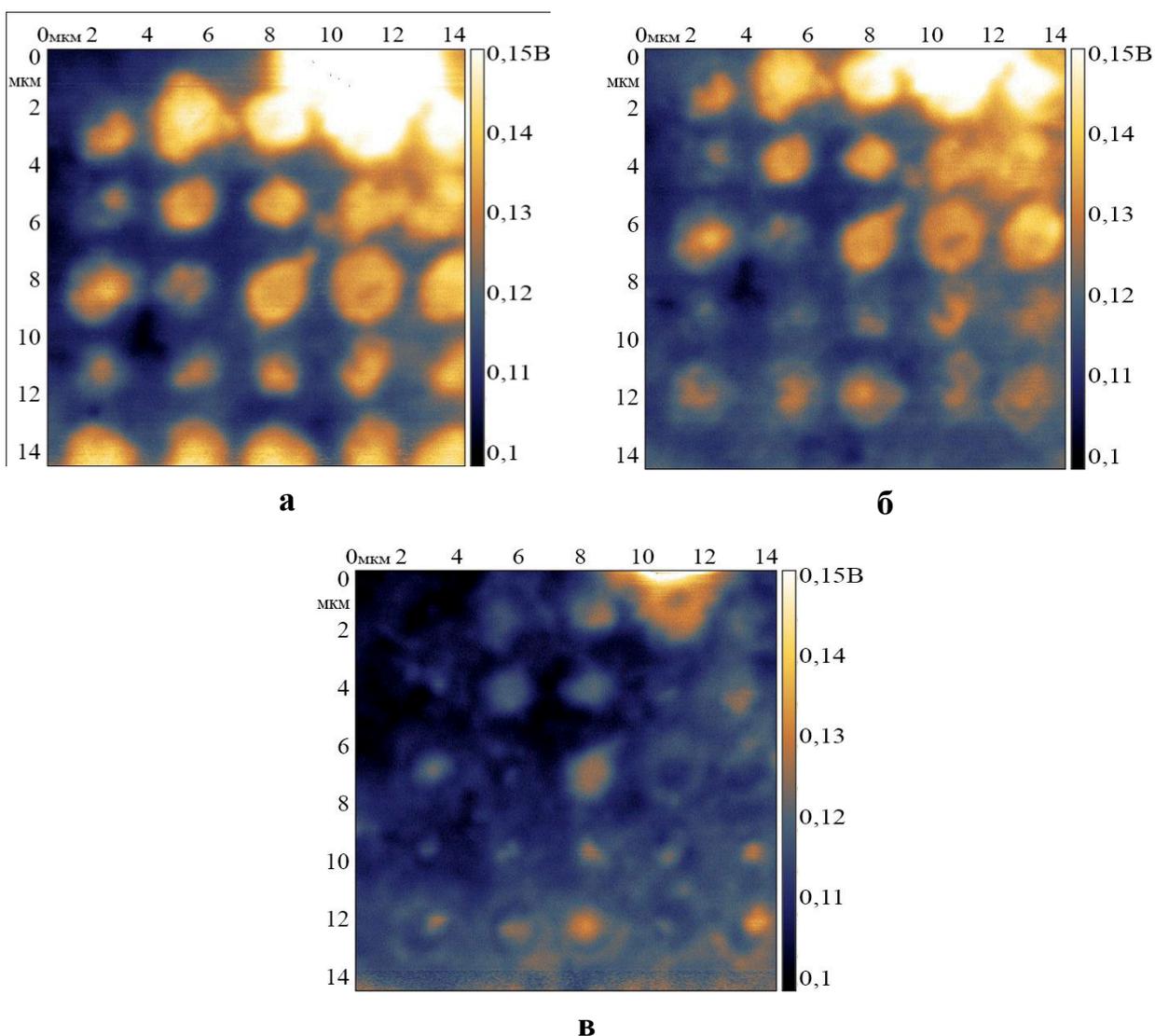


Рис. 68. Распределение поверхностного потенциала для образца, выдержанного в этаноле в течение 2 недель: (а) сразу после лазерного воздействия (exp#2) (б) спустя 2 часа «сушки» на воздухе после лазерного воздействия (exp#3), (в) спустя 1 сутки «сушки» на воздухе (exp#4). Относительная влажность воздуха 60%.

Выдержанный в этаноле в течение 2-х недель графен продемонстрировал способность к локальной трансформации поверхности с образованием наноямок глубиной до 2 нм (также плохо различимых на фоне поликристаллической структуры графенового образца) и локальной модификации электронных свойств (возрастанию поверхностного потенциала) под действием серий лазерных импульсов. При этом временная стабильность лазерно-индуцированного образования, свойственная исходным графеновым структурам, была существенно утрачена – всего за сутки «сушки» выдержанного в этаноле образца на воздухе поверхностный потенциал большинства модифицированных областей практически

сравнился с потенциалом необлученной поверхности (сравните карты поверхностного потенциала на рис. 68а, рис. 68б и рис. 68в).

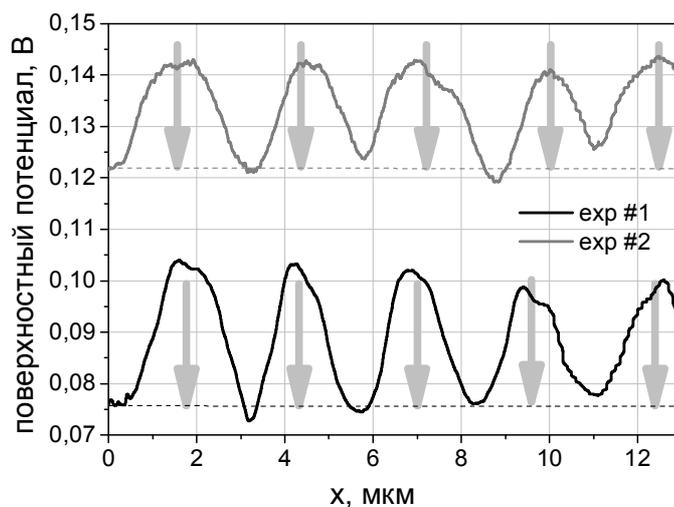


Рис.69 Профили сечения распределения поверхностного потенциала по поверхности исходного графенового образца (черная линия) и выдержанного в этаноле (серая линия) после серий лазерного воздействия в узлах сетки с шагом 2,5 мкм. Пунктиром показаны средние уровни поверхностного потенциала до лазерного воздействия для двух образцов, а стрелками указаны области лазерного воздействия на поверхности образцов.

На рис.69 показан профиль сечения распределения поверхностного потенциала сразу после лазерного воздействия для образца выдержанного в этаноле (exp#2, серая линия) в сравнении с профилем сразу после облучения исходного графенового образца (что соответствует распределению, показанному рис.67б) (exp#1, черная линия). По сечению видно, что характерный размер областей с измененным поверхностным потенциалом под действием излучения близок к расстоянию между точками лазерного воздействия, которое составляло 3мкм. Рис.69 наглядно иллюстрирует, отмеченное выше, заметное, более чем на 40 мВ, возрастание общего уровня поверхностного потенциала невозмущенного лазерным воздействием в присутствии этилового спирта (расстояние между пунктирными линиями на рис.69) и слабое снижение амплитуды локальных изменений потенциала под действием лазерного излучения.

Отмеченные изменения в распределении поверхностного потенциала в области лазерного облучения и вне ее могут указывать на вытеснение/замещение этанолом молекул воды на границе графен-подложка, медленное перераспределение водно-спиртового адсорбата во время “сушки” в нормальных

условиях и на возможное восстановление при этом слоя водного адсорбата, т.к образец во время экспериментов по лазерному облучению находился на воздухе в нормальных условиях с RH=60%.

Повторное вымачивание образца в этаноле. Далее образец выдержанный в спирте мы повторно выдержали в этаноле еще в течение двух недель (итого в сумме получилось четыре недели) (exp#5), и снова подвергли лазерному воздействию необлученный ранее участок образца.

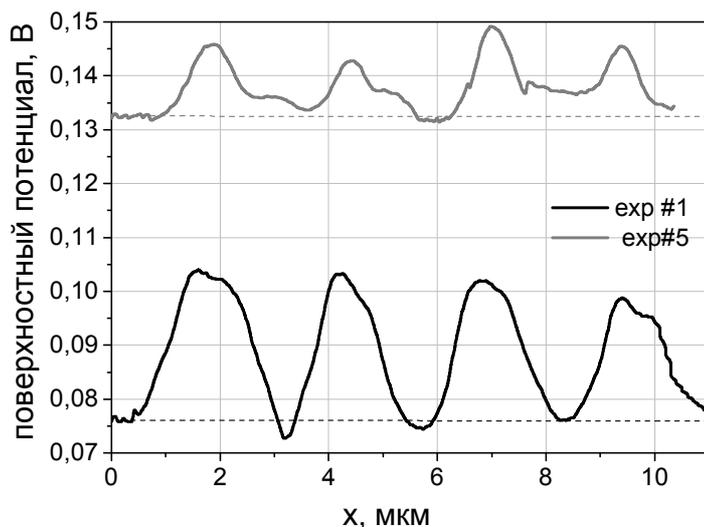


Рис.70. Профиль сечения распределения поверхностного потенциала для облученного сериями лазерных импульсов образца, выдержанного дополнительно в этаноле в течение еще 2 недель (exp#5, серая линия) в сравнении с профилем распределения облученного исходного графенового образца (exp.#1, черная линия). Пунктиром показаны средние уровни поверхностного потенциала до лазерного воздействия.

На рис.70 показаны профили сечения распределения поверхностного потенциала измеренного сразу после облучения графенового образца выдержанного повторно в этаноле (серая линия, exp#5) и опять, для сравнения, сразу после воздействия на исходный образец сериями лазерных импульсов (черная линия, exp#1). Локальные изменения свойств графеновых структур в результате лазерного воздействия опять наблюдаются, но стали еще менее выраженными на фоне продолжающегося медленного роста среднего уровня (серый пунктир на рис.70) поверхностного потенциала необлученной поверхности образца (уровень поднялся еще примерно на 10 мВ). Это может указывать на достижение некоторого, максимально возможного для данной графеновой

структуры, значения поверхностного потенциала в результате дальнейшего вытеснения водного адсорбата этанолом с границы графен-гидрофильная подложка.

Обсуждение механизмов наблюдаемых эффектов. Теперь разберем более подробно отдельные наблюдаемые изменения в отклике графеновых структур на лазерное воздействие после вымачивания в спирте. Для наглядности представим диапазоны значений поверхностного потенциала по всей области сканирования АСМ в местах лазерного воздействия в виде «плавающих» столбцов, отмеченных на диаграмме на рис.71 серым, и вне этих участков - черным.

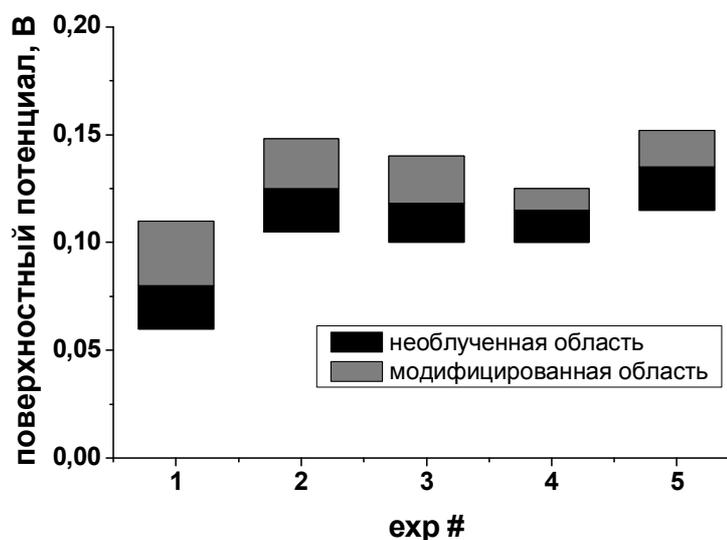


Рис. 71. Диаграмма диапазонов значений поверхностного потенциала в облученных участках (отмечены серым) и местах вне лазерного воздействия (отмечены черным): exp #1 – исходный образец сразу после воздействия, exp #2 – образец, выдержанный 2 недели в этаноле, сразу после воздействия, exp #3 – образец, выдержанный 2 недели в этаноле, через 2 часа после воздействия, exp #4 – образец, выдержанный 2 недели в этаноле, через 24 часа после воздействия, exp #5 – образец, выдержанный дополнительно еще 2 недели в этаноле, сразу после нового лазерного воздействия.

Обсудим сначала поведение графена вне зоны лазерного облучения. Резонно полагать, что рост уровня поверхностного потенциала графена необлученной области на ~50 мВ после выдержки в этаноле (сравните столбец exp#1 со столбцом exp#2, отмеченные синим) является следствием частичного замещения молекул воды молекулами этанола с образованием водно-спиртовой смеси на интерфейсе графен-подложка за две недели выдержки в спирте. Это произошло, скорее всего, путем проникновения этанола через дефекты графенового листа и в меньшей степени за счет диффузии молекул этанола через решетку графена, т.к. размер

молекулы этанола $\sim 4 \text{ \AA}$, а атомной ячейки графена $\sim 2,5 \text{ \AA}$. Параллельно происходила диффузия воды в обратном направлении - с границы графен-подложка во внешнюю среду – спиртовой раствор (в том числе, возможно и через графеновый слой – размер молекулы воды составляет $\sim 2,9 \text{ \AA}$). Согласно дипольному механизму воздействия адсорбата на графен [148], изменения электронных свойств (увеличение работы выхода по сравнению с «идеальным» графеном) обусловлены влиянием электрического поля полярных молекул адсорбата, в нашем случае и воды и этанола, на электронные состояния графена. Дипольный момент молекулы воды $\mu_W = 1,86 \text{ D}$, при этом дипольный момент молекулы этанола несколько меньше, $\mu_E = 1,69 \text{ D}$. Мы предположили, что водно-спиртовая смесь, в принципе, оказывает более слабое влияние на электронные состояния графена, чем чисто водный адсорбат, предопределяя больший поверхностный потенциал (более низкую работу выхода электронов) графена, что и наблюдается в эксперименте. Снижение за сутки уровня поверхностного потенциала необлученной области в ходе «сушки» до $\sim 0,10 - 0,13 \text{ В}$ (сравните положение столбцов exp#2, exp#3, exp#4 на рис.71, отмеченные черным), указывает на процесс испарения водно-спиртовой смеси в ходе «сушки» в нормальных условиях. Уровень поверхностного потенциала снова возрастает после дополнительной 2-х недельной выдержки (столбец exp#5) в этаноле и становится несколько выше уровня установившегося после первичного выдерживания образца в спирте exp#2), что свидетельствует о дальнейшем вытеснении молекул воды этанолом.

Обсудим теперь поведение графена в зоне лазерного облучения, в том числе рассмотрим обнаруженную в экспериментах временную нестабильность поверхностного потенциала облученных областей (столбцы exp#2, exp#3, exp#4 на рис.71, отмеченные серым области на диаграмме). Если исходить из того, что механизм формирования модифицированных областей - локальный нагрев графеновых листов лазерным пучком, сопровождающийся образованием под графеном паров адсорбата и их вытеснением на периферию лазерного пятна, действует и в случае водно-спиртовой смеси, то одним из факторов повышения поверхностного потенциала в модифицированной области относительно необлученной поверхности графена является уменьшение толщины слоя водно-

спиртового адсорбата в зоне лазерного облучения. Кроме того, лазерное облучение может вызывать изменение соотношения компонент водно-спиртовой смеси в зоне воздействия, предположительно, повышая концентрацию этанола. Учитывая суммарный эффект, изменение поверхностного потенциала графена в зоне воздействия относительно уровня поверхностного потенциала платинового покрытия зонда АСМ (нулевого уровня на диаграмме) составляет $\Delta V \sim 0,15$ В (см. столбец exp#2 на рис.71, отмеченный серым на диаграмме). Работа выхода платинового покрытия зонда АСМ равна $W_{pt} \sim 5,3$ эВ, так что минимальное значение работы выхода графена W_{gr} в данной серии экспериментов, в соответствии с формулой $W_{gr} = W_{pt} - e\Delta V$, зарегистрировано на уровне $\sim 5,15$ эВ. Работа выхода «идеального» 3÷6-слойного графена $\sim 4,5 \div 4,6$ эВ [125]. Таким образом, сочетание двух указанных выше факторов приводит в ходе лазерного облучения и выдерживания в этаноле к повышению работы выхода исследованных образцов графена на $\sim 12\%$ по сравнению с «идеальным» 3÷6-слойным графеном.

Что касается временной нестабильности поверхностного потенциала облученных областей, то мы предполагаем две альтернативные гипотезы.

Согласно первой из них лазерное облучение вызывает перепад концентрации компонент смеси от центра кратера к его периферии. Это инициирует осмос-диффузию молекул растворителя в сторону бóльшей концентрации растворённого вещества из объёма с меньшей концентрацией растворенного вещества - диффузию молекул воды с периферии в зону облучения и молекул этанола из зоны облучения на периферию. В результате соотношение компонент смеси в зоне облучения и вне ее с течением времени выравнивается и возвращается к первоначальным значениям до лазерного воздействия (сравните столбцы exp#2, exp#3, exp #4 на рис.71, отмеченные на диаграмме серым). Скорость этого диффузионного процесса определяет темп деградации поверхностного потенциала облученных областей.

По 2-ой гипотезе, временная нестабильность поверхностного потенциала облученных областей непосредственно связана с агрегатным состоянием адсорбата на границе графен-подложка. Как отмечалось в главе 1 (и см., например, работу [152]), молекулярный слой водного адсорбата на границе графен-SiO₂/Si подложка может находиться в квазитвердом состоянии - в виде льда. Именно это обстоятельство обеспечивает стабильность образований, возникающих в

результате локального лазерного воздействия на исходный графен. Проникновение молекул этанола на границу графен-подложка и замена ими молекул воды приводит к преобразованию адсорбата в жидкость, что нарушает стабильность формы и физических свойств лазерно-индуцированных трансформаций.

Стирание наведенной лазерным излучением информации на графене с помощью этанола. В дополнительной серии экспериментов нами был осуществлен цикл "перезаписи" информации на графеновых структурах. Результаты представлены на рис.72 в виде диаграммы диапазонов поверхностного потенциала в зоне лазерного облучения (отмечено серым) и вне ее (отмечено черным). Графеновый образец с матрицей из лазерно-модифицированных микрообластей с повышенным поверхностным потенциалом (exp#6 на рис.72), подготовленный аналогично exp#1, помещался в 95% этанол на семь суток (exp#7). Далее образец подвергался «сушке» на воздухе при относительной влажности 30% - 35% в течение также семи суток (exp#8), после чего был повторно подвергнут лазерному облучению, и сформированная новая матрица была снова картографирована (exp#9).

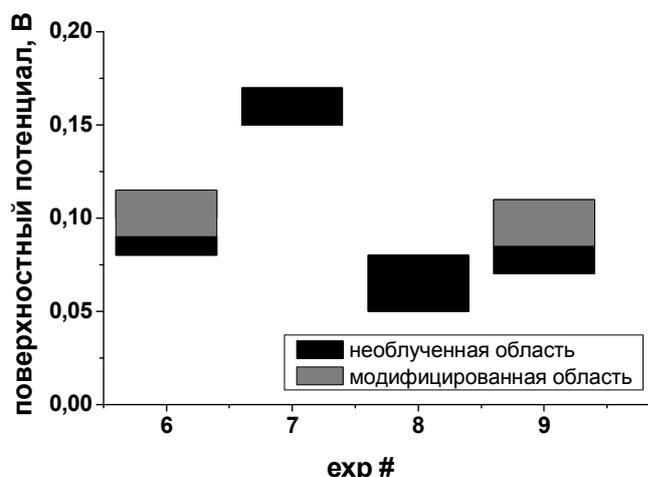
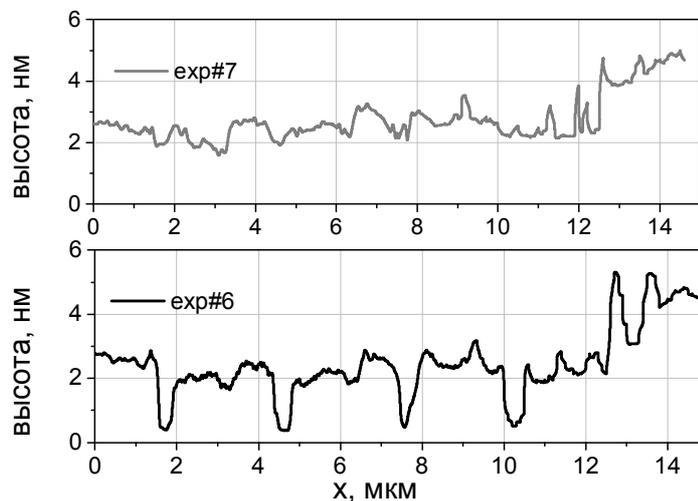


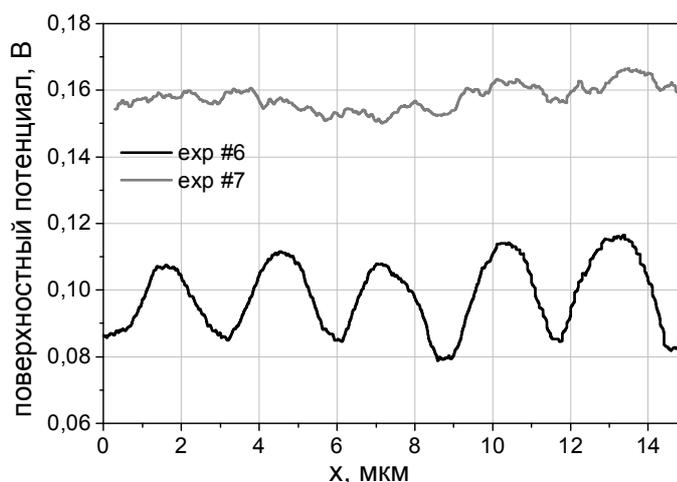
Рис.72. Диаграмма диапазонов значений поверхностного потенциала облученных участков (отмечены серым) и мест вне лазерного воздействия (отмечены черным): exp#6 - исходный образец сразу после воздействия; exp#7 – образец после выдержки в этаноле в течение 7 суток; exp#8 - образец после «сушки» на воздухе в течение 7 суток; exp#9 - образец сразу после повторного лазерного облучения.

После выдержки в этаноле поверхностный потенциал графена в целом повысился (сравните положение столбцов в позициях exp#6 и exp#7). Наряду с этим исчезли наноямки на поверхности графена, исчез и потенциальный контраст

зоны лазерного облучения (на рис.73 отсутствует красный диапазон для exp#7). Для более наглядного представления произошедших изменений в результате интеркаляции этанола на границу графен-подложка на рис.73 приведены профили сечения поверхности графена и распределения поверхностного потенциала для одной из строк матрицы до (exp#6) и после (exp#7) вымачивания в этаноле.



а



б

Рис.73 Профили сечения поверхности образца (а) и распределения поверхностного потенциала (б) до (exp#6 - черные линии) и после (exp#7 - серые линии) выдержки в этаноле.

Последующая длительная, в течение недели, «сушка» на воздухе с RH=30% образца привела к снижению поверхностного потенциала (см. положение столбца в exp#8 на рис.72) за счет обратного вытеснения этанола молекулами воды. Таким образом, проведенные операции вызвали полное стирание записанной информации и возвращение носителя в исходное состояние. exp#8 и exp#9 показали, что образец сохранил способность к записи новой информации (диаграммы exp#8 и exp#9).

Стоит отметить, что при выдерживании образца в этаноле в течении заметно меньшего периода времени происходило неполное стирание матрицы.

Таким образом, нами обнаружена возможность замещения водного адсорбата, интеркалированного на границу графен – подложка, на одноатомный спирт - этанол и обратный процесс - замещение этанола на воду. Вытеснение водного адсорбата этанолом приводит к уменьшению работы выхода графена и устанавливает ее ближе к значениям для «идеального» графена. При этом показано, что локальные изменения электронных свойств под действием лазерного излучения существенно зависят от состава слоя адсорбата на указанной границе. Установлено также, что выдержка в этаноле графеновых структур, сформированных под действием лазерного облучения в присутствии интеркалированного водного адсорбата, может приводить к их полному исчезновению. Данное свойство в сочетании с возможностью осуществления обратного процесса - замещения этанола на воду позволяют осуществлять на графеновом носителе операции "записи" и "стирания" информации. Таким образом, предложен и опробован комбинированный метод управления электронными свойствами графеновых структур за счет реверсивного вытеснения водного адсорбата с интерфейса графен-подложка молекулами этилового спирта в сочетании с локальным перераспределением адсорбата на данной границе при многоимпульсном лазерном воздействии.

3.7.2. Лазерноиндуцированное изменения свойств графеновых пленок в присутствии ацетона.

К каким результатам приводит замещение водного адсорбата другим полярным органическим веществом – ацетоном, у которого дипольный момент молекулы ацетона $\mu_A = 2,84 \text{ D}$, в отличие от этанола, выше, чем у воды? Ацетон при нормальных условиях — летучая жидкость, во всех соотношениях полностью смешивается с водой и, что важно, образует с водой бинарный азеотроп, т.е. смесь двух жидкостей, состав которой не меняется при испарении (в отличие от смеси этанола с водой, в которой спирт испаряется интенсивней, чем вода). Отметим, что свойство ацетона «захватывать» с собой воду при испарении используется для сушки материалов.

Замещение водного адсорбата осуществлялось выдерживанием образца в парах ацетона в течение 20 дней. Экспериментальные образцы были подвергнуты облучению лазерными импульсами с длиной волны 532 нм в заданных 5×5 точках поверхности графена. Лазерное воздействие и измерения в АСМ проводились на воздухе при комнатной температуре и относительной влажности 30% - 60%.

На рис.74 приведены сравнительные карты распределения поверхностного потенциала в графене после его обработки в парах ацетона.

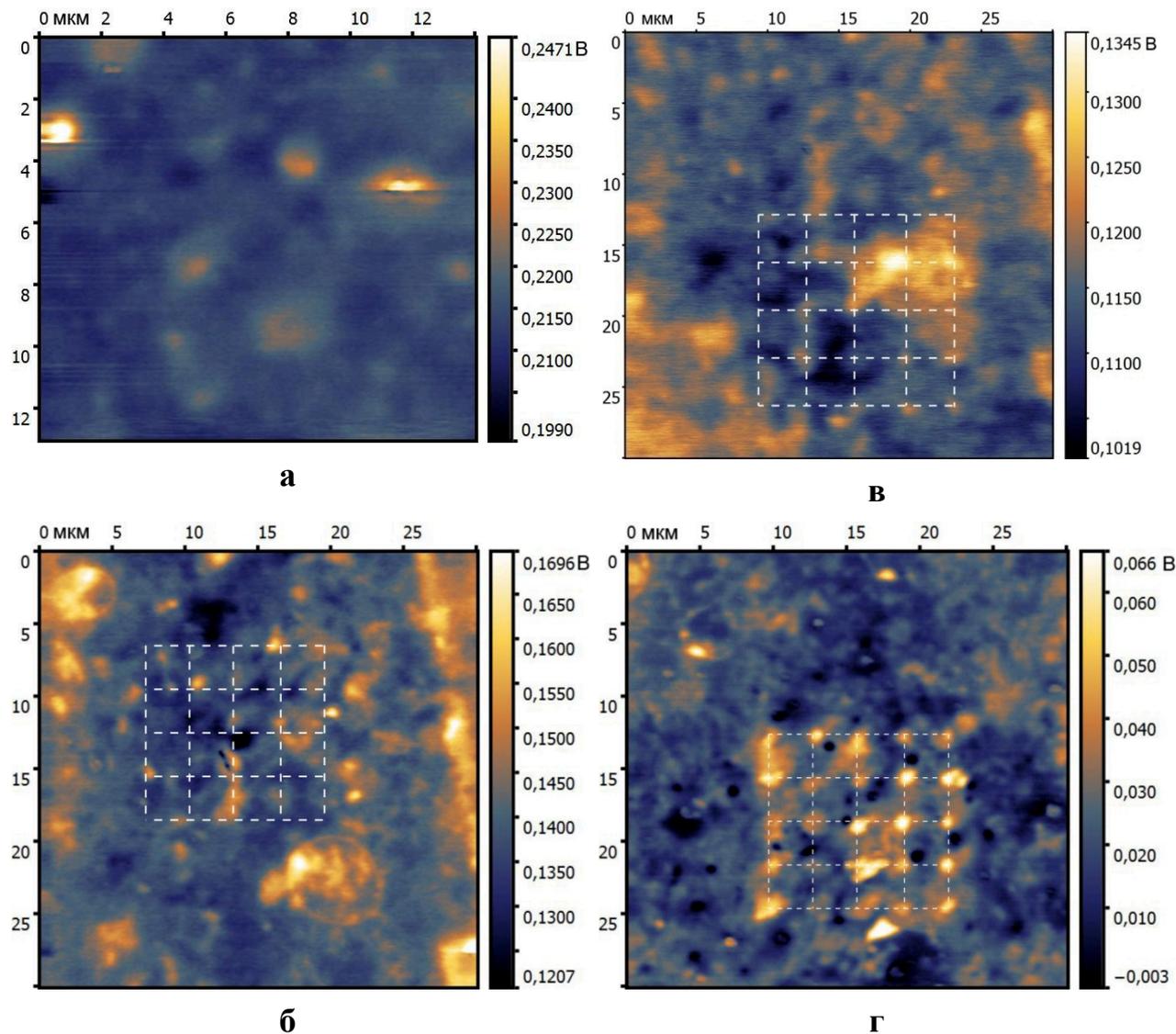


Рис.74. Карты распределения поверхностного потенциала образца, обработанного в парах ацетона: **а** – сразу после обработки в парах ацетона, **б**- после выдержки на воздухе в течение 1 часа и лазерного воздействия, **в** –после выдержки в течение 3 часов и последующего лазерного воздействия, **г** – после выдержки в течение 6 суток и последующего лазерного воздействия. Места воздействий расположены в узлах изображенной на рис.74 б, в, г решетки.

Картографирование поверхности графена, которое заняло ~ 5 минут после окончания обработки в парах ацетона (рис. 74а), показало возрастание среднего уровня поверхностного потенциала по сравнению с исходным уровнем (численные значения потенциалов приведены на рис.75 ниже). Затем образец подвергся лазерному воздействию сериями импульсов в 5×5 точках кадра сканирования с последующим картографированием (рис.74б). Места лазерного воздействия соответствуют узлам изображенной на карте решетки (белые пунктирные линии). Этот эксперимент занял по времени около 1 часа, определив тем самым длительность выдержки образца на воздухе в этом случае. Средний уровень поверхностного потенциала после 1 часа выдержки на воздухе остался выше, чем в исходном образце. Но главное, образец продемонстрировал полную утерю способности к локальной трансформации поверхностного потенциала (см. рис.74б). Эта ситуация практически сохранилась и спустя 3 часа выдержки образца на воздухе с последующим лазерным облучением (рис.74в) за исключением, может быть, нескольких точек, где просматриваются слабые следы лазерного воздействия. И, наконец, выдержка образца на воздухе в течение 6 суток восстановила способность графена к локальной трансформации (рис.74г). Отмеченные особенности поведения графена, подвергнутого обработке в парах ацетона, представлены на рис.75 в виде зависимости изменений поверхностного потенциала ΔV от времени выдержки на воздухе t .

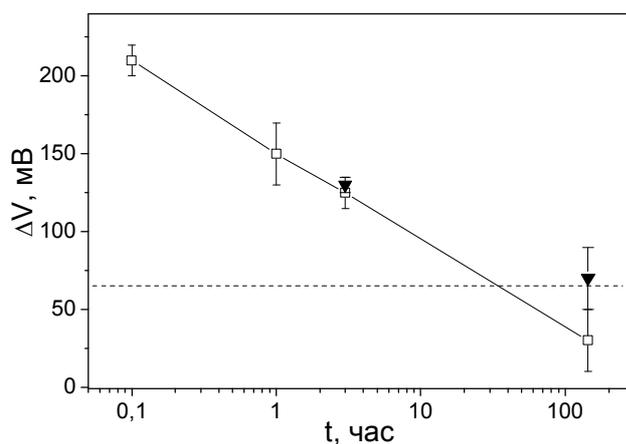


Рис.75. Зависимость изменения поверхностного потенциала ΔV образца графена, обработанного в ацетоне, от длительности выдержки на воздухе t для необлученных областей (пустые квадраты) и облученных областей (треугольники). Штриховая линия обозначает средний уровень поверхностного потенциала исходного образца.

Как следует из приведенной зависимости, картографирование средний уровень потенциала исходного образца графена относительно потенциала платины (нулевого уровня на графике) составляет $\Delta V \sim 0,07$ В. После окончания обработки графена в парах ацетона средний уровень потенциала графена поднялся и зарегистрирован на $\Delta V \sim 0,20-0,22$ В. Учитывая, что работа выхода платинового покрытия зонда АСМ равна $W_{pt} \sim 5,3$ эВ, минимальное значение работы выхода графена W_{gr} в данной серии экспериментов, в соответствии с формулой $W_{gr} = W_{pt} - e\Delta V$, зарегистрировано на уровне $\sim 5,1$ эВ. По мере выдержки на воздухе поверхностный потенциал понижается. После выдержки в течение 1 часа поверхностный потенциал упал на $\sim 0,07$ В, после выдержки в течении 3 часов - еще на $\sim 0,03$ В, а после выдержки в течение 6 суток практически вернулся к уровню исходного образца (и даже стал ниже его). Из рис.75 также следует, что приведенные данные в удовлетворительной степени подчиняются логарифмическому закону $\Delta V \sim \log(\tau)$. Это, в частности, свидетельствует о том, что скорость изменения потенциала $d\Delta V/d\tau = 50/\tau$ в течение первых минут довольно высока, $d\Delta V/d\tau \sim 10$ мВ/мин. При больших длительностях выдержки ΔV выходит на насыщение.

Обсудим теперь поведение графена вне зоны лазерного облучения. Если придерживаться дипольного механизма воздействия адсорбата на работу выхода графена [153,154], то резонно предположить, что регистрация в АСМ уровня поверхностного потенциала в необлученной области графена сразу после выдержки образца в парах ацетона на уровне $\sim 0,2$ В выше, чем для исходного образца означает отсутствие в этот момент адсорбата ацетона на границе графен-подложка. В противном случае сильно полярные молекулы ацетона ($\mu_A > \mu_W$) должны были вызвать противоположный эффект – понижение поверхностного потенциала. Мы рассматриваем следующий возможный сценарий этого явления.

Вытеснение водного адсорбата начинается с образования на границе графен-подложка бинарного азеотропа ацетон-вода. Это происходит путем проникновения ацетона на границу через дефекты графенового листа, а не за счет диффузии молекул ацетона через решетку графена, т.к. размер молекулы ацетона $\sim 7,5$ Å, а атомной ячейки графена $\sim 2,5$ Å. Параллельно происходит испарение через дефекты образованной таким образом бинарной смеси. В результате такой «сушки»

большая часть молекул воды вытягиваются с интерфейса графен-подложка во внешнюю среду, в процессах приток–отток ацетона наступает динамическое равновесие, и на границе графен-подложка остаются молекулы ацетона. Как только образец переносится на воздух, это равновесие нарушается, стимулируется диффузия молекул ацетона через дефекты решетки графенового листа, во внешнюю среду, в том числе за счет их взаимодействия с водяным адсорбатом на внешней поверхности графена и испарения образовавшейся бинарной смеси. В результате молекулы ацетона достаточно быстро уходят с границы графен-подложка. Снижения уровня поверхностного потенциала необлученной области по мере выдержки образца на воздухе указывает на возобновление процесса адсорбции воды на границу графен-подложка.

В рамках изложенной выше гипотезы, поведение графена в зоне лазерного облучения выглядит вполне естественным. Мы исходим из того, что механизм формирования модифицированных областей - локальный нагрев графеновой структуры лазерным излучением, сопровождающийся образованием под графеном паров адсорбата и их вытеснением на периферию лазерного пятна, действует и в рассматриваемом случае. Чем толще слой водного адсорбата, тем заметнее становится модуляция работы выхода графена многоимпульсным лазерным воздействием.

Таким образом, наши эксперименты показали, что ацетон как адсорбат является эффективным веществом для удаления водного адсорбата с внутренней границы графена с подложкой. В результате графен становится ближе по своим электронным свойствам к «идеальному» графену на достаточно значительный промежуток времени. Это свойство графена может быть использовано, например, для создания оптических модуляторов.

Выводы к главе 3.

1. Экспериментально обнаружен лазерноиндуцированный эффект нанопрофилирования 3÷6-слойных графеновых пленок на гидрофильных подложках SiO₂/Si в результате многократного воздействия ($N \sim 10^3 \div 10^6$ имп.) наносекундными импульсами с интенсивностями ($I < 10^7$ Вт/см²) значительно ниже пороговых значений испарительной абляции и наноабляции графена и графита. Предложен механизм такой лазерной трансформации поверхности графена,

согласно которому она идет за счет вытеснения из области воздействия на ее периферию адсорбированных в пограничной области графен-подложка слоев полярной жидкости - воды.

2. Продемонстрировано, что после окончания лазерного воздействия полученные наноямки демонстрируют высокую стабильность в нормальных лабораторных условиях (свыше 1000 часов).

3. Показано, что лазерноиндуцированное вытеснение водного адсорбата приводит к локальному изменению электронных и механических свойств графеновых структур. Предложен лазерный метод осуществления цикла "запись-стирание" лазерноиндуцированных свойств на графеновых структурах.

4. Установлено, что многократное лазерное низкоинтенсивное воздействие наносекундными импульсами в комбинации с воздействием органических растворителей, этанола и ацетона, может приводит к заметному снижению работы выхода электронов из 3-бслойных графеновых листов $\Delta W_{gr}=150\text{мэВ}$.

5. Продемонстрирована возможность "стирания" в таком комбинированном режиме наведенной лазерным излучением модуляции работы выхода электрона с сохранением исходных (до лазерного воздействия и выдерживания в органических растворителях) свойств графеновых структур.

Заключение.

В ходе проделанной работы был обнаружен и объяснен ряд закономерностей, проявляющихся при многократном воздействии коротких лазерных импульсов как в процессе интенсивной лазерной абляции (например, стали), так и с интенсивностями значительно ниже порога испарения материала (графен на подложке).

I. Установлено, что в глубоких каналах при многоимпульсной абляции стали короткими (300 пс-200 нс) высокоинтенсивными (10^{10} - 10^{13} Вт/см²) лазерными импульсами значительная часть (до 90%) падающей энергии поглощается и рассеивается из-за пробоя воздуха. Он инициируется на долгоживущих частицах микронного и субмикронного размеров, накапливающихся в канале за время между лазерными импульсами. Образующееся при этом на значительном расстоянии от дна аблируемого кратера плазменное облако существенно искажает геометрию получаемых сквозных каналов.

Предложены и реализованы методы подавления такого многоимпульсного пробоя воздуха. Показано, что это возможно при использовании лазерных систем, работающих с высокими частотами повторения лазерных импульсов (свыше ~ 4 кГц), за счет формирования относительно долгоживущей (до 250 мкс) горячей и разреженной области газа вблизи зоны фокусировки излучения. При этом значительно снижается вероятность формирования микрочастиц и, следовательно, пробоя на них, что приводит к резкому повышению эффективности лазерной абляции. Обнаружено, что значительная часть частиц, накапливающихся в аблированных глубоких каналах, несет поверхностный заряд и он преимущественно положительный. Разработан метод повышения порога пробоя за счет удаления таких микрочастиц из области лазерного облучения с помощью внешнего электрического поля. Оценены основные параметры (размеры, средний поверхностный заряд, суммарный объем) таких микрообъектов.

II Обнаружен эффект нанопрофилирования 3-6-слойных графеновых пленок на гидрофильных подложках SiO₂/Si в результате многократного воздействия ($N \sim 10^3$ - 10^6 имп.) наносекундными лазерными импульсами с интенсивностями ($I < 10^7$ Вт/см²) значительно ниже пороговых значений испарительной абляции графена и графита. Предложен механизм этого эффекта, согласно которому

лазерная многоимпульсная трансформация поверхности графена идет за счет постепенного вытеснения из области воздействия на периферию адсорбированных на границе графен-подложка слоев водного адсорбата. После окончания лазерного воздействия полученные наноямки демонстрируют высокую стабильность (>1000 часов) в нормальных лабораторных условиях.

Показано, что можно управлять локальными электронными и механическими свойствами графеновых структур путем многократного воздействия такого низкоинтенсивного лазерного излучения, как самостоятельно за счет вытеснения из области облучения водного адсорбата, так и в комбинации с частичным замещением/удалением слоев воды органическими жидкостями (этанол, ацетон). Продемонстрировано, что такое комбинированное локальное перераспределение водных слоев адсорбированных в нормальных условиях между гидрофильной подложкой и графеновой пленкой приводит к суммарному локальному снижению работы выхода электронов графена на $\Delta W_{gr} = 150$ мэВ, приближая ее значение к «идеальному» графену ($W_{gr0} \sim 4,6$ эВ).

Список использованной литературы

1. Агеев В.П. и др. Пороговые условия плазмообразования при воздействии на твердые мишени импульсного УФ излучения // Квантовая электроника. 1983. т. 10, № 12. с. 2451–2456.
2. Гарнов С.В. и др. Особенности плазменной экранировки при абляционном формировании глубоких каналов высокоинтенсивным лазерным излучением // Квантовая электроника. 1998. т. 28, № 1. с. 42–45.
3. Vadillo J.M. et al. Effect of plasma shielding on laser ablation rate of pure metals at reduced pressure // Surf. Interface Anal. Wiley-Blackwell, 1999. Vol. 27, № 11. P. 1009–1015.
4. Zhang D. et al. Effects of plasma shielding on pulsed laser ablation // Mod. Phys. Lett. B. World Scientific Publishing Company, 2006. Vol. 20, № 15. P. 899–909.
5. Russo R.E. et al. Fundamental characteristics of laser-material interactions (ablation) in noble gases at atmospheric pressure using inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy // Appl. Surf. Sci. North-Holland, 1996. Vol. 96–98. P. 144–148.
6. Гук И.В., Шандыбина Г.Д., Яковлев Е.Б. Роль эффекта накопления тепла в многоимпульсных режимах лазерной фемтосекундной структуризации кремния // Физика и техника полупроводников. 2016. т. 50, № 5. с. 706–710.
7. Di Niso F. et al. Influence of the Repetition Rate and Pulse Duration on the Incubation Effect in Multiple-Shots Ultrafast Laser Ablation of Steel // Phys. Procedia. Elsevier, 2013. Vol. 41. P. 698–707.
8. Weber R. et al. Heat accumulation during pulsed laser materials processing // Opt. Express. Optical Society of America, 2014. Vol. 22, № 9. P. 11312.
9. Kerse C. et al. Ablation-cooled material removal with ultrafast bursts of pulses // Nature. 2016. Vol. 537, № 7618. P. 84–88.
10. Першин С.М., Бухаров А.Ю. О повышении контраста эмиссионных спектров лазерной плазмы при двухимпульсном облучении поверхности излучением неодимового лазера // Квантовая электроника. 1992. т. 19, № 5. с. 446–449.
11. Colao F. et al. A comparison of single and double pulse laser-induced breakdown spectroscopy of aluminum samples // Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc. 2002. Vol. 57, № 7. P. 1167–1179.
12. Scaffidi J. et al. Dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy with combinations of femtosecond and nanosecond laser pulses // Appl. Opt. Optical Society of America, 2003. Vol. 42, № 30. P. 6099.
13. Кононенко В.В. и др. Фотоиндуцированное лазерное травление алмазной поверхности // Квантовая электроника. 2007. т. 37, № 11. с. 1043–1046.

14. Komlenok M.S. et al. Laser Induced Nanoablation of Diamond Materials // *Phys. Procedia*. Elsevier, 2011. Vol. 12. P. 37–45.
15. Прохоров А.М. и др. Взаимодействие лазерного излучения с металлами. М:Наука, 1988. 242 с.
16. Иванов Д.С. и др. Абляция твердого тела под действием сверхкоротких лазерных импульсов: исследование методами молекулярной динамики // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. 2014. Т. 93, № 5. с. 23–31.
17. Булгаков А.В., Булгакова Н.М. Тепловая модель импульсной лазерной абляции в условиях образования и нагрева плазмы, поглощающей излучение // *Квантовая электроника*. 1999. Т. 27, № 2. с. 154–158.
18. Watson M.N. Laser Drilling of Printed Circuit Boards // *Circuit World*. MCB UP Ltd, 1984. Vol. 11, № 1. P. 13–29.
19. Schrauf G. Status and perspectives of laminar flow // *Aeronaut. J.* Cambridge University Press, 2005. Vol. 109, № 1102. P. 639–644.
20. Young T., Humphreys B., Fielding J.. Investigation of hybrid laminar flow control (HLFC) surfaces // *Aircr. Des.* Pergamon, 2001. Vol. 4, № 2–3. P. 127–146.
21. Кононенко Т.В. и др. Сравнительное исследование абляции материалов фемтосекундными и пико/наносекундными лазерными импульсами // *Квантовая электроника*. 1999. Т. 28, № 2. с. 167–172.
22. Wellershoff S.S. et al. The role of electron-phonon coupling in femtosecond laser damage of metals // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 1999. Vol. 69, № 7. P. S99–S107.
23. Анисимов С.И., Лукьянчук Б.С. Избранные задачи теории лазерной абляции // *Успехи физических наук*. 2002. Т. 172, № 3. с. 301–333.
24. Fujimoto J.G. et al. Femtosecond Laser Interaction with Metallic Tungsten and Nonequilibrium Electron and Lattice Temperatures // *Phys. Rev. Lett.* American Physical Society, 1984. Vol. 53, № 19. P. 1837–1840.
25. Wang X.Y. et al. Time-resolved electron-temperature measurement in a highly excited gold target using femtosecond thermionic emission // *Phys. Rev. B.* American Physical Society, 1994. Vol. 50, № 11. P. 8016–8019.
26. Ang L.K., Pant M. Generalized model for ultrafast laser induced electron emission from a metal tip // *Phys. Plasmas*. American Institute of Physics, 2013. Vol. 20, № 5. P. 56705.
27. Povarnitsyn M.E. et al. Multi-material two-temperature model for simulation of ultra-short laser ablation // *Appl. Surf. Sci.* North-Holland, 2007. Vol. 253, № 15. P. 6343–6346.

28. Klimentov S.M. et al. Effect of nonlinear scattering of radiation in air on material ablation by femtosecond laser pulses // Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering. 2002. Vol. 5121.
29. Klimentov S. et al. Conical emission in focused beams: analysis of contributing factors and elimination of scattering // Appl. Phys. B. Springer-Verlag, 2011. Vol. 105, № 3. P. 495–501.
30. Kandidov V.P. et al. Formation of conical emission of supercontinuum during filamentation of femtosecond laser radiation in fused silica // J. Exp. Theor. Phys. SP MAIK Nauka/Interperiodica, 2011. Vol. 113, № 3. P. 422–432.
31. Béjot P., Kasparian J. Conical emission from laser filaments and higher-order Kerr effect in air // Opt. Lett. Optical Society of America, 2011. Vol. 36, № 24. P. 4812.
32. Токарев В.Н. Механизм лазерного сверления сверхвысокоаспектных отверстий в полимерах // Квантовая электроника. 2006. т. 36, № 7. с. 624–637.
33. Zeng X. et al. Laser-induced plasmas in micromachined fused silica cavities // Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics, 2003. Vol. 83, № 2. P. 240–242.
34. Luft A. et al. A study of thermal and mechanical effects on materials induced by pulsed laser drilling // Appl. Phys. A Mater. Sci. Process. Springer-Verlag, 1996. Vol. 63, № 2. P. 93–101.
35. Chang J.J. et al. Precision micromachining with pulsed green lasers // J. Laser Appl. Laser Institute of America, 1998. Vol. 10, № 6. P. 285.
36. Paul S. et al. Nanosecond-laser plasma-assisted ultradeep microdrilling of optically opaque and transparent solids // J. Appl. Phys. American Institute of Physics, 2007. Vol. 101, № 4. P. 43106.
37. Chang J.J., Warner B.E. Laser-plasma interaction during visible-laser ablation of methods // Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics, 1998. Vol. 69, № 4. P. 473.
38. Bekefi G. Principles of laser plasmas // New York, Wiley-Interscience, 1976. 712 p.
39. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. Москва: М.:Наука, 1966. 688 с.
40. Tunna L. et al. Micromachining of copper using Nd:YAG laser radiation at 1064, 532, and 355 nm wavelengths // Opt. Laser Technol. Elsevier, 2001. Vol. 33, № 3. P. 135–143.
41. Агеев В.П. и др. Нагрев металлов излучением импульсного CO₂-лазера // Квантовая электроника. 1979. т. 6, № 1. с. 78–85.
42. Farid N. et al. Effect of background gases at reduced pressures on the laser treated surface morphology, spectral emission and characteristics parameters of laser

- produced Mo plasmas // *J. Nucl. Mater.* North-Holland, 2013. Vol. 438, № 1–3. P. 183–189.
43. Preuss S., Demchuk A., Stuke M. Sub-picosecond UV laser ablation of metals // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* Springer-Verlag, 1995. Vol. 61, № 1. P. 33–37.
 44. Wynne A.E., Stuart B.C. Rate dependence of short-pulse laser ablation of metals in air and vacuum // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* Springer-Verlag, 2003. Vol. 76, № 3. P. 373–378.
 45. Farid N. et al. Emission features and expansion dynamics of nanosecond laser ablation plumes at different ambient pressures // *J. Appl. Phys.* American Institute of Physics, 2014. Vol. 115, № 3. P. 33107.
 46. Tan B. Deep micro hole drilling in a silicon substrate using multi-bursts of nanosecond UV laser pulses // *J. Micromechanics Microengineering.* IOP Publishing, 2006. Vol. 16, № 1. P. 109–112.
 47. Dausinger F. Drilling of high quality micro holes // *Laser Materials Processing*, ICALEO 2000. Detroit, 2000. P. 1–10.
 48. Вейко В. et al. Взаимодействие лазерного излучения с веществом / ed. Конов В.И. Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 312 p.
 49. Russo R.E. et al. Time-resolved plasma diagnostics and mass removal during single-pulse laser ablation // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* Springer-Verlag, 1999. Vol. 69, № 7. P. S887–S894.
 50. Tokarev V.N. et al. Optimization of plasma effect in laser drilling of high aspect ratio microvias // *Laser Phys.* IOP Publishing, 2015. Vol. 25, № 5. P. 56003.
 51. Буфетов И.А. и др. Нагрев плазмы на металлической мишени наносекундными импульсами первой, второй и четвертой гармоник Nd-лазера // *Квантовая электроника.* 1995. т. 22, № 8. с. 825–829.
 52. Буфетов И.А., Кравцов С.Б., Федоров В.Б. Термодинамические параметры наносекундной плазмы на твердой мишени в поле излучения гармоник мощного неодимового лазера с резким передним фронтом импульса // *Квантовая электроника.* 1996. т. 23, № 6. с. 535–538.
 53. Мотылев С.Л., Пашинин П.П. Об одном методе измерения температуры лазерной плазмы // *Журнал технической физики.* 1978. т. 48. с. 742.
 54. Spitzer L. *Physics of fully ionized gases.* Dover Publications, 2006. 170 p.
 55. Барчуков А.И. и др. Низкопороговый пробой воздуха вблизи мишени излучением СО₂-лазера и связанный с ним высокий импульс отдачи // *Письма в ЖЭТФ.* 1973. т. 17, № 8. с. 413–416.
 56. Минько Л.Я., Бакеев А.А., Чумаков А.Н. Измерение коэффициента отражения металлических поверхностей // *Журнал прикладной*

- спектроскопии. 1989. т. 51, № 3. с. 403–428.
57. Чумаков А.Н., Авраменко В.Б., Босак Н.А. Плазмообразование при высокочастотном импульсно-периодическом лазерном воздействии на металлы в воздухе при пониженном и атмосферном давлениях // Журнал прикладной спектроскопии . 2012. т. 79, № 2. с. 279–287.
 58. Lednev V.N. et al. Laser induced breakdown spectroscopy with picosecond pulse train // Laser Phys. Lett. IOP Publishing, 2017. Vol. 14, № 2. P. 26002.
 59. Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene // Nat. Mater. Nature Publishing Group, 2007. Vol. 6, № 3. P. 183–191.
 60. Bunch J.S. et al. Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets // Nano Lett. American Chemical Society, 2008. Vol. 8, № 8. P. 2458–2462.
 61. Eda G., Fanchini G., Chhowalla M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material // Nat. Nanotechnol. 2008. Vol. 3, № 5. P. 270–274.
 62. Wakabayashi K. et al. Polymer–Graphite Nanocomposites: Effective Dispersion and Major Property Enhancement via Solid-State Shear Pulverization // Macromolecules. American Chemical Society, 2008. Vol. 41, № 6. P. 1905–1908.
 63. Kim K.S. et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes // Nature. Nature Publishing Group, 2009. Vol. 457, № 7230. P. 706–710.
 64. Bae S. et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes // Nat. Nanotechnol. Nature Publishing Group, 2010. Vol. 5, № 8. P. 574–578.
 65. Lin Y.-M. et al. 100-GHz Transistors from Wafer-Scale Epitaxial Graphene // Science (80-.). 2010. Vol. 327, № 5966. P. 662–662.
 66. Xia F. et al. Ultrafast graphene photodetector // Nat. Nanotechnol. Nature Publishing Group, 2009. Vol. 4, № 12. P. 839–843.
 67. Wang F. et al. Gate-Variable Optical Transitions in Graphene // Science (80-.). 2008. Vol. 320, № 5873. P. 206–209.
 68. Novoselov K.S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. // Science. American Association for the Advancement of Science, 2004. Vol. 306, № 5696. P. 666–669.
 69. Hernandez Y. et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite // Nat. Nanotechnol. Nature Publishing Group, 2008. Vol. 3, № 9. P. 563–568.
 70. Peierls R. Bemerkungen über Umwandlungstemperaturen // Helv. Phys. Acta. E. Birkhäuser, 1934. Vol. 7. P. 81–83.

71. Peierls R. Quelques propriétés typiques des corps solides // Ann. l'institut Henri Poincaré. Gauthier-Villars, 1935. Vol. 5, № 3. P. 177–222.
72. Ландау Л.. К теории фазовых переходов // ЖЭТФ. 1937. т. 7. с. 19–32.
73. Dong X. et al. Symmetry Breaking of Graphene Monolayers by Molecular Decoration // Phys. Rev. Lett. American Physical Society, 2009. Vol. 102, № 13. P. 135501.
74. Coleman J.N. Liquid-Phase Exfoliation of Nanotubes and Graphene // Adv. Funct. Mater. Wiley-Blackwell, 2009. Vol. 19, № 23. P. 3680–3695.
75. Li X. et al. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils // Science (80-.). 2009. Vol. 324, № 5932. P. 1312–1314.
76. Novoselov K.S. et al. A roadmap for graphene // Nature. Nature Publishing Group, 2012. Vol. 490, № 7419. P. 192–200.
77. Rollings E. et al. Synthesis and characterization of atomically thin graphite films on a silicon carbide substrate // J. Phys. Chem. Solids. Pergamon, 2006. Vol. 67, № 9–10. P. 2172–2177.
78. Hass J. et al. Highly ordered graphene for two dimensional electronics // Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics, 2006. Vol. 89, № 14. P. 143106.
79. Emtsev K. V. et al. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide // Nat. Mater. 2009. Vol. 8, № 3. P. 203–207.
80. Tedesco J.L. et al. Hall effect mobility of epitaxial graphene grown on silicon carbide // Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics, 2009. Vol. 95, № 12. P. 122102.
81. Berger C. et al. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. // Science. American Association for the Advancement of Science, 2006. Vol. 312, № 5777. P. 1191–1196.
82. Hass J. et al. Why Multilayer Graphene on 4H – SiC (000 1⁻) Behaves Like a Single Sheet of Graphene // Phys. Rev. Lett. 2008. Vol. 100, № 12. P. 125504.
83. Blake P. et al. Making graphene visible. 2007.
84. Abergel D.S.L., Russell A., Fal'ko V.I. Visibility of graphene flakes on a dielectric substrate // Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics, 2007. Vol. 91, № 6. P. 63125.
85. Новоселов К.С. Графен: материалы Флатландии // УФН. 2011. Vol. 181, № 12. P. 1299–1311.
86. Ferrari A.C. et al. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 97, № 18. P. 187401.
87. Kang Y.-J., Kang J., Chang K.J. Electronic structure of graphene and doping effect on SiO₂ // Phys. Rev. B. American Physical Society, 2008. Vol. 78, № 11. P.

- 115404.
88. Ziegler D. et al. Variations in the work function of doped single- and few-layer graphene assessed by Kelvin probe force microscopy and density functional theory // *Phys. Rev. B. American Physical Society*, 2011. Vol. 83, № 23. P. 235434.
 89. Ishigami M. et al. Atomic Structure of Graphene on SiO₂ // *Nano Lett. American Chemical Society*, 2007. Vol. 7, № 6. P. 1643–1648.
 90. Lee M.J. et al. Characteristics and effects of diffused water between graphene and a SiO₂ substrate // *Nano Res. Tsinghua Press*, 2012. Vol. 5, № 10. P. 710–717.
 91. Lee N.J. et al. The interlayer screening effect of graphene sheets investigated by Kelvin probe force microscopy // *Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics*, 2009. Vol. 95, № 22. P. 222107.
 92. Schmidt H. et al. Tunable graphene system with two decoupled monolayers // *Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics*, 2008. Vol. 93, № 17. P. 172108.
 93. Sagar A. et al. Effect of Stacking Order on the Electric-Field Induced Carrier Modulation in Graphene Bilayers // *Nano Lett. American Chemical Society*, 2009. Vol. 9, № 9. P. 3124–3128.
 94. Melios C. et al. Effects of humidity on the electronic properties of graphene prepared by chemical vapour deposition // *Carbon N. Y. Pergamon*, 2016. Vol. 103. P. 273–280.
 95. Leenaerts O., Partoens B., Peeters F.M. Water on graphene: Hydrophobicity and dipole moment using density functional theory // *Phys. Rev. B. American Physical Society*, 2009. Vol. 79, № 23. P. 235440.
 96. Wang S. et al. Wettability and Surface Free Energy of Graphene Films // *Langmuir. American Chemical Society*, 2009. Vol. 25, № 18. P. 11078–11081.
 97. Wehling T.O., Lichtenstein A.I., Katsnelson M.I. First-principles studies of water adsorption on graphene: The role of the substrate // *Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics*, 2008. Vol. 93, № 20. P. 202110.
 98. Lee D., Ahn G., Ryu S. Two-Dimensional Water Diffusion at a Graphene–Silica Interface // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society*, 2014. Vol. 136, № 18. P. 6634–6642.
 99. Park J.H., Aluru N.R. Ordering-Induced Fast Diffusion of Nanoscale Water Film on Graphene // *J. Phys. Chem. C. American Chemical Society*, 2010. Vol. 114, № 6. P. 2595–2599.
 100. Asay D.B., Kim S.H. Evolution of the Adsorbed Water Layer Structure on Silicon Oxide at Room Temperature // *J. Phys. Chem. B. American Chemical Society*, 2005. Vol. 109, № 35. P. 16760–16763.
 101. Lee J.E. et al. Optical separation of mechanical strain from charge doping in

- graphene // Nat. Commun. 2012. Vol. 3, № 1. P. 1024.
102. Sabio J. et al. Electrostatic interactions between graphene layers and their environment // Phys. Rev. B. American Physical Society, 2008. Vol. 77, № 19. P. 195409.
 103. Hwangbo Y. et al. Fracture Characteristics of Monolayer CVD-Graphene // Sci. Rep. Nature Publishing Group, 2015. Vol. 4, № 1. P. 4439.
 104. Wang S. et al. Large-Scale Molecular Simulations on the Mechanical Response and Failure Behavior of a defective Graphene: Cases of 5–8–5 Defects // Sci. Rep. 2015. Vol. 5, № 1. P. 14957.
 105. Casiraghi C. et al. Raman fingerprint of charged impurities in graphene // Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics, 2007. Vol. 91, № 23. P. 233108.
 106. Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects // Solid State Commun. Pergamon, 2007. Vol. 143, № 1–2. P. 47–57.
 107. Panchal V. et al. Atmospheric doping effects in epitaxial graphene: correlation of local and global electrical studies // 2D Mater. IOP Publishing, 2016. Vol. 3, № 1. P. 15006.
 108. Kononenko V. V et al. Laser nanoablation of diamond surface at high pulse repetition rates // Quantum Electron. IOP Publishing, 2016. Vol. 46, № 10. P. 899–902.
 109. Kononenko V. V. et al. Nitrogen-vacancy defects in diamond produced by femtosecond laser nanoablation technique // Appl. Phys. Lett. AIP Publishing LLC, 2017. Vol. 111, № 8. P. 81101.
 110. Yoon Y., Guo J. Effect of edge roughness in graphene nanoribbon transistors // Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics, 2007. Vol. 91, № 7. P. 73103.
 111. Wakabayashi K., Dutta S. Nanoscale and edge effect on electronic properties of graphene // Solid State Commun. Pergamon, 2012. Vol. 152, № 15. P. 1420–1430.
 112. Zhang W. et al. Ti:sapphire femtosecond laser direct micro-cutting and profiling of graphene // Appl. Phys. A. Springer-Verlag, 2012. Vol. 109, № 2. P. 291–297.
 113. Van Erps J. et al. Laser ablation- and plasma etching-based patterning of graphene on silicon-on-insulator waveguides // Opt. Express. Optical Society of America, 2015. Vol. 23, № 20. P. 26639–26650.
 114. Dong T. et al. Evaluating femtosecond laser ablation of graphene on SiO₂/Si substrate // J. Laser Appl. Laser Institute of America, 2016. Vol. 28, № 2. P. 22202.
 115. Bobrinetskiy I. et al. Photophysical and photochemical effects in ultrafast laser patterning of CVD graphene // J. Phys. D. Appl. Phys. IOP Publishing, 2016. Vol. 49, № 41. P. 41LT01.

116. Eckmann A. et al. Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy // Nano Lett. American Chemical Society, 2012. Vol. 12, № 8. P. 3925–3930.
117. Lin Z. et al. Precise Control of the Number of Layers of Graphene by Picosecond Laser Thinning // Sci. Rep. Nature Publishing Group, 2015. Vol. 5, № 1. P. 11662.
118. Aumanen J. et al. Patterning and tuning of electrical and optical properties of graphene by laser induced two-photon oxidation // Nanoscale. The Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 7, № 7. P. 2851–2855.
119. Dhar S. et al. A new route to graphene layers by selective laser ablation // AIP Adv. American Institute of Physics, 2011. Vol. 1, № 2. P. 22109.
120. Han G.H. et al. Laser Thinning for Monolayer Graphene Formation: Heat Sink and Interference Effect // ACS Nano. American Chemical Society, 2011. Vol. 5, № 1. P. 263–268.
121. Yang X. et al. Layer-by-layer thinning of graphene by plasma irradiation and post-annealing // Nanotechnology. 2012. Vol. 23, № 2. P. 25704.
122. Першин С.М. Физический механизм подавления свечения атмосферных газов в плазме при двухимпульсном облучении поверхности // Квантовая электроника. 1989. т. 16, № 12. с. 2518–2520.
123. Кестенбойм Х.С., Росляков Г.С., Чудов Л.А. Точечный взрыв. Методы расчета. Таблицы. Москва: М.:Наука, 1974. 255 с.
124. Теплофизический справочник / ed. Юренев В.Н., Лебедев П.Д. Москва: М.:Энергия, 1976. 896 с.
125. Hibino H. et al. Dependence of electronic properties of epitaxial few-layer graphene on the number of layers investigated by photoelectron emission microscopy // Phys. Rev. B. American Physical Society, 2009. Vol. 79, № 12. P. 125437.
126. Wenjuan Zhu et al. Layer Number Determination and Thickness-Dependent Properties of Graphene Grown on SiC // IEEE Trans. Nanotechnol. 2011. Vol. 10, № 5. P. 1196–1201.
127. Windholz R., Molian P.A. Nanosecond pulsed excimer laser machining of chemical vapour deposited diamond and highly oriented pyrolytic graphite: Part I An experimental investigation // J. Mater. Sci. Kluwer Academic Publishers, 1997. Vol. 32, № 16. P. 4295–4301.
128. Hanel G. et al. Isotope effects in the electron impact ionization of H₂/D₂, H₂O/D₂O, and C₆H₆/C₆D₆ near threshold // J. Chem. Phys. American Institute of Physics, 2002. Vol. 116, № 6. P. 2456–2463.
129. Shearer C.J. et al. Accurate thickness measurement of graphene // Nanotechnology.

- IOP Publishing, 2016. Vol. 27, № 12. P. 125704.
130. Nemes-Incze P. et al. Anomalies in thickness measurements of graphene and few layer graphite crystals by tapping mode atomic force microscopy // *Carbon* N. Y. Pergamon, 2008. Vol. 46, № 11. P. 1435–1442.
 131. Lang F., Leiderer P. Liquid–vapour phase transitions at interfaces: sub-nanosecond investigations by monitoring the ejection of thin liquid films // *New J. Phys.* IOP Publishing, 2006. Vol. 8, № 1. P. 14–14.
 132. Jang W. et al. Thickness-Dependent Thermal Conductivity of Encased Graphene and Ultrathin Graphite // *Nano Lett.* American Chemical Society, 2010. Vol. 10, № 10. P. 3909–3913.
 133. Pinto H. et al. Mechanisms of doping graphene // *Phys. status solidi.* Wiley-Blackwell, 2010. Vol. 207, № 9. P. 2131–2136.
 134. Kim S.H., Barnette A.L., Asay D.B. Effects of Water Adsorption on Silicon Oxide Nano-asperity Adhesion in Ambient Conditions // *Contact angle, wettability and adhesion*, Vol.6 / ed. Mittal K.L. CRC Press, 2009. P. 71–85.
 135. Kononenko V. V et al. Observation of fs laser-induced heat dissipation in diamond bulk // *Laser Phys. Lett.* 2013. Vol. 10, № 3. P. 36003.
 136. Balandin A.A. et al. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene // *Nano Lett.* American Chemical Society, 2008. Vol. 8, № 3. P. 902–907.
 137. Freitag M. et al. Energy Dissipation in Graphene Field-Effect Transistors // *Nano Lett.* 2009. Vol. 9, № 5. P. 1883–1888.
 138. Chen Z. et al. Thermal contact resistance between graphene and silicon dioxide // *Appl. Phys. Lett.* American Institute of Physics, 2009. Vol. 95, № 16. P. 161910.
 139. Shahil K.M.F., Balandin A.A. Thermal properties of graphene and multilayer graphene: Applications in thermal interface materials // *Solid State Commun.* Pergamon, 2012. Vol. 152, № 15. P. 1331–1340.
 140. Nair R.R. et al. Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene // *Science* (80-.). 2008. Vol. 320, № 5881. P. 1308–1314.
 141. Skulason H.S., Gaskell P.E., Szkopek T. Optical reflection and transmission properties of exfoliated graphite from a graphene monolayer to several hundred graphene layers // *Nanotechnology.* 2010. Vol. 21, № 29. P. 295709.
 142. Magonov S.N., Elings V., Whangbo M.-H. Phase imaging and stiffness in tapping-mode atomic force microscopy // *Surf. Sci.* 1997. Vol. 375, № 2–3. P. L385–L391.
 143. Berquand A., Mazeran P.-E., Laval J.-M. Influence of volume and surface properties on phase contrast in tapping mode atomic force microscopy // *Surf. Sci.* North-Holland, 2003. Vol. 523, № 1–2. P. 125–130.
 144. Nguyen T. et al. Characterization of Coating System Interphases with Phase

- Imaging AFM // The 24th Annual Meeting of the Adhesion Society. 2001. P. 68–70.
145. García R., San Paulo A. Attractive and repulsive tip-sample interaction regimes in tapping-mode atomic force microscopy // *Phys. Rev. B*. 1999. Vol. 60, № 7. P. 4961–4967.
 146. Song J., Ko T.Y., Ryu S. Raman Spectroscopy Study of Annealing-Induced Effects on Graphene Prepared by Micromechanical Exfoliation // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2010. Vol. 31. P. 2679–1687.
 147. Shim J. et al. Water-Gated Charge Doping of Graphene Induced by Mica Substrates // *Nano Lett. American Chemical Society*, 2012. Vol. 12, № 2. P. 648–654.
 148. Bollmann T.R.J. et al. Hole-doping of mechanically exfoliated graphene by confined hydration layers // *Nano Res. Tsinghua University Press*, 2015. Vol. 8, № 9. P. 3020–3026.
 149. Goncher S.J. et al. Substrate Level Control of the Local Doping in Graphene // *Nano Lett. American Chemical Society*, 2013. Vol. 13, № 4. P. 1386–1392.
 150. Nonnenmacher M., O’Boyle M.P., Wickramasinghe H.K. Kelvin probe force microscopy // *Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics*, 1991. Vol. 58, № 25. P. 2921–2923.
 151. Yavari F. et al. Tunable Bandgap in Graphene by the Controlled Adsorption of Water Molecules // *Small. Wiley-Blackwell*, 2010. Vol. 6, № 22. P. 2535–2538.
 152. Gowthami T. et al. The role of ambient ice-like water adlayers formed at the interfaces of graphene on hydrophobic and hydrophilic substrates probed using scanning probe microscopy. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015. Vol. 17, № 21. P. 13964–13972.
 153. Wehling T.O. et al. Molecular Doping of Graphene // *Nano Lett. American Chemical Society*, 2008. Vol. 8, № 1. P. 173–177.
 154. Lazar P. et al. Adsorption of Small Organic Molecules on Graphene // *J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society*, 2013. Vol. 135, № 16. P. 6372–6377.