

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Владимирский государственный университет

**ЛАЗЕРНОЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ:
МЕТОДЫ РЕАЛИЗАЦИИ И ДИАГНОСТИКИ**

Учебное пособие

Владимир 2010

УДК 535.14

ББК 22.34

Л17

Авторы:

С.М. Аракелян, В.Г. Прокошев, Д.В. Абрамов, А.О. Кучерик

Рецензенты:

Кандидат физико-математических наук,
начальник отдела научно-исследовательского
испытательного комплекса ФГУП ГосНИИЛЦ РФ «Радуга»

А.П. Аверин

Доктор технических наук, профессор
кафедры физики и прикладной математики
Владимирского государственного университета

Н.Н. Давыдов

Печатается по решению редакционного совета
Владимирского государственного университета

Л17 **Лазерное** наноструктурирование материалов: методы реализации и диагностики : учеб. пособие / С.М. Аракелян [и др.] ; Владим. гос. ун-т. – Владимир : Изд-во Владим. гос. ун-та, 2010. – 140 с.
ISBN 978-5-9984-0083-4

Комплексно рассмотрены новые методы лазерного наноструктурирования материалов. Проведено детальное изучение процессов формирования микро- и наноструктур на поверхности твердого тела под действием лазерного излучения в условиях расплава вещества на основе оригинальных методов лазерной диагностики и распознавания образцов при развитии динамических нелинейных явлений в реальном масштабе времени.

Предназначено для студентов специальности 200201 – лазерная техника и лазерные технологии и подготовки бакалавров и магистров по направлениям 200200 – оптотехника, 200600 – фотоника и оптоинформатика и 210600 – нанотехнология.

Ил. 67. Табл. 3. Библиогр.: 25 назв.

УДК 535.14

ББК 22.34

ISBN 978-5-9984-0083-4

© Владимирский государственный университет, 2010

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ЛАЗЕРНОЙ ДИАГНОСТИКИ И ЛАЗЕРНЫЕ МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ.....	7
1.1. Методы диагностики лазерно-индуцированных процессов.....	7
1.2. Лазерная диагностика при помощи усилителя яркости оптических изображений.....	13
1.3. Экспериментальная установка и методика измерений.....	15
1.4. Формирование изображения в лазерном проекционном микроскопе.....	25
1.5. Формирование структур при лазерной термохимической модификации поверхности.....	37
1.6. Визуализация процесса сварки оптических волокон при помощи лазерного монитора.....	45
1.7. Гидродинамика формирования микроструктур при лазерном воздействии на вещество.....	50
<i>Контрольные вопросы</i>	68
Глава 2. ФОРМИРОВАНИЕ СУБМИКРОННЫХ И НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДО- СОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ.....	69
2.1. Наночастицы, нанокластеры и наноструктуры. Методы их получения в поле лазерного излучения.....	69
2.2. Описание экспериментальной методики.....	80
2.3. Объект исследования. Параметры лазерного воздействия.....	86
2.4. Образование микро- и наноструктур на поверхности стеклоуглерода при лазерном воздействии.....	86
2.5. Особенности поверхности углеродосодержащих материалов после кристаллизации, возмущенной лазерным импульсно-периодическим излучением.....	100
<i>Контрольные вопросы</i>	106

Глава 3. ФОРМИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ СУБМИКРОННЫХ И НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ ХОЛОДНОЙ ПОДЛОЖКИ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТЬ УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ.....	107
3.1. Лазерная абляция. Тепловая и гидродинамическая модели.....	107
3.2. Экспериментальная методика.....	113
3.3. Наблюдение процесса лазерной абляции и осаждения частиц на подложку в реальном масштабе времени при помощи лазерного монитора.....	115
3.4. Исследование области осаждения аблированных частиц на подложке при помощи сканирующего зондового микроскопа.....	117
3.5. Формирование субмикронных и наноструктур в слоистой системе «подложка из кварцевого стекла – металл».....	120
3.6. Формирование наноструктур на поверхности холодной подложки при воздействии импульсно-периодического излучения с наносекундной длительностью импульсов.....	122
3.7. Экспериментальное сопоставление процессов лазерной абляции твердых мишеней в воде и воздухе при пикосекундной длительности импульсов.....	127
3.8. Способ осаждения частиц из плазменного эрозионного факела управляемым геометрическим макрораспределением.....	129
3.9. Формирование наноструктур на поверхности холодной подложки при воздействии непрерывного лазерного излучения и изучение их характеристик.....	131
<i>Контрольные вопросы</i>	135
Заключение.....	136
Библиографический список.....	138

ВВЕДЕНИЕ

В современных лазерных и лазерно-информационных технологиях значительный интерес представляют высокотемпературные процессы в области лазерного воздействия на поверхность различных материалов, приводящие к образованию микро- и наноструктур на поверхности твердого тела. Развитие таких процессов во времени определяется фундаментальными физическими явлениями, диагностика которых в реальном масштабе времени позволяет расширять область их практического применения.

Несмотря на длительную историю проводимых исследований по данному направлению, начатых практически со времени создания лазеров, проблема модификации заданным образом физико-химических свойств материалов под воздействием лазерного излучения остается приоритетной и на сегодняшний день и требует специальных экспериментальных условий по наблюдению и управлению в реальном масштабе времени развитием лазерно-индуцированных процессов. Особое значение при этом имеет получение новых наноструктурированных материалов при образовании поверхностных микро- и наноструктур. Одним из методов возбуждения таких структур является наноструктуризация поверхности при остывании образца после лазерного нагрева и плавления поверхности материала, а также лазерная абляция вещества образца с его осаждением на поверхности подложки, располагаемой непосредственно над облучаемым образцом.

Дальнейшее развитие данных методов связано с возможностью управления параметрами образующихся по таким механизмам микро- и наноструктур в поле лазерного излучения. Принципиально, что с помощью исследуемых гидродинамических нелинейных процессов создаются пространственно протяженные поверхностные области с изменяемой топологией наноструктур в зависимости от конкретных условий лазерного эксперимента. Получение таких новых нанострук-

турированных материалов с требуемыми поверхностными характеристиками представляет актуальную задачу современного материаловедения и нанотехнологий, в которых методы лазерной физики могут играть доминирующую роль.

Динамика развивающихся нелинейных процессов в области лазерного воздействия на поверхности твердого тела может быть исследована разными методами. Однако диагностика высокотемпературных процессов, сопровождающихся лазерным расплавом вещества на поверхности исследуемого образца, непосредственно во время лазерного воздействия в самой области взаимодействия затруднена из-за присутствия экранирующего свечения эрозионного факела, возникающего над облучаемой поверхностью, и собственного излучения нагретой до высокой температуры поверхности материала. Это препятствует применению для исследования зоны взаимодействия в реальном масштабе времени прямых и высокоинформативных методов распознавания нелинейных оптических образов с помощью скоростных методов регистрации видеоизображений, которые представляют наибольший интерес для разработки методов прямого управления лазерных технологий nanoиндустрии.

Глава 1. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ЛАЗЕРНОЙ ДИАГНОСТИКИ И ЛАЗЕРНЫЕ МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ

1.1. Методы диагностики лазерно-индуцированных процессов

Процессы, индуцированные лазерным излучением в области его взаимодействия с веществом, характеризуются высокой скоростью протекания и исключают контакт в области взаимодействия, поэтому для их диагностики предпочтительны высокочувствительные, бесконтактные и безынерционные методы регистрации. Наиболее перспективны по этим параметрам оптические методы регистрации, основанные на использовании лазерного излучения. Важность и перспективность методов диагностики с использованием лазерного излучения подтверждается очень большим числом публикаций, посвященных подобным методам и их модификациям. Остановимся на некоторых из них.

При прохождении лазерного излучения через среду с некоторым распределением оптических характеристик (коэффициенты преломления, поглощения и др.) в плоскости регистрации формируется световая картина, соответствующая этому распределению. На регистрации и анализе этой картины основаны теневые методы. Если коэффициент преломления в исследуемой области зависит от координат, то световой луч, проходящий через неоднородность, отклоняется от первоначального направления на некоторый угол ε . Если в фокальной плоскости объектива, создающего изображение источника света на экране, на некотором расстоянии от оптической оси установить ограничивающую пластину с острой прямолинейной кромкой, то освещенность экрана будет определяться положением кромки пластины. Освещенность соответствующих частей изображения уменьшится или увеличится в зависимости от того, куда направлено отклонение. Относительное изменение освещенности $\frac{\Delta J}{J}$ связано с углом отклонения ε соотношением $\frac{\Delta J}{J} = \frac{f}{a} \varepsilon$, где f – фокусное расстояние объектива, a – расстояние от ограничивающей кромки до оптической оси. На этом явлении основан так называемый шлирен-метод регистрации.

В отличие от последнего при интерферометрической регистрации оптическая картина распределения интенсивности проходящего света соответствует пространственному распределению показателя преломления среды, а не его градиентам, что более важно при количественных исследованиях. Наличие оптической неоднородности в одном из плеч интерферометра изменяет оптическую длину пути соответствующего пучка по сравнению с невозмущенным и вызывает смещение интерференционных полос. По изменению интерференционной картины исследуется оптическая неоднородность. С развитием оптической голографии ее стали широко использовать, что связано, прежде всего, с возможностью записать на голограмме, а затем восстановить конфигурацию фронта световой волны, искаженную исследуемым объектом, и изучить ее различными оптическими методами (например, интерференционным) в стационарных условиях.

Оптические методы исследования могут быть дополнены устройствами фоторегистрации или киносъемки (в том числе и скоростной). Использование лазерных методов исследования совместно с фоторегистрацией или киносъемкой позволяет увеличить скорость регистрации, так как высокая интенсивность лазерного излучения значительно снижает время экспозиции. При изучении процессов взаимодействия лазерного излучения с материалами с помощью схем, основанных на скоростном фотографировании и киносъемке [1], проводились исследования, позволяющие найти такие характеристики процесса взаимодействия, как скорость истечения газовых факелов и скорость разлета продуктов разрушения в конденсированной фазе. С появлением быстродействующих CCD-камер стали развиваться методы визуализации развития процессов.

Основными методами измерения локальных скоростей при лазерной диагностике жидкостей и газов являются методы, основанные на доплеровском эффекте зависимости частоты регистрируемого излучения от скорости источника излучения относительно приемника. Лазерная доплеровская анемометрия основана на изменении частоты лазерного излучения, рассеянного движущимися в потоке частицами. Частота ω_s принимаемого лазерного излучения зависит от частоты ω_0 падающего излучения, скорости движения частиц u , углов θ и ϕ между

направлением движения частиц и направлениями распространения падающего и регистрируемого лазерного излучения соответственно:

$$\omega_s = \omega_0 \left(1 - \frac{u}{c} (\cos \theta - \cos \varphi) \right),$$

где c – скорость света.

При определении частоты регистрируемого лазерного излучения с помощью анализатора спектра и известных прочих параметрах становится возможным решение обратной задачи определения скорости движения частиц [2]. Лазерная доплеровская анемометрия может применяться для исследования различных течений, в том числе и вихревых, пограничного слоя потоков [3], двухфазных потоков, например движения капель воды в струе газа. Лазерные анемометры покрывают диапазон измерения скорости потоков от 1 мм/с до 10^4 м/с. При исследовании физических явлений, возникающих при деформации твердых тел, возможно измерение сверхмалых скоростей движения в диапазоне от 10^{-2} до 10^2 мкм/с. Пространственно-временные характеристики оптического сигнала, сформированного из дифрагировавшего на движущихся частицах света, несут информацию не только о скорости, но и структурных и фазовых свойствах рассеивателей, например о размере частиц.

Поглощение лазерного импульса приводит к нестационарному повышению температуры приповерхностного слоя материала. При этом происходит возбуждение акустических волн. Это явление используется в оптико-акустической спектроскопии, методы которой условно делятся на тепловые и акустические [4]. В первом случае регистрируется температурное поле, во втором - акустическое. Один из вариантов тепловых методов – измерение температуры приповерхностного слоя с использованием термопар, термисторов, пироэлектрических пленок, а также ИК-радиометров. Контактные методы применимы только для хорошо проводящих сред и при весьма низких частотах модуляции. Исключение составляет исследование металлических пленок, напыленных на пироэлектрические пленки. Достоинство этого метода заключается в возможности абсолютной калибровки по поглощению, однако, ограниченность полосы частот фактически не позволяет использовать его в импульсных измерениях.

Другую группу тепловых методов образуют способы регистрации оптико-акустического сигнала по изменению с температурой показателя преломления сред. Принципиально эти методы основаны на отклонении или искажении пробного светового луча, пропускаемого через исследуемую область, в которой имеется неоднородное температурное поле. Один из подобных методов основывается на явлении подфокусировки или дефокусировки пробного луча тепловой линзой, вызванной неоднородным нагревом среды основным лучом. Угол отклонения пробного луча θ может быть выражен формулой [4]:

$$\theta(r) \approx \frac{dn}{dT} \frac{aJ_0 l}{\rho_0 c_p} \frac{2r}{a^2} \exp\left(-\frac{r^2}{a^2}\right),$$

где n – показатель преломления, J_0 – плотность поглощенной энергии, l – длина пробного луча в области нагрева, r – смещение пробного луча от центра основного луча, T – температура, ρ_0 – равновесная плотность среды, c_p – удельная теплоемкость среды при постоянном давлении, a – радиус основного луча.

Метод тепловой линзы наиболее удобен для исследования прозрачных сред. Непосредственно к тепловым методам примыкает так называемый метод фотодефлекционной спектроскопии. Суть его заключается в рассеянии пробного излучения на деформированной вследствие неоднородного лазерного нагрева поверхности поглощающей среды. Обычно стараются сфокусировать пробное излучение в область наибольшего наклона поверхности. Удобство метода заключается в полной бесконтактности возбуждения и регистрации сигнала.

Инфракрасная радиометрия основана на измерении вариации интенсивности испускаемого средой теплового инфракрасного излучения, вызванной нагревом среды лазерным излучением. При этом возможно измерение нагрева либо лицевой, облучаемой лазером, либо тыльной поверхностей поглощающей среды.

Акустические волны, возбуждаемые лазерным излучением, вызывают изменения показателя преломления и коэффициента поглощения сред так же, как и тепловые, но они распространяются со скоростью звука и их вклад может быть выделен из общего сигнала. Так же, как и для тепловых волн, для акустических возможна непосредственная и косвенная регистрации. Аналог инфракрасной радиометрии

в оптико-акустической спектроскопии – контактная регистрация звуковых волн с помощью микрофонов, пьезо- или емкостных датчиков и т. п. При непосредственной пьезорегистрации достижима регистрация звука в полосе частот до сотен мегагерц, поэтому с точки зрения импульсной оптоакустики регистрация акустических волн является предпочтительней. При косвенных методах регистрируется вызванное акустическими волнами отклонение или искажение пробного луча.

На основе методов оптико-акустической спектроскопии была разработана импульсная оптико-акустическая микроскопия, которая в отличие от традиционной микроскопии позволяет выявить приповерхностные дефекты в оптически непрозрачных образцах. Так как температурная волна экспоненциально уменьшается в среде с показателем $(\omega/2\chi)^{1/2}$, то дефекты, расположенные на глубинах $z > 3 (\omega/2\chi)^{1/2}$, где ω – частота тепловой волны, χ – температуропроводность среды, не влияют на амплитуду изменения температуры поверхности. Глубина затухания зависит от частоты модуляции, что при использовании широкого диапазона частот модуляции позволяет выявлять распределение неоднородностей поглощения или теплопроводности по глубине. Таким образом, можно анализировать не двумерную, а трехмерную картину неоднородностей. Принципиальное преимущество импульсного варианта оптико-акустической микроскопии состоит в том, что возбуждается широкий частотный спектр волн температуры (удается достичь полосы частот до 1 МГц), и по нему возможно определение спектра распределения поглощения по глубине. В настоящее время с помощью оптико-акустической микроскопии тепловых волн удается получать изображения неоднородностей поглощения света с разрешением по плоскости порядка 1 мкм и по глубине – порядка 0,1 – 1 мкм.

Еще один метод, который может быть эффективно использован для диагностики поверхностных слоев твердых тел, – оптико-акустическая спектроскопия рэлеевских волн. Вклад в образование рэлеевской волны частоты ω дают только источники звука, расположенные в объеме среды на глубине $z < 3\omega^{-1} (c_R^{-2} - c_L^{-2})^{-1/2}$, где c_L и c_R – скорости поверхностных рэлеевских и продольных акустических волн, поэтому данный вид оптико-акустической спектроскопии особенно удобен для ди-

агностики поверхности. К достоинствам метода следует отнести возможность регистрации сигнала вне зоны возбуждения и соответственно более слабые требования к взаимной юстировке возбуждающего и пробного лучей. Для возбуждения поверхностных акустических волн используются лазерные импульсы с модуляцией добротности с частотой повторения импульсов порядка $10^6 - 10^7$ Гц (например, лазеры на красителях). Часто излучение лазера фокусируется в полосу. Регистрация осуществляется контактными (встречно-штыревые преобразователи, пьезопреобразователи) или бесконтактными (например, интерферометрическими [5]) методами. Разрешение по поверхности метода определяется диаметром пятна излучения и составляет порядка 2 мкм. Однако оптические методы трудно применять при исследовании реальных объектов с сильно шероховатыми поверхностями. Для преодоления этого затруднения был предложен оптический метод регистрации поверхностных акустических волн, состоящий в измерении температурных вариаций, возникающих при их адиабатическом распространении. При лазерной генерации мощных коротких акустических импульсов температурные вариации становятся заметными и могут быть зарегистрированы бесконтактно методом инфракрасной радиометрии.

Простота и наглядность измерений при помощи визуальных микроскопов определили их прочные позиции в области измерений с пространственным разрешением, не превышающим 0,2 мкм. Одно из основных их преимуществ – возможность измерения смещений в плоскости одной из поверхностей контролируемого объекта. Для сравнения: интерферометры, обеспечивающие наибольшую точность измерения смещения, не предназначены для измерения относительного смещения отдельных участков поверхности исследуемого объекта в этой поверхности. Основной недостаток подобных микроскопов – визуальная обработка информации, что влечет за собой появление субъективных ошибок, вносимых оператором. Для решения этой проблемы перспективны фотоэлектрические измерительные микроскопы, в которых проецируемое оптической системой изображение контролируемого объекта преобразуется в электрический сигнал фотоприемником [6]. Фотоэлектронные микроскопы отличаются сравнительной простотой, надежностью, обеспечивают объективность и возможность автоматиза-

ции измерений. Возможности подобных измерительных микроскопов существенно увеличились с использованием в них в качестве источника излучения лазеров, из которых наибольшее применение нашли He-Ne и CO₂-лазеры. В таких микроскопах можно получить световое пятно (зонд) малого диаметра, сравнимого с длиной волны излучения лазера, и, следовательно, повысить разрешающую способность. Кроме того, большая интенсивность излучения лазеров позволяет существенно увеличить чувствительность прибора. Однако это достоинство лазера как источника излучения можно использовать только в том случае, если оно не приводит к изменению состояния контролируемого объекта или процесса. В противном случае для повышения чувствительности измерительной системы необходимо усиление сигнала.

1.2. Лазерная диагностика при помощи усилителя яркости оптических изображений

Основная причина привлекательности применения усилителей яркости на основе активных сред лазеров в системах оптического исследования и диагностики заключается в том, что усилитель яркости выступает в качестве активного фильтра. Активная среда усилителя яркости многократно усиливает проходящее через нее излучение, но только в узкой полосе частот, соответствующей собственному контуру излучения активной среды. В результате, если зондирование исследуемого объекта производится излучением активной среды усилителя яркости, то излучение, несущее полезную информацию, на приемном устройстве значительно превосходит по мощности различного рода паразитное излучение.

Эта особенность применения усилителей яркости инициировала широкое их исследование. Была сформулирована система требований к усилителям яркости для оптических систем [7]:

1. Активная среда должна обладать оптической однородностью или, в общем случае, высоким оптическим качеством с тем, чтобы не вносить заметных искажений в усиливаемое изображение или вообще в усиливаемое распределение интенсивностей и фаз.

2. Геометрические размеры и угловая апертура активной среды (и усиливающего элемента в целом) должны обеспечивать прохожде-

ние через нее пучков света, несущих информацию об объекте, в том числе обеспечивать желаемое разрешение и число разрешаемых элементов.

3. Реальное усиление активной среды за один проход должно быть достаточно велико, чтобы обеспечить значительное усиление яркости. В частности, достижимая величина усиления определяет возможность повышения линейного увеличения оптической системы.

4. Наряду с большим усилением активная среда должна обладать для многих реальных применений еще и достаточно большой выходной мощностью, например обеспечивать мощность, требуемую для освещения экрана больших размеров.

5. Для обеспечения высокой эффективности использования инверсии и высокого КПД всей системы необходимо, чтобы хотя бы значительная часть активной среды работала в режиме, близком к насыщению.

6. При визуальном наблюдении усиленных изображений активная среда должна обеспечивать усиление в видимой области спектра в непрерывном или импульсном режиме с достаточно высокой частотой повторений, превышающей 20 – 50 Гц.

Это общие требования к усилителям. Для некоторых оптических систем требуется выполнение дополнительных усилий. С другой стороны, в некоторых случаях выполнение не всех изложенных выше требований окажется обязательным.

Одновременное выполнение сформулированных требований представляет непростую задачу. В настоящее время, по совокупности свойств, для использования в качестве усилителей яркости в оптических системах наиболее подходят активные среды импульсных лазеров на парах металлов, работающих на переходах с резонансных на метастабильные уровни [7 – 9]. Лазеры на парах металлов, в частности, на парах меди, отличаются высокой эффективностью, простотой эксплуатации и высоким качеством излучения [10]. Этим обусловлена возможность их применения в различных научных исследованиях, например в оптической спектроскопии при исследовании комбинационного рассеяния света в различных материалах, где они могут заменять такие популярные в спектроскопии лазеры, как ионный аргоновый, азотный, некоторые твердотельные. Особенно удобны они при нали-

чии интенсивной оптической засветки вследствие свечения плазмы и нагретой до высокой (> 1000 °C) температуры поверхности. Следует отметить то, что активные среды на парах металлов работают в режиме сверхсветимости. Это указывает на большое значение усиления за один проход среды, а, кроме того, обеспечивает возможность одновременного использования таких сред и в качестве источника света, хорошо согласованного с усилителем.

В качестве основной усилительной характеристики следует рассматривать эффективное усиление, определяющееся как отношение средних мощностей светового потока на выходе и входе усилителя. Активные среды на парах металлов почти при всех значениях мощности входного сигнала работают в режиме насыщения, сохраняя при этом даже при наибольших входных мощностях значение эффективного усиления порядка 100, а при малых входных мощностях достигая порядка 10^4 [7]. При этом контраст усиленного изображения остается близким к исходному.

В настоящее время созданы оптические системы с усилителями яркости изображения с характеристиками, представляющими большой интерес для научных исследований. С их помощью исследовались различные микрообъекты, проводились исследования биологических сред, сверхчувствительных к свету.

1.3. Экспериментальная установка и методика измерений

На основании анализа литературных данных и оригинальных результатов предложены оптические схемы регистрации процессов, которые происходят в области лазерного воздействия. В качестве основного метода регистрации таких процессов предлагается схема так называемого лазерного монитора, который представляет собой лазерный усилитель яркости, сопряженный с системой компьютерной регистрации и обработки оптических изображений. Для целей данной работы на основе лазерного монитора создан проекционный микроскоп.

Возможности лазерных проекционных микроскопов для визуализации высокотемпературных процессов широки. Наибольшие перспективы в применении такого рода оптических схем связаны с быст-

рым прогрессом методов скоростной съемки и методов компьютерной обработки оптических изображений.

Принципиальная схема используемого в работе автоматизированного лазерного комплекса приведена на рис. 1.1.

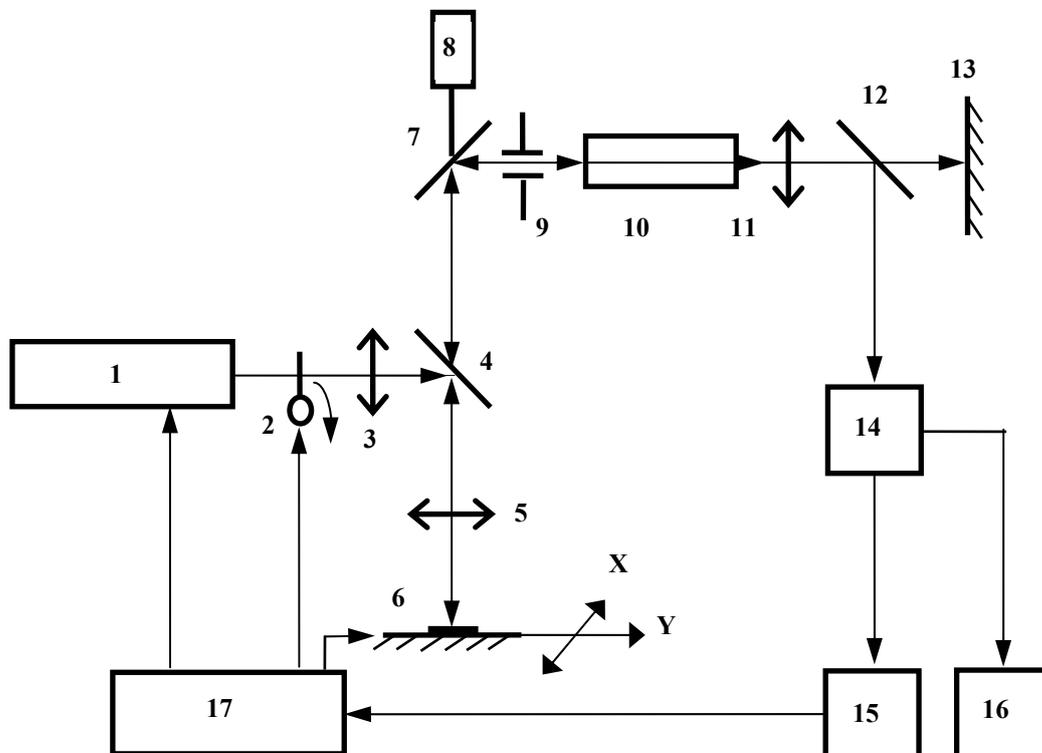


Рис. 1.1. Схема экспериментального комплекса: 1 – мощный лазер (YAG:Nd), 2 – шторка, 3 – корректирующая линза, 4 – зеркало, 5 – объектив, 6 – исследуемый образец на координатном столе, 7 – поворотное зеркало, 8 – пьезосистема управления поворотным зеркалом, 9 – диафрагма, 10 – лазер на парах меди, 11 – проекционная система, 12 – светоделительная пластина, 13 – экран, 14 – цифровая камера, 15 – компьютер, 16 – монитор, 17 – блок управления мощным лазером и координатным столом

Базовые параметры лазерного комплекса:

1. Блок накачки:

- а) силовой лазер: YAG:Nd³⁺ ;
- б) длина волны излучения – 1,06 мкм;
- в) частота следования импульсов – 150 Гц;
- г) длительность импульса – 2 мс;
- д) мощность излучения 10 – 100 Вт;
- е) интенсивность на поверхности образца $10^4 - 10^7$ Вт/см².

2. Блок зондирования и визуализации:

- а) лазерный монитор: лазерный усилитель на парах меди;
- б) длина волны – 510,4 нм;
- в) частота следования импульсов – 16 кГц;
- г) длительность импульса – 20 нс;
- д) мощность излучения – 1 Вт.

3. Стробоскопическая камера (Strobe Module Optical System):

- а) длительность стробоскопического импульса – от 10 нс до 30 мкс с шагом в 2 нс.
- б) разрешение в двух режимах:
 - 5000 fps ($2 \cdot 10^{-4}$ с на кадр) – по оси x ; 1258×100 pixels – по оси y ;
 - 500 fps ($2 \cdot 10^{-3}$ с на кадр) – по оси x ; 1258×1258 pixels – по оси y .

Технологический комплекс включает в себя также координатный стол с полем 150×150 см², позволяющий осуществлять перемещение лазерного луча по поверхности образца с точностью до 0,02 мм. Точная подстройка положения пятна медного лазера на поверхности образца осуществляется при помощи специально разработанной системы на основе пьезодвигателей. Выбор твердотельного YAG:Nd-лазера в качестве "силового" для инициирования исследуемых процессов обусловлен широким применением подобных лазеров, а перекрываемый диапазон мощности до 250 Вт при фокусировании лазерного луча в пятно диаметром 0,1 мм позволяет достигать плотности мощности до $3,2 \cdot 10^6$ Вт/см² и обеспечивает возможность нагрева поверхности исследуемых образцов вплоть до интенсивного плавления. Используемый усилитель яркости должен пропускать излучение с числом элементов разрешения по линейному полю зрения $F \approx 10^2 : 10^3$. Это означает, что френелевский параметр, характеризующий пропускную способность усилителя, также должен составлять величину указанного порядка [8]:

$$F \cong \frac{pd^2}{\lambda} \approx 10^2 \dots 10^3,$$

где p – число каскадов усиления, λ – длина волны излучения, d – диаметр усилителя, l – длина усилителя. Кроме того, используемый усилитель яркости должен обеспечить достаточно большой коэффициент

усиления $K \geq 10^4$, а усиление спонтанного излучения в поперечном направлении усилителя не должно превышать $20 \div 40 \%$, т.е. [8]:

$$p\alpha l = \ln K \geq 10; \quad \alpha d \leq 0,2 \dots 0,4,$$

где α – коэффициент усиления активной среды.

Использование в качестве усилителя яркости лазера на парах меди с длиной активного элемента $l = 1$ м, диаметром $d = 15$ мм и коэффициентом ненасыщенного усиления $\alpha = 0,14 \text{ см}^{-1}$, излучающего на длине волны $\lambda = 510,6$ нм, позволяет обеспечить число элементов разрешения по линейному полю зрения $F = 440$, усиление $\alpha l = 14$ и усиление спонтанного излучения в поперечном направлении усилителя $\alpha d = 0,21$. Таким образом, выбранный лазер на парах меди удовлетворяет условиям использования его в качестве усилителя яркости. Излучение лазера на парах меди на длине волны $510,6$ нм позволяет регистрировать протекающие процессы при помощи камеры, приемник которой представляет собой матрицу приборов с зарядовой связью на основе кремния со спектральным диапазоном чувствительности $0,4 - 1,1$ мкм, и в то же время, сохранить канал визуального наблюдения (при проецировании увеличенного изображения области взаимодействия лазерного излучения с образцом на экран) в удобной для восприятия человеческого глаза зеленой области спектра.

Излучение твердотельного лазера *1* (см. рис. 1.1) фокусируется на поверхности исследуемого образца *6* при помощи объектива *5*. Излучение лазера на парах меди *10*, работающего в режиме сверхсветимости, т.е. без зеркал резонатора, фокусируется на область взаимодействия излучения твердотельного лазера на поверхности исследуемого образца при помощи этого же объектива. Корректирующая линза *3* используется для совмещения плоскостей перетяжки лучей лазеров. Отраженное излучение собирается и направляется на вход лазера на парах меди тем же объективом. Далее излучение проходит через активную среду лазера, усиливаясь в нем, и проецируется оптической системой *11* на экран *13*, создавая на нем увеличенное изображение зоны взаимодействия. Часть усиленного излучения отводится при помощи светоделительной пластинки *12* на приемный элемент цифровой камеры *14*, что позволяет записывать изображение области взаимодействия излучения твердотельного лазера с поверхностью образца, воспроизводить его на экране монитора *16* и обрабатывать на

компьютере 15. Активная среда пропускает излучение образующегося факела (плазмы) без усиления и многократно усиливает лазерное излучение медного лазера, отраженное от поверхности, что и позволяет осуществлять ее наблюдение в отраженном лазерном свете. Таким образом, лазер на парах меди осуществляет подсветку, усиление яркости изображения области обработки и подавление паразитной засветки.

Экспериментальная установка позволяет наблюдать процессы, происходящие в области взаимодействия лазерного излучения с поверхностью образца, на экране или мониторе и регистрировать изображения области воздействия через промежутки времени, определяемые частотой кадров камеры. Сопоставление между собой последовательных во времени изображений зоны наблюдения позволяет изучить эволюцию обрабатываемой поверхности материала в реальном масштабе времени.

Экспериментальные исследования процессов, происходящих в области взаимодействия лазерного излучения с поверхностью образца, производятся по следующей методике. Лазерный монитор настраивается для наблюдения поверхности исследуемого образца. Настройка может быть выполнена как с визуальным контролем, при этом на экране или мониторе наблюдается изображение поверхности материала с отчетливо различаемым рельефом поверхности (рис. 1.2, а), так и по максимуму отраженного от образца и усиленного активной средой лазера на парах меди излучения.

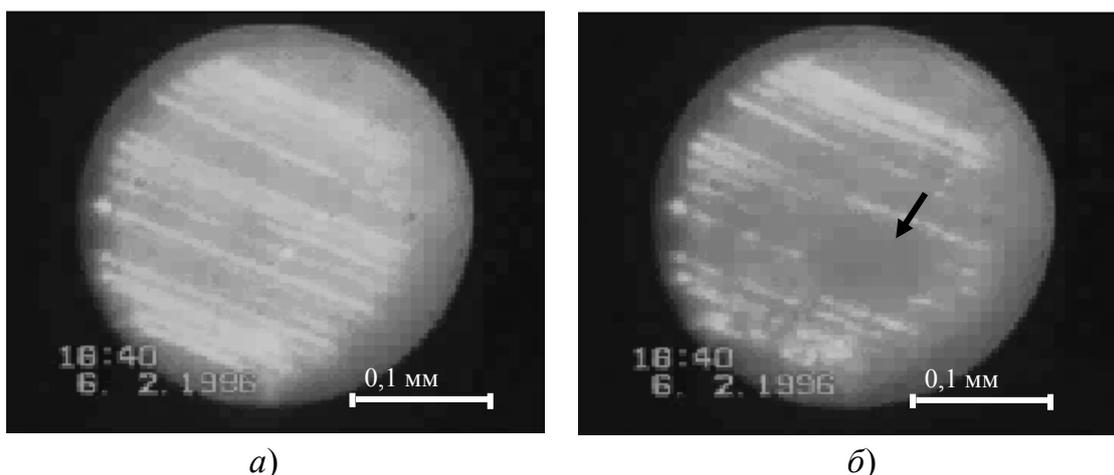


Рис. 1.2. Изображения поверхности материала, полученные при помощи лазерного монитора: а – до воздействия твердотельного лазера (отчетливо различается рельеф поверхности, наблюдаемый при настройке лазерного монитора на образец); б – во время воздействия твердотельного лазера (стрелкой указана область лазерного воздействия)

Для улучшения контраста применялись как классические оптические методы устранения бликов, так и компьютерные методы последующей обработки изображений. Предварительно были определены основные характеристики лазерного усилителя. Коэффициент усиления $K = P_{out}/P_{in}$, где P_{in}, P_{out} – мощности излучения на входе и выходе усилителя, находился в пределах $10^3 \div 10^4$ в зависимости от величины входного сигнала. Оптическая система усилителя позволяла получать увеличение изображения в $10^3 \div 10^4$ раз и разрешать детали картины размером порядка 2 мкм.

Возможности экспериментальной установки иллюстрируются рис. 1.3.

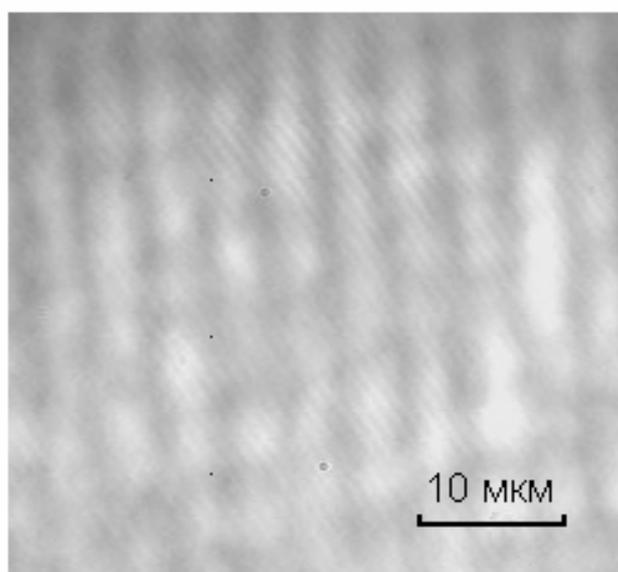


Рис. 1.3. Изображение отражательной дифракционной решетки, полученное при помощи лазерного монитора (период решетки 4 мкм)

В качестве объекта наблюдения использовалась отражательная решетка с периодом 4 мкм. Известно, что для такого рода лазерных проекционных микроскопов эти величины не являются предельно достижимыми, однако в наших экспериментах этого было достаточно для наблюдения исследуемых процессов лазерной обработки материалов. После настройки лазерного монитора открывалась шторка YAG-лазера, его излучение направлялось на мишень, и производилась совместная юстировка “силового” и визирного каналов установки. При

этом точность совмещения осей была не хуже 0,02 мм. Размер пятна излучения твердотельного лазера на поверхности исследуемого образца независимо регулировался, что позволяло, в зависимости от условий эксперимента, исследовать процессы как для практически однородной освещенности области воздействия, так и при неоднородной освещенности.

Область воздействия излучения твердотельного лазера легко идентифицировалась по уменьшению отражательной способности (потемнению) поверхности образца и по разрушению первоначального микрорельефа (рис. 1.2, б).

Далее устанавливается мощность излучения твердотельного лазера, необходимая для инициирования исследуемого процесса. Интенсивность действующего на поверхность образца излучения и длительность воздействия зависит от того, до какой стадии и в каком режиме должно происходить взаимодействие лазерного излучения с материалом.

Под воздействием лазерного излучения изменяются оптические характеристики облучаемого материала, что приводит к изменению отражательной способности поверхности исследуемого образца, а также возникают различной природы поверхностные структуры, вызывающие изменение диаграммы отражения. Эти изменения условий отражения приводят к изменению регистрируемого изображения зоны взаимодействия лазерного излучения с поверхностью образца и определяются при его компьютерной обработке. Для этого полученные изображения оцифровываются (уровень яркости каждого элемента изображения преобразуется в соответствующий цифровой код) и в этом виде записываются в память компьютера. В результате в памяти компьютера формируются массивы кодов. При вычитании из массива, соответствующего определенному кадру изображения, массива, соответствующего предыдущему кадру изображения, остается только цифровая информация о произошедших изменениях на поверхности образца. Подобная процедура применяется и для повышения контраста регистрируемых изображений объекта. Для этого оптический затвор, установленный между предметом и лазерным усилителем, последовательно открывается и закрывается синхронно с частотой кадров реги-

стрирующей камеры (отраженное от затвора излучение лазерного усилителя направляют за пределы его апертуры). Это дает возможность в первом кадре записать изображение объекта и фона, а во втором кадре (при закрытом затворе) – только изображение фона. При вычитании из массива, соответствующего первому кадру, массива, соответствующего второму кадру, остается только цифровая информация об изображении объекта. Далее осуществляется вывод на дисплей компьютера элементов полученного при вычитании массива для визуального наблюдения изображения объекта.

Преимущества разработанной экспериментальной установки при исследовании высокотемпературных процессов, протекающих при взаимодействии лазерного излучения с материалами в условиях образования паразитной засветки от эрозионного факела, экранирующего область воздействия, наглядно проявились при проведении сравнительного эксперимента, в котором излучение лазера на парах меди, отраженное от поверхности материала, делилось пополам светоделителем, и часть излучения направлялась на камеру в обход активной среды лазера на парах меди. В сущности, этот канал представляет собой обычную проекционную оптическую систему с лазером в качестве источника света. Оптические пути в обоих каналах практически одинаковые, и изображение регистрируется камерой с одинаковым увеличением. Затем на образец направлялось излучение твердотельного лазера, интенсивность которого постепенно увеличивалась. При интенсивности излучения силового лазера порядка $4 \cdot 10^5$ Вт/см² эрозионный факел развивается настолько, что его свечение полностью экранирует область взаимодействия лазерного излучения с поверхностью материала, не позволяя производить ее наблюдение. На изображение области взаимодействия, полученное в канале с усилителем яркости, это не оказывает влияние, а изображение, полученное в канале без усиления, становится непригодным для исследования процессов, протекающих на поверхности (рис. 1.4).

В разработанной экспериментальной установке используется компьютерная регистрация видеоизображения, обеспечивающая возможность последующей обработки полученных изображений с помощью современных компьютерных и программных средств.

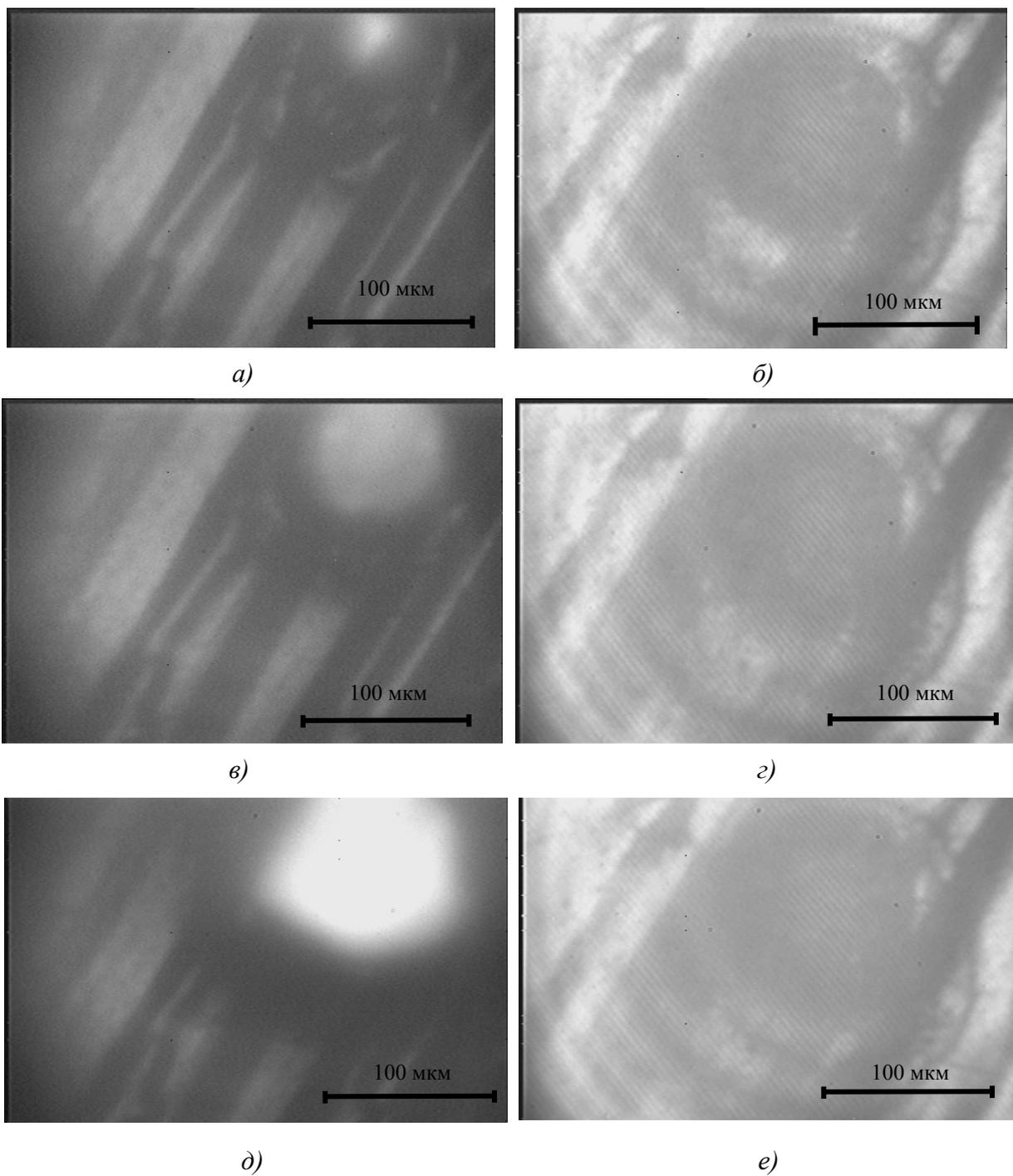
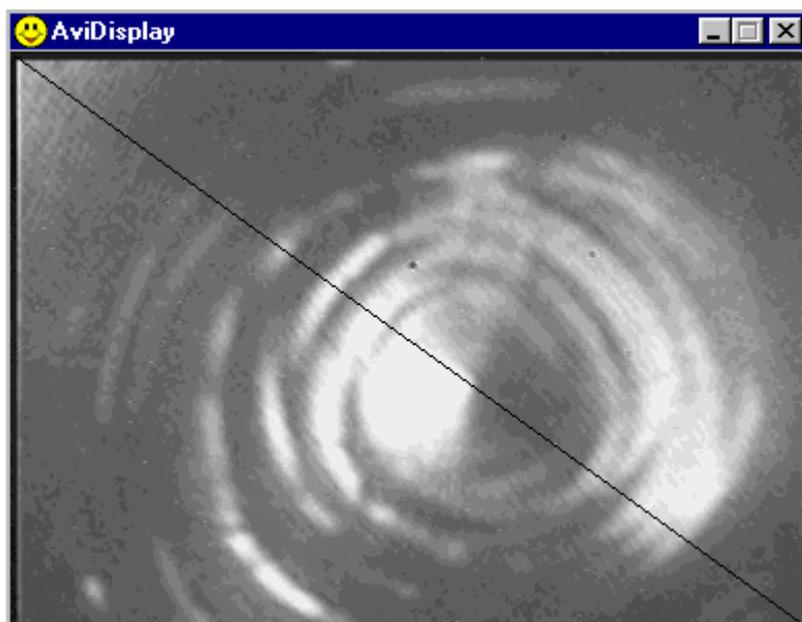


Рис. 1.4. Изображения поверхности стали при воздействии на неё излучения твердотельного лазера, полученные без использования усилителя яркости (а, в, д) и с его использованием (б, г, е); время после начала воздействия t : 0,2 с; 0,32 с; 0,52 с

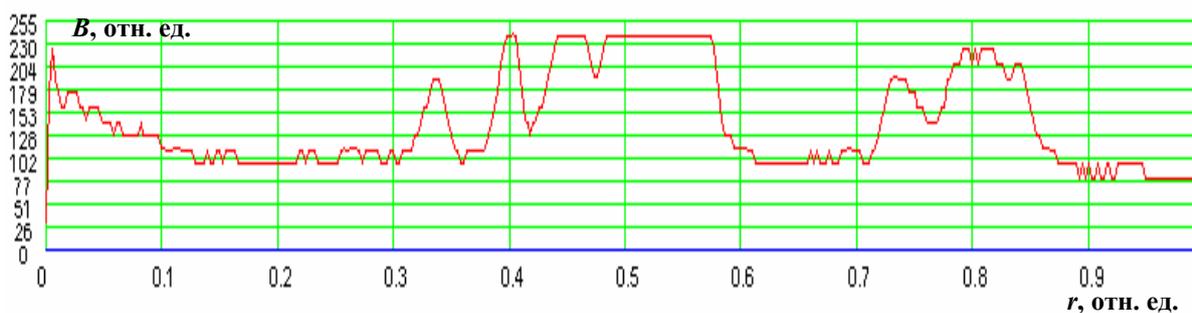
Исследование области воздействия лазерного излучения производится по компьютерным изображениям, которые полностью идентичны изображениям, создаваемым оптической системой лазерного монитора в определенный момент времени. Временное разрешение определяется возможностями используемой ССD-камеры. Так, кадр, фиксирующий состояние поверхности в определенный момент времени взаимодействия, дает качественную картину условий отражения в области взаимодействия. Детальное исследование производится по пространственному распределению яркости полученного изображения, построенного вдоль выбранной оси.

По изменениям в распределении яркости изображения отслеживаются изменения в условиях отражения зондирующего излучения, являющиеся следствием изменений состояния поверхности материала под действием лазерного излучения. Таким образом, возможно выявить момент появления переходной области, возникающей при взаимодействии излучения с веществом, проследить за динамикой ее расширения, зарегистрировать появление теплового фронта, фронта плавления, окисных фронтов и т.п.

При этом пространственное разрешение определяется как возможностями оптической системы лазерного монитора, так и возможностями используемой компьютерной техники и программного обеспечения [11]. Примеры временной и пространственной регистраций области взаимодействия приведены на рис. 1.5.



а)



б)

Рис. 1.5. Примеры временной и пространственной регистраций области взаимодействия: а – область взаимодействия лазерного излучения с поверхностью образца; б – распределение яркости изображения области взаимодействия лазерного излучения с поверхностью образца, приведенного на рис. 1.5, а, вдоль выбранной оси (показана на рис. 1.5, а тонкой черной линией); В – яркость изображения. r – координата

1.4. Формирование изображения в лазерном проекционном микроскопе

Использование в оптических системах усилителей яркости, т.е. устройств, усиливающих проходящее через систему оптическое излучение, сужает поле зрения и ухудшает угловое разрешение [7, 8]. Связано это с тем, что создание панорамных усилителей с большим уг-

лом видения, имеющих к тому же и высокий коэффициент усиления, сопряжено с рядом проблем. Одна из этих проблем состоит в подавлении суперлюминесценции, которая уменьшает коэффициент усиления тем сильнее, чем больше апертура усилителя. Но вместе с тем их использование открывает возможности многократного увеличения мощности света, что очень существенно для проекционной микроэлектроники, ряда медицинских, биологических и других приложений. Вследствие селективности усилителя появляется возможность реализовать усиление излучения в достаточно узком диапазоне частот, что позволяет строить изображения с подсветкой лазерным излучением предметов в условиях их интенсивного собственного теплового излучения, обусловленного высокотемпературным нагревом, или в условиях внешнего широкополосного маскирующего излучения. Кроме того, узкополосный прием повышает чувствительность различного рода оптических систем, что делает возможным существенное уменьшение плотности энергии импульсов, подсвечивающих исследуемые предметы, и тем самым увеличение площади освещаемой поверхности. Приведенные примеры показывают, что моделирование работы оптической системы, формирование в ней изображения и преобразование сигнала в лазерном усилителе яркости является важной задачей, решение которой позволит производить оценку достоверности полученного с помощью усилителя яркости изображения и поможет исключить противоречия и несоответствия между экспериментами и математическими моделями. Таким образом, необходимо создать модель, которая включает в себя объединенное решение задачи дифракции светового пучка на элементах оптической схемы и задачи преобразования сигнала в лазерном усилителе яркости при учете эффекта насыщения. Далее будет рассматриваться формирование изображения объекта в проходящем свете. Для случая отраженного излучения анализ может быть проведен аналогично.

Дифракционная задача и формирование поля на входе лазерного усилителя

На первом этапе моделирования формирования изображения в лазерном мониторе необходимо найти распределение поля на входе в

лазерный усилитель яркости. Для решения данной задачи используем теорию дифракции Кирхгофа применительно к дифракции Фраунгофера, которая возникает, например, в фокальной плоскости объектива центрированной системы, изображающей точечный источник, расположенный недалеко от оси.

Рассмотрим теорию Кирхгофа для дифракции Фраунгофера [12]. Пусть началом декартовой системы координат будет точка O отверстия, а оси OX и OY выберем в плоскости отверстия. Будем считать, что ось Z направлена в сторону полупространства, в котором находится точка наблюдения P (рис. 1.6). Пусть (x_0, y_0, z_0) и (x, y, z) – координаты точек P_0 и P соответственно, а (ξ, η) – координаты точки Q отверстия.

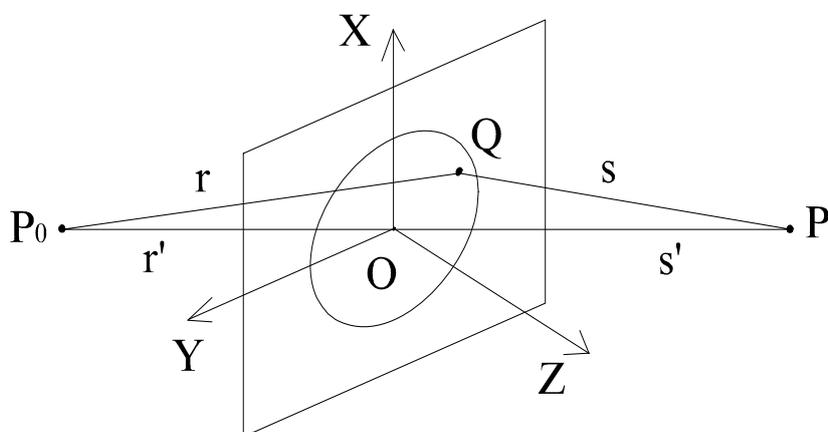


Рис. 1.6. Дифракция на отверстии в плоском экране

Дифракционный интеграл Френеля-Кирхгофа имеет вид

$$U(P) = -\frac{Ai}{2\lambda} \iint_A \frac{\exp[ik(r+s)]}{rs} [\cos(n, r) - \cos(n, s)] dS, \quad (1.1)$$

где $U(P)$ – возмущение световой волны в точке P , A – комплексная амплитуда на расстоянии единицы длины от источника излучения P_0 , λ – длина волны излучения, Q – некоторая точка волнового фронта, r и s – расстояния от точек P_0 и P до точки Q , r' и s' – расстояния от точек P_0 и P до начала координат, $k = 2\pi/\lambda$ – волновой вектор, n – вектор нормали. Когда элемент dS пробегает область интегрирования, $(r+s)$ в общем случае будет изменяться на очень много длин волн, и поэтому множитель в $\exp[ik(r+s)]$ будет быстро осциллировать. Кроме того, если расстояния от точек P_0 и P до экрана велики по сравнению с линейными размерами отверстия, то множитель $[\cos(n, r) - \cos(n, s)]$ из-

меняется по отверстию незначительно. Далее, предполагая, что углы, образованные линиями P_0O и OP с P_0P , не слишком велики, можно заменить этот множитель на $2 \cdot \cos(\delta)$, где δ – угол между линией P_0P и нормалью к экрану. Множитель $1/rs$ можно заменить на $1/r's'$, где r' и s' – расстояния от точек P_0 и P до начала координат.

Тогда (1.1) сведется к

$$U(P) \approx -\frac{Ai \cos(\delta)}{\lambda r's'} \iint_A \exp[ik(r+s)] dS. \quad (1.2)$$

В принятых обозначениях

$$r^2 = (x_0 - \xi)^2 + (y_0 - \eta)^2 + z_0^2, \quad (1.3)$$

$$s^2 = (x - \xi)^2 + (y - \eta)^2 + z^2,$$

$$r'^2 = x_0^2 + y_0^2 + z_0^2, \quad (1.4)$$

$$s'^2 = x^2 + y^2 + z^2.$$

Следовательно,

$$r^2 = r'^2 - 2(x_0\xi + y_0\eta) + \xi^2 + \eta^2, \quad (1.5)$$

$$s^2 = s'^2 - 2(x\xi + y\eta) + \xi^2 + \eta^2.$$

Поскольку предполагается, что линейные размеры экрана малы по сравнению с r' и s' , можно разложить r и s в степенные ряды по ξ/r' , η/r' , ξ/s' и η/s' ; тогда получается:

$$r \approx r' - \frac{x_0\xi + y_0\eta}{r'} + \frac{\xi^2 + \eta^2}{2r'} - \frac{(x_0\xi + y_0\eta)^2}{2r'^3} - \dots \quad (1.6)$$

$$s \approx s' - \frac{x\xi + y\eta}{s} + \frac{\xi^2 + \eta^2}{2s'} - \frac{(x\xi + y\eta)^2}{2s'^3} - \dots$$

Подстановка (1.6) в (1.2) дает

$$U(P) = -\frac{i \cos(\delta)}{\lambda} \cdot \frac{A \exp[ik(r' + s')]}{r's'} \iint_A \exp[ikf(\xi, \eta)] d\xi d\eta, \quad (1.7)$$

где

$$f(\xi, \eta) = -\frac{x_0\xi + y_0\eta}{r'} - \frac{x\xi + y\eta}{s} + \frac{\xi^2 + \eta^2}{2r'} + \frac{\xi^2 + \eta^2}{2s'} - \frac{(x_0\xi + y_0\eta)^2}{2r'^3} - \frac{(x\xi + y\eta)^2}{2s'^3} \dots \quad (1.8)$$

Если обозначить первые два направляющих косинуса через (l_0, m_0) , (l, m) ,

$$l_0 = -\frac{x_0}{r'}, \quad m_0 = -\frac{y_0}{r'}, \quad l = \frac{x}{s'}, \quad m = \frac{y}{s'} \quad (1.9)$$

то (1.8) можно переписать в виде

$$f(\xi, \eta) = (l_0 - l)\xi + (m_0 - m)\eta + \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{1}{r'} + \frac{1}{s'} \right) (\xi^2 + \eta^2) - \frac{(l_0\xi + m_0\eta)^2}{r'} - \frac{(l\xi + m\eta)^2}{s'} \right\} \dots \quad (1.10)$$

Таким образом, задача определения светового возмущения в P сводится к вычислению интеграла (1.7). Данное выражение упростится, если в (1.10) пренебречь квадратичными членами и членами более высоких порядков относительно ξ и η .

Члены второго и более высоких порядков исчезают только в предельном случае $r' \rightarrow \infty$ и $s' \rightarrow \infty$, т.е. когда и источник, и точка наблюдения находятся в бесконечности (если допустить, что и множитель A перед интегралом стремится к бесконечности так же, как и $r's'$). Очевидно, что вклад членов второго порядка в интеграл невелик, если

$$\frac{1}{2} k \left| \left(\frac{1}{r'} + \frac{1}{s'} \right) (\xi^2 + \eta^2) - \frac{(l_0\xi + m_0\eta)^2}{r'} - \frac{(l\xi + m\eta)^2}{s'} \right| \ll 2\pi. \quad (1.11)$$

Можно указать определенные условия, при которых (1.11) удовлетворяется. Для этого, воспользовавшись неравенством вида $(l_0\xi + m_0\eta)^2 \leq (l_0^2 + m_0^2)(\xi^2 + \eta^2)$ и тем, что l_0^2, m_0^2, l^2, m^2 не превышают единицы, получается, что (1.11) удовлетворяется, если:

$$|r'| \gg \frac{(\xi^2 + \eta^2)_{\max}}{\lambda} \quad \text{и} \quad |s'| \gg \frac{(\xi^2 + \eta^2)_{\max}}{\lambda}, \quad (1.12)$$

или если

$$\frac{1}{r'} + \frac{1}{s'} = 0 \quad \text{и} \quad l_0^2, m_0^2, l^2, m^2 \ll \frac{|r'|\lambda}{(\xi^2 + \eta^2)_{\max}}. \quad (1.13)$$

Условия (1.12) позволяют оценить расстояния r' и s' , при которых применимо приближение Фраунгофера. Условия (1.13) означают, что дифракция Фраунгофера имеет место и тогда, когда точка наблюдения находится в плоскости, параллельной плоскости отверстия, при условии, что точка наблюдения и источник света достаточно близки к оси Z .

В случае дифракции Фраунгофера четыре величины l_0, m_0, l, m входят в (1.10) только в комбинации:

$$p = l - l_0, \quad q = m - m_0. \quad (1.14)$$

Следовательно, в той области, где справедливо упомянутое выше приближение, картина не изменится, если отверстие сместится в своей собственной плоскости. Запишем интеграл, описывающий дифракцию Фраунгофера в виде

$$U(P) = C \iint_A \exp[-ik(p\xi + q\eta)] d\xi d\eta, \quad (1.15)$$

где C – величина, стоящая перед интегралом в (1.7), определяется через величины, связанные с положениями источника и точки наблюдения, однако на практике часто удобнее выражать ее через другие величины.

Пусть E – полная энергия, падающая на отверстие. По закону сохранения энергии вся энергия, достигающая плоскости наблюдения, должна равняться E ; поэтому должно выполняться нормирующее условие

$$\iint |U(p, q)|^2 dpdq = E. \quad (1.16)$$

Здесь интегрирование производится по всем возможным значениям величин p и q . Выражение (1.15) можно записать теперь в виде интеграла Фурье:

$$U(p, q) = \iint G(\xi, \eta) \exp[-\frac{2\pi i}{\lambda}(p\xi + q\eta)] d\xi d\eta, \quad (1.17)$$

где G – функция зрачка (эквивалентна функции пропускания предмета F , см. далее), определяемая как:

$$\begin{aligned} G(\xi, \eta) &= \text{const } (C) \text{ в точках отверстия;} \\ G(\xi, \eta) &= 0 \text{ в точках вне отверстия,} \end{aligned} \quad (1.18)$$

а интеграл берется по всей (ξ, η) плоскости.

Далее для Фурье-преобразования можно писать

$$\iint |G(\xi, \eta)|^2 d\xi d\eta = \left(\frac{1}{\lambda}\right)^2 \iint |U(p, q)|^2 dpdq \quad (1.19)$$

или, используя (1.16) и (1.18) и обозначив площадь отверстия через D ,

$$\frac{1}{\lambda^2} E = |C|^2 D, \quad (1.20)$$

откуда (здесь опускается постоянный фазовый множитель, т.к. он не вносит вклад в интенсивность $I = |U|^2$)

$$C = \frac{1}{\lambda} \sqrt{\frac{E}{D}}. \quad (1.21)$$

Тогда основной интеграл, описывающий дифракцию Фраунгофера, принимает вид

$$U(p, q) = \frac{1}{\lambda} \sqrt{\frac{E}{D}} \iint \exp[-ik(p\xi + q\eta)] d\xi d\eta. \quad (1.22)$$

Интенсивность $I_0 = |U(0,0)|^2$ в центре картины, где $p = q = 0$, равна

$$I_0 = \left(\frac{1}{\lambda}\right)^2 \frac{E}{D} (\iint d\xi d\eta)^2 = \frac{ED}{\lambda^2} = C^2 D^2. \quad (1.23)$$

Таким образом, получается

$$I(P) = C|U(P)|^2. \quad (1.24)$$

Постоянная C зависит от характеристик источника и оптического прибора. Однако в обычных условиях интерес представляет только относительное распределение интенсивности, а не ее абсолютная величина. В этом случае интенсивность измеряется просто величиной $|U|^2$. Поэтому примем C по умолчанию равной единице.

Образование изображения в лазерном мониторе

Рассмотрим случай, когда свет, идущий от объекта, можно считать строго когерентным. Это положение приблизительно осуществляется при освещении тонкого предмета со сравнительно простой структурой светом лазерного усилителя. Теория разрешения при когерентном освещении была сформулирована Аббе [12], который считал, что предмет ведет себя как дифракционная решетка, и поэтому при определении комплексного возмущения в любых точках плоскости изображения должны учитываться не только все элементы отверстия объектива, но и все элементы самого предмета. Говоря математическим языком, можно сказать, что переход от предмета к изображению совершается с помощью двойного интегрирования: одного – по предметной плоскости, а другого – по площади отверстия объектива.

В теории Аббе, которая используется в данной работе, в первую очередь рассматривается дифракция на предмете, а влияние апертуры учитывается во вторую очередь. Возможен также и обратный порядок. Рассмотрим оптическую схему лазерного монитора (рис. 1.7).

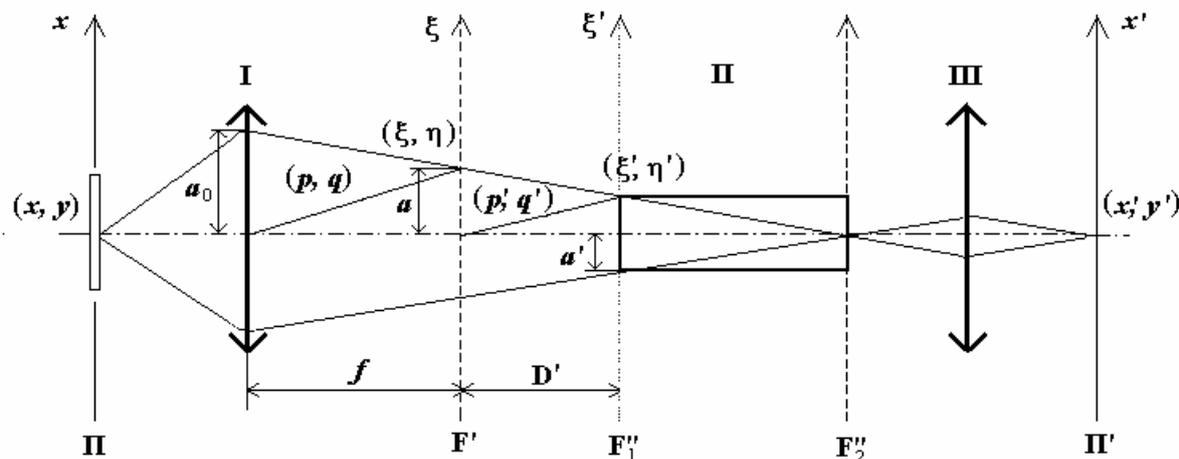


Рис. 1.7. Оптическая схема лазерного монитора:
I – объектив, II – лазерный усилитель, III – собирающая линза

Пусть (x, y) – некоторая точка объекта, находящаяся в плоскости предмета Π , а (x', y') – изображение этой точки в плоскости изображения Π' . Пусть a – радиус площадки (предполагается, что она круглая), которую образует пучок лучей, сходящихся в (x', y') при пересечении с задней фокальной плоскостью объектива F' ; D' – расстояние от выходного зрачка до входного отверстия лазерного усилителя. На предмет перпендикулярно его плоскости падает плоская волна. Тогда в результате дифракции волны на предмете в задней фокальной плоскости F' объектива возникает дифракционная картина.

Каждую точку в фокальной плоскости можно рассматривать как центр вторичного когерентного возмущения, величина которого пропорциональна амплитуде в этой точке. Световые волны, идущие от таких вторичных источников, интерферируя между собой, образуют некоторую интерференционную картину на входе в лазерный усилитель в плоскости F_1'' .

Проходя через усилитель, входной сигнал определенным образом усиливается и на выходе получается усиленное изображение предмета в плоскости изображения Π' , которая может совпадать с выходной плоскостью усилителя F_2'' , а может и не совпадать.

Поскольку последовательное применение нескольких проективных преобразований эквивалентно одному проективному преобразованию, то в приближении параксиальной оптики (т.е. когда рассматриваются точки и лучи, лежащие в непосредственной близости от оси) изображение центрированной системы тоже оказывается таким преобразованием.

Следовательно, если выходная плоскость усилителя не совпадает с плоскостью изображения (самый общий случай), то, совершив проективные преобразования, эквивалентные присутствию собирающей линзы и аналогичные преобразования до входа в усилитель, можно получить изображение предмета в плоскости изображения Π' .

Пусть прозрачный или полупрозрачный предмет закрывает часть воображаемой координатной плоскости XU и освещается плоской монохроматической волной, направление падения которой определяется косинусами l_0, m_0 . В отсутствие предмета возмущение в плоскости XU описывается функцией

$$V_0(x, y) = A \exp\{ik(l_0x + m_0y)\}, \quad (1.25)$$

где множитель $\exp(-i\omega t)$ опущен.

В присутствии предмета возмущение изменяется и описывается некоторой другой функцией, например $V(x, y)$. Тогда функция пропускания предмета определяется соотношением

$$F(x, y) = \frac{V(x, y)}{V_0(x, y)}, \quad (1.26)$$

где $V(x, y)$ – распределение поля световой волны в плоскости предмета, $V_0(x, y)$ – распределение поля в той же плоскости при отсутствии предмета. Функция пропускания F зависит не только от ξ и η , но и от направления (l_0, m_0) освещения; кроме того, в общем случае функция F комплексная, т.к. при прохождении сквозь предмет свет может менять и амплитуду, и фазу. В данной работе рассматривается случай, когда предмет меняет только амплитуду падающей волны, не изменяя ее фазу (т.е. $\arg F \equiv 0$). Отношение $|V / V_0|$ практически равно единице для всех точек, находящихся вне геометрической тени, отбрасываемой предметом. Закрывая область, лежащую за пределами тени непрозрачным экраном, получаем устройство, действующее как дифракционное отверстие с неоднородной функцией зрачка (1.18). Если линейные раз-

меры отверстия велики по сравнению с длиной волны, и если функция F остается в достаточной мере постоянной в областях, размеры которых сравнимы с длиной волны света, тогда дифракционная формула (1.2) остается справедливой при тех же условиях, что и раньше, если подынтегральное выражение дифракционного интеграла умножено на F .

Вернемся к схеме монитора (см. рис. 1.6). Если x и y – координаты произвольной точки в плоскости предмета, f – расстояние между фокальной плоскостью F' и объективом, то возмущение в точке с координатами

$$\xi = pf, \quad \eta = qf, \quad (1.27)$$

лежащей в плоскости F' , определяется формулой Фраунгофера:

$$U(\xi, \eta) = C_1 \iint_A F(x, y) \exp\left\{-ik\left[\frac{\xi}{f}x + \frac{\eta}{f}y\right]\right\} dx dy, \quad (1.28)$$

где C_1 – постоянная; интегрирование производится по площади A , занятой предметом в плоскости предмета Π' ; F – функция пропускания предмета, определяемая соотношением (1.26).

Рассмотрим теперь переход от задней фокальной плоскости F' к входной плоскости усилителя F_1'' . Обозначим через D' расстояние от F' до F_1'' , а через $V(\xi', \eta')$ – возмущение в произвольной точке плоскости F_1'' :

$$\xi' = p'D', \quad \eta' = q'D'. \quad (1.29)$$

Тогда для дифракции Фраунгофера на отверстии в плоскости F' , предположив, что $a/D' \ll 1$, получаем

$$V(\xi', \eta') = C_2 \iint_B U(\xi, \eta) \exp\left\{-ik\left[\frac{\xi'}{D'}\xi + \frac{\eta'}{D'}\eta\right]\right\} d\xi d\eta. \quad (1.30)$$

Подставляя сюда (1.28), имеем

$$V(\xi', \eta') = C_1 C_2 \iint_A \iint_B F(x, y) \exp\left\{-\frac{ik}{f}\left[\left(x + \frac{f}{D'}\xi'\right)\xi + \left(y + \frac{f}{D'}\eta'\right)\eta\right]\right\} dx dy d\xi d\eta. \quad (1.31)$$

Далее на выходе из усилителя в плоскости F_2'' имеется уже усиленный сигнал. Эта плоскость может являться либо плоскостью изображения Π' , тогда на выходе сразу получаем усиленное изображение предмета; либо плоскость F_2'' не является плоскостью изображения, и тогда, совершив обратные преобразования, аналогичные преобразова-

ниям до усилителя, можно получить изображение предмета в некоторой плоскости изображения Π' .

Формирование изображения в лазерном усилителе яркости

Следует различать два случая линейного и нелинейного режимов работы лазерного усилителя. В первом случае мощность светового пучка на входе лазерного усилителя мала и усиливаемое излучение не меняет инверсную населенность уровней. Тогда световое поле на выходе лазерного усилителя будет иметь поперечное распределение, совпадающее с таким распределением, какое было бы и при отсутствии усиливающей среды, но усиленное в $\exp(\beta L)$ раз, где β – ненасыщенный коэффициент усиления. Во втором, общем случае, нужно учесть влияние усиливаемого излучения на инверсную населенность уровней, т.е. эффект насыщения усиления. Особенно сильные искажения претерпевает сигнал в том случае, когда большое усиление сосредоточено на малой длине. При увеличении длины усилителя относительная доля искажений должна снижаться, однако, провести анализ для произвольного вида сигнала в этом случае не удастся, поэтому построение общей модели формирования изображения в усилителе яркости для произвольного вида сигнала невозможно и нужно рассматривать каждый конкретный случай в отдельности.

Численное моделирование формирования изображения в лазерном усилителе яркости проведено при следующих значениях параметров оптической системы и лазера: размер области предмета – 0,1 мм, размер области изображения – 1 м, фокусное расстояние объектива – 50 мм, длина волны излучения лазера – 510,6 нм, длина активной среды лазера – 1 м, ненасыщенный коэффициент усиления лазера – $0,14 \text{ см}^{-1}$, входное отверстие круглое, с диаметром 1,5 см, мощность входного излучения – 0,1 Вт. Для получения количественной оценки выходных изображений рассчитывается величина контраста выходного изображения:

$$V = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}}.$$

Если V_0 – контраст исходного изображения, то относительным контрастом выходного изображения назовем величину

$$K = \frac{V}{V_0}.$$

При получении зависимостей относительного контраста от параметров оптической системы с лазерным усилителем значения мощности входного сигнала выбирались из диапазона от 0,0025 Вт до 1 Вт, значения длины лазера – от 0,2 м до 1,5 м, значения линейного коэффициента усиления – от $0,01 \text{ см}^{-1}$ до $0,14 \text{ см}^{-1}$. Дискретизация областей в процессе численного моделирования – 64×64 и 128×128 .

В численных расчетах были использованы оптические изображения области лазерного воздействия на поверхность вещества, полученные экспериментально при помощи установки, параметры которой приведены выше. Изображения имели сложное, случайное распределение яркости. На рис. 1.8, *а* приведено исходное изображение (область лазерного воздействия). На рис. 1.8, *б, в, г* приведены результаты численного моделирования формирования изображения при нескольких значениях параметра β (ненасыщенный коэффициент усиления).

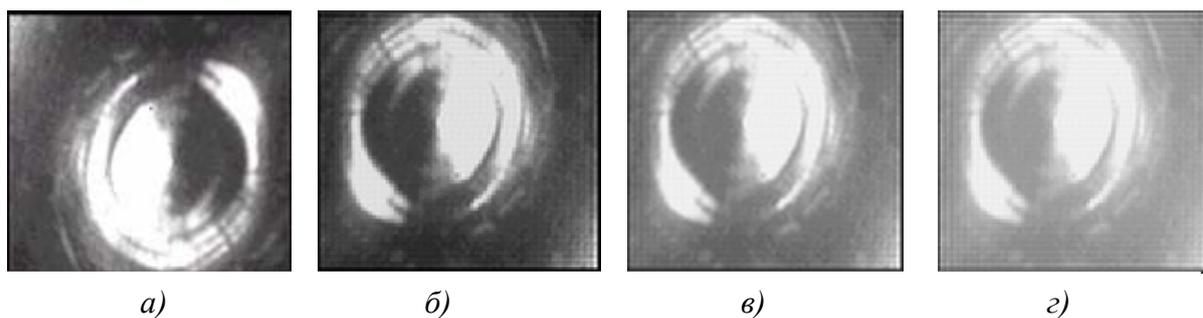
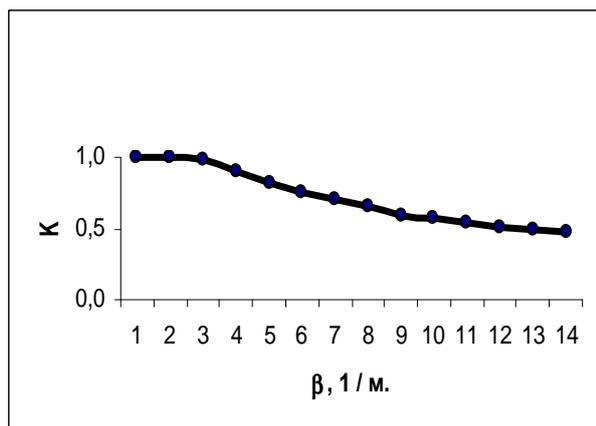


Рис. 1.8. Результаты численного моделирования формирования изображения: *а* – исходное изображение области лазерного воздействия; *б* – коэффициент усиления $\beta = 0,1 \text{ см}^{-1}$; *в* – то же $\beta = 0,7 \text{ см}^{-1}$; *г* – то же $\beta = 1,4 \text{ см}^{-1}$

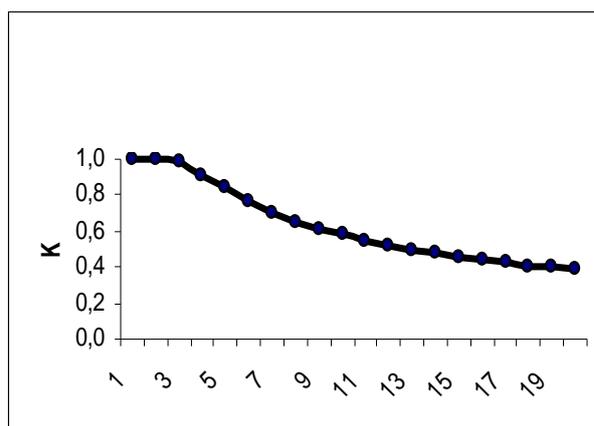
Из приведенных изображений видно, что в линейном режиме усиления изображение практически полностью совпадает с исходным, а при наличии насыщения ($\beta = 0,7 \text{ см}^{-1}$, $\beta = 1,4 \text{ см}^{-1}$) контраст изображения заметно ухудшается.

Было проведено численное моделирование для получения зависимости контраста от следующих параметров: мощность излучения на входе, значение линейного коэффициента усиления, длина лазерного усилителя, произведение длины лазера на его коэффициент усиления.

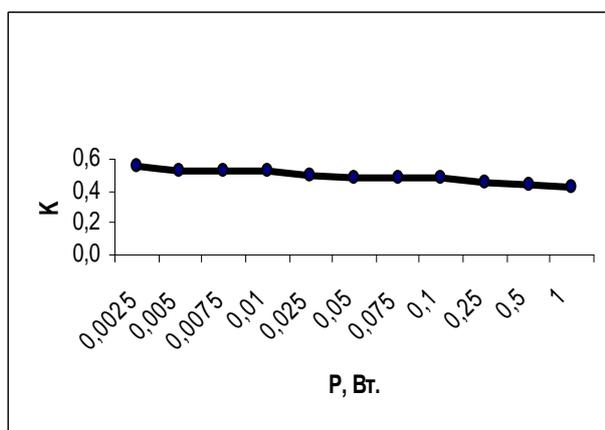
Полученные результаты приведены на графиках (рис. 1.9).



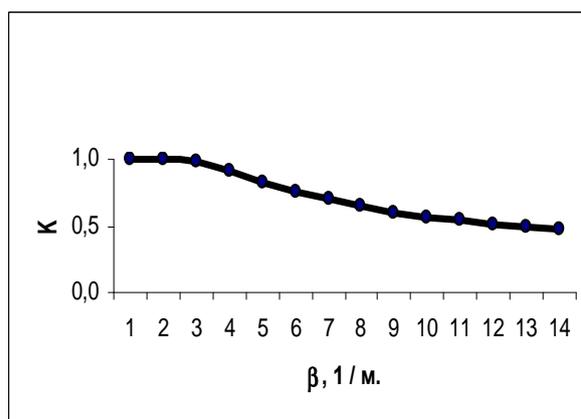
a)



б)



в)



г)

Рис. 1.9. Зависимости контраста изображения: а – зависимость контраста изображения от линейного коэффициента усиления; б – зависимость контраста изображения от произведения βI ; в – зависимость контраста изображения от мощности излучения на входе; г – зависимость контраста изображения от линейного коэффициента усиления

Графики качественно согласуются с теоретическими представлениями, позволяют выбирать режим работы лазерного усилителя яркости, в котором искажения (ухудшение контраста) минимальны.

1.5. Формирование структур при лазерной термохимической модификации поверхности

Исследование термохимических реакций проводилось на образцах из различных металлов и сплавов: стали различных марок (20, 40, 60, нержавеющей стали марки 10X17H2), меди электролитической, латуни, титанового сплава ВТ9, свинца и др. Образцы подвергались воз-

действию излучения твердотельного лазера YAG:Nd различной мощности (до 30 Вт), сфокусированного в пятно диаметром 0,1 мм.

На рис. 1.10 приведено характерное компьютерное изображение поверхности одного из исследованных нами образцов из титанового сплава в процессе воздействия на эту поверхность излучения твердотельного лазера. Отчетливо выделяются область воздействия лазерного излучения на поверхность металла (отмечена двойной стрелкой) и расходящийся фронт в виде локализованной темной полосы (отмечен стрелкой).

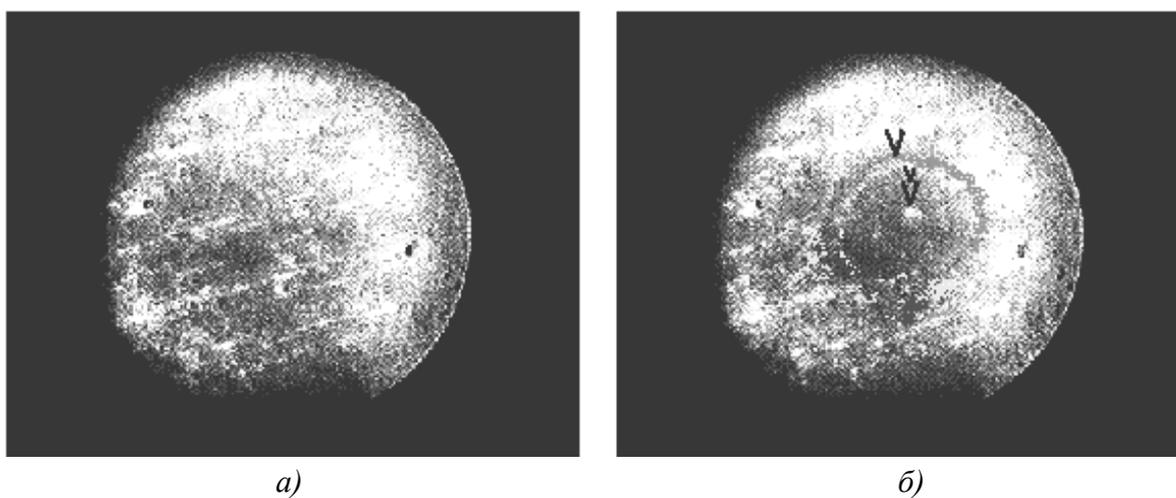


Рис. 1.10. Изображения поверхности образца из титанового сплава, полученные при помощи лазерного монитора: а – до воздействия лазерного излучения, б – во время воздействия лазерного излучения

Эксперименты показали, что описываемый фронт наблюдается при воздействии лазерного излучения на металлы и сплавы, достаточно легко окисляющиеся при высокой температуре в присутствии атмосферного кислорода (например, титан и стали), но отсутствует для такого слабо окисляющегося металла, как золото, и композитных материалов.

Эксперименты по наблюдению воздействия лазерного излучения на данные металлы при обдуве области взаимодействия защитным газом (аргоном) показали, что не происходит полного подавления реакции окисления, а наблюдается асимметрия фронтов относительно струи

аргона, т.е. происходит уменьшение скоростей роста слоя окисла в той области, где концентрация окислителя меньше.

Основываясь на результатах проведенных экспериментальных исследований, описываемый фронт был интерпретирован как интерференционный минимум отражения от системы окисел – металл в случае образования на поверхности металла компактного окисла [13].

Математическая модель процесса в рассматриваемом случае лазерного окисления поверхности металла представляет собой систему дифференциальных уравнений, описывающих распространение тепла и процесс окисления, с соответствующими граничными и начальными условиями [14].

На рис. 1.11, *а* приведены температурные поля в различные моменты времени, на рис. 1.11, *б* – соответствующие этим моментам времени распределения толщины оксида в области лазерного воздействия, определенные при решении приведенной выше модели методом прогонки.

Образующийся на поверхности металла слой окисла существенно изменяет условия отражения зондирующего излучения, что позволило, исходя из изменений коэффициента отражения излучения лазера на парах меди, определять толщину этого слоя.

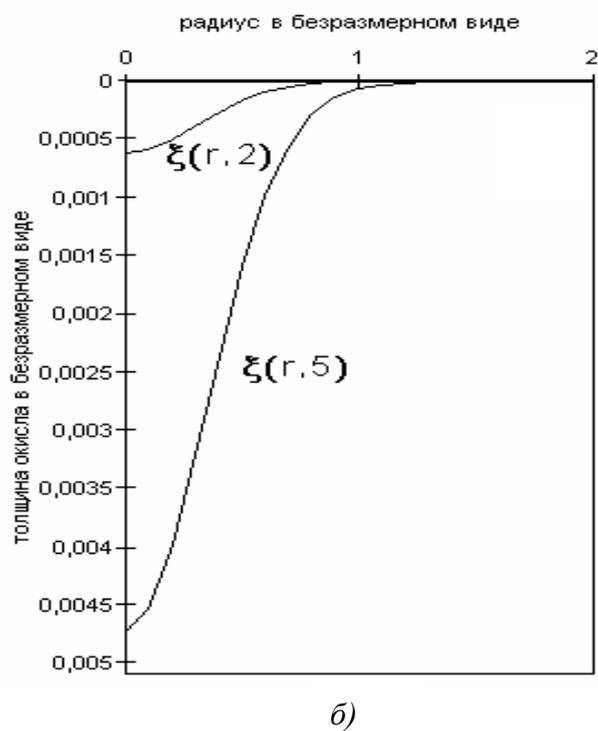
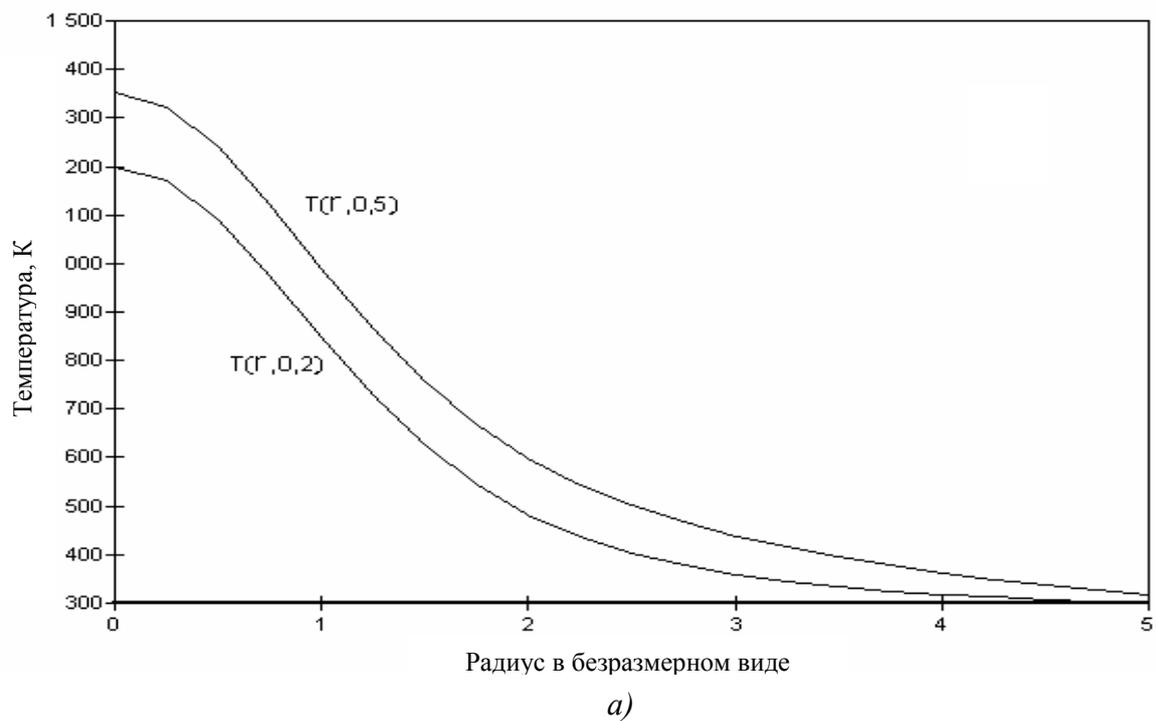


Рис. 1.11. Зависимости температур $T(\tilde{r}, \tilde{z}, \tilde{t})$: а – на поверхности образца ($\tilde{z} = 0$); б – распределение толщины слоя окисла при $\tilde{t} = 5$ с и $\tilde{t} = 15$ с

Толщина слоя окисла определялась в предположении достаточно плавного изменения параметров слоистой системы окисел – металл вдоль облучаемой поверхности, так что локально выполняются известные соотношения для коэффициента отражения излучения по амплитуде от системы окисел – металл.

Коэффициент отражения

$$R = |r_A|^2 = r_A r_A^* . \quad (1.32)$$

Перепишем r_{ij} :

$$r_{12} = \frac{1 - (n + i\chi)}{1 + (n + i\chi)}, \quad r_{13} = \frac{1 - (n_0 + i\chi_0)}{1 + (n_0 + i\chi_0)}, \quad (1.33)$$

после преобразований

$$r_{23} = - \frac{(n_0 - n) + i(\chi_0 - \chi)}{(n_0 + n) + i(\chi_0 + \chi)} . \quad (1.34)$$

После подстановки получаем:

$$r = \frac{a - ib + (c - id) \exp(\gamma\chi)(\cos(\gamma n) - i \sin(\gamma n))}{e + if + (g + ih) \exp(\gamma\chi)(\cos(\gamma n) - i \sin(\gamma n))} , \quad (1.35)$$

где $\gamma = \frac{4\pi\xi}{\lambda}$; a, b, c, d, e, f, g, h – коэффициенты, зависящие от n, χ, n_0, χ_0 :

$$\begin{aligned} a &= -[(n_0 - n)(1 + n) - \chi(\chi_0 - \chi)] , \\ b &= \chi(n_0 - n) + (\chi_0 - \chi)(1 + n) , \\ c &= (n_0 + n)(1 - n) + \chi(\chi_0 + \chi) , \\ d &= \chi(n_0 + n) - (\chi_0 + \chi)(1 - n) , \\ a_1 &= -[(n_0 - n)(1 - n) + \chi(\chi_0 - \chi)] , \\ b_1 &= \chi(n_0 - n) - (\chi_0 - \chi)(1 - n) , \\ c_1 &= (n_0 + n)(1 + n) - \chi(\chi_0 + \chi) , \\ d_1 &= \chi(n_0 + n) + (\chi_0 + \chi)(1 + n) . \end{aligned} \quad (1.36)$$

После возведения в квадрат по модулю получаем окончательно:

$$R = \frac{a^2 + b^2 + (c^2 + d^2) \exp(2\gamma\chi) + 2(ac + bd) \exp(\gamma\chi) \cos(\gamma n) - 2(ad - bc) \exp(\gamma\chi) \sin(\gamma n)}{a_1^2 + b_1^2 + (c_1^2 + d_1^2) \exp(2\gamma\chi) + 2(a_1 c_1 + b_1 d_1) \exp(\gamma\chi) \cos(\gamma n) - 2(a_1 d_1 - b_1 c_1) \exp(\gamma\chi) \sin(\gamma n)} . \quad (1.37)$$

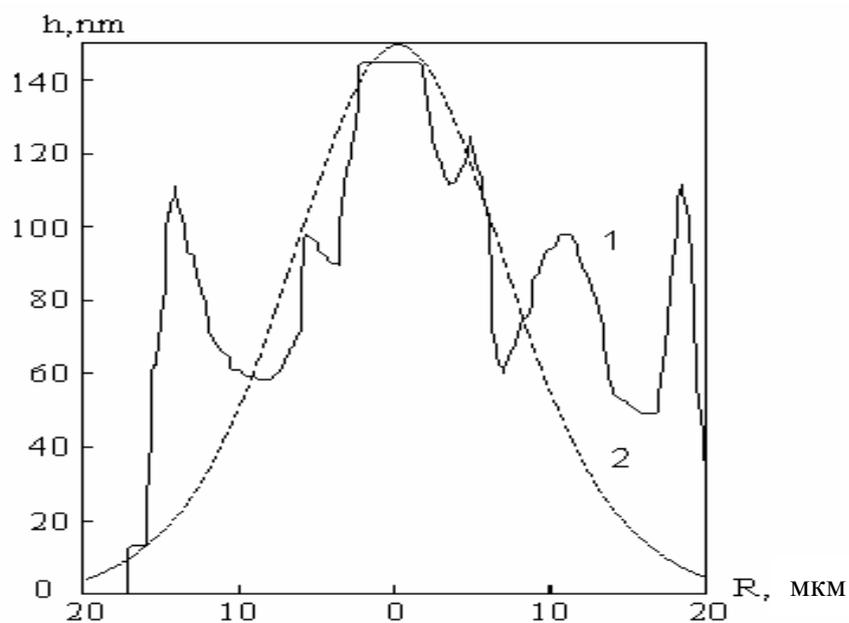
Коэффициент отражения $R(r)$ вычислялся по формуле:

$$R(r) = R_0 B_2(r) / B_1(r),$$

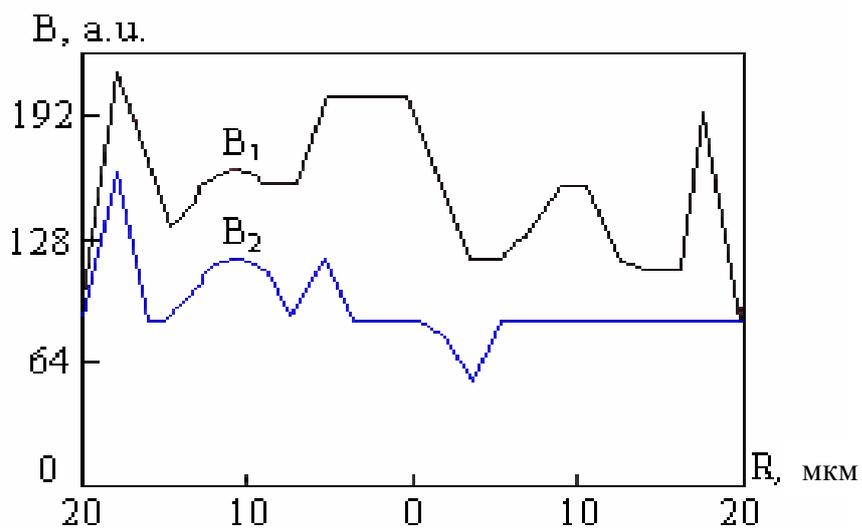
где $B_2(r)$ и $B_1(r)$ – яркости изображения в некоторый момент времени воздействия лазерного излучения на металл и до него.

Используя композицию отображений $R(\xi) \mapsto \xi$, определяем искомое значение толщины окисного слоя ξ .

Анализ изображений, полученных при помощи лазерного монитора, позволил получить пространственные распределения яркости изображения до воздействия лазерного излучения на металл (B_1) и в некоторый момент времени воздействия на металл (B_2), и на основании описанной методики определить распределение толщины слоя окислов по поверхности образца (рис. 1.12). Полученные зависимости качественно правильно отражают динамику и распределение слоя окисла на поверхности образца титана в условиях неоднородной освещенности. Однако экспериментальная зависимость имеет более сложный характер, что, по-видимому, является следствием как неоднородных свойств поверхности металла, так и влияния других факторов на коэффициент отражения (например, неоднородности слоя окисла, вызванной появлением трещин слоя окисла (разбиением окисла на зерна)).



a)



б)

Рис. 1.12. Распределение толщины слоя окислов и яркости изображения: а – распределение толщины окисного слоя h на поверхности титана (сплошной линией показано распределение, полученное по результатам эксперимента, штриховой линией показано распределение, соответствующее расчетам по математической модели); б – распределения яркости поверхности титана в области воздействия лазерного излучения (B_1 и B_2 – яркость до воздействия и во время воздействия лазерного излучения соответственно, R – расстояние от центра пятна лазерного излучения)

На рис. 1.13, а приведены графики для распределения толщины слоя окисла вдоль выбранного направления, проходящего через центр лазерного пучка на поверхности металла (в данном случае - меди и титана).

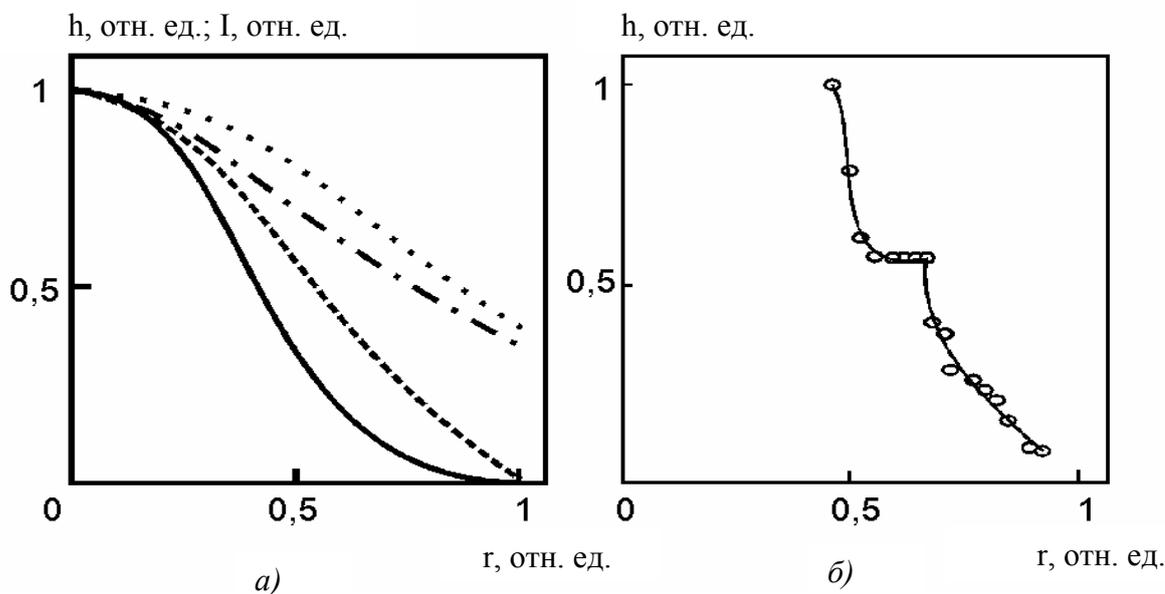


Рис. 1.13. Зависимость толщины слоя окисла h от радиуса r , проведенного из центра лазерного пучка на поверхности обрабатываемого материала: а – медный образец до плавления: ———— – теоретическая зависимость, - - - - - время от начала воздействия лазера $t = 0,6$ с, - . - . - - $t = 0,7$ с, – заданное распределение интенсивности лазерного излучения; б – образец титана после начала плавления; положение фронта плавления соответствует радиусу $r = 0,46$ отн. ед.

Теоретическая зависимость построена для начальных моментов времени, когда толщина окисной пленки мала, а поглощательная способность может быть представлена приближенной формулой

$$A(h) \cong A_0(1 + bh^2), \quad bh^2 \ll 1,$$

где A_0 – поглощательная способность неокисленного металла; $b = 4\pi^2(n^2 - 1)/\lambda^2$; n – показатель преломления окисла, λ – длина волны падающего излучения.

Зависимость на рис. 1.13, б построена для участка поверхности металла за пределами области плавления с учетом зарегистрированного интерференционного минимума отражения излучения лазера на

парах меди от системы металл – окисел.

Возможности метода по определению скорости распространения окисного слоя, образующегося в процессе лазерного воздействия на вещество, по поверхности металла показаны на рис. 1.14.

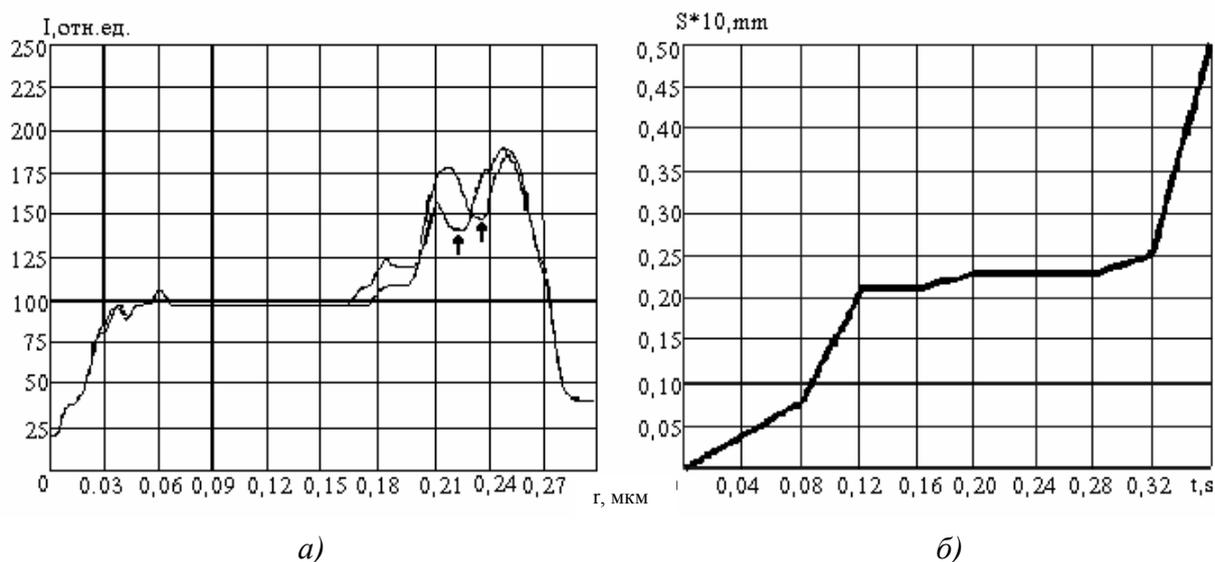


Рис. 1.14. Пример определения скорости распространения фронта окисления: а – распределение яркости изображения поверхности стали; б – зависимость радиуса S интерференционного минимума от времени

На рис. 1.14, а приведено распределение яркости изображения в некотором фиксированном направлении. Стрелками отмечено положение интерференционного минимума через промежуток времени, соответствующий двум соседним кадрам.

На рис. 1.14, б приведена соответствующая зависимость радиуса фронта распространения (интерференционного минимума) от времени.

1.6. Визуализация процесса сварки оптических волокон при помощи лазерного монитора

Одно из важных требований к волоконно-оптическим системам связи – реализация малых потерь, вносимых волоконно-оптическими элементами. Волоконно-оптические системы передачи информации, как правило, создаются не на одном непрерывном световоде, а предполагают соединения многих оптических волокон, в том числе и неразъемные, осуществляемые сваркой. Сварное соединение становится

своеобразным дефектом на пути исследования передаваемого сигнала и приводит к его дополнительному затуханию. Поэтому принципиальным становится вопрос о качестве сварного соединения.

Однако в настоящее время не существует надежных средств наблюдения области свариваемых волокон непосредственно в процессе сварки. Обусловлено это, в первую очередь, наличием ярко светящегося факела, интенсивность излучения которого превосходит интенсивность излучения самой зоны обработки, что практически исключает возможность ее визуального или телевизионного наблюдения во время технологического процесса. Поэтому как при отработке и оптимизации, так и контроле параметров этих режимов в промышленных условиях особую актуальность приобретает разработка систем наблюдения, контроля и позиционирования зон воздействия непосредственно в процессе такого воздействия в реальном времени. Эта же проблема требует решения при различных процессах взаимодействия лазерного излучения с веществом, в частности, при изучении динамики развития неустойчивостей, возникающих в конденсированной среде и являющихся следствием взаимодействия различных энергетических потоков с поверхностью вещества [15,16].

Для решения сформулированной выше задачи были проведены исследования процесса сварки оптических волокон при помощи разработанной экспериментальной установки по исследованию высокотемпературных процессов обработки устройств оптоэлектроники, блок-схема которой приведена на рис. 1.15. Установка включает в себя аппарат для электродуговой сварки оптических волокон, сопряженный с лазерным монитором на основе лазера на парах меди. Лазер на парах меди, являющийся основным элементом экспериментальной установки, осуществляет подсветку, усиление яркости изображения области обработки и фильтрацию от излучения фоновой (паразитной) засветки. В принципе, возможен и такой режим, когда этот же лазер производит обработку волокон [7], но в нашей установке проводилось исследование возможности визуализации при традиционной электродуговой сварке волокон. Сопоставление между собой последовательных во времени изображений зоны наблюдения позволяет изучить эволюцию обрабатываемой разрядом поверхности материала. Это сопоставление осуществляется системой регистрации сигнала с последующей

компьютерной обработкой изображения.

Параметры установки: диаметр луча лазера на парах меди в области зоны взаимодействия – 0,69 мм; диаметр оптического волокна – 0,125 мм; сила тока дугового разряда – 13,5 мА; время сварки – 3 с.

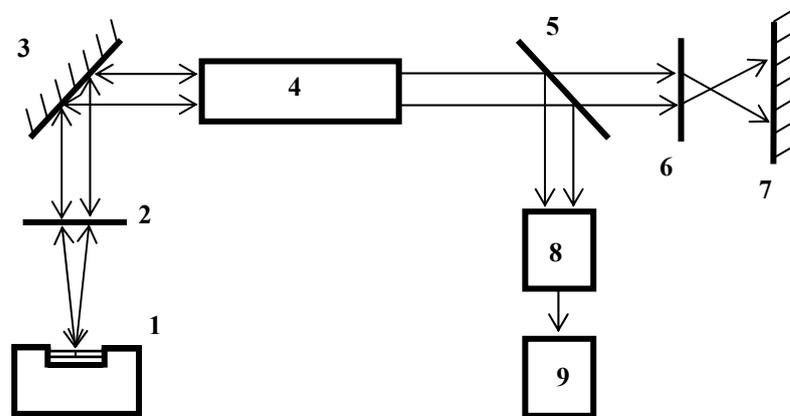


Рис. 1.15. Блок-схема экспериментальной установки для визуализации сварки оптических волокон: 1 – аппарат для сварки оптических волокон; 2 – фокусирующий объектив; 3 – поворотное зеркало; 4 – лазер на парах меди; 5 – светоделительная пластинка; 6 – проецирующая система; 7 – экран; 8 – цифровая камера; 9 – компьютер

Описанная экспериментальная установка и методика диагностики процесса сварки оптических волокон лежат в основе разработанного способа контроля соосности волоконных световодов. Предназначенные для соединения оптические волокна предварительно подготавливаются к сварке, т.е. с них на длине нескольких сантиметров специальным инструментом снимается защитная полиамидная оболочка и внутреннее покрытие световода, световод протирается спиртом и для получения качественных свариваемых поверхностей, перпендикулярных боковой поверхности световода, производится скалывание при помощи специального инструмента. После этого оптические волокна устанавливаются в зажимы сварочного аппарата и юстируются. Между их торцами устанавливается зазор требуемой величины. Контроль соосности световодов производится путем сопоставления координат боковых границ или центральных осей волоконных световодов, получаемых при компьютерной обработке изображения. Соосным положением световодов в наблюдаемой плоскости считается такое поло-

жение, при котором совпадают соответствующие цифровые значения координаты. При смещении одного световода относительно другого соответствующие координаты имеют различные значения. Для осуществления пространственной соосности оптических волокон контроль производится в двух взаимно перпендикулярных плоскостях. Затем устанавливаются ток и длительность дугового разряда, производится оплавление торцов оптических волокон и в автоматическом режиме производится сварка световодов.

Разработанная установка позволила визуализировать процесс получения сварного соединения световодов и наблюдать его от начала (позиционирование оптических волокон) до конца (выравнивание и остывание оптического волокна).

На рис. 1.16 показаны изображения свариваемых стыков оптических волокон, полученные при помощи нашей установки для четырех характерных моментов времени.

Первый момент времени (рис. 1.16, *а*) соответствует позиционированию световодов до начала сварки. Последующие два кадра (рис. 1.16, *б*, *в*) показывают непосредственно процесс электродуговой сварки. Видно, что излучение плазмы и тепловое излучение области обработки не ухудшают качество изображения.

При постановке эксперимента оптические волокна специально устанавливались с некоторыми отступлениями от требований к позиционированию. На рис. 1.16, *а* хорошо видно, что оси волокон смещены относительно друг друга, но, как показали наши эксперименты, в процессе расплавления и последующего остывания происходит выравнивание (центрирование) волокон за счет сил поверхностного натяжения расплава при относительно небольших разъюстировках оптических осей световодов (рис. 1.16, *г*). При идеальной сварке оптических волокон место соединения не должно просматриваться, а образующая сращенных световодов представлять прямую линию.

При реальной сварке возможны дефекты двух видов. С одной стороны образуется утолщение, образованное выдавленным при соединении материалом оптических волокон и неустраненное при последующем вытягивании. Подобное изменение геометрии оптического волокна приведет к неизбежному увеличению потерь на стыке свето-

ВОДОВ.

С другой стороны, возможно утончение оптического волокна в месте сварного соединения. Образующаяся клиновидность оптического волокна и механические напряжения в месте соединения неизбежно ведут к увеличению потерь и уменьшают прочность соединения.

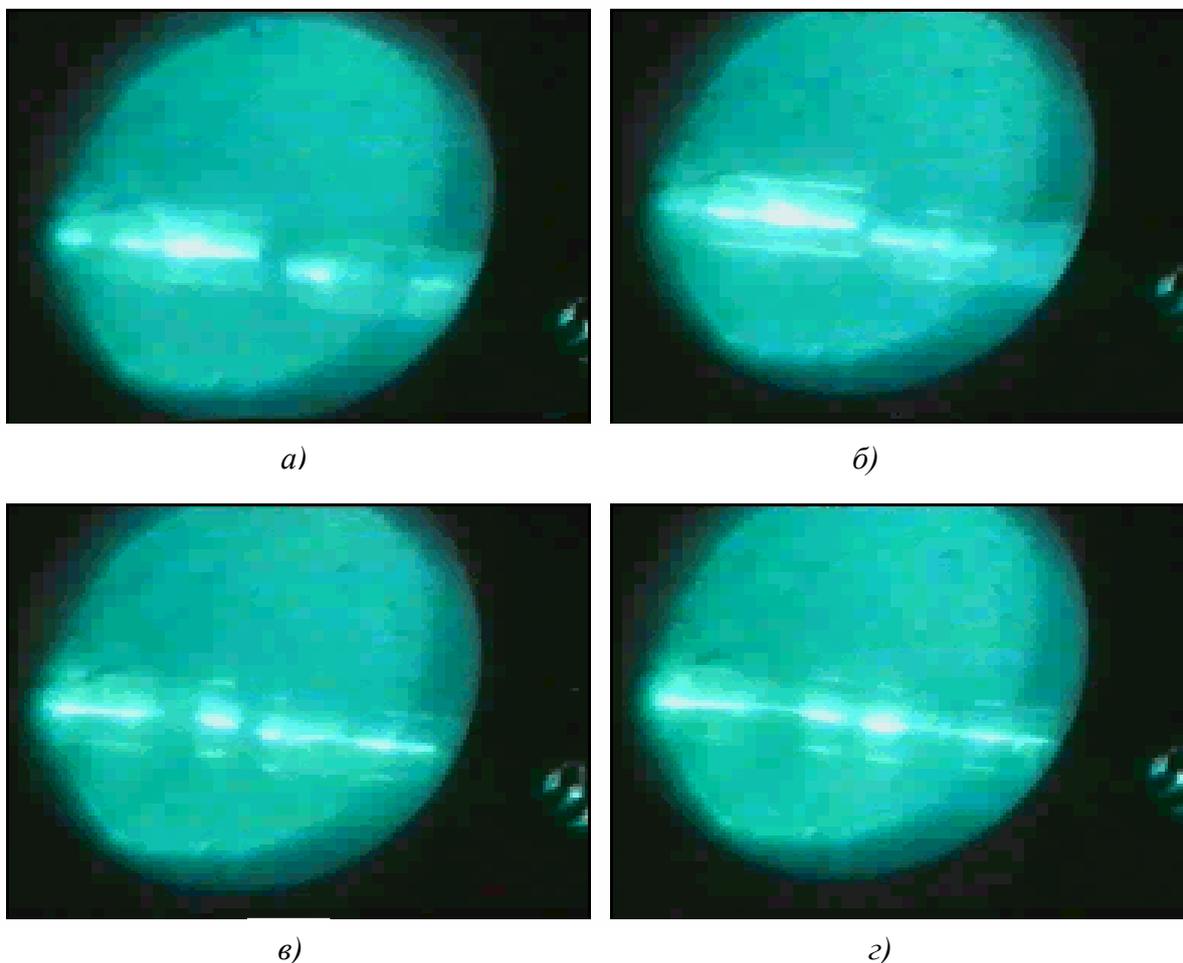


Рис. 1.16. Последовательные изображения образования сварного соединения световодов, полученные при помощи лазерного монитора. Время от начала сварки: а – 0 с (видна изначальная нецентрированность двух волокон в месте стыка); б – 1,60 с; в – 3,28 с (произошел захват – автоцентрирование – волокон при их сварке); г – 4,36 с

Подобные дефекты могут быть вызваны установлением ошибочного зазора между торцами свариваемых световодов и следующим после соединения вытягиванием на ошибочную величину. В первом случае величины зазора и вытягивания меньше требуемых, во втором – больше требуемых. На рис. 1.16, г отчетливо видно утолщение в месте соединения световодов порядка 9 мкм, что показывает возможности пред-

лагаемой методики по выявлению подобных дефектов.

Величина проплавления световода зависит от ряда параметров, как устанавливаемых оператором перед сваркой (величина тока дугового разряда, длительность дугового разряда, зазор между торцами оптических волокон), так и независимых от оператора (характеристики материалов сердцевины и оболочки оптических волокон, величина атмосферного давления и т.п.).

Исследование поведения материала оптических волокон при различных управляющих (устанавливаемых) параметрах в зависимости от неконтролируемых непосредственно в процессе сварки параметров и управление качеством получаемого при этом сварного соединения позволяет в дальнейшем перед сваркой правильно выбрать ток и длительность дугового разряда и зазор между торцами световодов. Предлагаемая схема визуализации сварки оптических волокон позволяет получать информацию и обрабатывать ее компьютерными средствами в реальном масштабе времени, а значит корректировать устанавливаемые параметры непосредственно при сварке при введении соответствующей обратной связи в технологический процесс.

1.7. Гидродинамика формирования микроструктур при лазерном воздействии на вещество

При плавлении металлов под действием лазерного излучения или других концентрированных потоков энергии в расплаве могут возникнуть замкнутые течения. Интенсивность и характер течений определяют особенности переноса тепла и вещества, оказывая существенное влияние на протекание различных технологических процессов. Одной из возможных причин развития таких течений является действие термокапиллярных сил. Явление термокапиллярной конвекции изучалось теоретически и экспериментально во многих работах, однако, условия возникновения многовихревых течений остаются недостаточно изученными. Экспериментально и на основе численного моделирования было показано, что при достижении числом Рейнольдса-Марангони определенного, достаточно большого, значения возможен режим двухвихревого течения, когда наряду с тонким вихрем у поверхности расплава формируется второй вихрь в придонной области. Течение с двумя вихрями в приповерхностном слое получено при

численном решении задачи термокапиллярной конвекции в работах.

Гидродинамические процессы в ванне расплава

Гидродинамические процессы на поверхности ванны расплава исследовались при воздействии лазерного излучения на образцы из стали различных марок, в том числе с покрытием из хрома, титанового сплава, других металлов и сплавов, а также на парафин, используемый в качестве модельного материала [11].

Ванна расплавленного под действием лазерного излучения материала отчетливо выделялась на фоне поверхности материала не только по полному разрушению первоначального микрорельефа, но и по ярко выраженной границе, представляющей собой фронт сильного увеличения отражения излучения лазера на парах меди и повторяющей форму пятна воздействующего излучения твердотельного лазера. На распределении яркости изображения граница ванны расплава выделяется как ярко выраженный локальный максимум (рис. 1.17, граница ванны расплава отмечена стрелками).

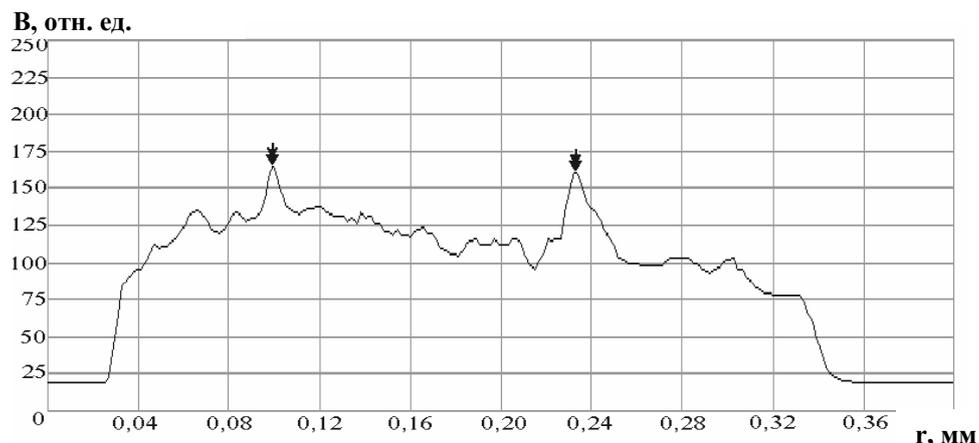


Рис. 1.17. Распределение яркости изображения поверхности образца из покрытой хромом стали, расплавленной под действием лазерного излучения

При продолжающемся воздействии лазерного излучения фронт повышенного отражения, соответствующий границе ванны расплава, радиально расходится от центра пятна лазерного излучения на поверхности образца, пока не достигнет некоторого максимального радиуса. Очевидно, максимальный радиус фронта соответствует расстоянию от центра лазерного пятна на поверхности образца, на котором поступление тепловой энергии компенсируется различного рода по-

терями.

Математическая модель термокапиллярной конвекции

В образовавшейся под действием лазерного излучения ванне расплава возможно установление режима термокапиллярной конвекции. Исследование процессов теплопередачи в условиях конвективного передвижения среды сводится к решению нелинейной системы дифференциальных уравнений в частных производных, включающей уравнения законов сохранения энергии, импульса и массы, уравнение состояния и т.п. В полной постановке такая система довольно сложна, и даже приближенное её решение удастся получить далеко не во всех случаях. При изучении особенностей конвективного теплообмена обычно прибегают к различного вида упрощениям, которые, не искажая физической сути явления, позволяют исследовать его с помощью доступных методов. Наиболее часто используется приближение, в котором исследуемая среда считается несжимаемой, а её физические характеристики (кроме плотности) постоянными, не зависящими от температуры. Такой подход известен как приближение Буссинеска.

Система уравнений конвективного теплопереноса в приближении Буссинеска для обычных неньютоновских жидкостей имеет вид:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + (\vec{V}\nabla)\vec{V} = -\frac{1}{\rho_0}\nabla P + \nu\Delta\vec{V} - g\beta(T - T_0), \\ \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{V}\nabla T = a\Delta T, \\ \operatorname{div}(\vec{V}) = 0, \\ \rho = \rho_0[1 - \beta(T - T_0)] \end{array} \right. , \quad (1.38)$$

где ρ_0 – среднее значение плотности при постоянной температуре T_0 ; β – коэффициент теплового расширения жидкости; ν – кинематическая вязкость; a – коэффициент температуропроводности.

Эта система уравнений определяет четыре неизвестные функции \vec{V}, T, P, ρ – вектор скорости, поле температуры, давление и плотность соответственно. Она решается при заданных граничных и начальных условиях, определяемыми условиями задачи. При переходе к безразмерным переменным используются масштабы и безразмерные комплексы, однозначно определяемые геометрией и физическим содержанием модели. При этом уравнения и граничные условия будут со-

держат характерное расстояние L , время τ_0 температуры $\Delta T = T - T_0$, физические параметры ν , a , $g \cdot \beta$ войдут в состав критериев подобия. Обычно в качестве безразмерных комплексов выбирают параметр Грасгофа $Gr = g\beta L^3 \Delta T / \nu^2$, Прандтля $Pr = \nu / a$ и Струхала $Sh = L^2 / (\tau_0 \nu)$.

Численное исследование описанной выше модели стационарной термокапиллярной конвекции в ванне расплава с использованием созданной программы позволило получить некоторое представление об особенностях конвективного движения в ванне расплава. В результате численного моделирования были исследованы различные режимы конвективного движения.

В общем случае, соответствующем режиму слабого нагрева ($Pr = 1$, $Q = 10$, $L = 3$, $r_0 = 1$), движение расплава имеет вид одной масштабной термокапиллярной ячейки, занимающей всю область расплава (рис. 1.18, 1.19).

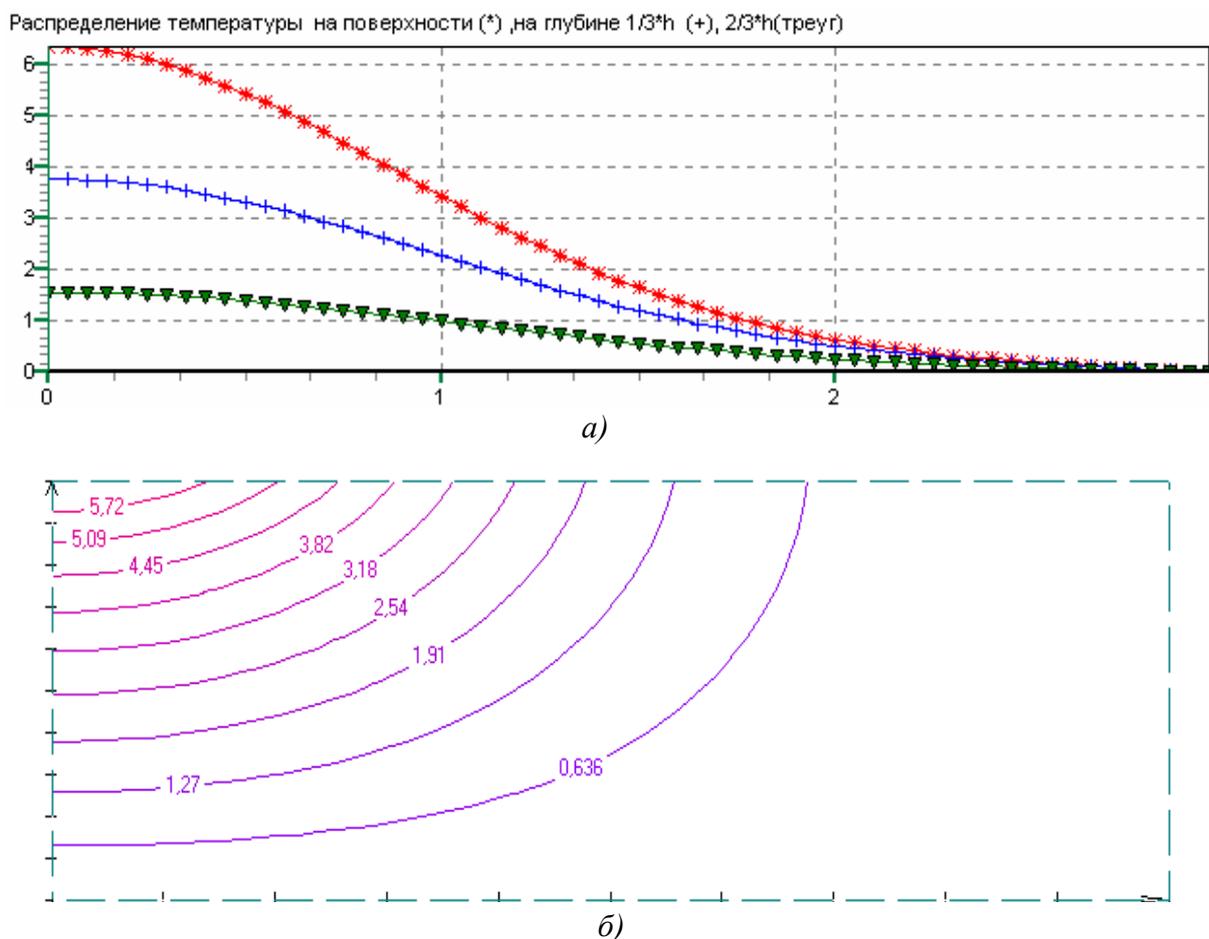
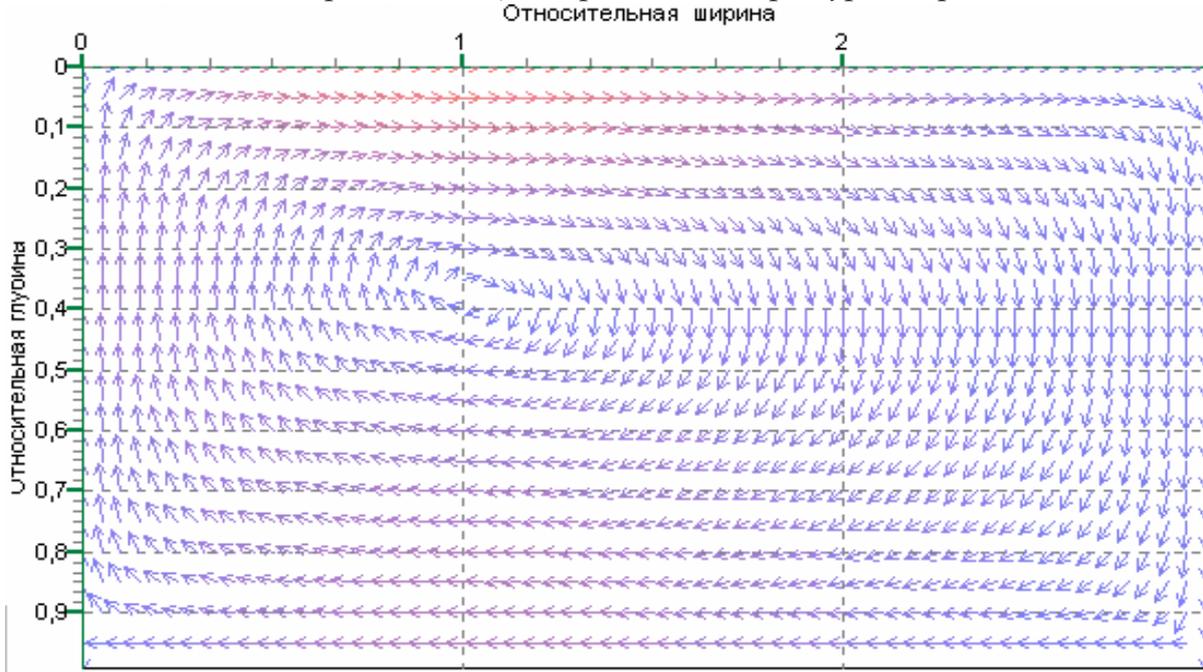


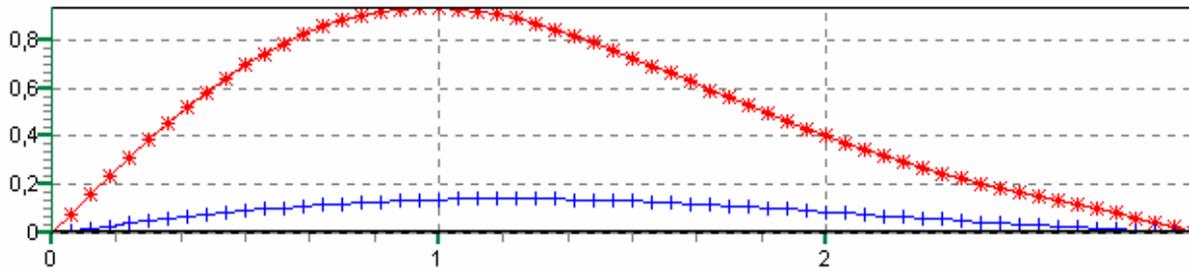
Рис. 1.18. Параметры поля температуры при слабом нагреве $Pr = 1$, $Q = 10$, $L = 3$, $r_0 = 1$: а – распределение температуры на поверхности, на глубине

$h/3, 2/3h$; б – изотермы, делящие перепад температуры на равные части

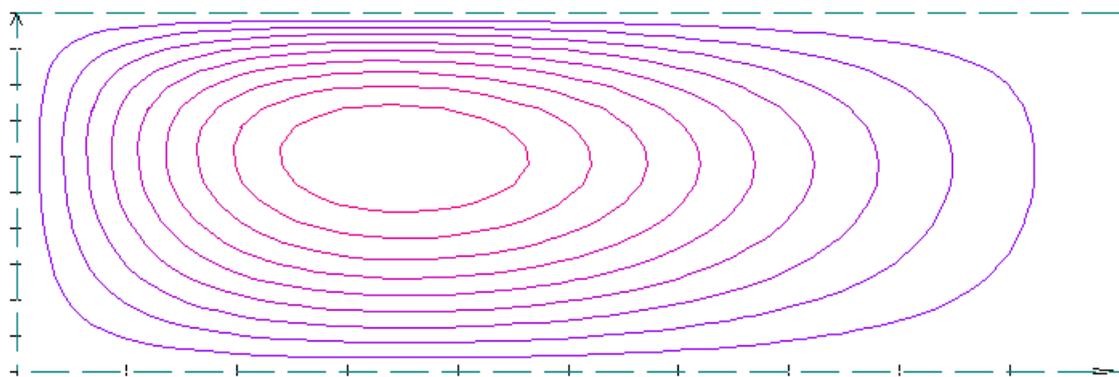


а)

Распределение горизонтальной скорости на поверхности (*) и на глубине $1/3^*h$ (+)



б)



в)

Рис. 1.19. Параметры поля скоростей при слабом нагреве $Pr = 1$, $Q = 10$, $L = 3$, $r_0 = 1$: а – векторное поле скоростей; б – распределение горизонтальной скорости на поверхности и на глубине $h/3$; в – линии тока

Основные свойства движения следующие. Расплав движется от центра к границе плавления. Течение жидкости в направлении действия поверхностной силы занимает приблизительно от $1/4$ до $1/2$ толщины слоя расплава, возвратный поток – остальную часть. Максимальное значение скорости конвекции v_{max} достигается на свободной поверхности на расстоянии приблизительно r_0 от центра нагрева. В случае мелкой ванны расплава $L > 4$, в удаленной от центра нагрева области на расстоянии большем $3 \cdot r_0$, скорость конвекции и изменение температуры пренебрежимо малы.

Корректность построенной модели можно оценить, исследуя качественное изменение рассчитанных результатов при заданном модельном изменении определяющих параметров системы. При уменьшении относительной полуширины потока мощности на свободной поверхности размер термокапиллярных ячеек уменьшается, и они прижимаются к оси симметрии, при увеличении до величины порядка ширины ванны расплава центр ячеек начинает прижиматься ближе к границе плавления. При постепенном увеличении радиуса ванны расплава в диапазоне от $L = 4$ до $L = 10$ эффективный размер термокапиллярной ячейки практически не изменяется. С ростом нагрева происходит увеличение длины термокапиллярной ячейки.

Центр вихря сдвигается слегка вправо, оставаясь по-прежнему на расстоянии порядка единицы от оси симметрии. Линия поворота, разделяющая прямой и возвратный потоки, вдоль которой $v_x = 0$, становится с ростом Q более наклонной, особенно заметно поднимаясь вверх в области нагрева. Увеличивается максимальный перепад температур, при этом увеличивается и размер зоны прогрева, изотермы опускаются и удаляются от источника тепла. Одновременно с этим увеличивается и интенсивность конвективного движения. Увеличение скорости конвекции приводит, естественно, к увеличению конвективного переноса тепла. Вид изотерм при этом существенно меняется. Если при малых интенсивностях нагрева вид изотерм практически

совпадает с изотермами в неподвижной среде, то при дальнейшем повышении мощности нагрева постепенно происходит характерное выгибание изотерм вдоль линий тока, что обуславливается именно увеличением роли конвективной составляющей теплопереноса.

Похожее явление происходит, если при некотором фиксированном значении мощности нагрева постепенно увеличивать Pr . Физически это будет соответствовать уменьшению коэффициента температуропроводности. Если скорость кондуктивного теплопереноса уменьшается, то, соответственно, возрастает роль конвективного. Это выражается в том же характерном изгибе изотерм и формировании обширной области с достаточно равномерно распределенной температурой. Особенность подобного режима течения в том, что в нижней части ванны температура в центре меньше, чем на периферии. А это, в свою очередь, означает, что в задаче с подвижными границами нестационарное плавление при таких параметрах может привести к формированию формы фронта плавления с возвышением под областью нагрева.

Так как расчетная программа поддерживает возможность ввода реальных физических параметров с дальнейшим их пересчетом в безразмерные комплексы модели, то были проведены численные эксперименты для реальных материалов.

Например, расчеты для типичной стали с параметрами, взятыми из эксперимента ($R = 0,1$ см, $H = 0,02$ см, $r_0 = 0,01$ см, $q_0 = 4 \cdot 10^5$ Вт/см²), дали следующие характеристики термокапиллярной конвекции в расплаве: $\Delta T = 39$ К, $v_{max} = 49$ см/с.

Для стали, как и для большинства металлов, число Прандтля значительно меньше единицы $Pr \cong 0,1$, и влияние конвекции на распределение температуры почти незаметно даже при больших плотностях мощности в эксперименте, до $q_0 = 10^6$ Вт/см². В связи с этим при моделировании получается достаточно маленькое значение максимального перепада температур на поверхности $\Delta T < 100$ К, что, конечно, вроде бы, не согласуется с реальным экспериментом для металлов, когда при малом радиусе и глубине ванны расплава в центре достигается температура кипения и начинается развитое испарение. Однако нужно учитывать, что данная модель разработана в стацио-

нарной постановке. В реальном эксперименте с высокими интенсивностями нагрева режимы движения расплава быстро меняются во времени и для их изучения значительный интерес представляют экспериментальные исследования.

***Математическое моделирование динамических процессов
при образовании структур и неустойчивостей на поверхности
вещества***

В данном разделе на основе многовариантных расчетов численной модели термокапиллярной конвекции анализируются условия образования многовихревой конвекции и возможности моделирования таких течений с помощью сравнительно простых моделей.

Будем рассматривать течение вязкой несжимаемой жидкости в бесконечно длинной полости прямоугольного сечения, находящейся под воздействием ленточного источника тепла со стороны свободной поверхности. Пусть характеристики источника остаются постоянными вдоль длины полости и симметричны относительно среднего сечения полости. При такой геометрии задачи течение будет описываться плоскими полями. Возьмем произвольное сечение, перпендикулярное длине полости, и введем декартову систему координат. Начало координат поместим в центре дна, ось OY направим вертикально вверх, ось OX – вправо. Обозначим высоту полости через h , полуширину – L . Тогда, с учетом симметрии течения относительно оси OY , достаточно построить модель для области $\Omega = [0, L] \times [0, h]$.

Математическая модель включает в себя уравнение неразрывности, уравнения Навье-Стокса, уравнение конвективного переноса тепла, а также начальные и граничные условия. Начальные условия определяют начальное равновесное состояние жидкости и сводятся к нулевым значениям скорости жидкости и одинаковым по всему объему значениям давления и температуры. В задачах о движении расплавленного металла начальная температура принимается равной температуре плавления. Поскольку уравнения модели содержат только производные от давления и температуры, то целесообразно перейти от абсолютных значений давления и температуры к разности между абсолютными значениями и начальными. После такой замены все начальные условия становятся нулевыми.

В рассматриваемой модели используются граничные условия трех типов: свободная поверхность, линия симметрии и твердая стенка. На твердых поверхностях, ограничивающих движение жидкости (правая граница и дно области), для механической части задачи формулируются условия прилипания, которые для неподвижной стенки сводятся к равенству скорости жидкости. Для уравнения теплопередачи на твердой стенке задаются условия первого рода, т.е. температура стенок области полагается постоянной и равной начальной температуре. Это условие соответствует контакту жидкости с хорошим проводником тепла большого размера, когда поток тепла через границу может иметь любое значение. Следует отметить, что такое граничное условие при любом стационарном внешнем потоке тепла гарантирует существование установившегося решения. На линии симметрии (ось OY) нормальная составляющая скорости должна обращаться в ноль, тангенциальная составляющая скорости принимать экстремальное значение и отсутствовать поток тепла через такую границу.

Будем считать свободную поверхность жидкости плоской и стационарной. Тогда кинематическое условие сводится к обращению в ноль нормальной к поверхности компоненты скорости. Динамическое условие определяет компоненты тензора напряжений на свободной поверхности через внешние поверхностные силы. При этом давление на поверхность должно быть равно внешнему давлению, которое совпадает с начальным давлением, а тангенциальная компонента силы вязкого трения равна термокапиллярной силе, т.е.

$$\eta \frac{\partial V_x}{\partial y} = -\sigma_T \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (1.39)$$

где η – динамическая вязкость, V_x – проекция скорости на ось OX , T – температура.

$$\sigma_T = -\frac{\partial \sigma}{\partial T}, \quad (1.40)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения.

Граничные условия для уравнения переноса тепла определяются характеристиками внешнего источника тепла. Локальный нагрев принято моделировать граничными условиями второго рода, задавая распределение плотности потока тепла в виде

$$q = q_0 \exp\left(-\frac{x^2}{r_0^2}\right), \quad (1.41)$$

где q_0 – максимальная плотность потока, r – характерный размер (радиус) источника тепла.

Из анализа динамического условия следует, что математически удобнее задавать граничные условия в виде условий первого рода. В этом случае $\frac{\partial T}{\partial x}$ на поверхности можно считать известным, и поэтому механическая часть задачи может решаться не зависимо от тепловой. Это удобно хотя бы потому, что погрешности решения уравнения переноса тепла не влияют на поле скорости жидкости.

В наших расчетах использовались модели с граничными условиями на свободной поверхности первого и второго рода. Решение задачи зависит от физических констант, характеризующих свойства жидкости, геометрии области, тепловых и гидродинамических условий на границах и в начальный момент времени. Чтобы обобщить решение задачи и уменьшить число параметров, от которых зависит решение, вводят безразмерные переменные. Используя методы теории размерности, построим модель в безразмерных переменных.

Выберем в качестве единиц измерения длины $m_l = h$, скорости $m_v = \frac{v}{h}$, времени $m_t = \frac{h^2}{v}$, давления $m_p = \frac{\rho v^2}{h^2}$, где ρ – плотность жидкости, v – кинематическая вязкость. Масштаб температуры целесообразно определять в зависимости от граничных условий на свободной поверхности для граничных условий первого рода $m_T = T_m$, где T_m – максимальное значение температуры на поверхности; для граничных условий второго рода $m_T = \frac{q_0 h}{\chi}$, где χ – коэффициент теплопроводности. Для изучения возможностей модели проводились расчеты течений различной интенсивности на равномерных сетках с шагами $h = 0,1; 0,05; 0,025; 0,0125$ и неравномерных, когда в приповерхностном слое использовались сетки с шагами в 2, 4, 8, 16 раз меньше шага основной сетки.

Анализ результатов расчетов показал, что применение равномер-

ных сеток возможно для расчета течений малой интенсивности при $Ma \leq 10^3$. Использование неравномерных сеток позволяет рассчитывать режимы с умеренной интенсивностью движения, когда $Ma \leq 10^5$. Для расчета высокоинтенсивных течений при $Ma \geq 10^6$ разностная схема становится практически неприменимой из-за того, что условие устойчивости требует применения сеток с чрезвычайно малыми шагами.

Считается, что многовихревые течения возможны только при больших значениях числа Марангони. На наш взгляд, это утверждение является чересчур общим. Действительно, течение с несколькими вихрями, расположенными вдоль поверхности жидкости, возможно, например в том случае, если на соседних участках поверхности силы поверхностного натяжения имеют противоположное направление. Формально это возможно, если на поверхности задано периодическое распределение температуры. Даже при малых значениях числа Марангони, в принципе, возможны режимы многовихревой конвекции, причем при периодическом изменении температуры вдоль поверхности направления вращения соседних вихрей противоположны.

Одинаковое направление вращения вихрей очевидно можно получить, если $\partial T / \partial x$ на поверхности не меняет знака, но существуют участки поверхности, на которых $\partial T / \partial x = 0$. Серия расчетов на модели с граничными условиями первого рода показала, что если участки поверхности жидкости, на которых $\partial T / \partial x = 0$ достаточно велики, то соседние вихри не сливаются в один, образуя многовихревую структуру.

Тепловое воздействие локального источника принято моделировать граничными условиями вида

$$\partial T / \partial y = \exp(-x^2 / r_0^2). \quad (1.42)$$

Расчеты модели с таким источником тепла при $Ma \leq 10^5$ и $A \leq 20$ не показали формирования второго приповерхностного вихря. Однако при анализе результатов расчетов было замечено, что с увеличением числа Марангони и аспектного отношения единственный вихрь остается локализованным в районе максимальной плотности потока и не перемещается к правой стенке полости. В то же время при умеренных значениях числа Марангони (10^2 - 10^4) и достаточно большом аспектном отношении ($A = 10$) распределение температуры по поверхности мало отличается от распределения плотности потока. Последнее об-

стоятельность позволяет надеяться, что небольшие изменения распределения плотности потока приведут к аналогичным изменениям распределения температуры.

Для проверки этих предположений было выбрано распределение потока со «ступенькой», когда граничное условие задается в виде

$$\frac{\partial T}{\partial y} = \begin{cases} \exp(-x^2 / r_0^2), & x \in [0, x_1) \\ \exp(-x_1^2 / r_0^2), & x \in [x_1, x_2) \\ \exp(-x^2 / r_0^2), & x \in [x_2, A) \end{cases} \quad (1.43)$$

Изменяя значения x_1, x_2 , можно получать «ступеньки» различной длины и высоты.

Расчеты показали, что второй вихрь формируется в месте, где заканчивается «ступенька». Если «ступенька» относительно короткая, то по мере развития течения второй вихрь сливается с первым и устанавливается одновихревая структура. Если «ступенька» достаточно длинная, то между вихрями сохраняется область низких скоростей, и второй вихрь наблюдается и в установившемся режиме. Интенсивность второго вихря зависит от высоты «ступеньки»: чем выше «ступенька», тем больше скорость течения жидкости во втором вихре. Направление циркуляции жидкости в обоих вихрях одинаковое.

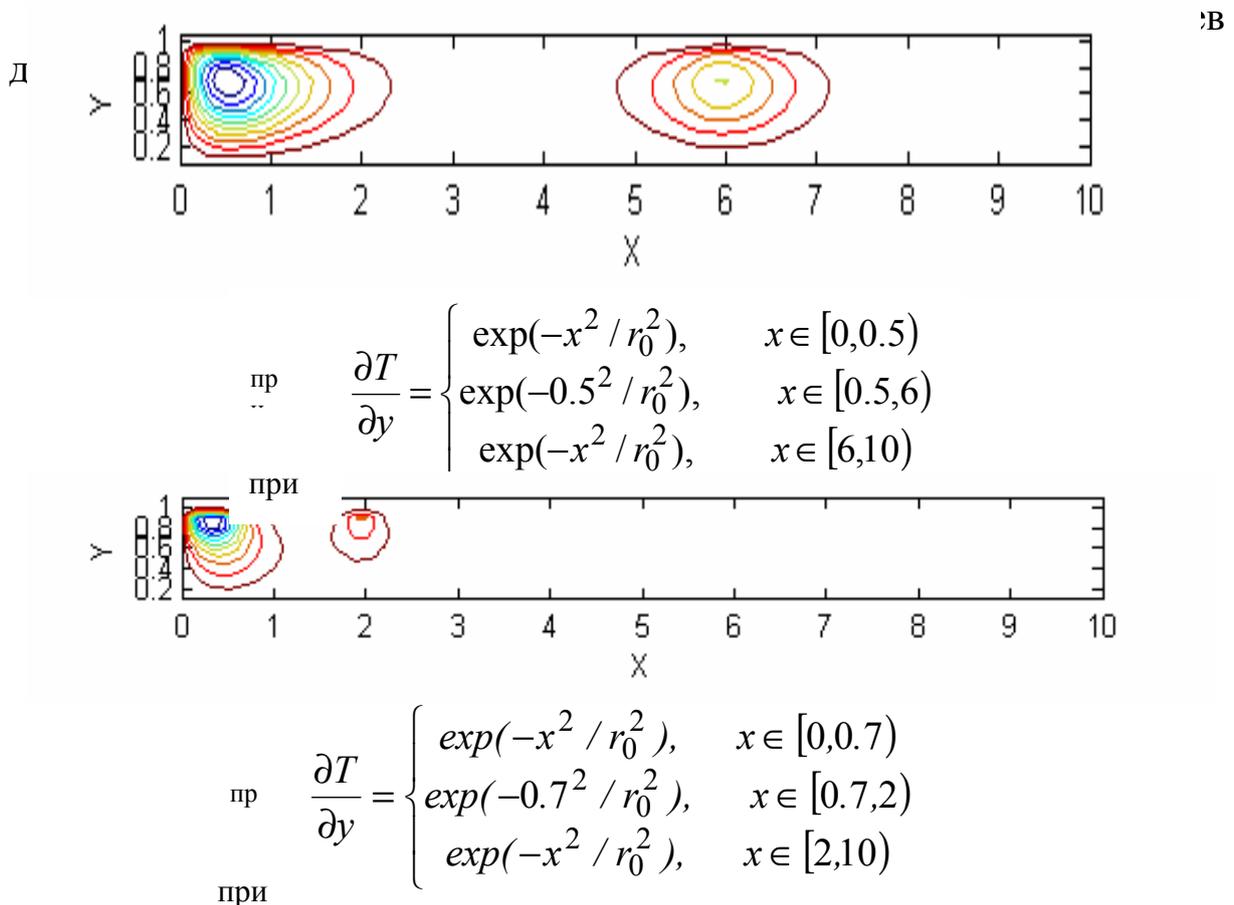
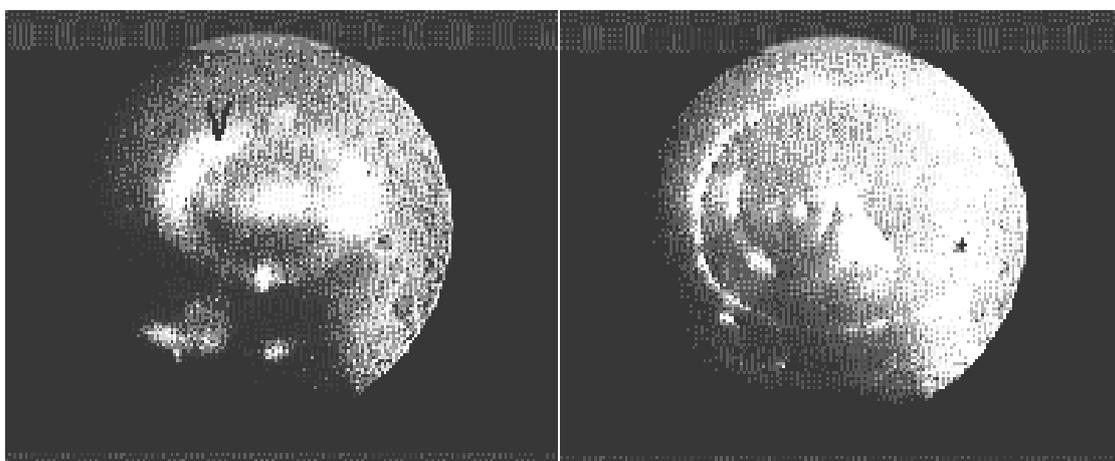


Рис. 1.20. Многовихревая конвекция

Таким образом, показано, что многовихревая конвекция принципиально возможна при умеренных значениях числа Марангони и специальном распределении потока тепла.

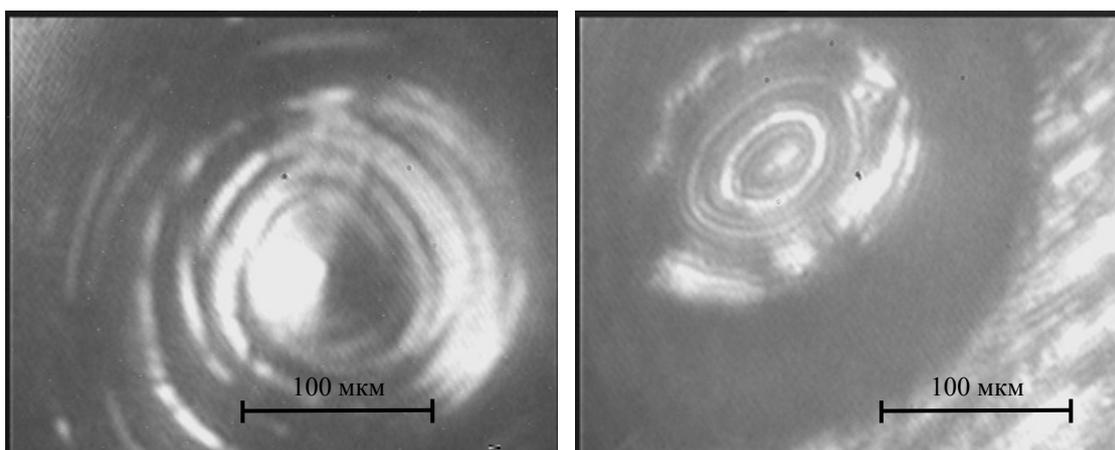
Экспериментальные результаты

При исследовании плавления при воздействии лазерного излучения интенсивностью $4 \cdot 10^5$ Вт/см² на образец из титанового сплава на поверхности расплавленного материала наблюдались гидродинамические волны, расходящиеся от центра пятна лазерного излучения к границе ванны расплава (рис. 1.21).



а)

б)



в)

г)

Рис. 1.21. Гидродинамические волны на поверхности материала, индуцированные лазерным излучением: а – в течение воздействия лазерного излучения; б – после прекращения действия лазерного излучения; в – волны на поверхности расплавленного свинца; г – волны на поверхности расплавленного титана

Эти волны обусловлены действием сил поверхностного натяжения и давлением отдачи паров материала. На рис. 1.21, *а* показана ванна расплава в течение воздействия лазерного излучения на поверхность материала (гидродинамическая волна отмечена стрелкой), на рис. 1.21, *б* показаны застывшие волны на поверхности материала после прекращения действия лазерного излучения. Исследования показали возможность определения таких параметров, как временной и пространственный периоды поверхностных волн и радиальная скорость их распространения. Было обнаружено, что период поверхностных волн не только является величиной переменной, но и наблюдаются срывы волнового процесса. Очевидно, в такие моменты волновая неустойчивость разрушается в результате более сильного перемешивания расплавленного материала.

Исследования поведения поверхности расплавленного свинца при продолжающемся воздействии лазерного излучения позволили зарегистрировать поверхностные волны и получить изображения, позволяющие определить их длину волны (рис. 1.21, *в*).

Полученная при помощи лазерного монитора видеозапись обрабатывалась специально разработанной программой. На рис. 1.22 приведен фрагмент работы программы в режиме обработки динамических процессов, позволяющем строить распределения яркости изображения в заданном сечении (в данном случае в пределах выделенного черным цветом отрезка на кадре записи) и на их основе определять пространственные характеристики регистрируемых процессов и их изменения.

Определенная таким образом длина волны на поверхности расплавленного свинца составила 20 мкм, а на поверхности расплавленного титана – 8 мкм. Волны считаются капиллярными при длинах волн, удовлетворяющих условию [16]

$$k \gg \sqrt{\frac{g\rho}{\alpha}}, \quad (1.44)$$

где k – волновой вектор, g – ускорение свободного падения, ρ – плотность вещества, α – коэффициент поверхностного натяжения.

Для материалов облучаемых образцов с плотностями $\rho_{\text{св}} = 11336 \text{ кг/м}^3$ и $\rho_m = 4505 \text{ кг/м}^3$, коэффициентами поверхностного натяжения $\alpha_{\text{св}} = 0,4 \text{ Н/м}$

и $\alpha_m = 1,5 \text{ Н/м}$ [17] и наблюдаемых на поверхности расплавленного материала волн с волновыми векторами $k_{cb} = 3,1 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$ и $k_m = 7,9 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$ условие (1.44) выполняется. Следовательно, регистрируемые волны можно рассматривать как капиллярные.

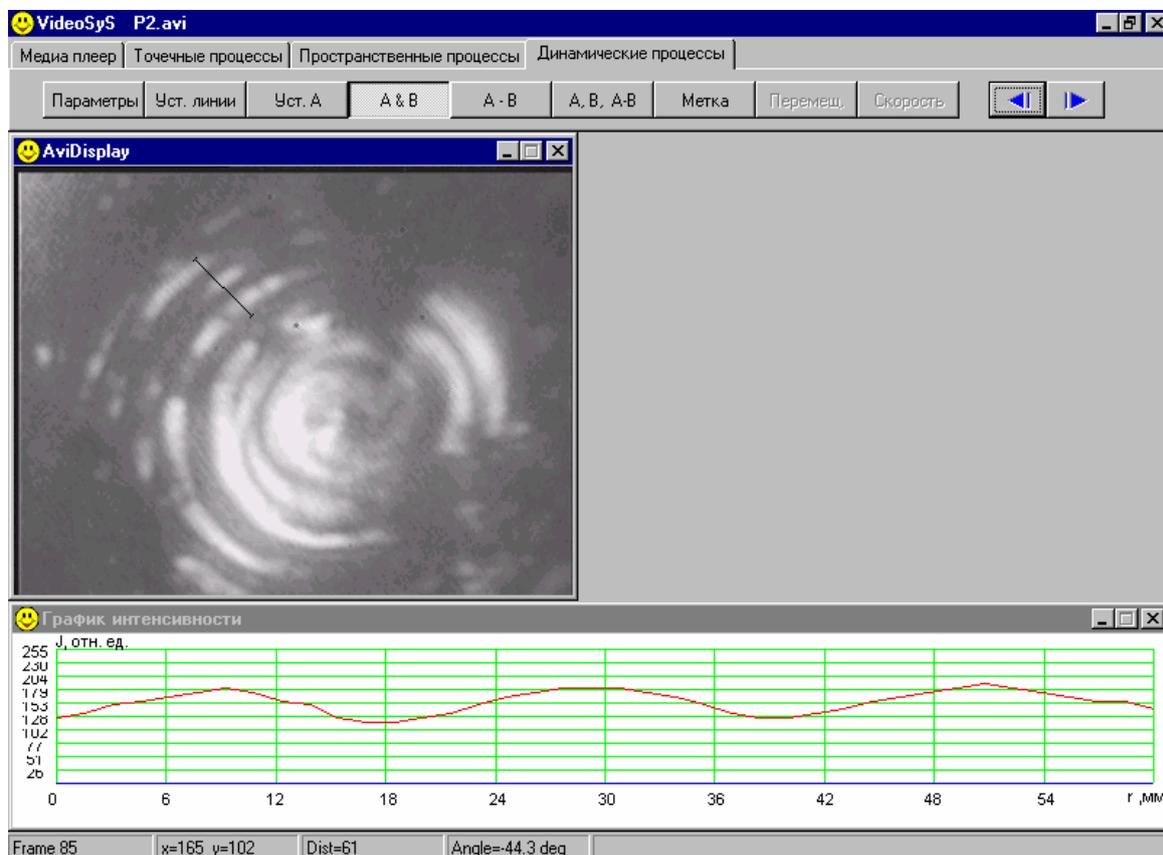


Рис. 1.22. Распределение яркости изображения, полученного после компьютерной обработки

Описанные выше структуры на поверхности расплавленных металлов регистрировались при воздействии лазерного излучения мощностью $15 \div 40 \text{ Вт}$, сфокусированного в пятно диаметром $0,1 \text{ мм}$, что соответствует диапазону интенсивности $2 \div 5 \cdot 10^5 \text{ Вт/см}^2$.

Волновые структуры на поверхности расплава, подобные показанным на рис. 1.21, в, г, регистрировались не все время лазерного воздействия. Они разрушались, сменяясь ламинарным на поверхности движением расплава от центра каверны к ее периферии (иногда с ярко выраженным валом выхода на поверхность объемного термокапиллярного вихря) или движением с сильным перемешиванием. При про-

должающемся лазерном воздействии эти режимы движения расплава (ламинарного, волнового и вихревого) повторялись, сменяя друг друга, неоднократно. Переход от ламинарного движения расплавленного свинца к сильному перемешиванию и снова к ламинарному показан на рис. 1.23.

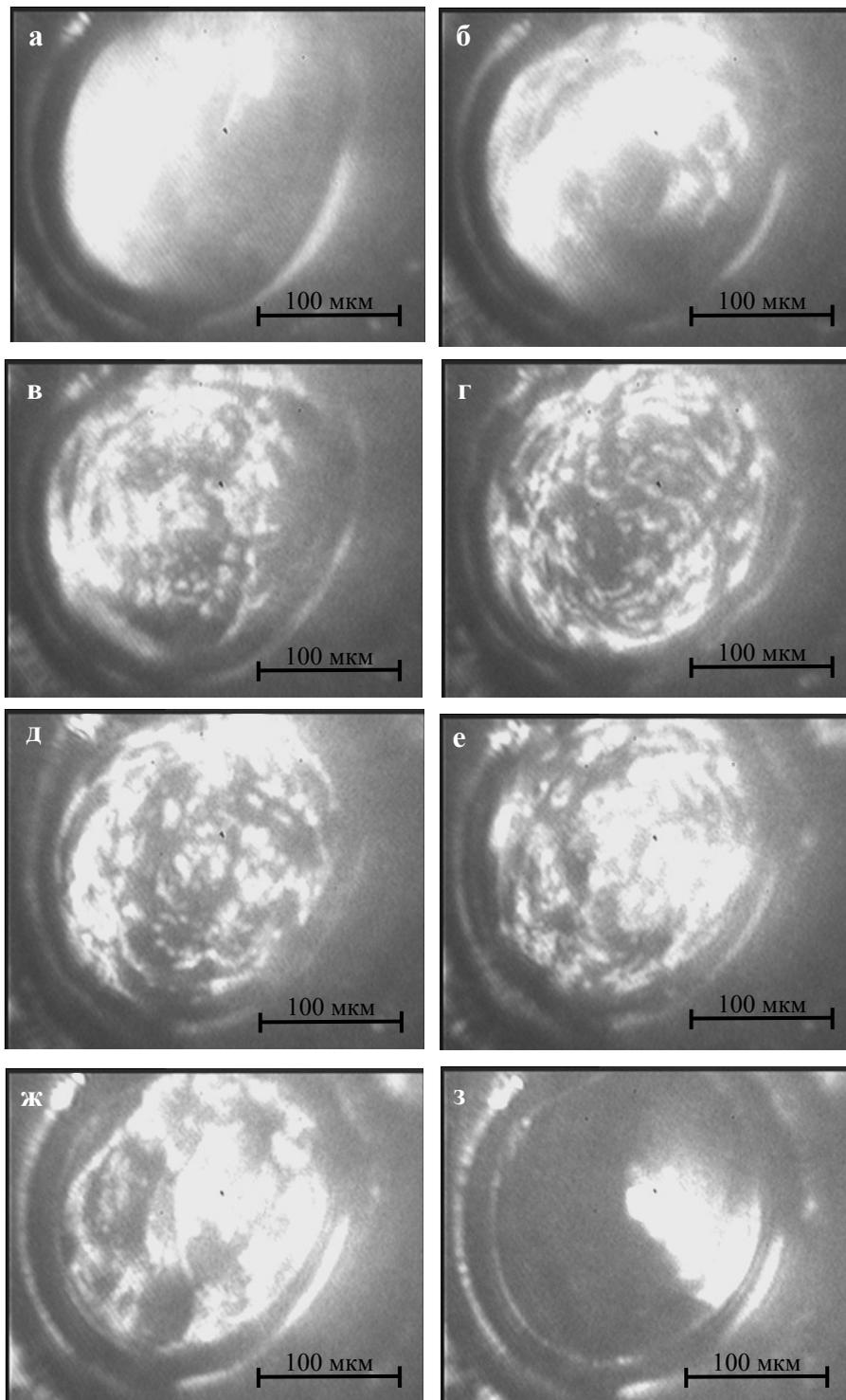


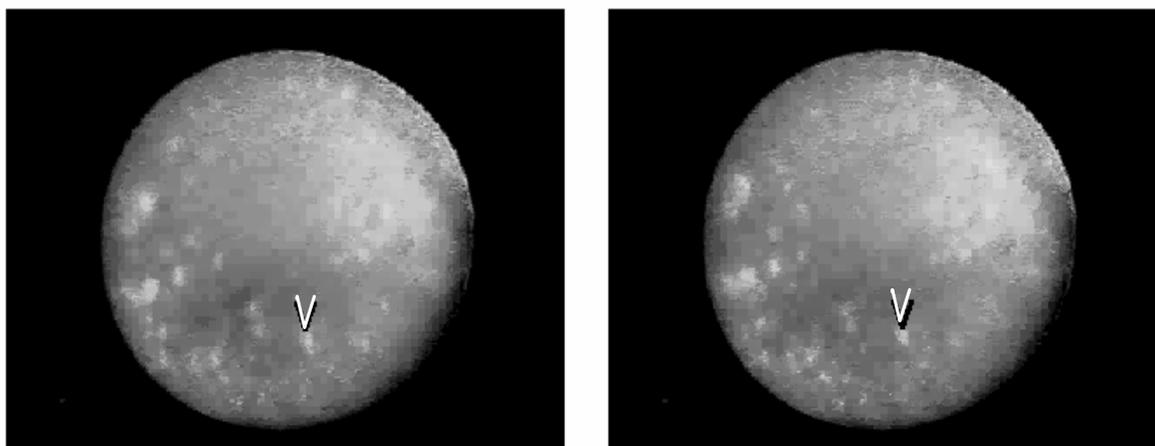
Рис. 1.23. Переход от ламинарного движения расплавленного свинца к движению с сильным перемешиванием (а – г) и снова к ламинарному (д – з) (временной интервал между изображениями 0,08 с)

Высокая яркость изображения, создаваемого лазерным монитором, позволила производить его регистрацию с малым временем экспозиции. При исследованиях со временем экспозиции 125 мкс были зарегистрированы поверхностные волны с длиной волны 5 мкм. При стандартной видеозаписи со временем экспозиции 40 мс эти волны сливаются в сплошную полосу. Мелкомасштабные волны были зарегистрированы на начальном этапе формирования ванны расплава, когда ее глубина еще не велика.

При продолжающемся воздействии лазерного излучения длина волны регистрируемых поверхностных волн увеличивается. Однако при этом длина волны оказывается непостоянной. Она уменьшается в направлении от центра лазерной каверны к ее краям. Возможно, это уменьшение длины поверхностной волны связано с уменьшением толщины слоя расплава. При экспериментальных исследованиях с малым временем экспозиции было обнаружено одновременное существование поверхностных волн с разными длинами. Волна с меньшей длиной оказалась промодулированной крупномасштабной волной.

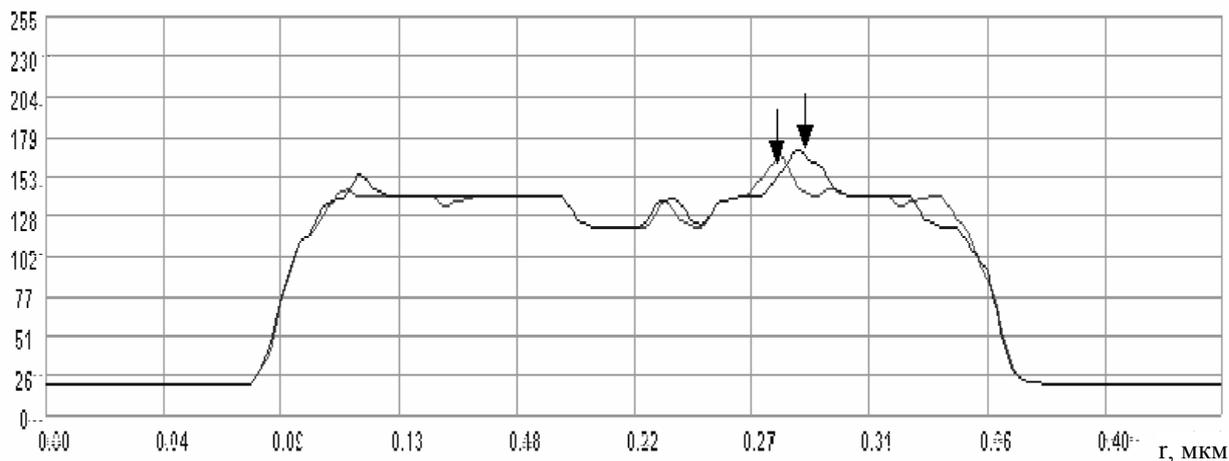
Движение расплавленного материала при сильном перемешивании исследовалось на модельном материале (парафине). Для лучшей визуализации процесса использовались маркеры (частицы материала с высокой отражательной способностью), по перемещению которых фиксировалось движение потоков расплавленного материала.

Последовательные кадры изображения поверхности расплавленного парафина приведены на рис. 1.24, а (один из маркеров отмечен стрелкой).



В, отн. ед.

а)



б)

Рис. 1.24. Движение расплавленного лазерным излучением материала: а – изображения поверхности расплавленного парафина, полученные при помощи лазерного монитора; б – распределение яркости изображений поверхности расплавленного парафина в сечении, проходящем через маркер (максимумы яркости изображения, соответствующие маркеры отмечены стрелками)

На рис. 1.24, б приведены соответствующие этим кадрам распределения яркости изображения в сечении, проходящем через маркер, позволяющие зарегистрировать его смещение, неразличимое при визуальном контроле.

Воздействие лазерного излучения на материал продолжалось в течение 9,44 с. Начало плавления сопровождалось исчезновением маркеров, которые тонули в расплавленном материале. Появление марке-

ров через 0,48 с связано, очевидно, с возникновением в ванне расплава потоков, выносящих их на поверхность. Интенсивное перемешивание расплавленного материала наблюдалось через 2,88 с после начала плавления. При этом на периферии ванны расплава образуются устойчивые области вихревого движения.

Контрольные вопросы

1. Основные методы диагностики лазерно-индуцированных процессов.
2. Методы измерения локальных скоростей при лазерной диагностике. Лазерная доплеровская анемометрия.
3. Сформулируйте систему требований к усилителям яркости для оптических систем.
4. Методика диагностики лазерно-индуцированных процессов с помощью лазерного усилителя яркости.
5. Формирование поля на входе лазерного усилителя.
6. Модель формирования изображения в лазерном проекционном микроскопе.
7. Развитие термохимических процессов при взаимодействии лазерного излучения с материалами.
8. Примеры визуализации процессов при помощи лазерного проекционного микроскопа.
9. Гидродинамика формирования микроструктур при лазерном воздействии на вещество.
10. Гидродинамические процессы в ванне расплава.
11. Математическая модель термокапиллярной конвекции.
12. Примеры неустойчивостей, формирующихся на поверхности вещества при лазерном воздействии.

Глава 2. ФОРМИРОВАНИЕ СУБМИКРОННЫХ И НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

2.1. Наночастицы, нанокластеры и наноструктуры. Методы их получения в поле лазерного излучения

В данной главе кратко рассмотрены основные методы формирования наночастиц под действием лазерного излучения. Формирование микро- и наноструктур возможно как на поверхности мишени (из жидкой или твердой фаз), на которую воздействует лазерное излучение, так и на поверхности подложки, расположенной на некотором расстоянии от мишени. При этом на подложке происходит осаждение продуктов абляции.

Классификация

Современные нанотехнологии основываются на получении, изучении и применении отдельных молекул, наночастиц, нанокластеров, наноструктур.

Наночастицами считаются образования из связанных атомов с размерами от 1 до 100 нм. От молекул их отличает обязательное требование: размер наночастиц меньше, чем критические длины характерных явлений.

Понятие «наночастицы» и «нанопорошки» во многом перекрываются, но следует иметь в виду изолированный характер первых и обязательно совокупный вид последних. Таким образом, нанопорошком называют совокупность находящихся в соприкосновении индивидуальных твердых частиц небольших размеров от 0,001 до 10^3 мкм [18].

Наноструктурой называют твердые тела с наноразмерной структурой, основными элементами которой являются такие структурные единицы, как наночастицы [19].

Нанокластеры занимают промежуточное положение между молекулами и объемными материалами, с которыми кластеры имеют ряд различий, а также обладают определенным сходством. Кластеры в отличие от молекул образуют ряды возможных стабильных геометрических изомеров при фиксированном числе атомов и являются плоской структурой, в отличие от объемных материалов [21].

Аллотропные формы углерода. Углеродные нанотрубки

В нанотехнологиях наравне с металлическими, полупроводниковыми, молекулярными кластерами, а также кластерами инертных газов особое внимание уделяется углеродным наноструктурам из-за уникальной природы углеродной связи и ее важной роли в формировании органических молекул.

До недавнего времени было известно, что углерод образует три аллотропных формы: алмаз, графит и карбин. Они стабильны при комнатной температуре.

Атомы углерода в кристаллической структуре графита связаны между собой прочными ковалентными связями при помощи sp^2 -гибридизации и формируют шестиугольные кольца, образующие, в свою очередь, прочную и стабильную сетку. Сетки располагаются друг над другом слоями, которые слабо связаны между собой. Такая структура – прочные слои углерода, слабо связанные между собой, – определяет специфические свойства графита: низкую твердость и способность легко расслаиваться на мельчайшие чешуйки.

Карбин конденсируется в виде белого углеродного осадка на поверхности при облучении пирографита лазерным пучком света. Кристаллическая форма карбина состоит из параллельно ориентированных цепочек углеродных атомов с sp -гибридизацией валентных электронов в виде прямолинейных макромолекул ($-C=C-C=C-...$) или ($=C=C=C=...$) типов.

Известны и другие формы углерода, такие как аморфный углерод, белый углерод (чаоит) и т.д. Но все эти формы являются композитами, то есть смесью малых фрагментов графита и алмаза.

В настоящее время известна четвертая аллотропная форма углерода, так называемый фуллерен – многоатомная молекула углерода C_{60} . В противоположность алмазу, графиту и карбину, фуллерен является новой формой углерода по существу. Молекула C_{60} содержит фрагменты с пятикратной симметрией (пентагоны), которые запрещены природой для неорганических соединений. Поэтому следует признать, что молекула фуллерена является органической молекулой, а кристалл, образованный такими молекулами (фуллерит), – это молекулярный кристалл, являющийся связующим звеном между органическим и неорганическим веществом.

В кристалле фуллерита атомы углерода образуют сферу и связаны между собой сильной ковалентной связью. Толщина сферической оболочки – 0,1 нм, радиус молекулы C₆₀ – 0,357 нм. Длина связи С–С в пятиугольнике – 0,143 нм, в шестиугольнике – 0,139 нм.

В гранецентрированной кубической структуре (ГЦК-структуре) фуллеренов 26 % объема элементарной ячейки пусто, так что другие атомы могут легко разместиться в пустотах между сферическими молекулами вещества [22]. В дальнейшем соединения, где внутри сферы фуллерена помещались атомы различного рода, получили названия эндоэдральных комплексов. В настоящее время самыми интересными металло-фуллереновыми объектами являются экзо- и эндоэдральные комплексы фуллеренов со щелочными металлами. Особое внимание к таким комплексам возникло из-за их сверхпроводящих свойств.

Наиболее эффективный способ получения фуллеренов основан на термическом разложении графита. Используется как электролитический нагрев графитового электрода, так и лазерное облучение поверхности графита. В процессе «испарение – конденсация» жидкие и твердые вещества испаряют при контролируемой температуре в атмосфере инертного газа низкого давления с последующей конденсацией пара в охлаждающей среде или на охлаждающих устройствах. Такой способ позволяет получать частицы размером от двух до нескольких сотен нанометров.

В работе [19] изложены некоторые теоретические особенности конденсации в перенасыщенном паре. Получаемые испарением и конденсацией нанокристаллические частицы размером ≤ 20 нм имеют сферическую форму, а более крупные могут быть огранены. Распределение нанокристаллов по размерам является логарифмически нормальным и описывается функцией:

$$F(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma_g} \exp \left\{ \frac{-(\ln D - \ln \langle D_g \rangle)^2}{2 \ln^2 \sigma_g} \right\},$$

где D – диаметр частицы, $\langle D_g \rangle$ – средний диаметр; σ_g – дисперсия;

$$\ln \sigma_g = \left\{ \frac{\sum [n_i (\ln D_i - \ln \langle D_g \rangle)^2]}{\sum n_i} \right\}^{\frac{1}{2}}.$$

Наряду со сфероидальными углеродными структурами могут образовываться также и протяженные цилиндрические структуры, так называемые нанотрубки, которые отличаются широким разнообразием физико-химических свойств.

Обычно нанотрубки закрыты с обоих концов, что требует введения пятиугольных топологических структур на каждом конце цилиндра. По существу, трубка является цилиндром, каждый конец которого закрыт половинкой фуллереноподобной структуры. В случае одностенной нанотрубки на её концах можно обнаружить металлические частицы, что свидетельствует о каталитической роли атомов металла в формировании структуры трубки [22].

В настоящее время существуют несколько способов для удаления пятичленных графитовых колец, приводящего к открытию концов трубок. Очевидно, что этого можно достичь с помощью химических реакций, используя различную реакционную способность атомов углерода в различных местах трубки. Например, для этого можно использовать окисление азотной кислотой, реакцию углерода с горячим углекислым газом, в результате которой углерод превращается в газообразную окись углерода, отбирая атом кислорода у молекулы двуокиси.

Нанотрубка с открытыми концами как физический объект характеризуется новыми физическими свойствами. Такая нанотрубка может работать как капилляр, всасывая в себя атомы, размеры которых сравнимы с внутренним диаметром трубки. Так, подобный эффект наблюдался, когда некоторые нанотрубки втягивали в себя расплавленный свинец. Таким способом создается нанопроволока в оболочке с диаметром 1,5 нм. Необходимо отметить, что свойства металла внутри трубки отличаются от свойств обыкновенного металла, а взаимодействие с углеродными стенками ведет к дополнительному изменению свойств.

Анализ возможных механизмов роста нанотрубок показал, что рост однооболочных нанотрубок происходит с закрытым концом; все оболочки многооболочных нанотрубок растут одновременно, при этом углерод на конце нанотрубки во время её роста находится в вязком состоянии. Согласно этим механизмам роста, фуллерены являются зародышами для роста однооболочных нанотрубок, а наночастицы – для роста многооболочных.

Для роста однослойных трубок необходим металлический катализатор. Роль атомов кобальта или никеля состоит в том, что атомы металлического катализатора присоединяются к оборванным связям на открытом конце трубки и, обегая ее по краю, способствуют захвату атомов углерода из паровой фазы и их встраиванию в стенку трубки.

Наиболее интересное свойство углеродных нанотрубок заключается в том, что они могут быть металлическими или полупроводящими в зависимости от их диаметра и хиральности.

В металлическом состоянии проводимость нанотрубок очень высока. Оценочно они могут пропускать миллиард ампер на квадратный сантиметр. Доминирующим направлением проводимости остается направление вдоль трубки, что функционально делает углеродную нанотрубку одномерной квантовой проволокой. Одна из причин высокой проводимости углеродных трубок – очень малое количество дефектов, вызывающих рассеяние электронов, а следовательно, и очень низкое сопротивление. Поэтому большой ток не нагревает трубку так, например, как он нагревал бы провод такого же диаметра из другого материала. Этому также способствует высокая теплопроводность нанотрубок. Она почти вдвое превышает теплопроводность алмаза, а это означает, что трубки являются очень хорошими проводниками тепла.

Углеродные нанотрубки очень прочны и имеют высокий модуль Юнга: в интервале от 1,28 до 1,8 ТПа. Это почти в 10 раз больше, чем у стали, следовательно, подразумевается, что углеродная нанотрубка очень жесткая и трудно сгибаемая. Однако это не совсем так из-за того, что трубка очень тонкая. Она гнется, как соломинка, но не ломается и может распрямиться без повреждений. Большинство материалов ломаются при изгибе из-за присутствия дефектов, таких как дислокации и границы зерен. Так как стенки углеродных нанотрубок имеют мало структурных дефектов, этого не происходит. Другая причина того, что они не ломаются, состоит в том, что углеродные кольца стенок в виде почти правильных шестиугольников при изгибе меняют свою структуру, но не рвутся. Это является уникальным следствием того факта, что углерод-углеродные связи sp^2 -гибридизированы и могут перегибридизоваться при изгибе. Степень изменения и коэффициенты sp -смешивания зависят от того, насколько изогнуты связи. Многослойные нанотрубки имеют лучшие, чем у стали, механические характеристики, но они не так высоки, как у однослойных нанотрубок.

Получение нанотрубок и наноструктур

Углеродные нанотрубки можно получить лазерным испарением, углеродной дугой и химическим осаждением паров.

На рисунке 2.1 показана установка для производства нанотрубок лазерным испарением. Кварцевая труба, содержащая газообразный аргон и мишень из графита, нагревается до 1200 °С. Внутри трубки, но за пределами печи, находится охлаждаемый водой медный коллектор. Графитовая мишень содержит небольшое количество кобальта и никеля, выступающих в качестве каталитических зародышей образования нанотрубок. При попадании высокоинтенсивного пучка импульсного лазера на мишень графит испаряется. Поток аргона выносит атомы углерода из высокотемпературной зоны к охлаждаемому медному коллектору, на котором и происходит образование нанотрубок. Таким методом можно получить трубки диаметром 10 – 20 нм и длиной 100 микрон [20].

При помощи фемтосекундного излучения титан-сапфирового лазера были получены алюминиевые наночастицы и углеродные нанотрубки в вакууме. Наночастицы осаждались на кристалл кремния в вакууме на расстоянии приблизительно 3 см от алюминиевой или графитовой мишени. Использовалось излучение с длиной волны 0,8 мкм, продолжительность импульса 50 фс, энергией 0,5 Дж, интенсивностью, варьируемой в пределах от 3×10^{12} до 5×10^{15} Вт/см². Облучаемые мишени представляли собой фольгу толщиной 100 нм из алюминия или графита, депонированного на прозрачное стекло. Таким образом, были получены алюминиевые наночастицы и углеродные нанотрубки (рис. 2.2).

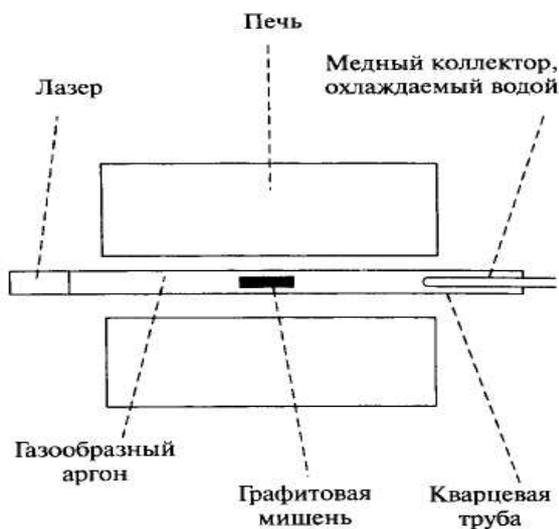
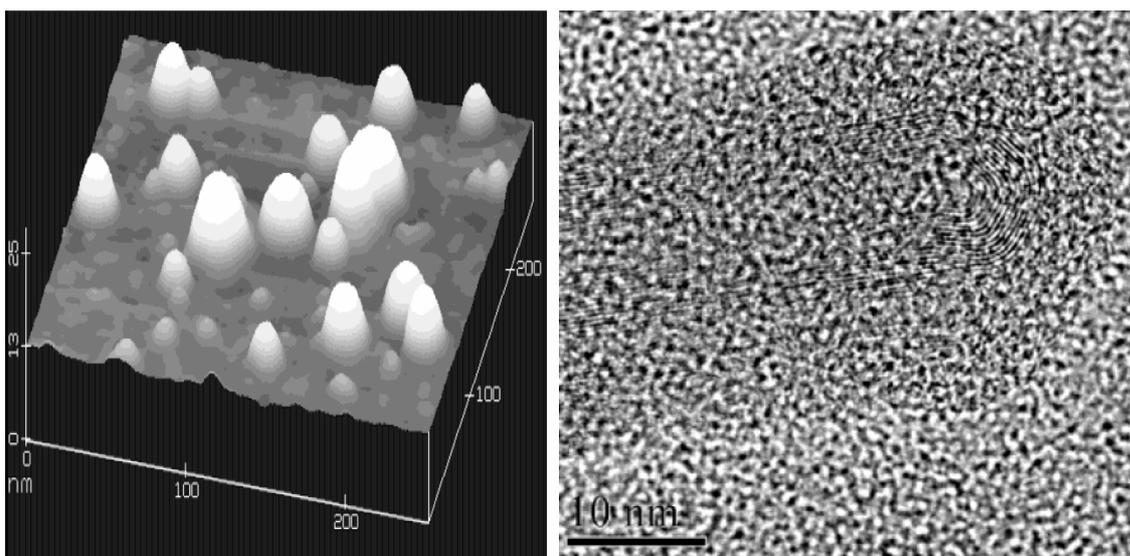


Рис. 2.1. Экспериментальная установка для синтеза углеродных нанотрубок лазерным испарением

рубки в вакууме. Наночастицы осаждались на кристалл кремния в вакууме на расстоянии приблизительно 3 см от алюминиевой или графитовой мишени. Использовалось излучение с длиной волны 0,8 мкм, продолжительность импульса 50 фс, энергией 0,5 Дж, интенсивностью, варьируемой в пределах от 3×10^{12} до 5×10^{15} Вт/см². Облучаемые мишени представляли собой фольгу толщиной 100 нм из алюминия или графита, депонированного на

прозрачное стекло. Таким образом, были получены алюминиевые наночастицы и углеродные нанотрубки (рис. 2.2).



а)

б)

Рис. 2.2. Наблюдение поверхности кремниевой подложки: а – алюминиевые наночастицы, наблюдаемые с использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ); б – углеродные нанотрубки, полученные в электронном микроскопе

Факт образования углеродных нанопиков в результате осаждения паров материала в атмосферном воздухе за границей воздействия дает возможность предположить, что генерация упорядоченных углеродных наноструктур с заданными свойствами в воздухе осуществима.

Нанотрубки можно синтезировать, используя углеродную дугу. К электродам из углерода диаметром 5 – 20 мм, разнесенным на расстояние около 1 мм, в потоке гелия при давлении 500 торр прикладывается напряжение 20 – 25 В. Атомы углерода вылетают из положительного электрода и образуют нанотрубки на отрицательном, при этом длина положительного электрода уменьшается, а на отрицательном электроде осаждается углеродный материал. Для получения однослойных нанотрубок в центральную область положительного электрода добавляют небольшое количество кобальта, никеля или железа в качестве катализаторов. Если не использовать катализаторы, получают вложенные или многослойные нанотрубки. Дуговым методом можно получить однослойные нанотрубки диаметром 1 – 5 нм и длиной порядка 1 мкм.

Метод химического осаждения из паровой фазы заключается в разложении газообразного углеводорода, например, метана (CH_4), при температуре 1100 °С. При разложении газа образуются свободные атомы углерода, конденсирующиеся затем на более холодной подложке,

которая может содержать разнообразные катализаторы, такие как железо.

Этот процесс позволяет получать продукт непрерывно и, возможно, является наиболее предпочтительным для увеличения масштабов при промышленном производстве.

Для развития новой техники на основе наноструктур требуется получение не одиночных структур, а их высокоселектированных групп. В настоящее время для оптической техники (фотодетекторов, источников излучения, холодных катодов и т.д.) активно применяются тонкие пленки из одностенных нанотрубок и фуллеренов C_{60} , углеродные нановолокна. Для изменения трибологических свойств и износостойкости применяются алмазоподобные покрытия и пленки аморфного углерода.

Для создания таких материалов все большее применение получают методы лазерного синтеза и управления процессами генерации наноструктур. Лазерные установки позволяют управлять не только скоростью протекания процессов, но и производить селекцию наночастиц.

Например, существует возможность управлением роста одностенных нанотрубок при дополнительном воздействии электрического поля. В данных экспериментах излучение непрерывного газоразрядного CO_2 -лазера мощностью 2 кВт концентрировалось на торцевой поверхности цилиндрической графитовой мишени. Мишень диаметром 5 мм и длиной 9 мм имела канал диаметром 3,8 мм и длиной 7 мм, который заполнялся смесью углерода и никель-иттриевого катализатора в соотношении $C:Ni:Y = 95:4:1$ (в атомных %). Пятно фокусировки лазерного пучка на поверхности мишени составляло 2 мм. Через реактор осуществлялась прокачка гелия – релаксанта колебательной энергии образующихся наноструктур с расходом 0,5 л/мин при давлении 760 торр.

С целью изучения возможного управляющего воздействия внешнего электрического поля на синтез и создания более благоприятных условий для процесса самоорганизации одностенных углеродных нанотрубок в этой серии экспериментов использовалось постоянное электрическое поле, которое создавалось между различными элементами конструкции в объеме реактора, расположенного от мишени до диафрагмы. При этом мишень и диафрагма были заземлены, а на ближай-

шую к мишени подложку, расположенную от нее на расстоянии 2 см, подавался отрицательный потенциал. Напряжение между подложкой и мишенью составляло 400 В.

Использование электрического поля привело к радикальному изменению самой макрокартины процесса и вместо типичных углеродных осадков, образовавшихся в ходе эксперимента на различных деталях и стенках реактора, все пространство между мишенью и диафрагмой оказалось заполненным тончайшей сетчатой углеродной структурой – паутиной. Паутина образуется между различными деталями и элементами устройства, а также между кварцевой стенкой реактора и различными элементами крепления подложки. Проведенные спектроскопические исследования позволяют определить, что происходит генерация одностенных нанотрубок.

Основная проблема генерации углеродных наноструктур и частиц при лазерном воздействии – необходимость использования специальной техники: вакуумной камеры, форвакуумного поста, буферных газов и прочее.

Геометрия процесса лазерной абляции и напыления, реализованного в описываемых ниже экспериментах, видна на рис. 2.3.

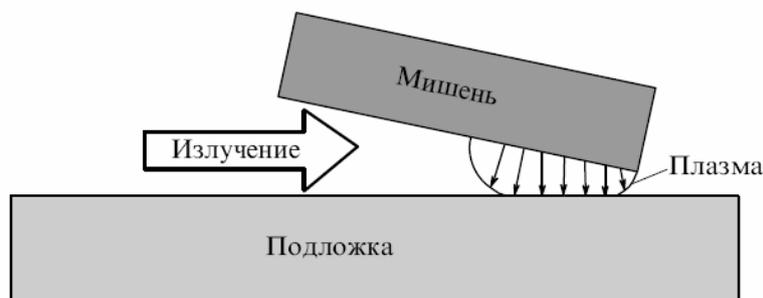


Рис. 2.3. Схема процесса лазерного напыления аморфной пленки

Сфокусированный лазерный пучок попадал на край графитовой мишени под небольшим ($5 - 10^\circ$) углом к поверхности. Подложка из нержавеющей стали располагалась параллельно оси лазерного пучка на фиксированном расстоянии (менее 0,5 мм) от мишени. Плазма, образующаяся при импульсном испарении материала мишени, имела видимый размер около 1 мм (по нормали к поверхности) и касалась

поверхности подложки. Облучение мишени осуществлялось 300-пикосекундными импульсами твердотельного *Nd:YAP*-лазера на длине волны 1078 нм. Энергия импульса составляла около 3 мДж при частоте следования импульсов 5 Гц. Излучение фокусировалось стеклянной линзой в пятно диаметром 40 мкм по уровню интенсивности $1/e^2$, так что интенсивность импульса достигала 10^{10} Вт/см². Для увеличения площади напыления лазерный пучок двигался относительно подложки (и мишени) вдоль оси, перпендикулярной плоскости подложки. Вскоре после начала процесса напыления промежуток между подложкой и мишенью заполнялся взвесью испаренных углеродных микрочастиц, что приводило к инициированию низкопорогового пробоя воздуха. Поскольку частота следования лазерных импульсов была невысокой, то даже маломощный вентилятор легко сдувал эту взвесь, что позволяло предотвратить нежелательный пробой.

Элементный состав и природа химических связей в тонком поверхностном слое (менее 5 нм) исследовались методом рентгеноэлектронной спектроскопии локально (в области диаметром 2 мм). Для того чтобы оценить однородность полученного покрытия, измерения проводились на нескольких участках. При анализе помимо углерода были выявлены примеси азота и кислорода. При суммарном атомном содержании всех компонентов (100 %), атомные концентрации азота и кислорода варьировались в диапазоне 2 – 6 % и 11 – 12 % соответственно. Для всех исследованных участков поверхности энергия связи линии *C1s* составляла $284,6 \pm 0,1$ эВ. Это означает, что поверхностный слой исследованного покрытия состоит преимущественно из sp^2 -углерода с небольшой долей (до 10 – 15 %) sp^3 -связей. Кроме того, анализ рентгеноэлектронных спектров указывает на наличие как углерод-кислородных связей (C – O и C = O), так и азот-кислородных связей (NO и NO_x), а также более сложных фрагментов (C – NO_x).

Результаты рентгеноструктурного анализа, который не выявил признаков кристаллических фаз углерода, – алмаза, графита, лонсделита, чаоита, альфа-карбина и гексагонального графита, – позволили сделать вывод об аморфной структуре покрытия.

Присутствие кислорода и азота внутри структуры тем не менее не оказывает существенного влияния на прочность слоя.

Исследование особенностей полимеризации излучением He-Cd лазера пленок из фуллеренов C₆₀ показало, что исходная пленка характеризуется присутствием стабильного верхнего слоя толщиной 150 Å и соотношением атомов углерода и кислорода 10:1. Формирование нерастворимой фототрансформированной фазы происходит при экспозиции как в вакууме, так и на воздухе, однако, во втором случае изменение показателя преломления указывает на образование соединений с кислородом. Полной полимеризации материала не происходит, несмотря на то что структурные изменения прекращаются при дозе излучения, равной 10⁴ фотонов на молекулу фуллерена. Обработка полимеризованной фазы в органических растворителях приводит к формированию пористой структуры, причем фракция пустот составляет 48 % в случае экспозиции в вакууме и 30 % при экспозиции на воздухе.

Таким образом, исследования последнего времени показывают, что генерация наноструктур с использованием лазерных источников излучения в качестве катализаторов реакции или управляющих параметров позволяет применять более эффективные схемы. Наиболее интересным направлением с точки зрения удешевления производства и получения новых углеродных материалов является развитие техники воздействия на углеродосодержащие материалы в атмосферном воздухе. Такие предварительные исследования позволяют сформулировать направления данных исследований:

1. Изучение лазерно-индуцированных процессов на поверхности углеродосодержащих материалов в атмосферном воздухе и давлении, близком к атмосферному.

2. Исследование возможности формирования устойчивых во времени субмикронных и наноструктур поверхности углерода.

Проведенный анализ литературных и экспериментальных данных позволяет предположить, что формирование упорядоченных групп наноструктур в процессе осаждения частиц углерода в воздухе в принципе возможно. Плазмохимический метод для получения тонких пленок и высокодисперсных порошков представляется одним из наиболее перспективных, поскольку позволяет получать частицы размером от 20 до 200 нм. Использование лазерного образования плазмы позволяет повысить чистоту полученных частиц и уменьшить разброс геометрических размеров получаемых порошков и пленок. Применение

вакуумной техники и сред из инертных газов дает возможность увеличить процентный выход наноструктур, но существенно увеличивает стоимость производства. Использование лазерных систем с различной длительностью импульса позволяет варьировать морфологические свойства генерируемых структур, что предполагается использовать в ходе выполнения данной работы. Дополнительное изменение средней мощности, как показано в работе [23], также влияет на процесс формирования наноструктур при осаждении на холодную поверхность.

2.2. Описание экспериментальной методики

Эксперименты по лазерному синтезу углеродных наноструктур проводились на модернизированной экспериментальной установке, которая ранее использовалась нами для исследований термохимических и гидродинамических процессов, индуцированных лазерным излучением. Модернизация экспериментального комплекса предусматривала два направления.

Во-первых, комплекс был дополнен волоконным лазером, который обеспечил воздействие на мишень непрерывным излучением наряду с существующим импульсно-периодическим каналом воздействия.

Во-вторых, экспериментальный комплекс был оснащен скоростным высокотемпературным пирометром *HTRP-1000/3000*, обеспечивающим наряду с видеоконтролем нагреваемой поверхности в реальном времени одновременный контроль температуры отдельных участков этой поверхности.

Параметры волоконного лазера:

- номинальная выходная мощность – 200 Вт;
- максимальная выходная мощность – 210 Вт;
- длина волны – 1070 нм;
- выходное волокно – 100 – 200 мкм;
- длина выходного волокна – до 50 м;
- внутривибраторная расходимость (ВРР) – < 5 (10) мм·мрад;
- занимаемая площадь – 800×800 мм;
- высота – 700 мм;
- КПД – > 29 %.

Высокотемпературный логометрический пирометр обеспечивает следующие характеристики:

1. Диапазон измеряемых яркостных температур: до 5000 °С.
2. Прибор работает на двух эффективных длинах волн в диапазонах 0,65 и 0,9 мкм.
3. Инструментальная погрешность измерения яркостных температур на обоих каналах не превышает $\pm 0,5$ % (погрешность передачи температурной шкалы прибором проверяется в пределах калибровки по модели абсолютно черного тела).
4. Расстояние до объекта – 200 – 300 мм.
5. Диаметр площадки визирования на объекте ($L = 250$ мм) – 0,1 мм.
6. Время измерения температуры ≤ 200 мкс. Это время определяется быстродействием входных каскадов пирометра и его внутренней системы сбора данных. Программным образом время измерения можно варьировать в пределах 0,2 мс – 0,1 с.
7. Пирометр имеет вход внешнего запуска по срезу транзисторно-транзисторная логика (ТТЛ) импульса (предусмотрен внешний разъем).
8. Прибор укомплектован программным обеспечением для управления работой пирометра. Основная программа представляет собой автономное приложение, работающее под *Windows XP*. Она обеспечивает чтение данных с пирометра по порту *RS232*, расчет температуры, вывод температуры на экран монитора и в файлы на диске.

Принцип измерения яркостных температур основывается на спектральном разложении светового потока, излучаемого выделенной на объекте площадкой с помощью спектральных фильтров или монохроматора и в измерении интенсивности этого излучения. Выбор рабочего диапазона и ширины фильтра зависит от многих методических требований и ограничений, связанных с применением прибора, в частности от нижнего значения измеряемой температуры. Преобразование интенсивности квазимонохроматического излучения в электрический сигнал осуществляется с помощью кремниевых фотодиодов, которые позволяют работать в диапазоне спектра от 0,3 до 1,1 мкм. Фотодиоды подключены на входы малошумящих преобразователей тока в напряжение. Далее сигнал поступает на буферный усилитель, выход которого соединен с 24-битным аналого-цифровым преобразователем,

который подключен через последовательный синхронный интерфейс к микроконтроллеру. Он управляет работой прибора, а также служит для хранения и передачи данных в персональный компьютер. Далее на ПК с помощью *dll*-библиотеки рассчитываются соответствующие температуры согласно сквозной калибровке пирометра на модели АЧТ в диапазоне яркостных температур 2000 – 5000 °С.

Уменьшенное изображение выделенной части объекта формируется с помощью фотографического объектива на зеркальной плоскости полевой диафрагмы. Диаметр входной щели полевой диафрагмы может лежать в пределах 0,05 – 0,5 мм. Визирование прибора на объект осуществляется через окуляр, который присоединен к корпусу прибора через специальный разъем. Световой поток с выбранной в процессе визирования прибора части объекта проходит через входное отверстие диафрагмы и попадает во внутренний монохроматор. Далее с помощью объектива оптического блока поток фокусируется на двух фотодиодах, которые преобразуют падающие световые потоки в соответствующие фототоки. Входной каскад на малошумящем операционном усилителе преобразуют фототоки диодов в напряжение.

Для обеспечения высокой стабильности измерений в приборе используется специальный термостат блока фотодиодов. Температура блока фотодиодов поддерживается с точностью $\pm 0,1$ °С.

Яркостной температурой тела в лучах с длиной волны λ называется такая температура абсолютно черного тела T_r , при которой яркости обоих тел в свете одной и той же длины волны равны между собой. Если через $\varepsilon_{\lambda,T}$ обозначить спектральную излучательную способность реального тела в лучах с длиной волны λ и при температуре T , то на основании закона Кирхгофа и формулы Планка можно выразить мощность излучения единицы площади поверхности тела в интервале длин волн $\Delta\lambda$ и телесном угле $\Delta\omega$:

$$E_{\lambda,T} = \varepsilon_{\lambda,T} \cdot C_1 \cdot \lambda^{-5} \left(e^{\frac{C_2}{\lambda \cdot T}} - 1 \right)^{-1} \Delta\lambda \Delta\omega, \quad (2.1)$$

где C_1 – первая постоянная излучения, C_2 – вторая постоянная излучения.

Тогда яркостной температурой данного тела будет такая температура T_r абсолютного черного тела (АЧТ), для которой будет справедливо равенство:

$$\varepsilon_{\lambda,T} C_1 \lambda^{-5} \left(e^{\frac{C_2}{\lambda T}} - 1 \right)^{-1} \Delta\lambda \Delta\omega = C_1 \lambda^{-5} \left(e^{\frac{C_2}{\lambda T_r}} - 1 \right)^{-1} \Delta\lambda \Delta\omega. \quad (2.2)$$

Если решить последнее выражение относительно T , то после необходимых сокращений получим:

$$\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T} = \frac{\lambda}{C_2} \ln \left[\frac{1 - (1 - \varepsilon_{\lambda,T}) e^{\frac{C_2}{\lambda T}}}{\varepsilon_{\lambda,T}} \right]. \quad (2.3)$$

При $\lambda T \leq 2000$ мкм с приемлемой погрешностью можно пользоваться формулой Вина, тогда вместо равенства (2.3) можно получить формулу

$$\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T} = \frac{\lambda}{C_2} \ln \left[\frac{1}{\varepsilon_{\lambda,T}} \right]. \quad (2.4)$$

Формулы (2.3), (2.4) связывают яркостную температуру T_r и действительную температуру T реального тела через монохроматическую излучательную способность $\varepsilon_{\lambda,T}$. Если известна излучательная способность на длине волны λ , то, измерив на этой длине волны яркостную температуру, можно по формулам (2.3), (2.4) вычислить действительную температуру.

Температурой спектрального отношения, или цветовой температурой T_c , называется некоторая условная температура черного излучателя, при которой отношение спектральных мощностей излучения для двух длин волн λ_1 и λ_2 такое же, как и у рассматриваемого излучателя при его действительной температуре T . Если для каждой длины волны известна соответствующая яркостная температура – T_{r1} и T_{r2} , то цветовую температуру можно рассчитать по формуле:

$$\frac{1}{T_c} = \frac{\frac{1}{\lambda_2 T_{r2}} - \frac{1}{\lambda_1 T_{r1}}}{\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1}}. \quad (2.5)$$

Из формулы (2.5) очевидно, что при прочих равных условиях относительная погрешность расчета цветовой температуры будет больше, чем погрешность расчета любой из яркостных температур.

Для построения яркостных температурных шкал прибора были определены эффективные длины волн в двух яркостных каналах расчетным путем. Затем производилась проверка яркостных шкал прибора. После калибровки проверялось воспроизведение яркостных шкал в диапазоне температур от 1800 до 2700 °С. Перенос яркостных температурных шкал прибора сводится к калибровке по одной «точке», т.е. путем регистрации сигнала от эталонного источника (модели АЧТ) в одной температурной точке.

Возможности модернизированного комплекса были испытаны при лазерном воздействии на углеродосодержащие материалы.

В табл. 2.1 приведены результаты измерений температуры при воздействии на образец из стеклоуглерода лазерного излучения с последовательно увеличиваемой мощностью.

Таблица 2.1

Мощность P , Вт	Максимальная температура T_{\max} , °С	Средняя температура $T_{\text{ср}}$, °С
20	2086	2064
40	2021	2000
60	2373	2369
80	2352	2350
100	2331	2330
120	2404	2388

На рис. 2.4 и в табл. 2.2 приведены результаты исследования пространственного распределения температуры по поверхности облучаемого образца. Мощность лазерного излучения $P = 100$ Вт, диаметр лазерного пятна на поверхности образца – 6 мм, измерение температуры мишени по поверхности производилось с шагом 1 мм.

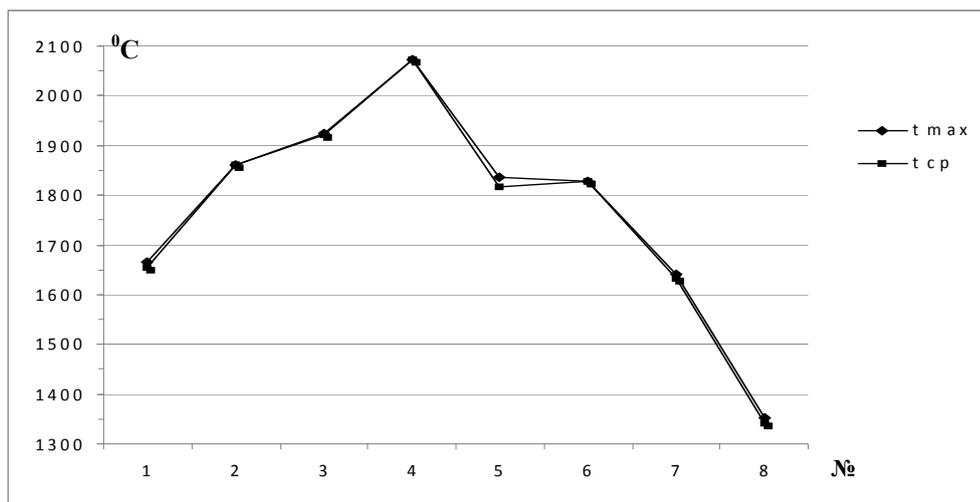


Рис. 2.4. Распределение температуры в области лазерного воздействия

Таблица 2.2

Максимальная температура T_{max} , °C	Средняя температура T_{cp} , °C
1665	1656
1862	1862
1923	1920
2073	2072
1836	1816
1827	1827
1641	1634
1351	1342

С точки зрения распределения температуры по поверхности образца можно выделить три области, аналогичные которым можно проследить и на общем виде облученной поверхности. Внутренняя и внешняя области имеют вид, характерный для распределения температуры по поверхности твердого тела. Если внешняя область, очевидно, соответствует поверхности материала, не подвергнувшейся разрушению, то внутренняя область, по-видимому, обусловлена практически полным выносом расплавленного материала из центра лазерной каверны. Между ними лежит область с мало изменяющейся температурой, что соответствует расплавленному материалу.

2.3. Объект исследования. Параметры лазерного воздействия

В качестве объекта исследования возможности образования наночастиц и нанодфектов на поверхности углеродосодержащих материалов использовался стеклоуглерод (СУ). Из-за своей аморфной структуры данный материал сравнительно легко поддается воздействию лазерного излучения с плотностью мощности, не превышающей 10^7 Вт/см². Указанный диапазон интенсивности в настоящее время является достаточно распространенным в технологических лазерных системах.

Образец из стеклоуглерода подвергался воздействию излучения лазера на YAG:Nd³⁺ с длиной волны $\lambda = 1,06$ мкм, работающего в импульсно-периодическом режиме с частотой следования импульсов $f = 150$ Гц и длительностью импульса $\tau = 1,5 \div 2,5$ мс, размер лазерного пятна на образце изменялся от 100 до 400 мкм. Средняя мощность излучения варьировалась в пределах $30 \div 80$ Вт, при этом обеспечивалась плотность мощности излучения на поверхности образца до 10^7 Вт/см². Длительность времени воздействия составляла от 1 до 10 с.

2.4. Образование микро- и наноструктур на поверхности стеклоуглерода при лазерном воздействии

В проведенных опытах обнаружены зависимости морфологических свойств генерируемых наноструктур от расстояния до центра области воздействия. Показано, что механизмы их образования имеют различную природу, а также зафиксированы признаки образования расплава в центре лазерной каверны и осаждения из газовой фазы за границами области воздействия (рис. 2.5, а, б).

Свойства образцов после воздействия исследовались при помощи атомно-силовой микроскопии (АСМ). Результат зондирования материала – изображения его поверхности.

В ходе экспериментов удалось установить, что наиболее яркие признаки плавления СУ обнаруживаются на максимальной мощности $P = 80$ Вт при длительности воздействия не менее $t = 3$ с и давлении порядка 1 атм. Поэтому для анализа была принята условная граница по времени воздействия.

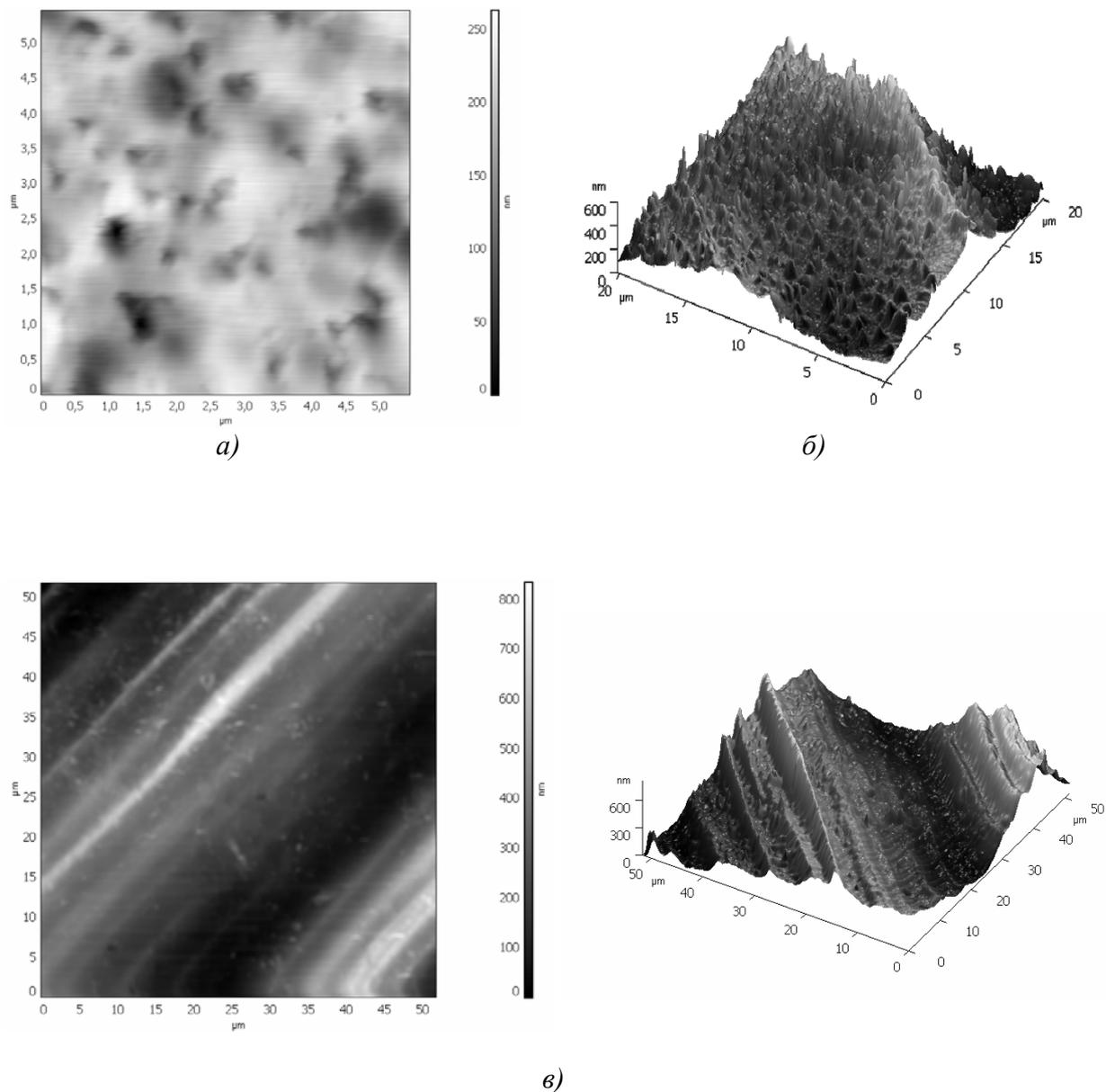
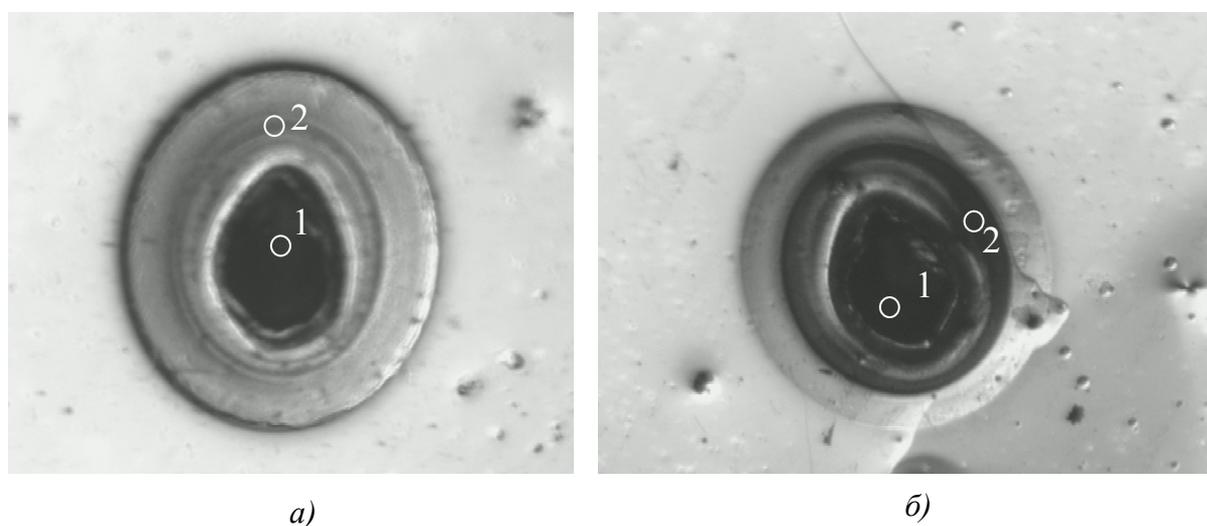


Рис. 2.5. Изображение поверхности образца, полученное с помощью АСМ: а – образование субмикронных и микронных дефектов внутри лазерной каверны, время воздействия 2 с, средняя мощность 60 Вт; б – напыление частиц за границей области воздействия, время воздействия 5 с, средняя мощность 80 Вт; в – изображение поверхности стеклоглериода до воздействия, наблюдаются характерные «следы» полировки на фоне гладкой поверхности

В данной работе проводилось исследование графитовых образцов после лазерного воздействия длительностью t от 1 до 10 секунд со средними мощностями $P = 30 \div 76$ Вт при помощи атомно-силовой микроскопии. Контрольное изображение невозмущенной поверхности стеклоглериода приведено на рис. 2.5, в.

На рис. 2.6 приведены изображения характерной каверны, образующейся на поверхности стеклоуглерода при воздействии лазерного излучения для времени воздействия 2 с, полученные при помощи оптического микроскопа. На оптических изображениях можно выделить две области, свойства которых значительно отличаются. Цифрой 1 обозначена зона непосредственного лазерного воздействия. Поверхность этой области гладкая, без заметного рельефа. Цифрой 2 обозначена зона кольцевых образований на границе области лазерного воздействия и за ее пределами.



*Рис. 2.6. Изображение каверн с оптическим увеличением 28:
а – при $P = 30$ Вт; б – при $P = 76$ Вт*

Визуально зона кольцевых образований имеет характерный матовый блеск. Как показали дальнейшие более детальные исследования при помощи атомно-силовой микроскопии, в этих зонах наблюдаются наноструктуры разнообразных форм и размеров с различным распределением на изучаемых поверхностях.

Исследование области лазерного воздействия проводилось методом АСМ. Измерения проводились при помощи сканирующего зондового микроскопа INTEGRA в контактном режиме с точностью порядка 10 нм в плоскости сканирования.

Исследования методом АСМ позволили обнаружить наноструктурирование поверхности образца. В первой области наблюдались структуры типа «сталогнитов» – провалов в поверхности (рис. 2.7).

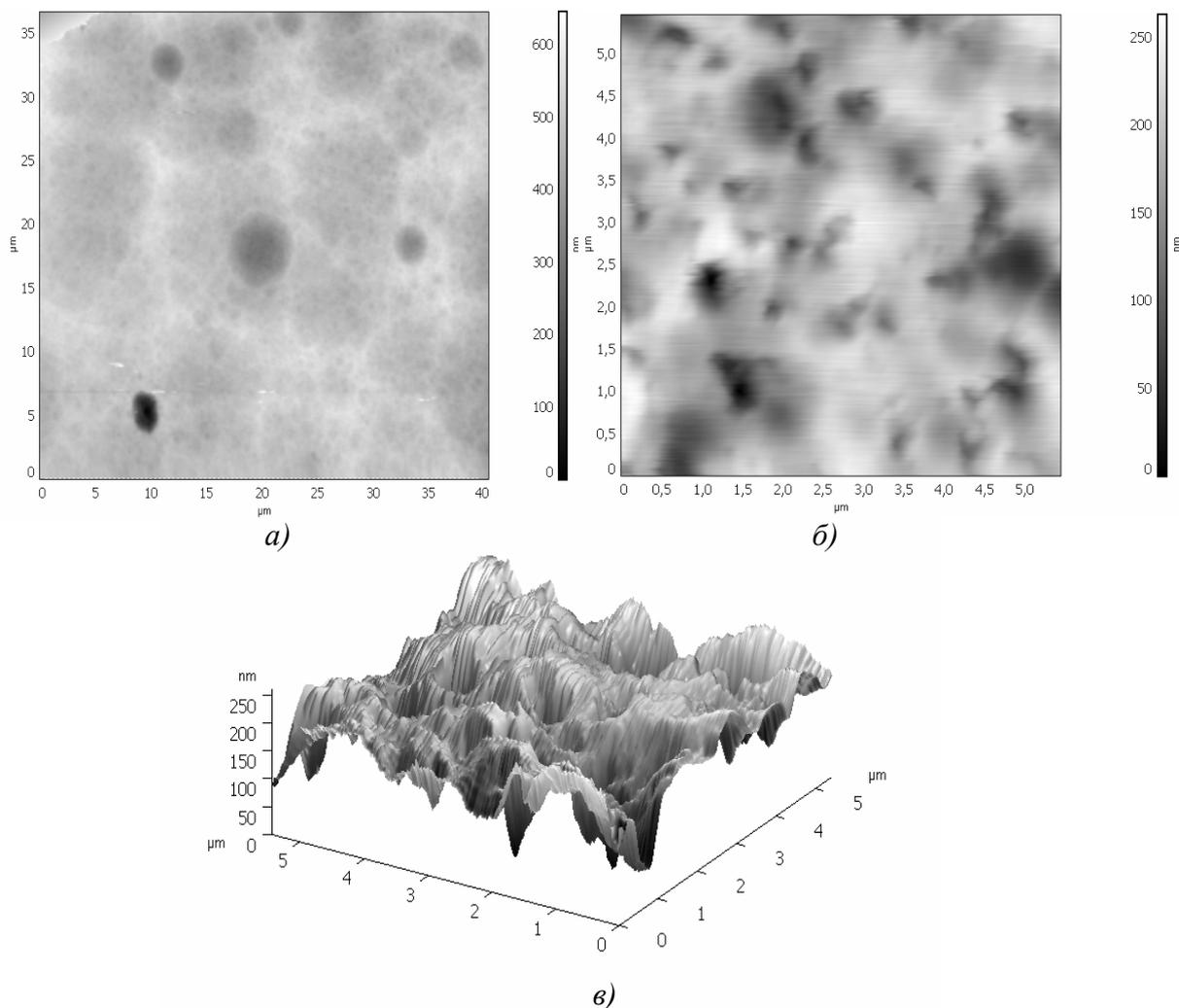


Рис. 2.7. АСМ-изображение области 1: а – рельеф 2D поверхности СВ, $t = 2$ с, $P = 30$ Вт; б – рельеф 2D поверхности СВ, $t = 2$ с, $P = 76$ Вт; в – 3D рельеф поверхности

Для второй области характерны образования структур в виде «нанопиков» (рис. 2.8). Можно отметить, что размер структур типа «сталогнитов» неоднороден и колеблется от 0,08 до 5 мкм по основанию. При этом средний продольный размер достигает 200 – 400 нм.

Обнаруженные внутри области 2 образования «нанопиков» имеют диаметр основания 0,4 – 0,5 мкм, высоту 60 – 300 нм и наблюдаются разрозненными структурами у центрального кольца. Ближе к внешнему краю встречаются более уплотненные образования с меньшей

высотой, но большие по основанию. Представленный вид каверн после воздействия является характерным для данного вида материала.

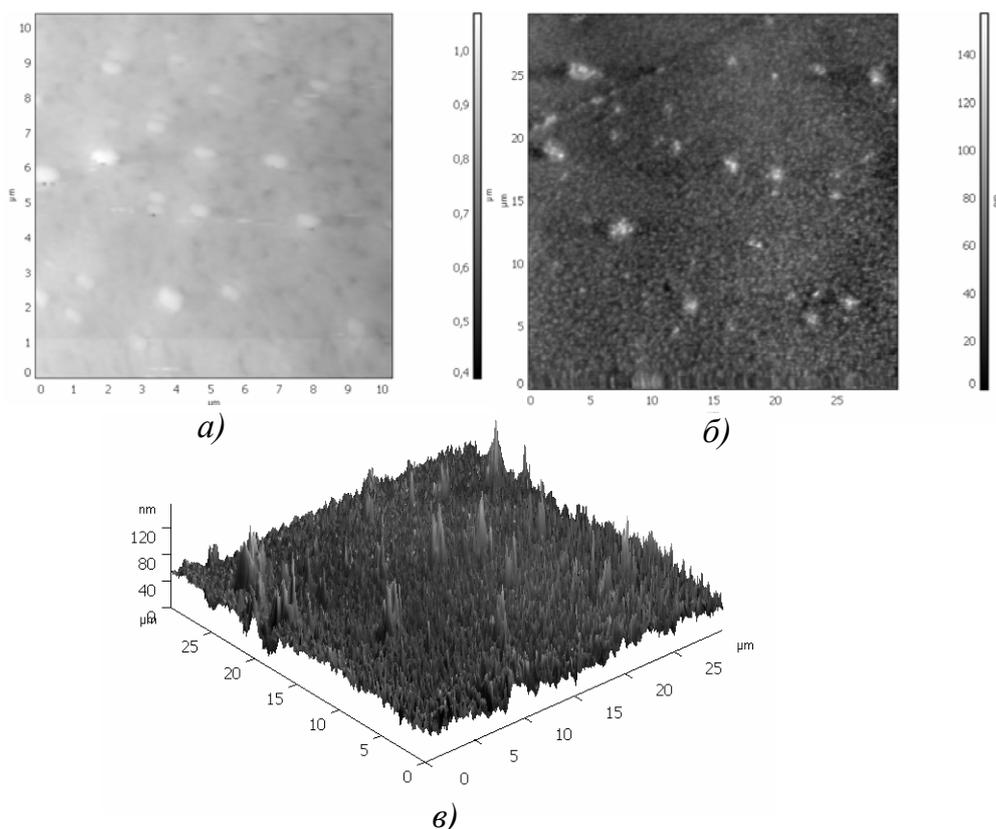


Рис. 2.8. АСМ-изображение области 2: а – рельеф 2D поверхности СВ, $t = 2$ с, $P = 30$ Вт; б – рельеф 2D поверхности СВ, $t = 2$ с, $P = 76$ Вт; в – 3D рельеф поверхности

При увеличении времени воздействия $t > 3$ с наблюдался рост количества типичных зон (рис. 2.9), изменение их радиального размера, глубины центральной зоны каверны, высот рельефа областей 2, 3, а также образование разломов в зоне 1.

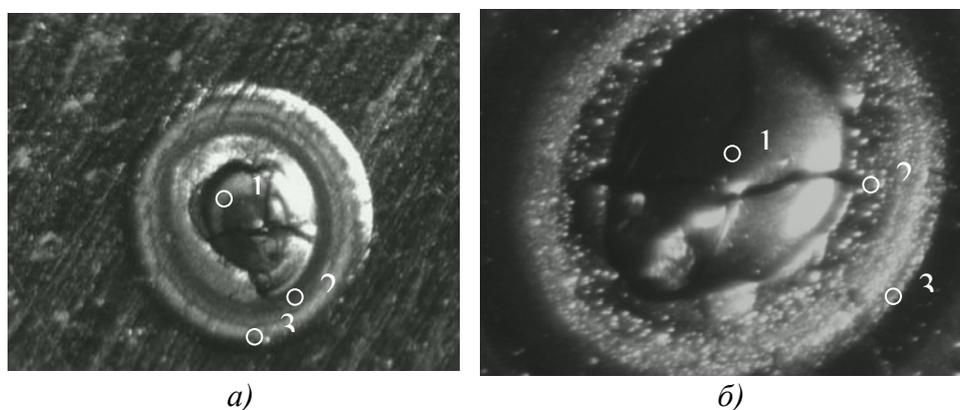


Рис. 2.9. Изображение каверн с оптическим увеличением 28: а – при $P = 76$ Вт, $t = 6$ с; б – при $P = 76$ Вт, $t = 10$ с

В зоне 1 (см. рис. 2.9), как и в рассмотренном ранее варианте при меньших временах воздействия, возникают структуры типа «сталогнитов». Существенным отличием является стабилизация поперечного размера структур, подобных друг другу (рис. 2.10). Из-за высокой повторяемости структур их изображение напоминает образование нанозерен на поверхности материалов, обрабатываемых при высоком давлении. В данном случае формирование таких характерных «доменов» на аморфной поверхности можно связать с процессом кристаллизации расплава. Наблюдалось увеличение поперечных размеров «доменов» от 1,5 до 2 мкм в зависимости от длительности воздействия.

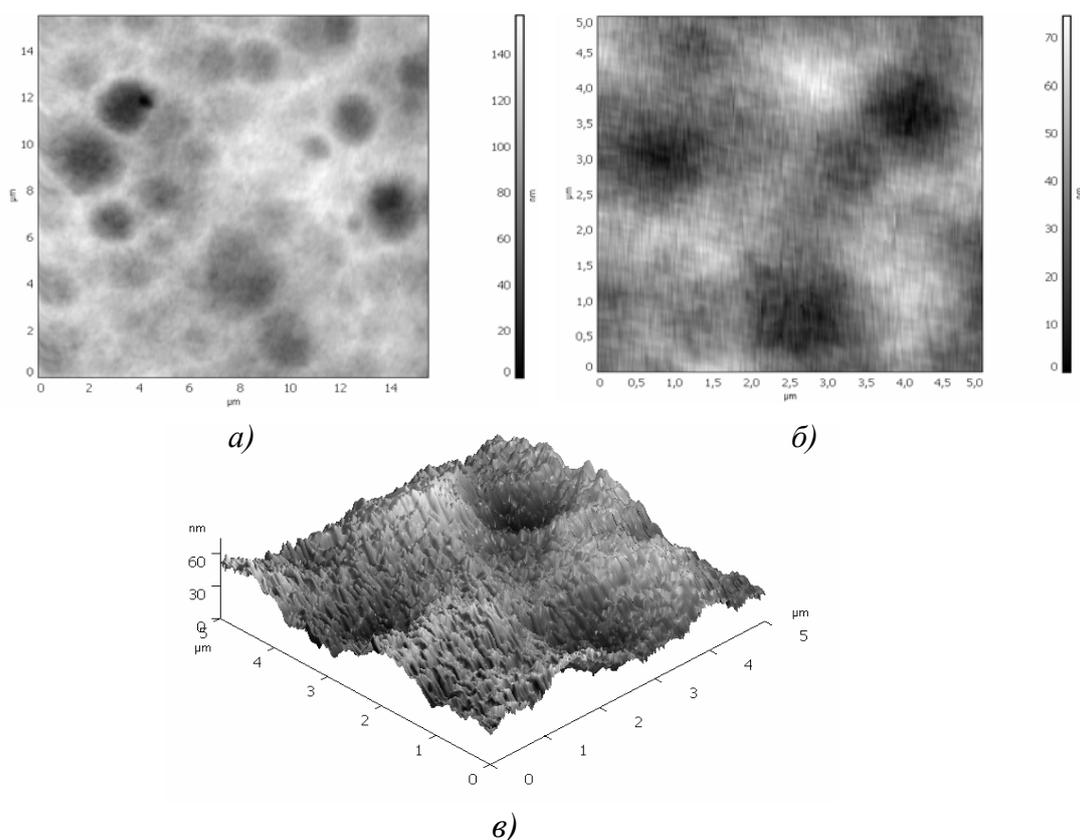


Рис. 2.10. АСМ-изображение области 1 с доменами: а – рельеф 2D поверхности СУ, $t = 3$ с, $P = 76$ Вт; б – рельеф 2D поверхности СУ, $t = 6$ с, $P = 76$ Вт; в – 3D рельеф поверхности

В области 2 (см. рис. 2.9) были обнаружены образования «нанопиков», которые повторяют поведение наноструктур, отмеченное на образцах с меньшими временами воздействия с основанием 0,3 – 0,5 мкм и высотой 300 – 600 нм (рис. 2.11). На границе области воздействия также наблюдались наноструктуры более разреженные по пространству.

Область 3 (см. рис. 2.9) является границей невозмущенных и облученных зон образца. При временах воздействия порядка 3 – 4 с указанная зона не содержит в себе ярко выраженных особенностей (рис. 2.11, з).

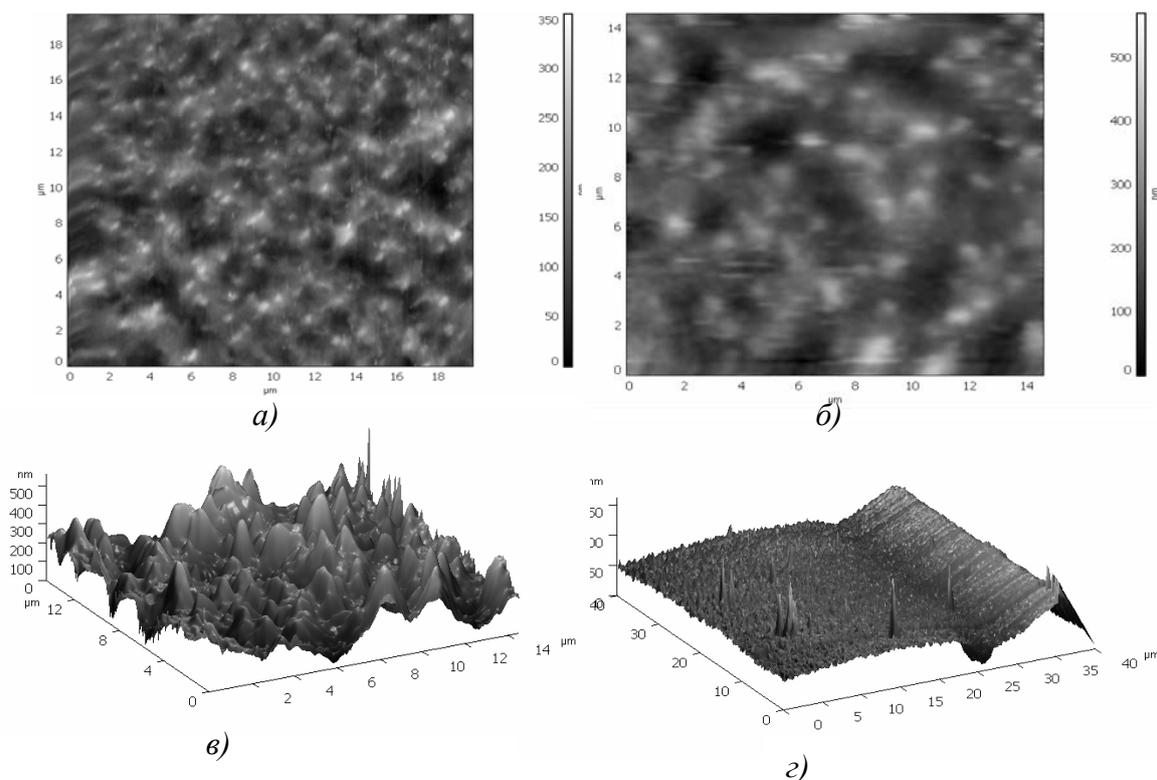


Рис. 2.11. АСМ-изображение области 2 с «нанопиками»: а – рельеф 2D поверхности СУ, $P = 76 \text{ Вт}$, $t = 3 \text{ с}$; б – рельеф 2D поверхности СУ, $P = 76 \text{ Вт}$, $t = 6 \text{ с}$; в – 3D рельеф поверхности, представленной на рис. б; г – АСМ изображение области 3, $P = 76 \text{ Вт}$, $t = 3 \text{ с}$

С увеличением времени воздействия (более 5 секунд) на поверхности образцов удаётся выделить «переходную область». Данная область имеет хорошо прослеживаемые границы, её диаметр зависит от мощности и длительности воздействия лазерного излучения (рис. 2.12).

Отличительная особенность области – возможность обнаружения исходного рельефа образца под «новообразованиями» (рис. 2.13).

Природа возникновения такой зоны неоднозначна. Возможно, процесс её формирования связан с осаждением горячих паров материала, покидающих область воздействия. Можно утверждать, что твердофазное разрушение поверхности под действием возникающих термических напряжений в данном случае не является доминирующим механизмом, поскольку сохраняется первоначальный рельеф.

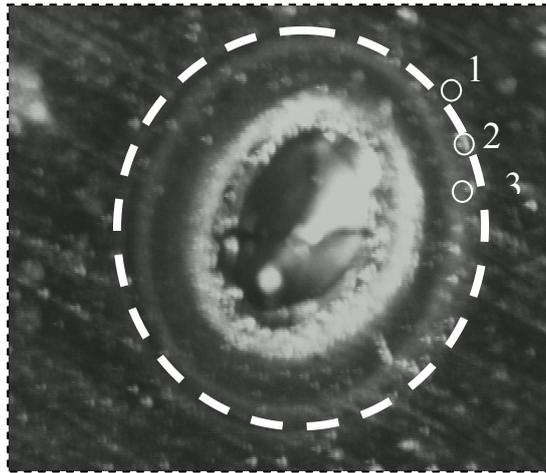


Рис. 2.12. Изображение каверны на поверхности СУ с оптическим увеличением 28, $P = 76 \text{ Вт}$, $t = 5 \text{ с}$; переходная область отмечена пунктирной линией, в точках 1, 2 и 3 были сняты АСМ-изображения

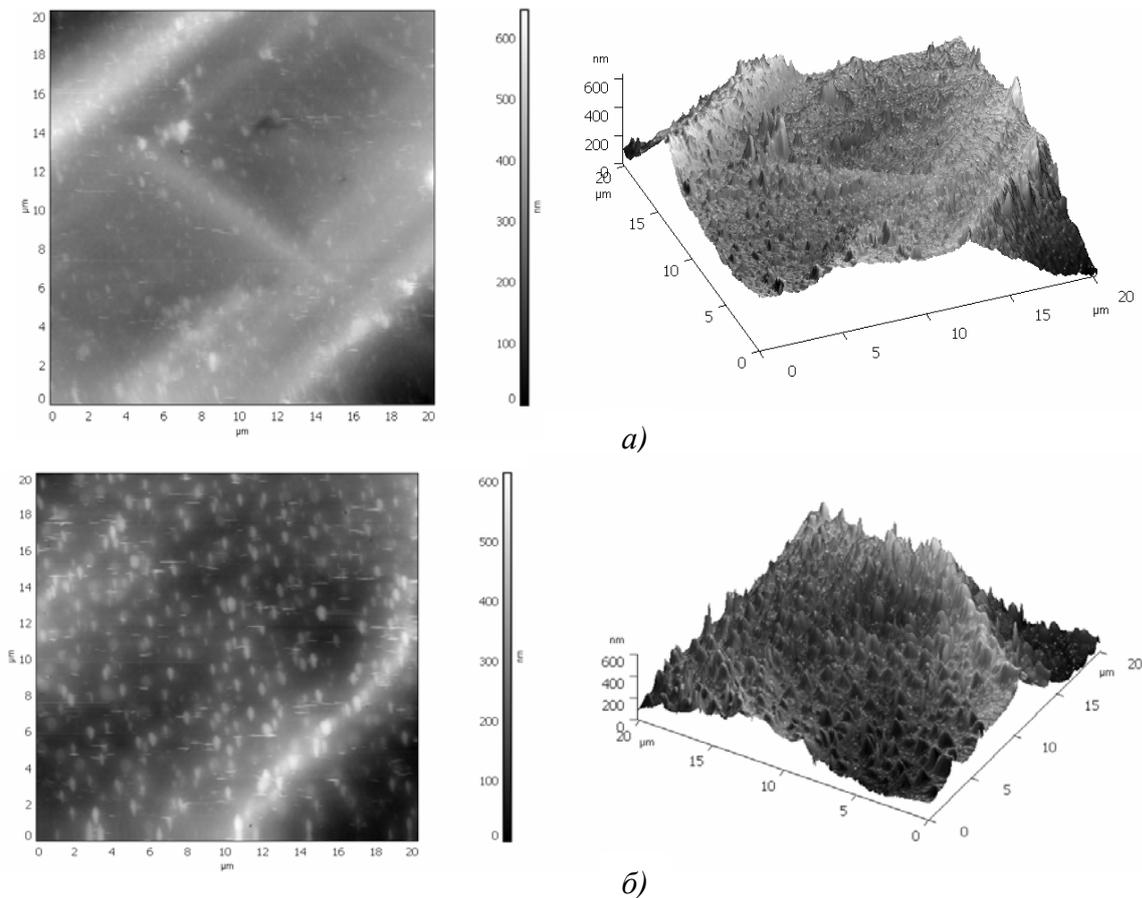


Рис. 2.13. АСМ-изображения: а – в точке 1 наблюдаются характерные образования группы «нанопиков», первоначальный рельеф заметно прослеживается; б – в точке 2 наблюдаются характерные образования группы «нанопиков», первоначальный рельеф не прослеживается; в – в точке 3 наблюдаются характерные образования группы «нанопиков», первоначальный рельеф вновь прослеживается

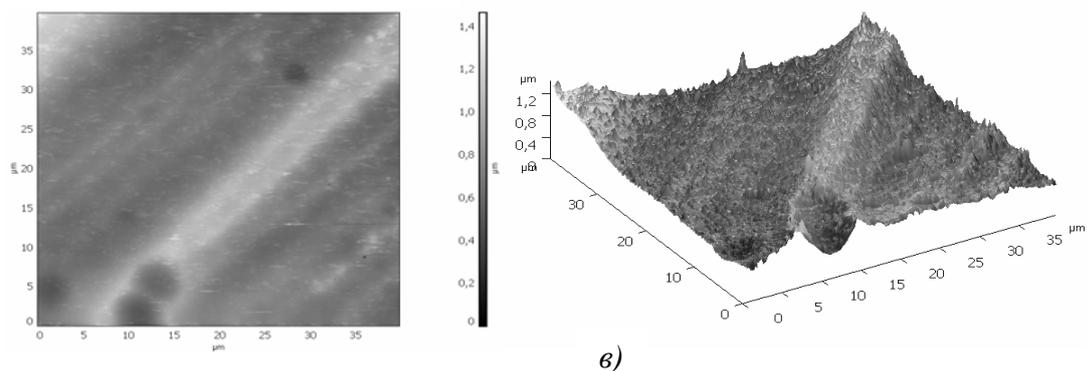


Рис. 2.13. Окончание

Исследования с помощью АСМ не позволили определить преимущественного направления распространения данного эффекта, что должно было бы прослеживаться при вытекании жидкой фазы углерода в сторону сформированного канала проплавления (рис. 2.14).

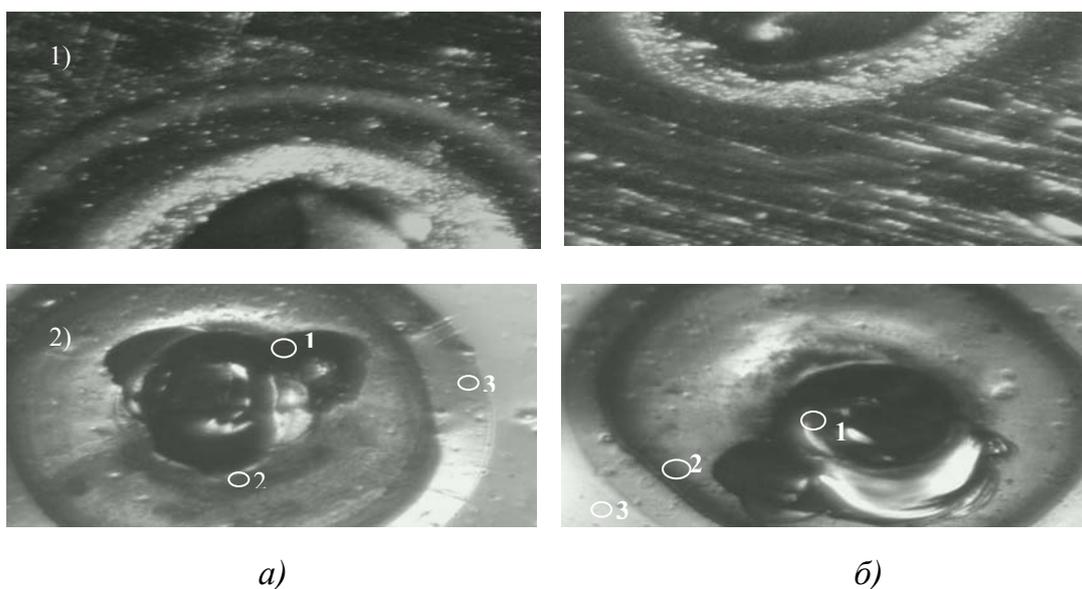


Рис. 2.14. Изображение каверны СУ: а – расфокусировка на 7,8 мм вглубь образца; б – расфокусировка на 9,7 мм вглубь образца; 1 – с оптическим увеличением 28, при $P = 76 \text{ Вт}$, $t = 5 \text{ с}$ (наблюдаются идентичные кольцевые образования в верхней и нижней частях каверны); 2 – с оптическим увеличением 56, при $P = 76 \text{ Вт}$, $t = 2 \text{ с}$

Изменение плотности мощности лазерного излучения в области лазерного воздействия осуществлялось за счет смещения мишени относительно фокусного расстояния фокусирующей линзы. В качестве примера влияния плотности мощности на процесс формирования наноструктур здесь приведены результаты при изменении фокусировки излучения на образце (см. рис. 2.14).

В области 1 – непосредственной зоне контакта лазерного излучения с веществом – наблюдались ранее описанные структуры типа «сталогнитов» (рис. 2.15, а, б). Средний продольный размер «доменов» составляет 150 – 200 нм, а поперечный – 0,2 – 0,7 мкм.

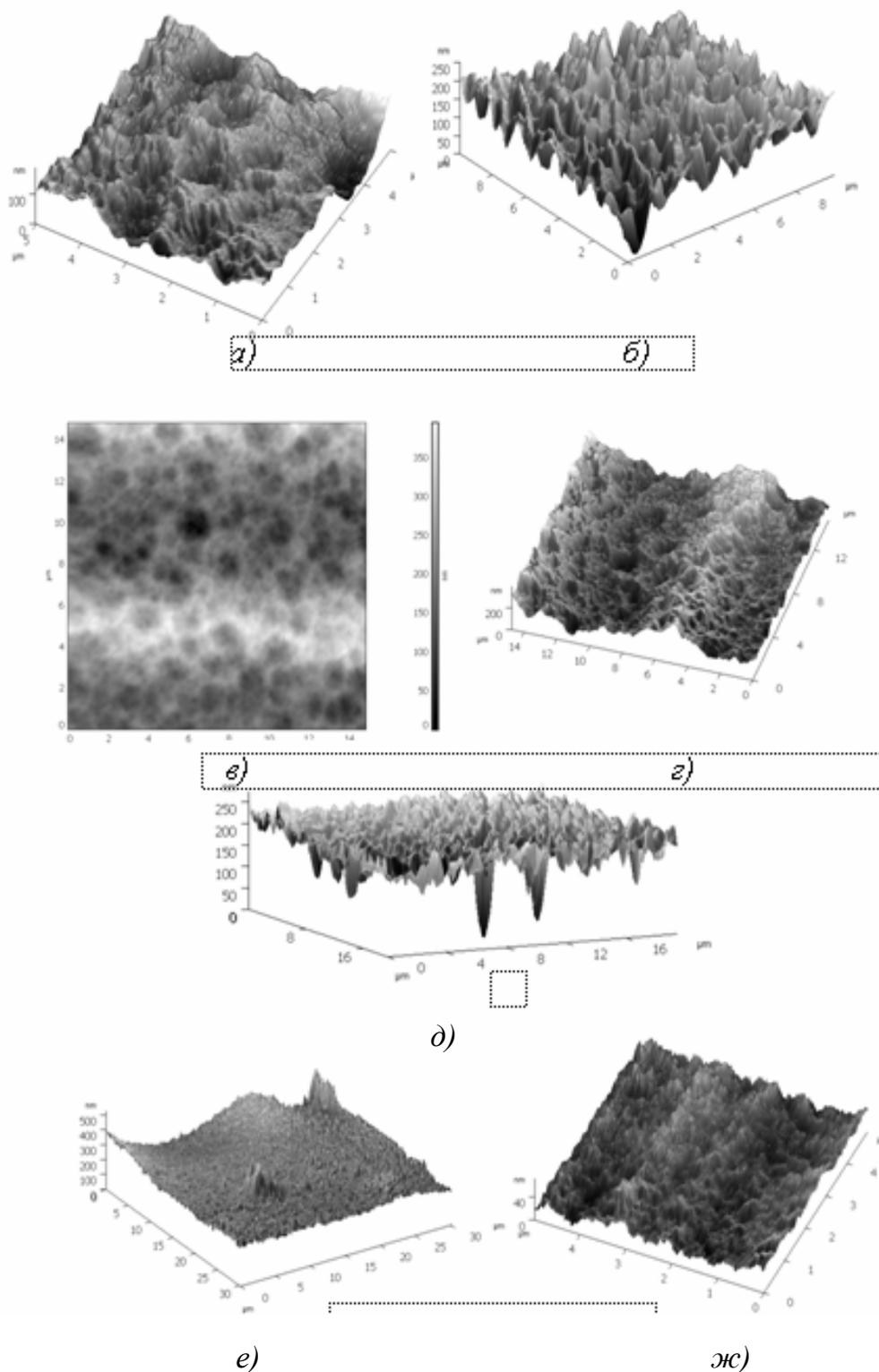


Рис. 2.15. АСМ-изображение СУ ($P = 76 \text{ Вт}$, $t = 2 \text{ с}$) с расфокусировкой на 7,8 мм (а, в, г, е) и на 9,7 мм (б, д, ж)

В области 2 также наблюдались признаки процесса кристаллизации расплава (рис. 2.15, в, з, д). В области 3 образовывались структуры типа «пиков», плотно расположенные друг к другу (рис. 2.15, е, ж). Их средняя высота достигает 20 – 80 нм, ширина основания – 0,5 мкм.

Явной зависимости от мощности лазерного излучения получить не удалось, поскольку с увеличением мощности лазерного излучения наблюдался рост радиальных размеров типичных зон. Можно отметить, что размер структур типа «сталогнитов» неоднороден и колеблется от 0,08 до 5 мкм по основанию. При этом средний продольный размер достигает 200 – 400 нм. Обнаруженные внутри области 2 образования «нанопиков» имеют диаметр основания 0,4 – 0,5 мкм, высоту 60 – 300 нм и наблюдаются разрозненными структурами у центрального кольца. К внешнему краю встречаются более уплотненные образования с меньшей высотой, но большие по основанию.

При увеличении времени воздействия ($t > 3$ с) наблюдался рост количества типичных зон (рис. 2.16), то есть при сканировании явным образом можно определить качественное изменение рельефа поверхности образца. Отслеживалось изменение радиального размера наблюдаемой области в целом, глубины центральной зоны каверны, изменение высот рельефа в переходных областях, а также образование множества разломов в центральной зоне.

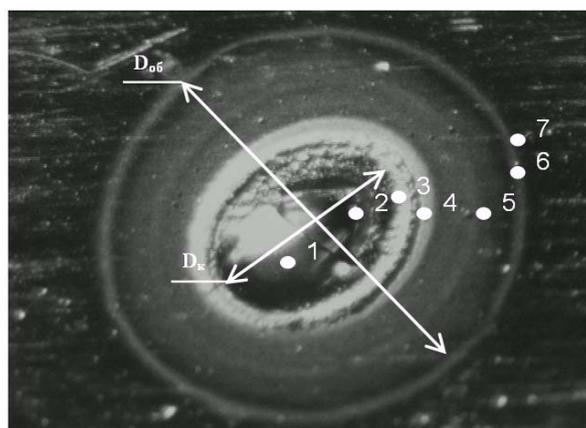


Рис. 2.16. Изображение каверны на поверхности стеклоуглерода с оптическим увеличением 28, $P = 76$ Вт, $t = 5$ с

В зоне 1 наблюдался переплавленный углерод. Внутри области перепады высот достаточно велики (рис. 2.17, а). В зонах 2 и 3 (рис. 2.17, б, в) наблюдаются почти регулярные квазидоменные структуры.

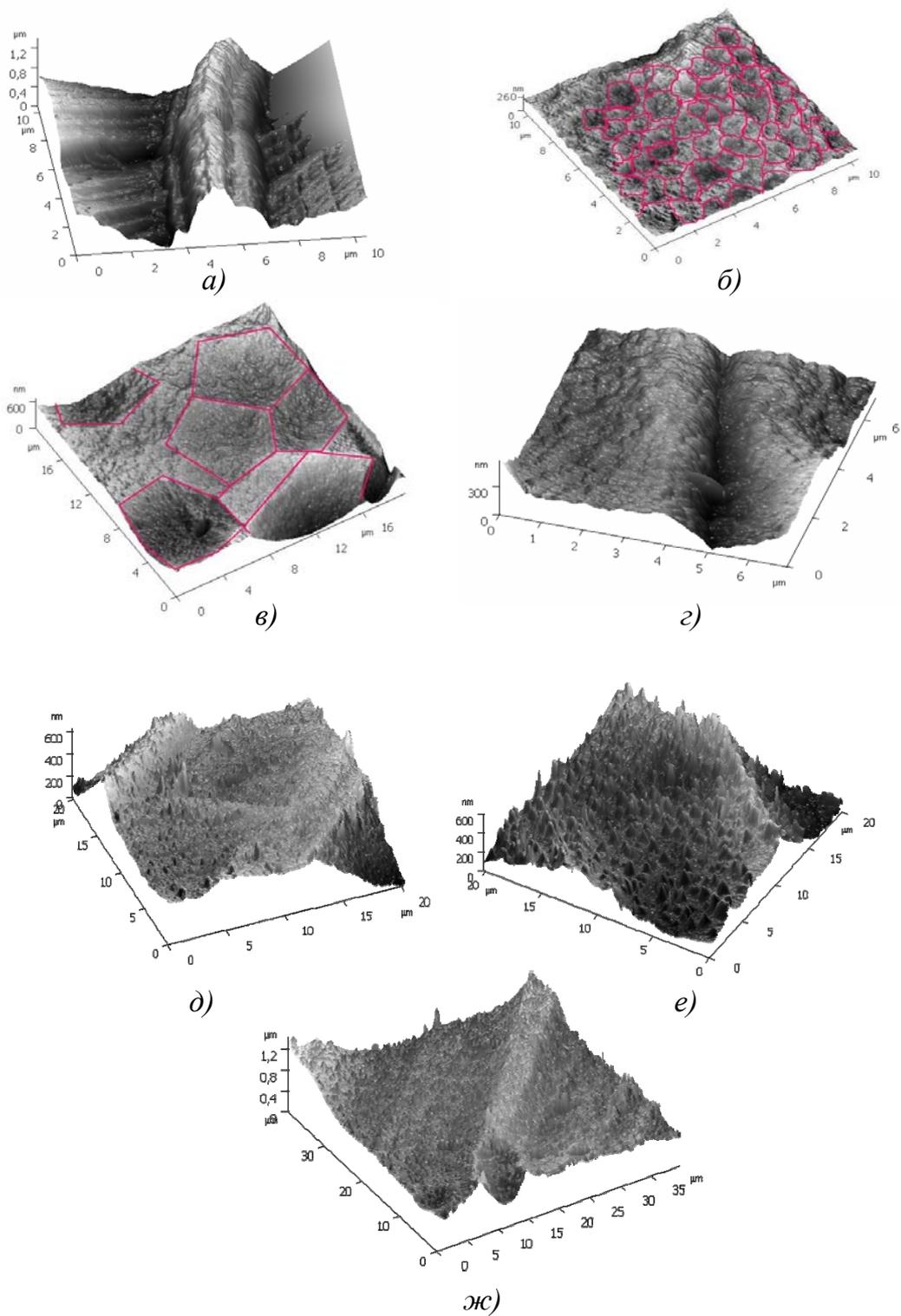


Рис. 2.17. АСМ-изображение поверхности образца в различных зонах: а – центральная область; б – удаление от центра на расстояние порядка 50 мкм; в – граница каверны, внутренняя область; г – граница каверны, внешний край; д – внутренняя часть области напыления, зона 5; е – образование внешнего ободка, зона б; ж – напыление на исходную поверхность, зона 7

Из-за высокой повторяемости структур их изображение напоминает образование нанозерен на поверхности материалов, обрабатываемых при высоких давлениях и температурах.

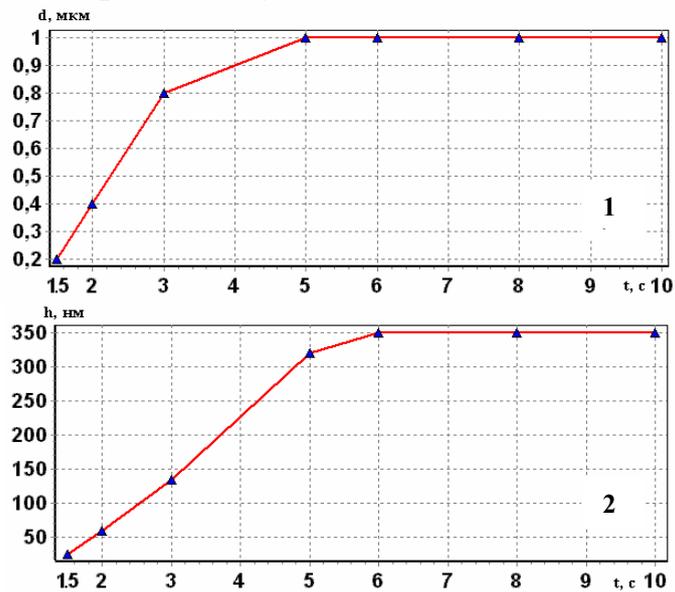
Отличие вида границ «доменов» позволяет определить, что они сформировались под действием различных процессов. Образование в области 3 ярко выраженных правильных многоугольников (в нашем случае наблюдались пяти- и шестиугольники) позволяет говорить о кристаллизации тонкого слоя однородной жидкости на аморфной поверхности. Разрушение правильных границ в области 2, возможно, является влиянием температурного фактора. На границе каверны (область 4) наблюдается образование ярко выраженных кольцевых структур. Между кольцевыми выпуклостями поверхность сильно неоднородна, фиксируются множественные «складки» и образование нанощероховатости (рис. 2.17, *з*).

В областях 5, 6, 7 обнаружены образования «нанопиков», при этом на поверхности образцов удаётся выделить «переходную область». Её особенностью является возможность обнаружения исходного рельефа образца под «новообразованиями» (рис. 2.17, *д, е, ж*). Данная область имеет хорошо прослеживаемые границы, её размер зависит от мощности и длительности воздействия лазерного излучения.

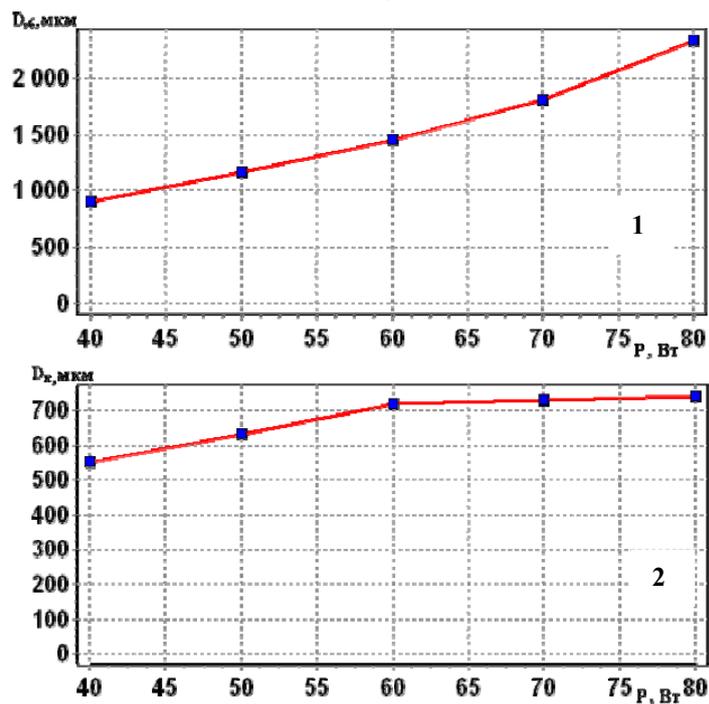
Исследования методом электронной сканирующей микроскопии в основном подтвердили выводы, полученные на основе АСМ, а также позволили детализировать область лазерного воздействия и выявить характерные детали плавления. В частности, обнаружена область, в которой сформировались микропоры с характерными размерами порядка 5 мкм. В качестве физического механизма формирования микропор предложена неустойчивость Релея-Тейлора на границе жидкий углерод – пары углерода. Возможной причиной образования микропор может быть также кипение жидкого углерода, когда поднимаются пузыри газа. И в том, и в другом случае предполагается существование жидкой фазы углерода и быстрая кристаллизация поверхности после выключения лазерного излучения.

Проведённые исследования позволили выявить зависимости изменения морфологических свойств от длительности воздействия лазерного излучения, но не от мощности лазерного излучения, поскольку с увеличением мощности лазерного излучения наблюдался рост

радиальных размеров типичных зон. На рис. 2.18, а представлены зависимости диаметра каверны и области модифицированной поверхности от мощности лазерного излучения.



а)



б)

Рис. 2.18. Характеристика модифицированной лазерным излучением поверхности: а – зависимости диаметральных размеров от мощности лазерного излучения; 1 – диаметр каверны; 2 – диаметр всей модифицированной области; б – изменение геометрических размеров наноструктур типа «пики» от времени облучения; 1 – зависимость среднего диаметра на полувысоте; 2 – зависимость средней высоты

Таким образом, удалось определить опытным путём, что изменение мощности воздействия при фиксированном времени облучения не влияет на геометрические параметры наноструктур, а определяет их пространственное распределение. На полученном рельефе поверхности выделялись хорошо различимые отдельно стоящие наноконусы, результаты приведены для усреднений не менее 50 измерений размеров.

Из графиков, представленных на рис. 2.18, б, видно, что рост среднего диаметра «нанопиков» от времени воздействия достигает насыщения на 5 с. Такое поведение хорошо согласуется с ранее изложенной теорией образования наноструктур в процессе осаждения горячих паров. Изменение высоты наблюдаемых «нанопиков» также прекращается со временем и после 5 с воздействия средняя высота образующихся структур не изменяется (рис. 2.18, б). Скорее всего, это связано с тем, что при больших временах воздействия область равномерно покрывается оседающими атомами углерода.

Зарождение квазидоменов связано, по всей видимости, с процессом кристаллизации расплава, а формирование группировок «нанопиков» вблизи кольцевых структур определяется процессом микроплавления и массопереноса.

Обнаружено, что формирование групп «нанопиков» вне области воздействия связано с процессом осаждения горячих паров углерода на холодную поверхность.

2.5. Особенности поверхности углеродосодержащих материалов после кристаллизации, возмущенной лазерным импульсно-периодическим излучением

В данном параграфе осуществлен анализ поверхности углеродосодержащих материалов после лазерного воздействия, доказано возникновение жидкой фазы материала при атмосферном давлении. При помощи электронной микроскопии были зафиксированы микроструктуры, образованные в результате неустойчивости Рэлея-Тейлора в расплаве углерода. В ходе исследования был произведён расчет инкремента неустойчивости, численное моделирование проникновения паров углерода в расплав за время действия одного лазерного импульса, предложен метод оценки коэффициента поверхностного натяжения жидкой фазы углерода.

В настоящее время существует ряд мнений о возможности плавления углерода при атмосферном давлении. Использование лазерного диагностического комплекса, позволило наблюдать в реальном времени процесс плавления углерода. Однако для большей достоверности проведенных экспериментов и численной оценки процессов, протекающих в области взаимодействия лазерного излучения на поверхность углеродосодержащих материалов и за ее пределами, было необходимо провести тщательное исследование образцов после лазерного воздействия.

Были проведены исследования образцов подвергнутых воздействию лазерного излучения с помощью электронного микроскопа и обнаружены признаки плавления углерода в области воздействия, на границе области взаимодействия, зафиксированы структуры, вид и расположение которых позволяют предположить, что они сформировались в процессе развития неустойчивости Рэля-Тейлора в расплаве углерода. Свойства образцов после воздействия исследовались при помощи растровой электронной микроскопии.

Электронно-ионный микроскоп *Quanta* работал в режиме растрового электронного микроскопа (РЭМ), дающего изображения поверхности разнообразных проводящих и непроводящих образцов в цифровой форме с увеличением до 100 000 и разрешением до 3,5 нм.

Неустойчивость Рэля-Тейлора возникает на границе раздела двух жидкостей в случае расположения тяжелой жидкости над легкой и наличия начального возмущения. В общем случае начальное возмущение можно описать в виде капиллярных волн:

$$\xi = \frac{\xi_0}{2} e^{\gamma x} \cos kx, \quad (2.6)$$

где γ – инкремент неустойчивости, рассчитываемый по формуле

$$\gamma = \sqrt{ak - \frac{\sigma k^3}{\rho}}, \quad (2.7)$$

a – ускорение движения раздела границ двух жидкостей, в данном случае, равное ускорению свободного падения, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ – волновой вектор, λ – длина волны возмущений поверхности, σ – коэффициент поверхностного натяжения, ρ – плотность тяжелой жидкости. Очевидно, что

в данном случае будет присутствовать некоторое наиболее эффективное λ_m , которому будет соответствовать наибольшее значение инкремента неустойчивости, а следовательно, и возмущения с такой длиной волны будут развиваться быстрее остальных.

В рассматриваемом случае развития неустойчивости в области воздействия лазерного излучения на поверхность углеродосодержащего материала тяжелая жидкость (расплав) расположена под легкой (пары углерода). Однако давление плазменно-эрозионного факела ускоряет движение легкой жидкости в сторону расплава, тем самым моделируя процесс взаимного проникновения двух сред по сценарию развития неустойчивости Рэлея-Тейлора.

В процессе воздействия лазерного излучения на поверхность углеродосодержащих материалов в образовавшейся каверне возникает жидкая фаза углерода. Характерный признак образования жидкости – застывшая капля в центральной зоне каверны на поверхности СУ (рис. 2.19, а), образование конусных пор правильной геометрической формы (рис. 2.19, б), спиралевидных структур (рис. 2.19, в) и даже выплесков материала (рис. 2.19, г), невозможных для твердофазного разрушения.

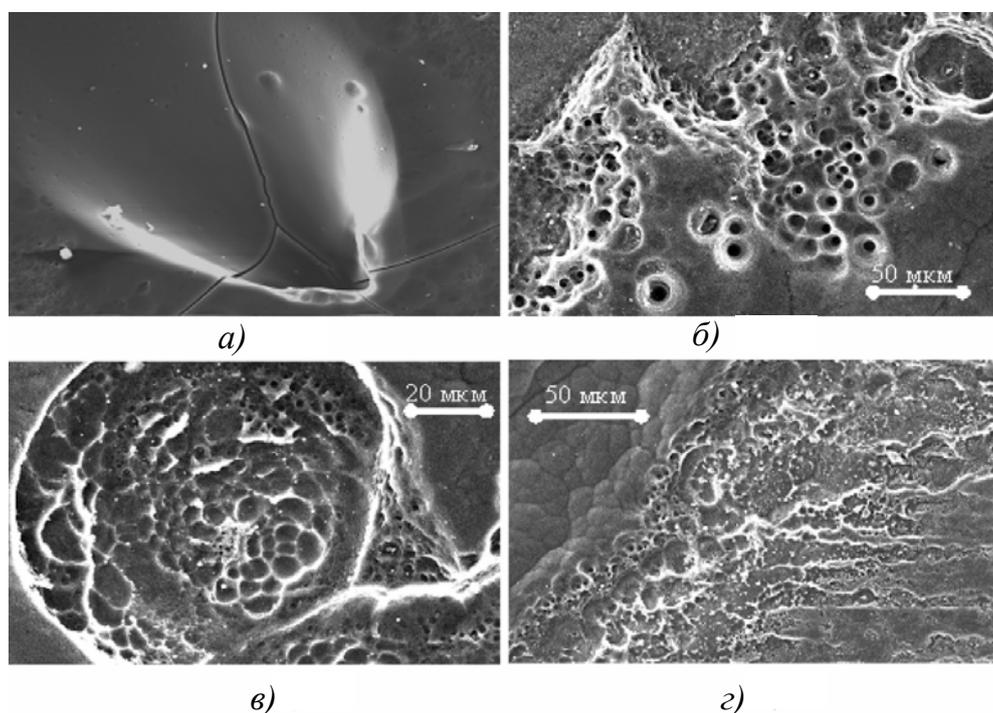


Рис. 2.19. Характерные признаки образования жидкости в лазерной каверне: а – застывшая выпуклость в центральной зоне на поверхности СУ; б – образование конусных пор правильной геометрической формы; в – застывшая спиралевидная структура; г – выплески жидкой фазы материала

Можно предположить, что в процессе воздействия в ванне расплава углерода развивается неустойчивость Рэлея-Тейлора. В условиях данной задачи развитие неустойчивости раздела границ двух жидкостей происходит, по всей видимости, следующим образом. При образовании жидкой фазы углерода начинается активное испарение материала с ее поверхности, что приводит к образованию интенсивного плазменно-эрозионного факела над областью воздействия.

С увеличением давления газ из окружающей атмосферы, который можно считать легкой жидкостью, начинает проникать в тяжелую жидкость – расплав. В начальный момент развития неустойчивости на поверхности удается зафиксировать движение капиллярных волн (рис. 2.20, а), которые в дальнейшем распадаются и начинается более активное взаимное проникновение жидкостей, что приводит к образованию «пористых» структур в расплаве.

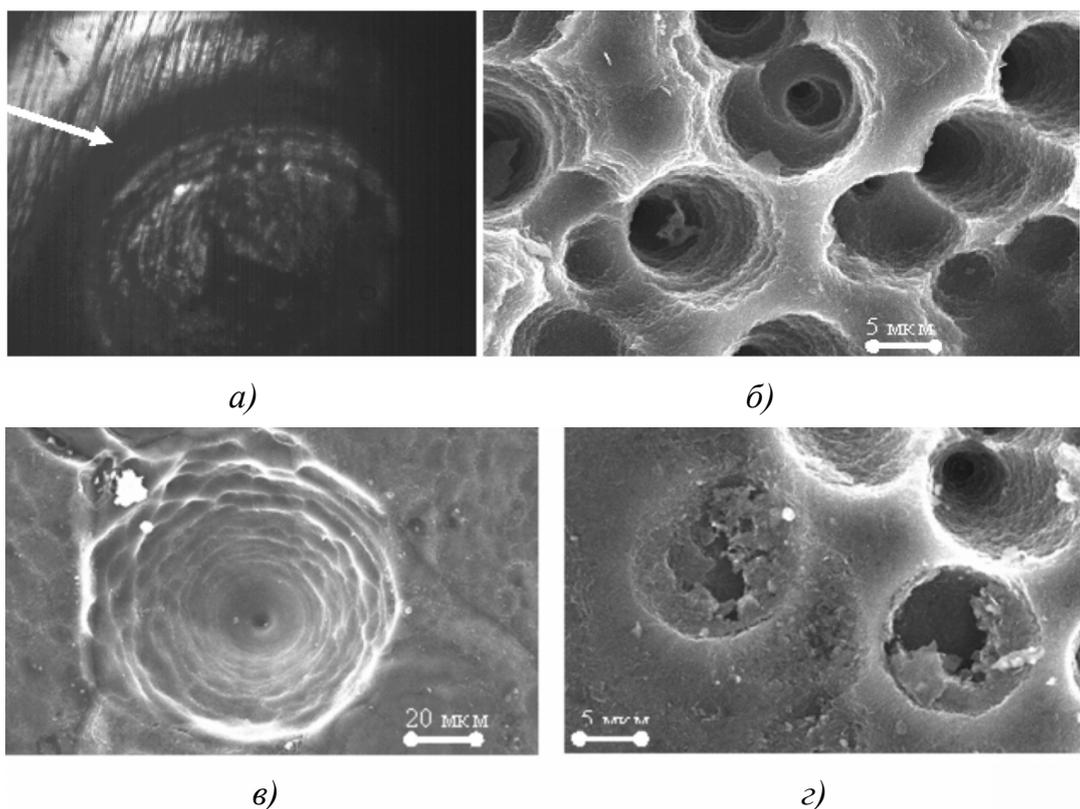


Рис. 2.20. Структура, образующаяся при лазерном плавлении углеродных материалов: а – периодичность светлых колец на поверхности СУ; б – изображение конусовидных структур на поверхности пиролитического графита; в – непролвавшийся пузырь на поверхности пиролитического графита; г – пузыри, осыпающиеся после кристаллизации на поверхности пиролитического графита

За счет того, что под действием давления расплав также вытесняется из области воздействия, возможно их обнаружение в застывшем виде на границе каверны (рис. 2.20, б). По причине неоднородного движения жидкости возможна ситуация, при которой малый объем газа оказывается целиком инкапсулирован в объеме расплава. Оказавшись вне области высоких давлений на краю каверны, газ устремляется вверх к поверхности, однако из-за быстрых времен кристаллизации жидкого углерода даже оставшиеся в приповерхностном слое «пузыри» воздуха не всегда полностью достигают поверхности. В этом случае возможно образование характерных возмущений поверхности в виде «холмов» (рис. 2.20, в) или же неглубоких, по сравнению с образовавшимися под действием давления, углублений, отличительными особенностями которых являются застывшие на краях «чешуйки» (рис. 2.20, г).

Образование вихревых структур (см. рис. 2.20, в) может быть связано с неоднородностью поля давления или же высокой скоростью движения расплава. Экспериментально установлено, что только после пятисекундного воздействия образовывается достаточное количество расплавленного материала для визуальной фиксируемой реализации эффектов неустойчивости Рэлея-Тейлора (рис. 2.21).

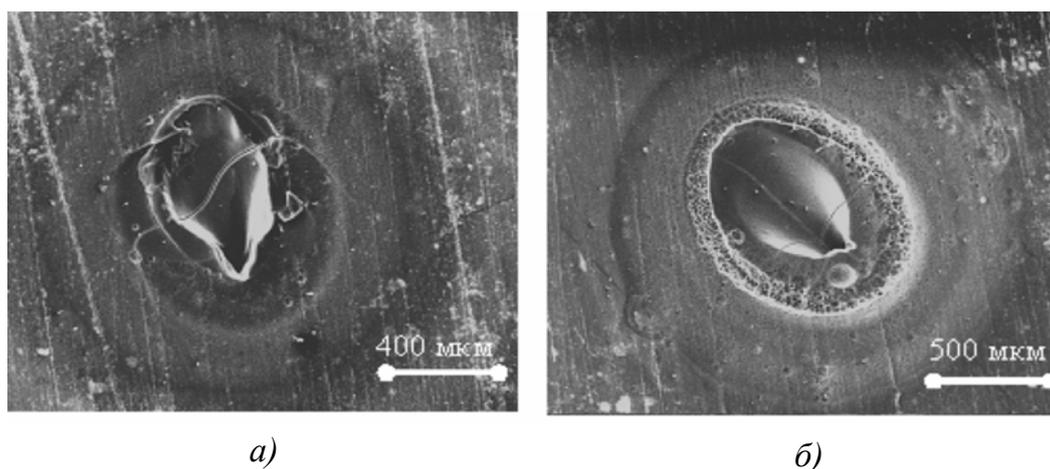


Рис. 2.21. Характерный вид каверны на поверхности СУ: а – до 5 с воздействия наблюдаются только застывшая в центре выпуклая капля расплава и кольцевые зоны осадений; б – после 5 с воздействия добавляется зона конусообразных структур-пузырей

Был произведен расчёт инкремента неустойчивости Рэля-Тейлора:

$$\gamma = \sqrt{\frac{ak(\rho_2 - \rho_1)}{\rho_1 + \rho_2}}, \quad (2.8)$$

где a – ускорение границы жидкости, k – волновой вектор, ρ_1 – плотность пара; ρ_2 – плотность расплавленного углерода, $\rho_2 > \rho_1$.

Значение ускорения границы распространения жидкой фазы углерода было оценено, и оно составляет $\sim 10^3$ м/с². Инкремент неустойчивости при таком значении получается равным $\gamma = 10^{-5}$ с. По изображениям поверхности, полученным после лазерного воздействия (см. рис. 2.20, б), можно оценить длину волны начального возмущения $\lambda = 5$ мкм.

Анализ поверхности показывает, что средний размер «пор» практически не изменяется, таким образом, можно предположить, что наблюдаемый диаметральный размер «пор» и является наиболее эффективным начальным возмущением, для которого верно следующее равенство:

$$\lambda_m = \sqrt{6\pi}\zeta, \quad (2.9)$$

где ζ – капиллярная постоянная, рассчитываемая как

$$\zeta = \sqrt{\frac{2\sigma}{\rho a}}. \quad (2.10)$$

Указанное равенство позволяет оценить величину поверхностного натяжения жидкого углерода порядка 10^{-10} Н/м.

Для подтверждения предположения о формировании «пор» на поверхности стеклоглерода вблизи области воздействия за счет развития неустойчивости Рэля-Тейлора и последующей кристаллизации расплава было проведено численное моделирование проникновения паров углерода в расплав за время действия одного импульса.

Начальное возмущение границы раздела задавалось в виде волн, определяемых выражением (2.6). Поскольку в процессе развития характер проникновения носит случайный характер, наряду с экспоненциально растущим периодическим возмущением, граница раздела искажалась с использованием алгоритмов «фрактального броуновского движения».

Численное моделирование позволило получить следующий начальный вид профиля поверхности (рис. 2.22, а), который за 10^{-4} с искажается существенным образом (рис. 2.22, б).

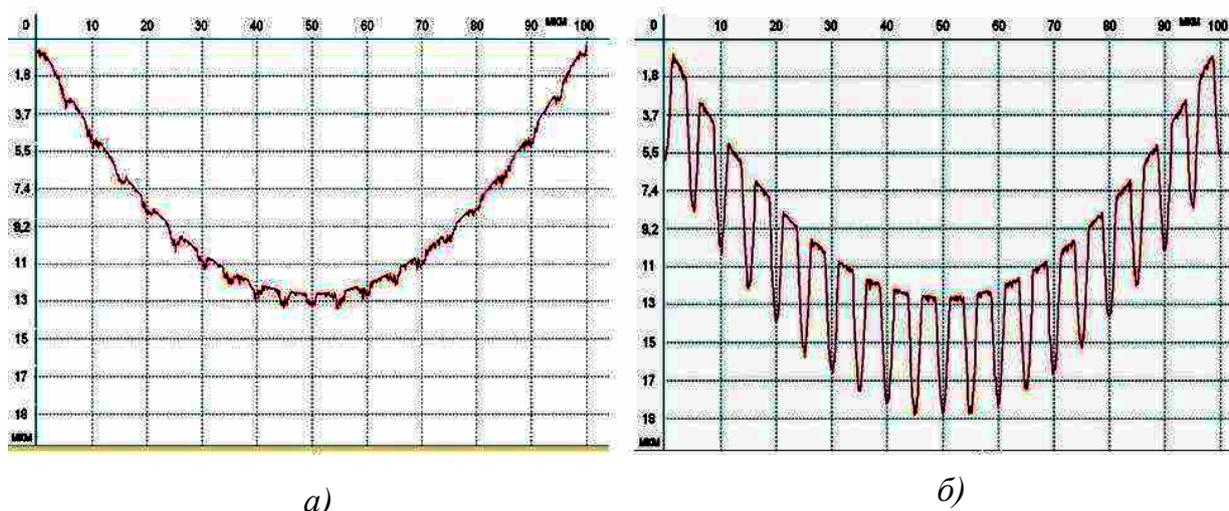


Рис. 2.22. Формирование начального возмущения на границе расплав-пар под действием давления паров отдачи: а – начальный момент времени $t = 0$; б – через $t = 10^{-4}$ с

Как видно, модельный эксперимент позволяет определить, что за время воздействия до вытеснения расплава из области воздействия могут сформироваться структуры глубиной порядка 2 мкм.

Контрольные вопросы

1. Способы классификации наноматериалов.
2. Методы синтеза наноструктур.
3. Лазерные способы синтеза наноматериалов.
4. Влияние параметров лазерного излучения на характеристики формируемых наноструктур.
5. Углеродные нанотрубки и фуллерены.
6. Фазовая диаграмма углерода.
7. Особенности поведения углерода вблизи тройной точки.
8. Неустойчивость Рэлея-Тейлора на поверхности расплава.
9. Методы диагностики наноматериалов.
10. Примеры наноструктур, получаемых при взаимодействии лазерного излучения с материалами.

Глава 3. ФОРМИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ СУБМИКРОННЫХ И НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ ХОЛОДНОЙ ПОДЛОЖКИ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТЬ УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ

3.1. Лазерная абляция. Тепловая и гидродинамическая модели

В большинстве работ под лазерной абляцией подразумевается процесс разрушения твердого вещества, аналогичный испарению или сублимации. Можно выделить три отличительные (ограничительные) черты этого процесса [23, 24]: 1) непосредственно связана с поглощением лазерной энергии в материале; 2) может, в принципе, протекать в вакууме или инертной среде; 3) результат лазерной абляции – формирование парогазового облака.

Лазерная абляция представляет собой весьма сложный процесс, многие стороны которого достаточно понятны с физической точки зрения. Как правило, модели, используемые в теории лазерной абляции, определяются сложными нелинейными системами уравнений в частных производных, решение которых требует применения численных методов. Некоторые модели (тепловая, газодинамическая, двухтемпературная) получили надежное экспериментальное подтверждение.

Абляция вещества сопровождается большим числом сопутствующих эффектов (конденсацией пара, диспергированием жидкой фазы и др.), многие из которых представляют технологический интерес.

Многие явления не удастся описать на уровне простых динамических моделей, сводящихся к обыкновенным дифференциальным уравнениям. Но и в этом случае эти модели полезны, поскольку позволяют более ясно сформулировать физическую проблему, и удобны для оптимизации.

Рассмотрим некоторые модели процесса лазерной абляции, следуя, в основном, исследованию Ф.Х. Мирзоева, В.Я. Панченко и Л. А. Шелепина [24].

Исследовалась лазерная абляция под действием непрерывных лазеров и импульсных лазеров, работающих в режиме свободной генерации. Главное внимание уделялось квазистационарным режимам аб-

ляции. Была сформулирована так называемая тепловая модель лазерного испарения.

В последние годы все большее внимание уделяется абляции под действием ультракоротких лазерных импульсов фемтосекундного диапазона, в частности при воздействии на графит. В этом случае квазистационарный режим не достигается. В рамках тепловой модели скорость испарения конденсированных тел описывается законом

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{T_a}{T}\right). \quad (3.1)$$

Константы v_0 и T_a берутся из справочных данных.

Анализ этой зависимости с учетом изменения температуры и скорости от времени дает возможность ответа на вопрос о физическом механизме лазерной абляции. Однако измерение $T(t)$ и $v(t)$ чрезвычайно трудная задача. В экспериментах обычно измеряется зависимость толщины слоя h , удаленного за один импульс, как функция дозы облучения Φ . Здесь

$$\Phi = \int_0^{\infty} I(t) dt, \quad (3.2)$$

где $I(t)$ – интенсивность падающего лазерного излучения, но интегральная кривая $h = h(\Phi)$ малочувствительна к изменению механизма абляции.

Качественное поведение зависимостей $h = h(\Phi)$ можно легко проанализировать. Для сильно поглощающих лазерное излучение материалов эти зависимости, как правило, содержат три характерных участка, относящихся к допороговому процессу ($\Phi < \Phi_{\text{пор}}$), абляции в непосредственной близости от порога ($\Phi \sim \Phi_{\text{пор}}$) и режиму развитой абляции ($2,5 \Phi_{\text{пор}} < \Phi < 5\Phi_{\text{пор}}$). Зависимость толщины аблированного слоя от дозы облучения в допороговом режиме с хорошей точностью может быть определена по формуле

$$h = A \exp\left(-\frac{B}{\Phi}\right), \quad (3.3)$$

где A и B – константы.

Выше порога лазерной абляции ($\Phi > \Phi_{\text{пор}}$) для достаточно коротких лазерных импульсов и высоких коэффициентов поглощения

излучения наблюдается промежуточная линейная зависимость толщины испаренного слоя от дозы облучения, следующая из баланса энергии:

$$h = \beta(\Phi - \Phi_{\text{пор}}), \quad \beta \approx \frac{1-R}{L}, \quad (3.4)$$

где R – коэффициент отражения излучения, L – скрытая теплота испарения на единицу объема твердого тела.

При дозах лазерного облучения ($2,5 \Phi_{\text{пор}} < \Phi < 5 \Phi_{\text{пор}}$) на процесс абляции существенное влияние оказывает экранировка излучения парогазовым облаком. В этом случае

$$\Phi = B \exp(\alpha_g h) \ln^{-1} \frac{A}{h}, \quad (3.5)$$

где α_g – эффективный коэффициент поглощения излучения в паре, нормированный на плотность твердого тела.

При малых дозах уравнение (3.5) переходит в (3.3), а при высоких дозах, когда существенную роль играет экранировка, оно приводит к логарифмической зависимости:

$$h = \frac{1}{\alpha_g} \ln \frac{\Phi}{\Phi_g}, \quad \Phi_g = \frac{B}{\ln(\alpha_g A)}. \quad (3.6)$$

Соотношения (3.3) – (3.6) практически полностью соответствуют экспериментальным зависимостям толщины удаленного слоя от дозы облучения [25]. Тепловая модель испарения пригодна при температурах, значительно меньших критической, когда существует резкая граница между паром и конденсированной фазой, а плотность пара много меньше плотности конденсированного вещества. Кроме того, модель не учитывает гидродинамические и испарительные неустойчивости, развитие которых в области лазерного воздействия может значительно изменять характер лазерной абляции. С ростом температуры граница размывается, и переходный слой можно описать полной системой уравнений гидродинамики, которая должна быть дополнена уравнением состояния.

Для описания свойств вещества построена одномерная гидродинамическая модель в околоскритической области. Для этого были использованы экспериментальные данные по уравнению состояния и проводимости. В области высоких температур и малых плотностей

применялось уравнение состояния идеальной плазмы с равновесной ионизацией. Одномерное расширение пара при лазерном испарении конденсированного вещества соответствует начальной стадии процесса, когда толщина парового слоя значительно меньше размера фокального пятна. При расширении пара его движение приобретает трехмерный характер. Известно, что начальная асимметрия облака, обусловленная, например, асимметрией лазерного воздействия, не исчезает в процессе разлета продуктов абляции. Форма облака на поздних стадиях разлета и профиль осаждаемой пленки определяются именно начальной асимметрией. Решение данной задачи имеет принципиальное значение как для технологических процессов получения тонких пленок при лазерном напылении, так и для формирования микро- и наноструктур при лазерной абляции.

Пространственная структура парового (плазменного) облака, образованного у поверхности твердой мишени под действием наносекундного лазерного импульса, детально исследована. Было установлено, что непосредственно у поверхности мишени образуется плотное ($n > 10^{21} \text{ см}^{-3}$) облако испаренного материала, размер которого со временем растет. Увеличение облака связано в основном с испарением материала мишени и резко замедляется после окончания импульса. Затем видимая граница плотного облака начинает смещаться обратно к поверхности из-за расширения внешних слоев в вакуум. Отдельные проблемы, которые присущи процессам лазерной абляции, – это конденсация пара, диспергирование жидкой фазы и образование капель, т.е. реальное облако неоднородно. Существует целый ряд способов, которые позволяют избавиться от капель и тем самым расширить возможности метода лазерной абляции для создания новых лазерных технологий. Исследование трехмерного разлета пара основано на частном решении уравнений газовой динамики. Рассмотренная в работе [25] модель без проведения сложных трехмерных газодинамических расчетов дает возможность оценить, каким образом форма фокального пятна влияет на пространственную структуру течения пара и профиль толщины пленки, образующейся при конденсации пара на подложке. Для этого достаточно вычислить поток вещества в месте расположения подложки, т.е. при $z = z_s$. Этот поток определяется как $j = \rho v_z$, где плотность и соответствующая компонента скорости находятся из частного реше-

ния газодинамической задачи. Интегрирование потока j по времени от нуля до бесконечности дает распределение осажденной массы. Для инерционной стадии разлета такое вычисление приводит к формуле

$$h = h_0 \left(1 + \frac{1}{p} \operatorname{tg}^2 \theta_x + \frac{q^2}{p} \operatorname{tg}^2 \theta_y \right)^{-3/2}. \quad (3.7)$$

Здесь h_0 – максимальная толщина пленки в центре осадка, величины p и q определяются согласно $p = 1/k_\zeta(\infty)$ и $q = 1/k_\eta(\infty)$, а углы $\theta_x = \operatorname{arctg}(x/z_s)$, $\theta_y = \operatorname{arctg}(y/z_s)$. При малых углах θ_x и θ_y уравнение (3.7) совпадает с обычно используемой асимптотической формулой

$$h(\theta_x, \theta_y) = h_0 \cos^m \theta_x \cos^n \theta_y,$$

где $m = 3/p^2$, $n = 3q^2/p^2$.

Формула (3.7) хорошо описывает реальный профиль осадка.

Лазерная абляция широко используется для получения наночастиц и нанокластеров в облаке продуктов абляции. Это хорошо контролируемый и перспективный для многих технологических применений процесс, который имеет весьма большое значение для процесса формирования наноструктур при лазерном напылении. Ряд деталей в формировании нанокластеров не до конца выяснен, а некоторые важные для физического понимания параметры трудно измерить экспериментально.

Составная часть анализа динамики конденсации в паре при его быстром расширении – классическая теория нуклеации. Конденсация при расширении пара останавливается благодаря эффекту «закалки»: столкновения в паре, расширяющемся в вакуум, прекращаются на некоторой стадии процесса. Различные оценки можно получить на базе гидродинамического описания. Для типичных параметров облака, образованного при лазерной абляции, время «закалки» составляет несколько микросекунд.

Известно, что задача конденсации пара сводится к системе четырех обыкновенных дифференциальных уравнений для четырех неизвестных функций, зависящих от времени, с начальными условиями, заданными в момент времени $t = t_e$: температуры и степени конденсации пара $x(t) = \nu(t)g(t)$, где $\nu(t)$ – число зародышей на один атом пара, $g(t)$ – число атомов, содержащихся в каждом кластере. Решение соот-

ветствующей задачи для прямоугольных начальных профилей плотности и давления показывают, что начальные профили распределений плотности и давления в облаке испаренного материала оказывают существенное влияние на функцию распределения формирующихся нанокластеров. Так, наименьшие кластеры кремния формируются в диапазоне 150 – 200 нс и содержат 18 – 41 атом, т.е. превосходят критический размер (16 атомов для типичных условий лазерной абляции), что свидетельствовало о начале процесса конденсации. В атмосфере буферного газа время остывания кластеров зависит от их размеров и определяется формулой

$$t_c(r_c) = \frac{1}{3} \frac{R_0^2}{\chi} \bar{p} \ln \frac{T_0}{T_\infty} \left\{ \Gamma \left[-\frac{2}{3}, \bar{p} \ln \left(\frac{T_{m0}}{T_\infty} \left(1 - \frac{r_v}{2r_c} \right) \right) \right] - \Gamma \left[-\frac{2}{3}, \bar{p} \ln \frac{T_0}{T_\infty} \right] \right\}. \quad (3.8)$$

Здесь R_0 – начальный размер плазменного облака, параметр $\bar{p} = 1 + n$ характеризует температурную зависимость коэффициента теплопроводности: $\chi(T) = \chi_\infty \left(\frac{T}{T_\infty} \right)^n$, $\chi = \frac{\chi_\infty}{c_p \rho_\infty}$ – температуропроводность

при комнатной температуре, T_0 – начальная температура кластеров, $\Gamma(a, z)$ – неполная гамма-функция:

$$\Gamma(a, z) = \int_z^\infty t^{a-1} \exp(-t) dt,$$

параметры t_{m0} и r_v характеризуют зависимость температуры плавления кластера T_m от его размера:

$$T_m = T_{m0} \left(1 - \frac{r_v}{2r_c} \right). \quad (3.9)$$

Найденное время, необходимое для охлаждения кластеров, хорошо согласуется с результатами экспериментов.

Следует отметить, что в наших исследованиях абляция происходит в воздухе. Разлет вещества во внешний газ сопровождается многими явлениями, приводящими к перемешиванию аблированного вещества с внешним газом. Однако приведенные соотношения позволяют на качественном уровне понять закономерности лазерной абляции и определить направления экспериментальных исследований. Отдельный интерес представляет формирование наноструктур при лазерном воздействии в жидкостях.

3.2. Экспериментальная методика

Для наблюдения в реальном масштабе времени применялась экспериментальная установка, подробно описанная в главе I. Отличительной особенностью является геометрия облучения образцов и расположения подложки, на которой происходит осаждение аблированных частиц (рис. 3.1).

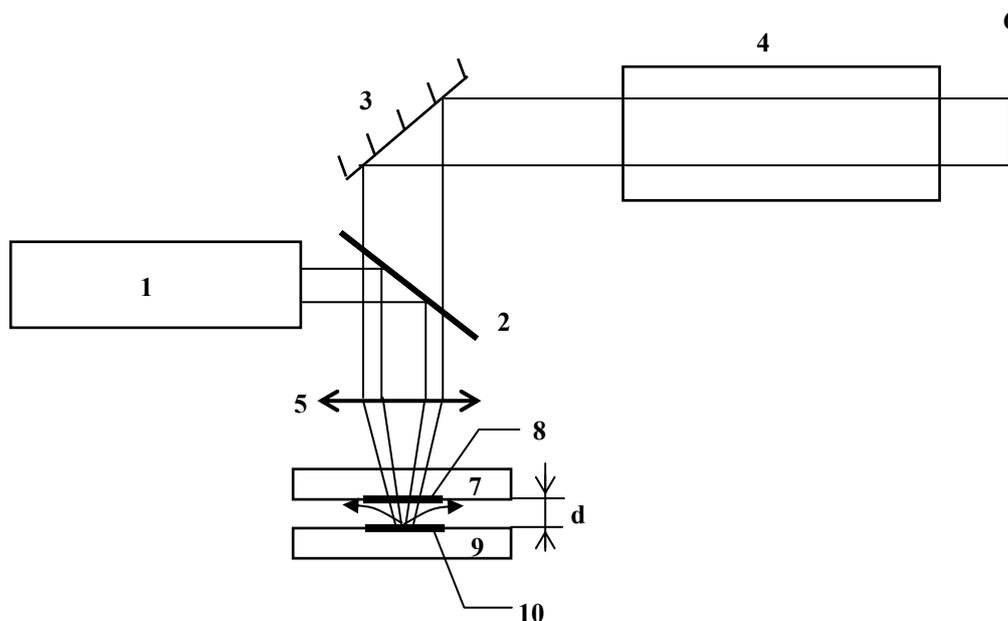


Рис. 3.1. Схема экспериментальной установки: 1 – силовой лазер, 2 – светоделитель, 3 – зеркало, 4 – Si-лазер (работает в режиме сверхсветимости), 5 – объектив, 6 – плоскость изображения объектива, 7 – подложка, 8 – область осаждения продуктов абляции, 9 – мишень, 10 – область поверхности мишени, на которой созданы микро- и наноструктуры; d – зазор между мишенью и подложкой

Для получения микро- и наноструктур на подложке на облучаемой поверхности мишени созданы структуры, которые, как ожидалось, в процессе лазерного воздействия будут переноситься на подложку – коллектор продуктов абляции. Примеры структурирования поверхности мишени и геометрия слоистой структуры, в которой наблюдается формирование микро- и наноструктур при лазерной абляции, показаны на рис. 3.2, а, б.

На рис. 3.2, в линия АВ соответствует поверхности подложки, на которой происходит осаждение продуктов абляции. Волнистыми линиями схематически показаны линии тока продуктов абляции, на которых показаны возмущения линий тока препятствиями. Роль пре-

пятствий выполняет структура, нанесенная на поверхность мишени (линия CD на рис. 3.2, в).

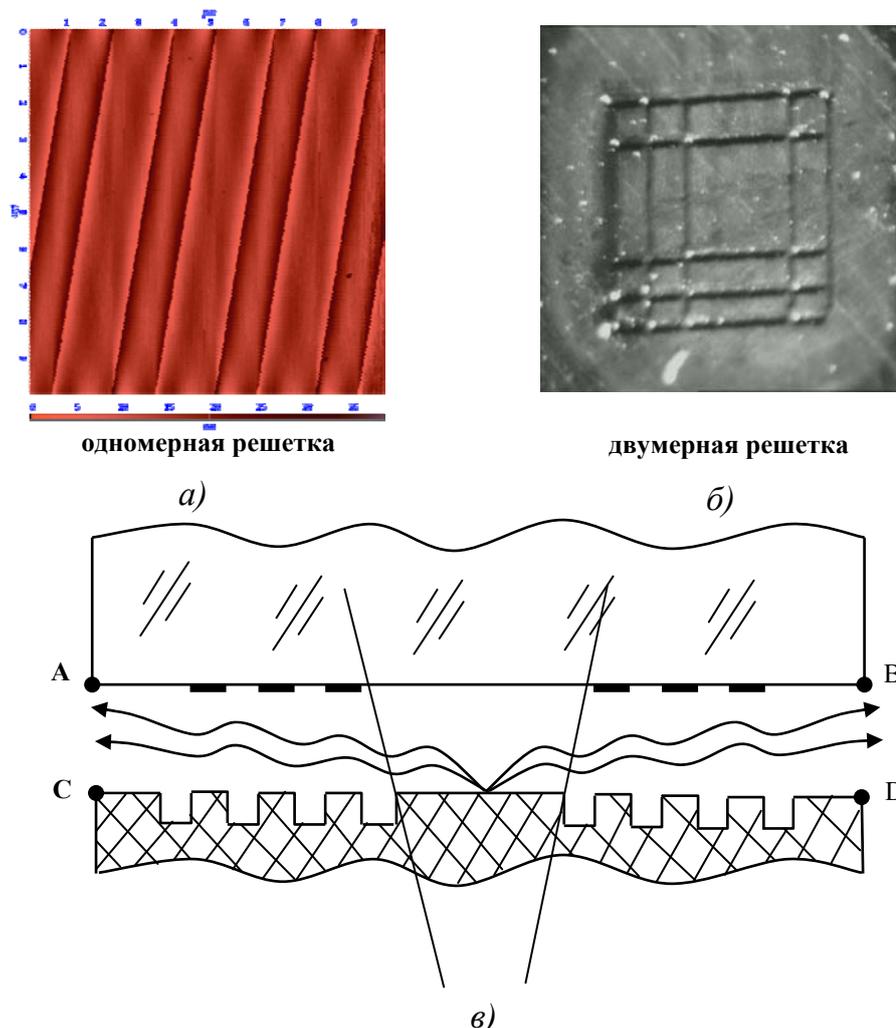


Рис. 3.2. Примеры структурирования поверхности мишени: а, б – геометрия структуры, в которой наблюдается формирование микро- и наноструктур; в – область осаждения продуктов абляции (А – В) и область поверхности мишени, на которой созданы микро- и наноструктуры (С – D)

Была разработана экспериментальная методика получения наноструктур в поле мощного лазерного излучения ($I \sim 10^7$ Вт/см²) при осаждении паров углеродосодержащих материалов на поверхность холодной подложки.

В настоящее время для получения наночастиц и нанокластеров в процессе лазерной абляции применяют схемы по воздействию на исходный образец в вакууме или буферных газах [19 – 21]. Главным образом, это связано с тем, что в атмосферном воздухе начинается реакция горения углерода.

Особенность данного метода – облучение образца в атмосферном воздухе при комнатной температуре и давлении, близком к 1 атм. Были выявлены закономерности изменения морфологических свойств получаемых наноструктур от зазора между подложкой и образцом, также обнаружены изменения свойств оседающих частиц, т.е. размеров наноструктур и их характерной формы в зависимости от выбранного материала и условий эксперимента (длительности импульса, длительности воздействия, расстояния между образцом и подложкой). Проведены опыты по напылению углерода на поверхность холодной подложки при воздействии излучения YAG:Nd-лазера в атмосферном воздухе на поверхность углеродосодержащих материалов различной плотности и степени графитизации.

В качестве холодной подложки использовалась пластина кварцевого стекла, которая располагалась над образцом. Расстояние между пластиной и образцом изменялось от 2,5 мм до нуля (когда подложка лежит на образце), поэтому можно говорить, что напыление наблюдалось в слоистой структуре: прозрачная среда – слой воздуха – поглощающая среда.

Углеродосодержащие образцы (стеклоуглерод, пирографит, спектрально чистый графит) подвергались воздействию лазерного излучения с длительностью импульса 1,5 мс, при этом YAG:Nd-лазер работал в режиме свободной генерации с максимальной средней мощностью излучения 100 Вт и частотой следования импульсов 150 Гц. Использование данного режима генерации позволило создавать «долгоживущую» плазму над поверхностью образца.

Средняя длительность воздействия составляла 30 с, мощность излучения изменялась от 30 до 60 Вт, размер пятна на образце составлял 400 мкм, расстояние между подложной поверхностью и поверхностью образца варьировалось от 0,5 до 2,5 мм. В процессе воздействия визуально фиксировалось образование напыления.

3.3. Наблюдение процесса лазерной абляции и осаждения частиц на подложку в реальном масштабе времени при помощи лазерного монитора

В качестве первого этапа исследования процесса формирования микроструктур на подложке при лазерной абляции вещества постав-

лен эксперимент по визуализации области осаждения паров стеклоуглерода на поверхности в реальном времени с помощью лазерного монитора (методика регистрации описана в главе 1).

На рис. 3.3 приведены оптические изображения области осаждения продуктов лазерной абляции на поверхности подложки, полученные при помощи лазерного монитора в реальном времени.

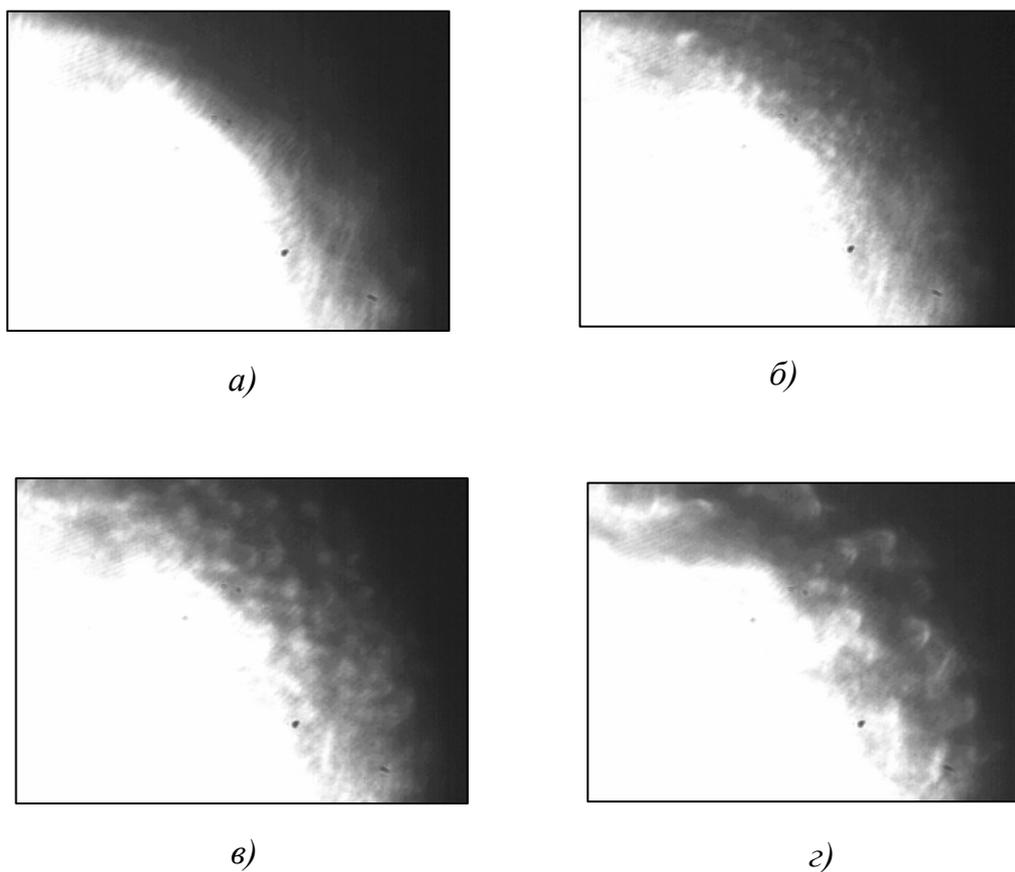


Рис. 3.3. Изображение процесса осаждения паров стеклоуглерода на холодную подложку: а – начальный кадр: напыления на стекле отсутствуют; б – начало процесса осаждения паров стеклоуглерода; в – увеличение числа капель; з – конечное изображение: осажденные пары стеклоуглерода

На основании полученных изображений в процессе эксперимента регистрировались области подложки. После воздействия поверхность подложки исследовалась методами атомно-силовой микроскопии с помощью сканирующего зондового микроскопа NTEGRA AURA, работающего в контактном режиме с максимальной площадью скани-

рования 100×100 мкм (± 20 % в зависимости от исходного качества поверхности) и точностью порядка 0,06 нм в плоскости сканирования. Измерялись рельеф поверхности и распределение локальной силы трения (латеральные силы), поскольку в данном режиме сканирования возможно получение более контрастного изображения, что позволяет уточнить рельеф образца и отделить исходный материал подложки от поверхности напыления.

Кроме того, были проведены опыты по осаждению продуктов сублимации с углеродных поверхностей на стеклянную пластину. Был проведен эксперимент по осаждению паров стеклоуглерода на поверхность стеклянной подложки с целью регистрации в реальном времени данного процесса. В эксперименте была использована скоростная цифровая камера и установлены следующие параметры: $P = 71$ Вт, длительность воздействия $t = 25$ с, зазор между стеклом и образцом $H = 0,8$ мм.

Осаждения на стекле появляются в виде овала размером $0,5 \times 1$ см, поэтому для получения записи данного процесса необходимо было сместить точку фокуса Си-лазера относительно точки фокуса YAG-Nd-лазера на 6 – 7 мм. Си-лазер настраивался на нижнюю поверхность стекла.

На рис. 3.3 представлены четыре кадра с изображениями, полученными в ходе этого эксперимента, соответствующие: а) 0,1 секунде съёмки; б) 5 секундам съёмки; в) 10 секундам съёмки; г) 15 секундам съёмки.

На изображениях отчетливо видно появление напыления в виде капель. Для пироуглерода напыление имеет вид овала, но в отличие от стеклоуглерода не капель, а мелкодисперсных частиц.

3.4. Исследование области осаждения аблированных частиц на подложке при помощи сканирующего зондового микроскопа

При осаждении паров, образующихся над поверхностью стеклоуглерода в процессе воздействия лазерного излучения (мощность 46,5 Вт, время облучения 30 с, зазор между образцом и подложкой 0,5 мм) удалось зафиксировать на поверхности равномерное распределение напыления в виде отдельно стоящих конусов со средней высотой 40 нм и основанием 300 мкм (рис. 3.4).

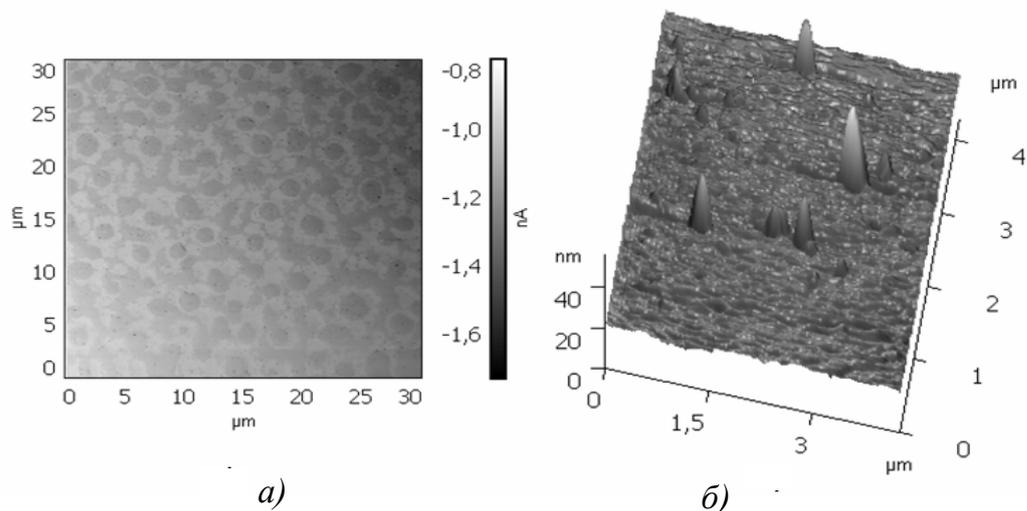


Рис. 3.4. Структура паров стеклоглерода, осажденных на холодной подложке в воздухе: а – распределение латеральных сил; б – 3D рельеф увеличенной области, представленной на рис. 3.4, а

Были проведены эксперименты при том же значении мощности с зазорами от 0,8 до 1,5 мм. Существенных изменений рельефа обнаружить не удалось. При дальнейшем увеличении расстояния наблюдалось значительное разрежение полученных структур, вплоть до полного отсутствия напыления при расстоянии 2 мм. При аналогичных условиях воздействия на поверхность спектрально чистого графита марки ЭГ-2А для величины зазора 1,5 мм на поверхности холодной подложки удалось выделить образование конгломерата упорядоченных структур, стремящихся образовать замкнутые формы эллиптического вида с диаметром от 3 до 5 мкм и высотой стенок около 35 нм (рис. 3.5).

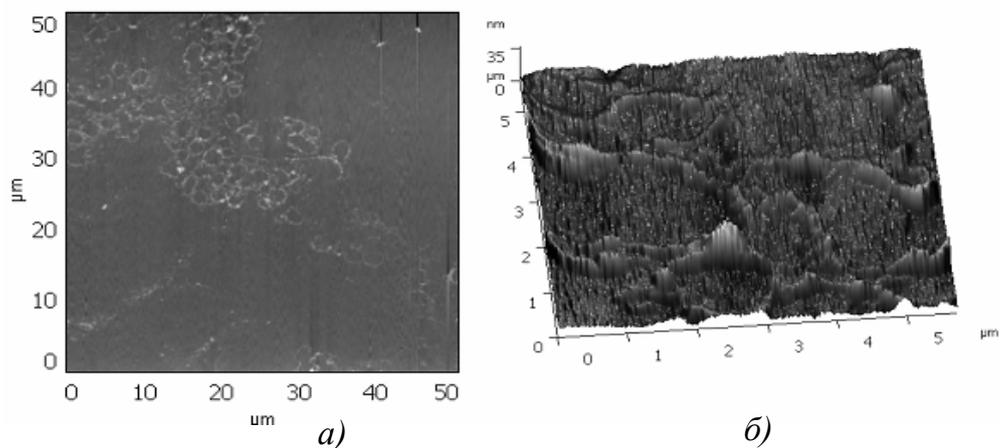


Рис. 3.5. Структура паров спектрально чистого графита марки ЭГ-2А, осажденных на холодной подложке: а – 2D рельеф поверхности; б – 3D рельеф увеличенной области

С увеличением расстояния наблюдалось сначала искажение формы напыления со значительным уменьшением доли замкнутых объектов, а потом образование равномерного напыления на подложке. При удалении на расстояние больше 2,5 мм напыление не было замечено.

В процессе осаждения паров углерода, образующихся над областью воздействия лазерного излучения на поверхности пирографита, наблюдались образования кольцевых структур на поверхности подложки. Наиболее ярко данные образования зафиксированы на расстоянии 0,8 мм подложки от материала (рис. 3.6).

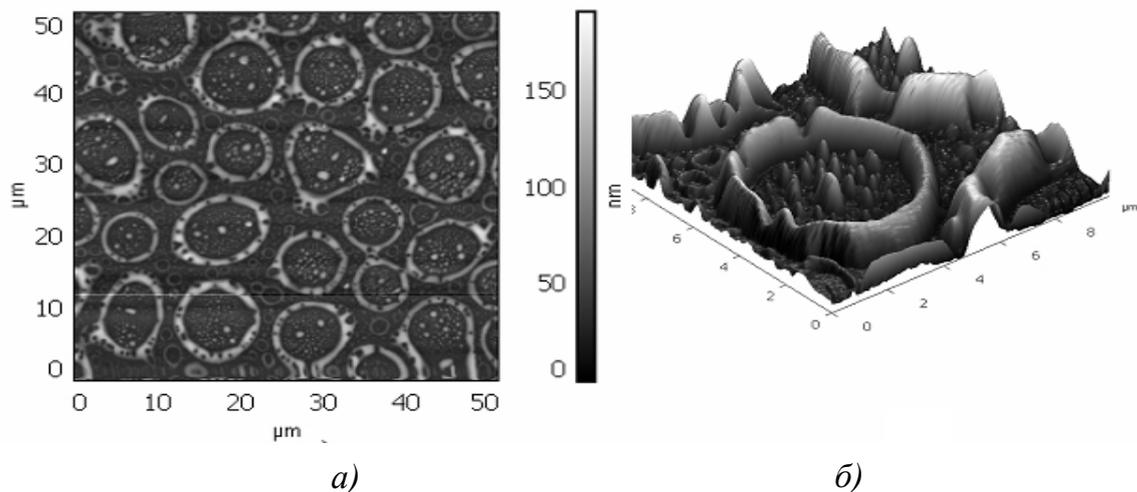


Рис. 3.6. Структура паров пирографита, осажденных на холодной подложке в воздухе: а – 2D рельеф поверхности; б – 3D рельеф увеличенной области

Внутри кольцевых структур большого диаметра (3 – 6 мкм) обнаруживаются образования наноконусов с высотой, близкой к высоте стенок кольцевых образований. Внутри «колец» меньшего диаметра дополнительных образований не наблюдалось. Высота стенок явным образом зависит от диаметра структуры и изменяется в среднем от 20 до 90 мкм. Такое поведение напыления позволяет предположить, что его структура повторяет ячеистую структуру поверхности пирографита, таким образом, поток частиц с поверхности на небольших расстояниях стратифицирован.

Геометрическая форма полученных в экспериментах кольцевых микро- и наноструктур имеет вид, достаточно близкий к ячеистой (квазидоменной) структуре поверхности пирографита. Учитывая тот факт, что при лазерном воздействии на другие образцы графита, поверхность которых однородна, кольцевых структур не наблюдается, была предложена гипотеза о том, что поток частиц осаждается на поверхность стекла, повторяя (копируя) неоднородности поверхности пирографита.

Данное предположение подтверждается опытным путем на расстояниях более 1,5 мм замкнутые структуры не наблюдаются, с величины зазора 2 мм фиксируется равномерное распределение напыления. Для подтверждения данной гипотезы были проведены опыты по напылению паров пироуглерода на холодную подложку при расположении ее на поверхности образца. В связи с тем, что в режиме свободной генерации лазерное излучение нагревало подложку до ее разрушения, в данных опытах использовался YAG:Nd-лазер с модуляцией добротности и длительностью импульса порядка 150 нс, средней мощностью 20 Вт и пятном на образце порядка 50 мкм. Обнаружено, что при контактном напылении структура напыления хорошо повторяет форму неоднородностей поверхности образца.

3.5. Формирование субмикронных и наноструктур в слоистой системе «подложка из кварцевого стекла – металл»

В данном пункте рассматриваются результаты экспериментов по осаждению продуктов абляции углеродосодержащих мишеней в слое между подложкой из кварцевого стекла и металлической прослойкой между образцом графита и подложкой из стекла (рис. 3.7).

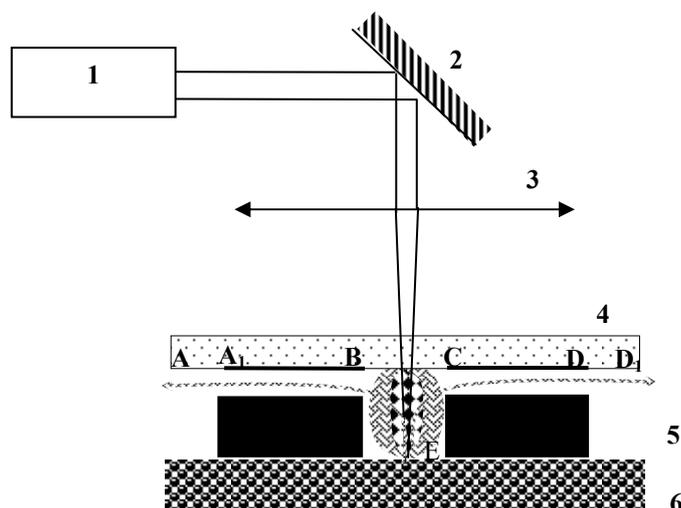


Рис. 3.7. Схема напыления паров углерода в слоистой структуре: 1 – лазер; 2 – поворотное зеркало; 3 – объектив; 4 – холодная подложка; 5 – металлическая прослойка; 6 – углеродосодержащая мишень

Лазерное излучение фокусировалось на поверхность мишени из пирографита, продукты абляции осаждались на поверхность подложки, которая лежала на кольцевой металлической прослойке толщиной порядка $1 \div 2$ мм. Таким образом наблюдалось осаждение паров углерода на подложке как в области ВС, которая свободна, так и на участках подложки АВ и CD (см. рис. 3.7). На этих участках продукты абляции распространяются в плоском узком канале, и предполагается, что, во-первых, эти потоки будут состоять из «легких» частиц, а во-вторых, ожидалось, что в процессе распространения эти частицы будут осаждаться на поверхность, создавая при определенных условиях наноструктуры, аналогично тому, как наблюдалось формирование наноструктур в слое пирографит – стекло. Предложенная геометрия эксперимента позволяет отсеleccionировать тяжелые частицы (капли), аблированные с поверхности в процессе лазерного воздействия.

Физический механизм такой селекции состоит в следующем. Опуская детали, можно сказать, что облако продуктов абляции – это смесь паров углерода и частиц (капель). Динамика разлета многокомпонентного облака пара и частиц представляет сложную задачу газовой динамики. Однако экспериментальные исследования и теоретические модели на качественном уровне показывают, что в таком многокомпонентном паре наблюдается эффект обострения при разлете тяжелых молекул (тяжелый пар распространяется в виде тонкой струи в облаке легкого пара).

На рис. 3.8 приведены АСМ изображения различных участков, на которых осуществлялось осаждение продуктов лазерной абляции в рассматриваемой геометрии. При осаждении частиц на участке ВС, но за пределами лазерного пучка наблюдаются замкнутые структуры, а также не успевшие свернуться разрозненные цепочки атомов (рис. 3.8, а).

В области под препятствием потерявшие скорость частицы осаждаются замысловатым образом, составляя своеобразный «лабиринт». Надо заметить, что высота разветвляющихся трубок невелика – около 20 нм, а толщина этих отдельно стоящих структур изменяется от 100 до 300 нм (рис. 3.8, б и 3.8, в).

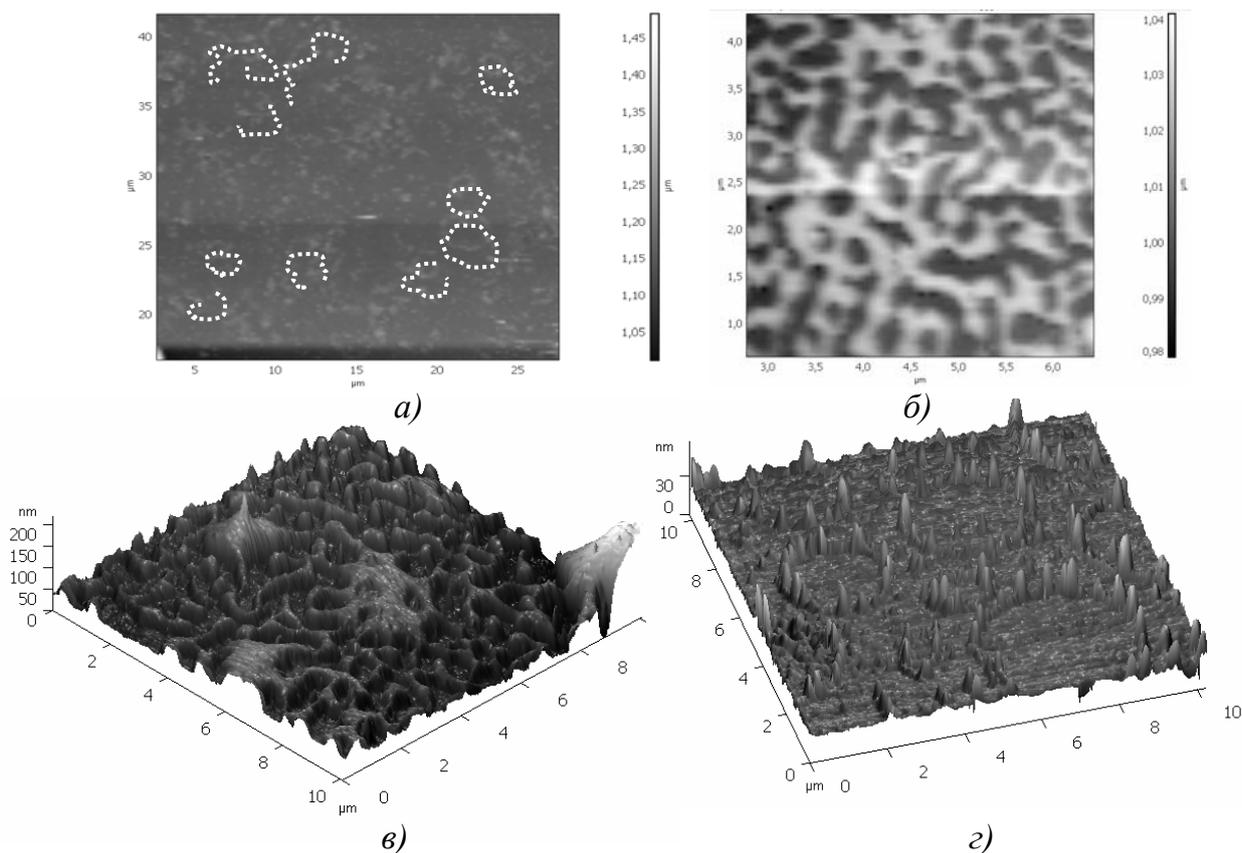


Рис. 3.8. АСМ-изображение осаждения пирографита на холодную подложку: а – на расстояниях за пределами воздействия, но до препятствия; б, в – под препятствием; г – на периферии за препятствием

За пределами металлической прослойки распределение напыления повторяет структуру графита (рис. 3.8, г).

3.6. Формирование наноструктур на поверхности холодной подложки при воздействии импульсно-периодического излучения с наносекундной длительностью импульсов

В предыдущих пунктах были рассмотрены процессы осаждения паров углеродосодержащих материалов на холодную подложку в процессе воздействия на поверхность образца излучения лазера, работающего в режиме «свободной генерации» и с микросекундной длительностью импульсов. Было обнаружено, что при проведении экспериментов в воздухе на поверхности подложки образуются субмикронные и наноструктуры, свойства которых зависят от длительности воздействия и зазора между образцом и подложкой. В соответствии со справочными данными можно ожидать зависимость свойств гене-

рируемых наноструктур от размера пятна лазерного излучения на поверхности образца. Также в режиме сканирования поверхности лазерным лучом в вакууме возможно получение упорядоченных групп наноструктур, а при воздействии в тонком слое воды зафиксировано образование наноструктур, застывших на поверхности серебра.

Для определения возможности появления такой зависимости в процессе напыления проведены опыты по воздействию лазерного излучения на поверхность образца в режиме сканирования лучом некоторой выбранной области. Таким образом, задавалась макроструктура напыления, внутри которой с помощью зондового микроскопа исследовались микро- и наноструктуры. Дополнительно проведены опыты по осаждению паров на поверхность подложки, в которых зазор между ней и образцом был заполнен водой или спиртом.

Во всех случаях обнаружены образования наноструктур в процессе напыления, свойства которых зависят от условий эксперимента.

Изучалось воздействие в атмосферном воздухе излучения YAG:Nd-лазера со средней мощностью $P = 20$ Вт, работающего в импульсно-периодическом режиме (длительность импульса $\tau = 150$ нс, размер пятна 50 мкм), на различные углеродосодержащие материалы: стеклоуглерод, пирографит, спектрально чистый графит марки ЭГ-2С, углерод с высокографитизированной структурой (анодный графит). В ходе работы также производилось осаждение частиц исследуемых материалов из плазменно-эрозионного факела, возникающего над областью воздействия, на холодную подложку. Использование такого типа лазера было продиктовано необходимостью неразрушающего воздействия на поверхность подложки, при больших длительностях импульса происходит нагревание поверхности подложки, что приводит к появлению в начальный момент трещин и сколов, а при времени воздействия более 15 секунд – к полному разрушению.

YAG:Nd-лазер был оснащён системой позиционирования луча, что позволило производить облучения по различным заданным контурам с выборной частотой следования импульсов (от 2 до 20 кГц). Образцы после воздействия исследовались при помощи атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе *SMENA B*.

На рис. 3.9 приведены оптические изображения поверхности образца после воздействия лазерного излучения на исследуемый материал.

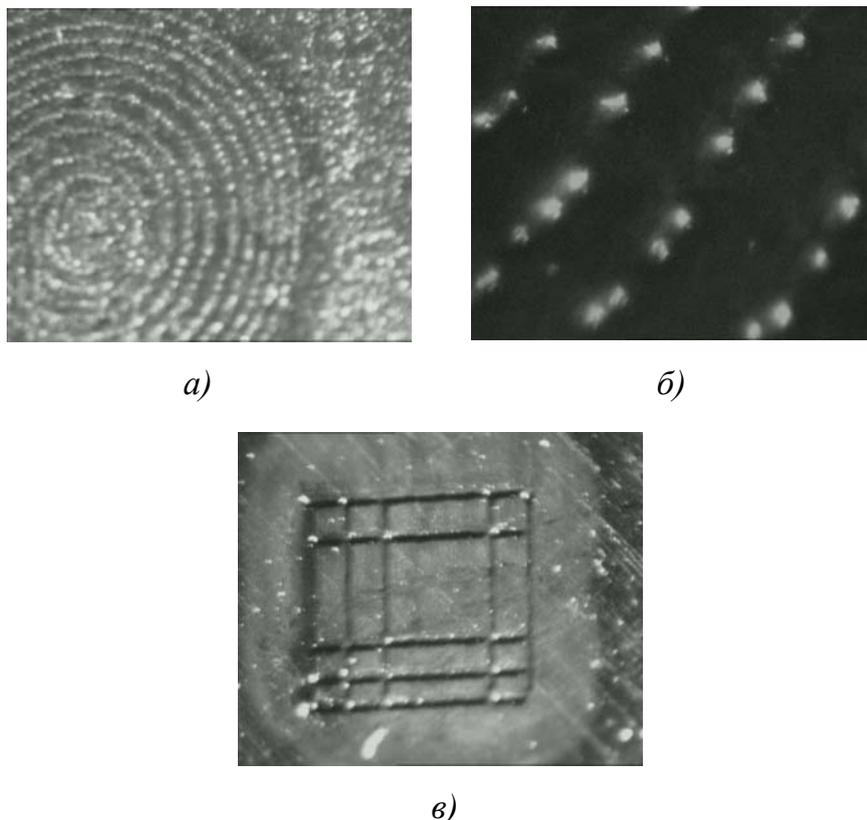


Рис. 3.9. Оптическое изображение каверн: а – поверхность высоко графитизированного образца после лазерного воздействия с оптическим увеличением 15; б – поверхность пирографита после лазерного воздействия с оптическим увеличением 100; в – поверхность высоко графитизированного образца после лазерного воздействия с оптическим увеличением 30

Контур полученных на поверхности фигур хорошо повторяется на холодной подложке (рис. 3.10) на расстояниях до 1 мм. При контактном режиме напыления наблюдается проплавление поверхности подложки возникающим над образцом плазменно-эрозионным факелом.

Изучение получаемых при напылении структур углерода производилось при различных величинах воздушных зазоров, с введением в пространство между подложкой и материалом капель спирта или воды. Такого рода исследование позволило установить, что при нулевом зазоре картина напыления полностью повторяет структуру графена – графитовую плоскость, состоящую из гексагонов С (рис. 3.11).

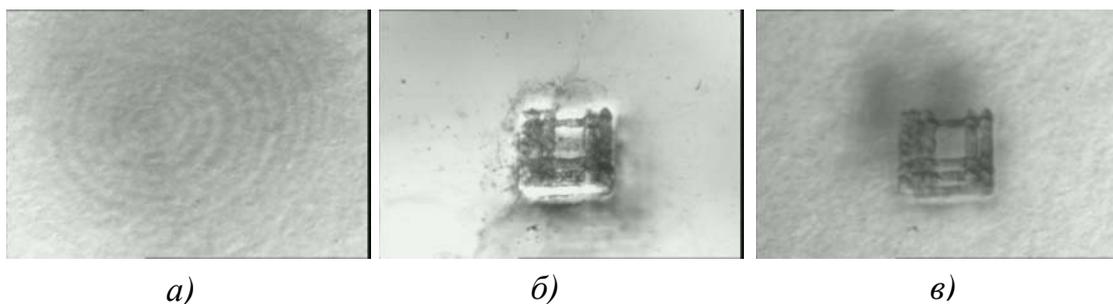


Рис. 3.10. Оптическое изображение макроструктуры напылений (увеличение 30): а – кольцевая структура при воздействии на поверхность высоко графитизированного образца; б – напыление с поверхности пирографита; в – изображение подложки после удаления напыления спиртом, темное пятно в верхнем левом углу – оптическая тень

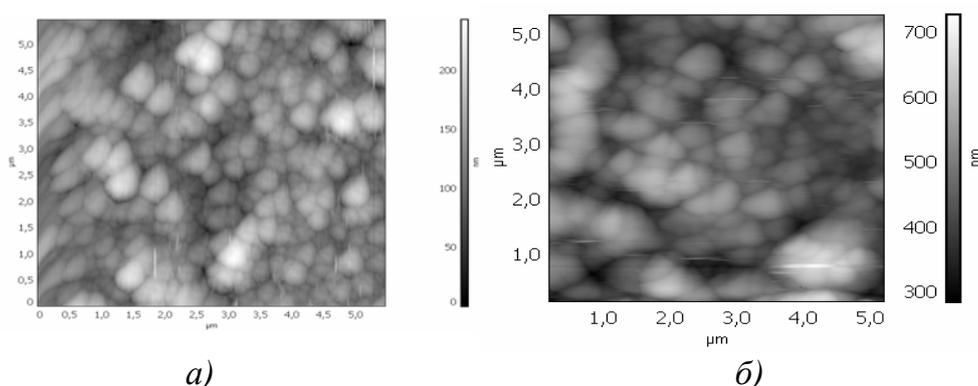


Рис. 3.11. Изображения рельефа осадений исследуемых материалов на холодную подложку: а – пирографит; б – образец с высоко графитизированной структурой (анодный графит)

При дальнейшем увеличении расстояния от образца до подложки рисунок напыления все менее напоминает доменную структуру, но при этом поток частиц остаётся по-прежнему стратифицированным (рис. 3.12).

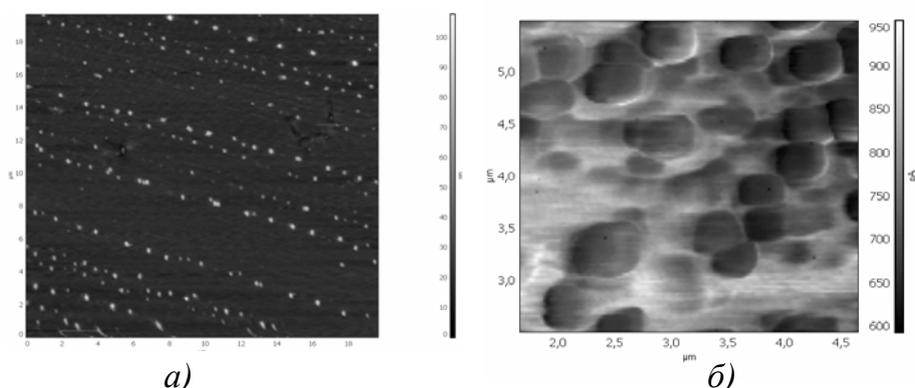
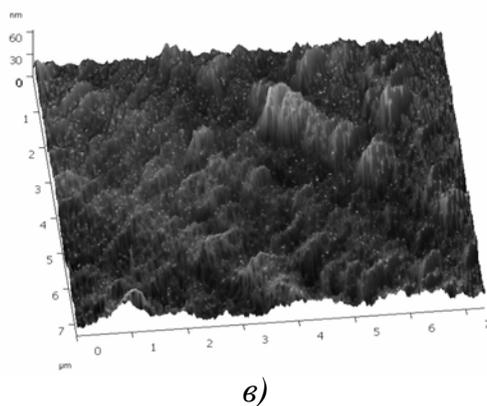


Рис. 3.12. Рельеф осадений исследуемых материалов на холодную подложку: а – графит марки ЭГ-2С, зазор между подложкой и образцом 0,5 мм; б – образец с высоко графитизированной структурой (анодный графит), зазор между подложкой и образцом 0,8 мм; в – пирографит, зазор между подложкой и образцом 1 мм



в)

Рис. 3.12. Окончание

При осаждении горячих паров углеродосодержащего материала на холодную подложку, покрытую тонким слоем дистиллированной воды, структуры конденсировались на ней, получая возможность свободно передвигаться по поверхности воды до момента её выпаривания. При этом характерные размеры нанопорошка, полученного на воде, совпадают с размерами структур, полученных при том же значении воздушного зазора (рис. 3.13).

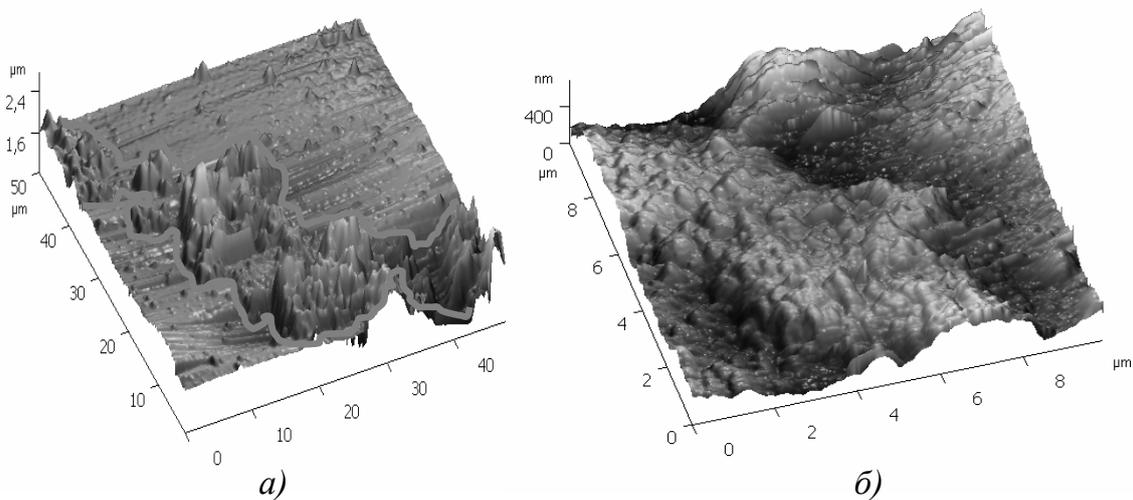


Рис. 3.13. Осаждение материала на холодную подложку в воздухе с внесением прослойки из дистиллированной воды между образцом и подложкой: а – СУ; б – пирографит

Таким образом, наноструктуры, полученные в дистиллированной воде, имеют только более обширное пространственное распределение. При введении в зазор капли спирта наблюдалось аналогичное поведение, однако за счет более быстрого испарения напыления занимали меньшую область.

3.7. Экспериментальное сопоставление процессов лазерной абляции твердых мишеней в воде и воздухе при пикосекундной длительности импульсов

В ходе работы исследовано воздействие лазерного излучения ближнего ИК-диапазона (длина волны 1,06 мкм) на сталь при длительности импульса 350 пс. Воздействие производилось в воздухе и водной среде при плотности энергии лазерного пучка на мишенях, достаточной для их абляции (от 0,4 до 100 Дж/см²), средняя мощность лазерного излучения составляла 46 мВт, частота повторения импульсов – 300 Гц, скорость сканирования 150 мкм/с.

Было установлено, что величина выноса материала немонотонным образом зависит от плотности энергии лазерного пучка на мишени. Обнаружено, что при воздействии лазерного излучения на указанные выше мишени в воздухе происходит перераспределение материала мишени: он удаляется из трека лазерного пучка по поверхности мишени на его периферию, где образует валик (наплав). При этом, как правило, лишь незначительная часть материала покидает мишень в виде микрочастиц металла или оксида, и практически весь выносимый материал сосредоточен в валике. Напротив, при абляции в воде материал удаляется из трека лазерного пучка на мишени и переходит в воду в виде наночастиц без образования валика на поверхности мишени.

Скорость удаления материала в воде во много раз превосходит скорость удаления материала мишени в воздухе при прочих равных условиях (рис. 3.14). Для стали скорость удаления в воде выше в 50 раз. Подчеркнем, что такое сопоставление скоростей не является вполне корректным, так как фактически при абляции в воздухе материал из мишени не удаляется, а перераспределяется по ней.

Мы предполагаем, что механизмы абляции металлов в воздухе и воде существенно различаются. В воздухе происходит плавление металла в пределах лазерного пучка и его частичное испарение. Именно испарение, требующее большого количества тепла, ограничивает величину температуры поверхности металла. По-видимому, время существования жидкой фазы металла заметно превышает длительность пикосекундного лазерного импульса. Вследствие этого расплав начинает перемещаться из горячих участков в холодные под действием

градиента поверхностного натяжения (эффект Марангони). Такое перемещение и обуславливает образование валика на краю кратера.

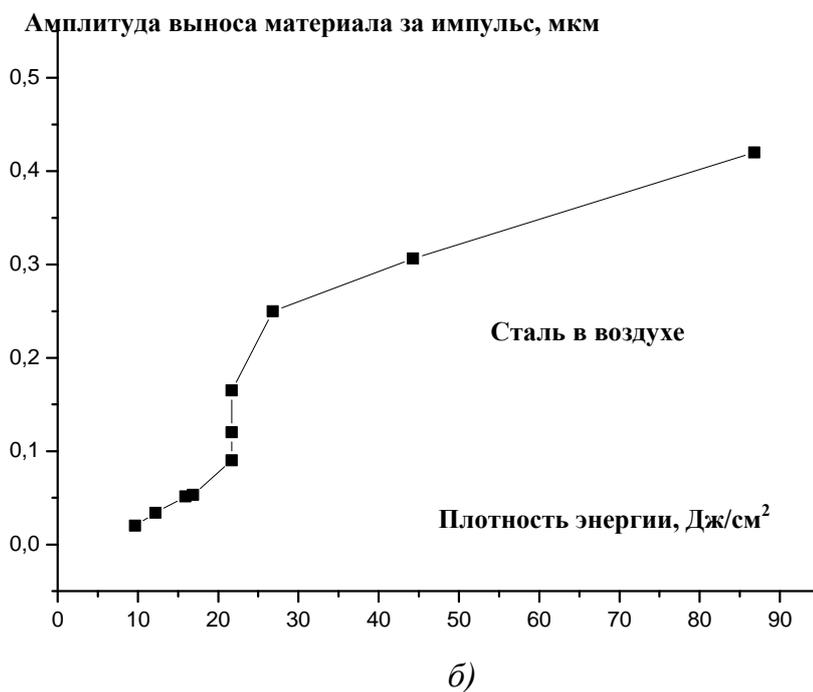
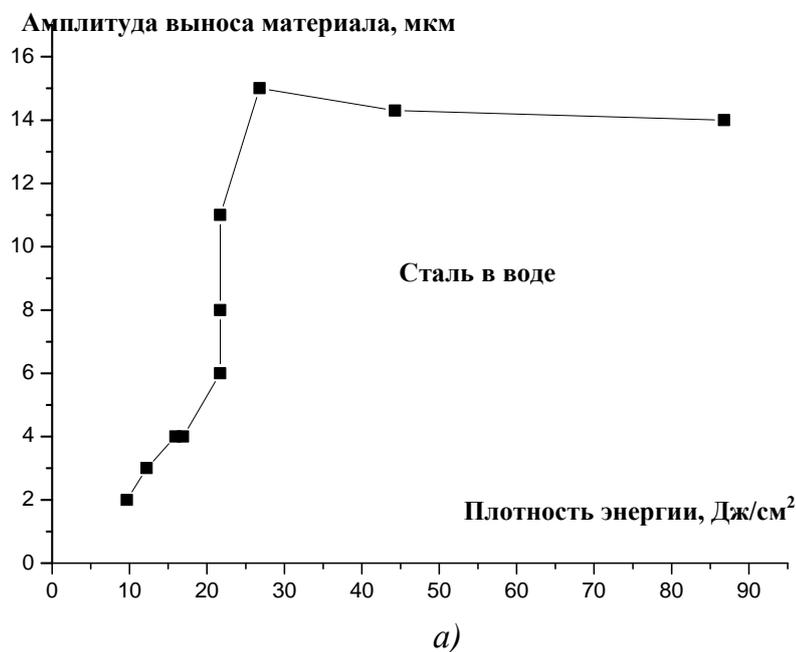


Рис. 3.14. Скорость удаления материала мишени: а – в воде; б – в воздухе

В случае абляции металлов в жидкостях основной процесс, приводящий к выносу материала из зоны лазерного воздействия, – давле-

ние паров жидкости над расплавленным слоем металла. По косвенным оценкам, это давление может достигать сотен атмосфер, так как температура прилегающего к мишени слоя воды близка к температуре плавления металла. Вследствие давления отдачи на расплавленный слой металла последний диспергирует в жидкость в виде наночастиц.

В случае короткого лазерного импульса, например, пикосекундного, кроме вытеснения расплава давлением отдачи паров может быть существенным и другой эффект, а именно, растворение мишени в сверхкритической воде. Действительно, повышенное давление в жидкости существует приблизительно такое время, которое необходимо для прохождения звуковой волны по водному слою вблизи мишени.

Следовательно, какое-то время вблизи поверхности металла существует слой воды повышенного давления и температуры. Известно, что в такой воде растворяются практически все материалы, включая нерастворимые в нормальных условиях.

Таким образом, некоторая часть материала мишени может растворяться в сверхкритической воде. После спада давления концентрация растворенного в воде вещества уже превышает предел растворимости, и оно конденсируется в жидкости в виде наночастиц. Оба процесса – и вытеснение расплава давлением отдачи, и растворение мишени в сверхкритической воде – ведут к диспергированию материала мишени в окружающей жидкости. Это и обуславливает отсутствие валика на краях кратера абляции в воде.

3.8. Способ осаждения частиц из плазменного эрозионного факела управляемым геометрическим макрораспределением

В результате проведенных исследований показана возможность управляемого формирования наноструктур в поле лазерного излучения. На основании результатов проделанной работы разработан способ осаждения из плазменно-эрозионного факела частиц с управляемым геометрическим макрораспределением и подана заявка на патент (регистрационный номер 2008126683). Предлагаемое изобретение относится к нанотехнологии и производству наноструктур с управляемой топологией, к способу получения наноструктур из углерода и

углеродосодержащих материалов, а также получению наноструктурированных композитных материалов как промежуточного продукта при получении наноструктур. Оно может быть использовано для разработки функциональных элементов в электронике, электротехнике, в оптических и нелинейно-оптических системах и устройствах, магнитооптических системах, а также для создания новых элементов магнитной памяти и магнитных носителей информации. Предложен способ распределения наночастиц, заключающийся в управлении процессами осаждения частиц из лазерно-индуцированной плазмы.

Технический результат предлагаемого изобретения – обеспечение возможности эффективного управления формой и ориентацией синтезируемых частиц, а также получения протяженных массивов наноструктур с управляемой топологией.

Технический результат достигается тем, что в способе формирования наноструктур и твердофазных наноструктурированных материалов с заданным геометрическим распределением наночастицы получают путем управляемого воздействия лазерного излучения на образец, на котором выполнена матрица с упорядоченной структурой, при этом наночастицы осаждают на холодной подложке в зависимости от топологических особенностей матриц (рис. 3.15, 3.16).

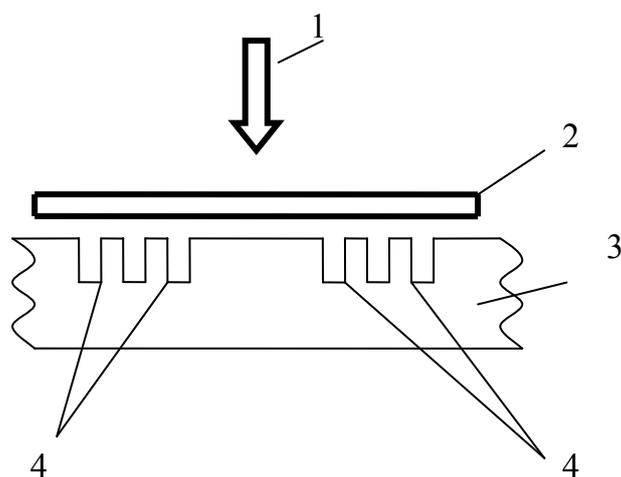


Рис. 3.15. Схематичное изображение расположения элементов при лазерном копировании: 1 – подача лазерного излучения; 2 – холодная подложка; 3 – мишень с предварительно нанесенным на неё периодическим рельефом; 4 – рельеф

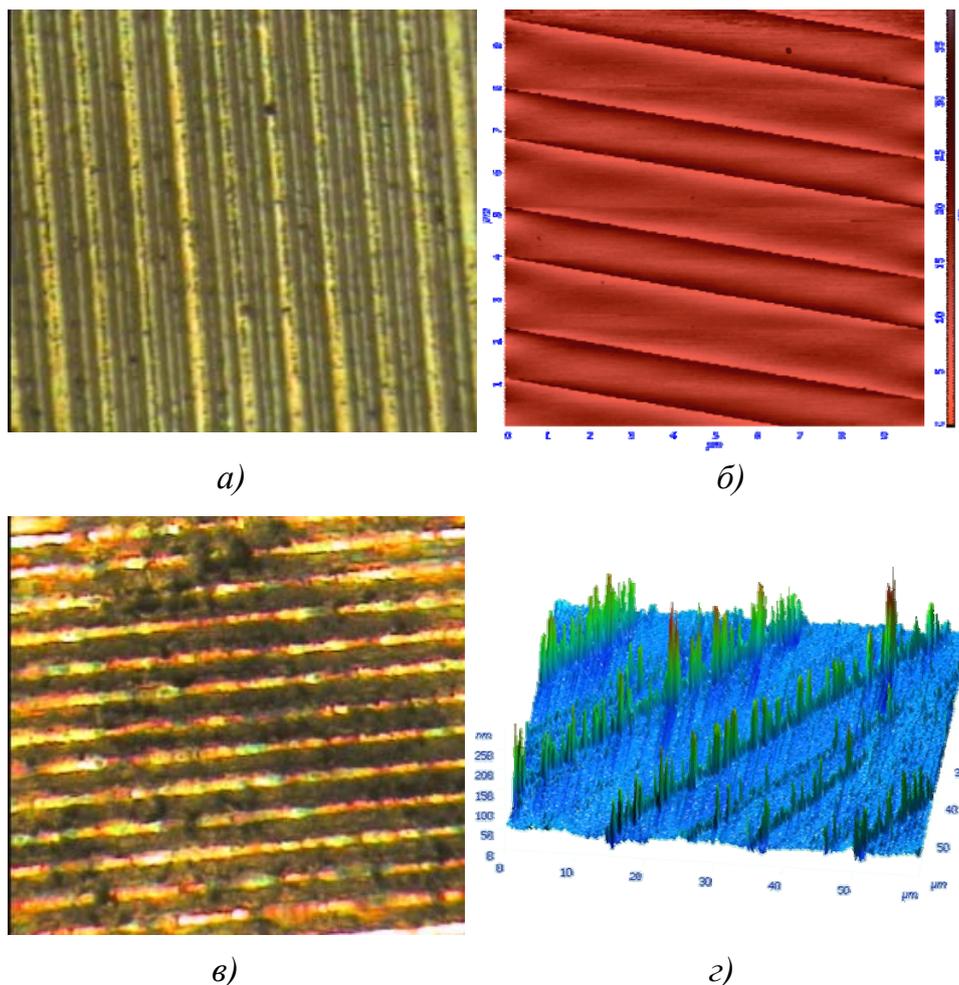


Рис. 3.16. Изображение мишени и результаты лазерного копирования: а – подложка из серебра; б – напыление из серебра; в – подложка из углерода; г – напыление из углерода

3.9. Формирование наноструктур на поверхности холодной подложки при воздействии непрерывного лазерного излучения и изучение их характеристик

В данном пункте рассмотрены особенности формирования наноструктур при воздействии непрерывного лазерного излучения на поверхности стеклоуглерода. Образец из СУ нагревался сконцентрированным излучением иттербиевого лазера ($\lambda = 1,06$ мкм), работающего в непрерывном режиме, подводимого к образцу с помощью поворотного зеркала и фокусирующей линзы. Средняя мощность излучения изменялась в пределах $5 \div 200$ Вт, при этом обеспечивалась плотность мощности излучения на поверхности образца до 10^7 Вт/см².

После воздействия поверхность подложки исследовалась с помощью зондовой нанолаборатории Ntegra Aura в полуконтактном режиме и электронного микроскопа Quanta 200 3D. На рис. 3.17 представлено характерное распределение осаждения частиц CU из плазменно-эрозионного факела на холодную подложку.

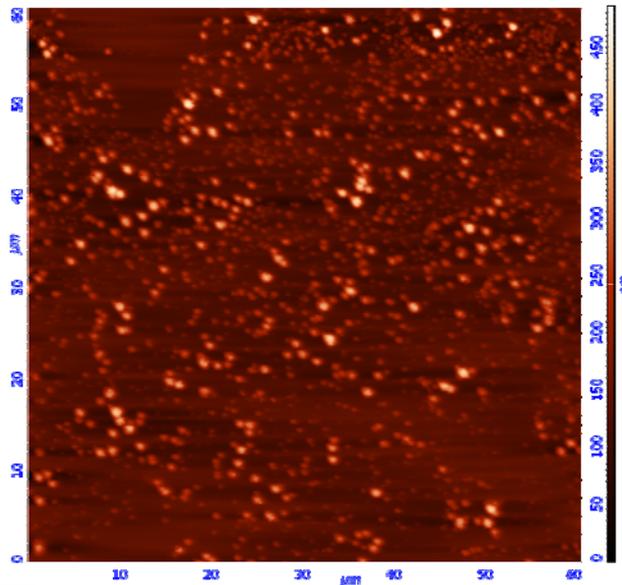


Рис. 3.17. Осаждение паров стеклоуглерода на холодную подложку в воздухе

Для этой области были вычислены основные статистические характеристики (таблица) и построена гистограмма плотности распределения значений исходной функции высоты рельефа (рис. 3.18).

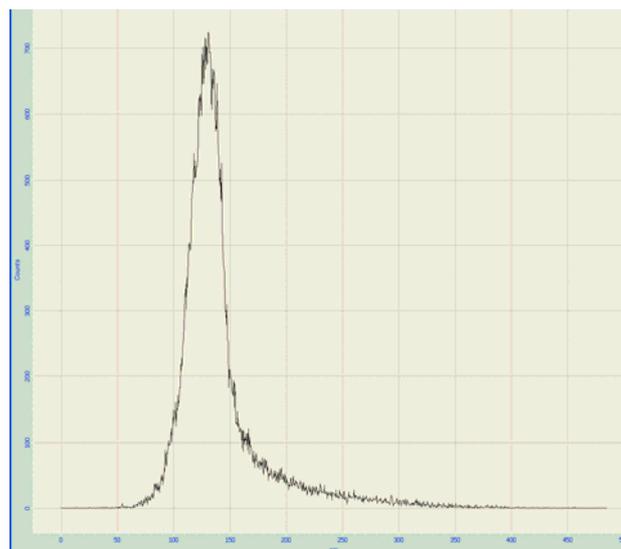


Рис. 3.18. Гистограмма плотности распределения значений функции $Z(X_i, Y_j)$

Таблица

Характеристика	Значения
Общее число точек	65536
Максимальная высота	484,703 нм
Минимальная высота	0 нм
Размах высот S_y	484,703 нм
Шероховатость поверхности S_z	243,381 нм
Средняя высота	141,76 нм
Сред. арифметическая шероховатость S_a	26,2196 нм
Дисперсия	147,589
Средняя квадратичная шероховатость S_q	41,0653 нм
Асимметрия S_{sk}	2,4775
Эксцесс S_{ka}	8,32403
Энтропия	7,91109

Для анализа двумерной тонкой структуры поверхностных объектов напыления был применен метод эквализации, который позволил контрастировать тонкую структуру на фоне больших изменений высоты рельефа с большой характерной длиной (рис. 3.19).

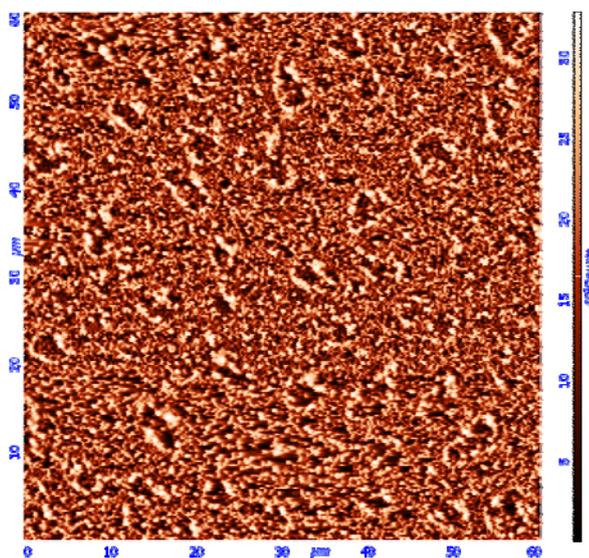
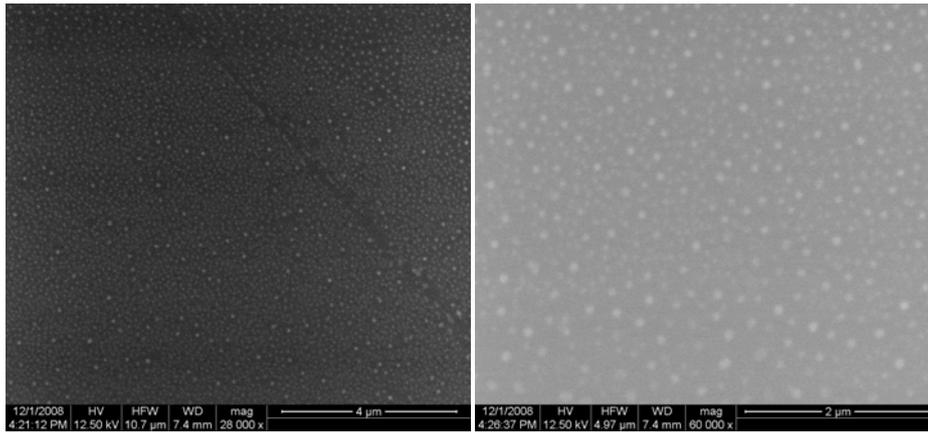


Рис. 3.19. Тонкая структура напыления SU на холодной подложке (изображение после эквализации)

Область напыления была последовательно изучена при помощи растровой электронной микроскопии (рис. 3.20).

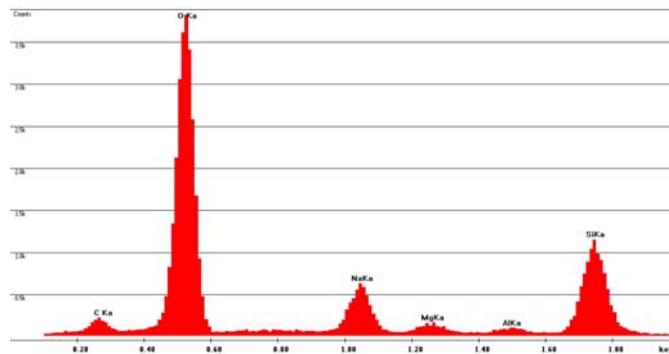


a)

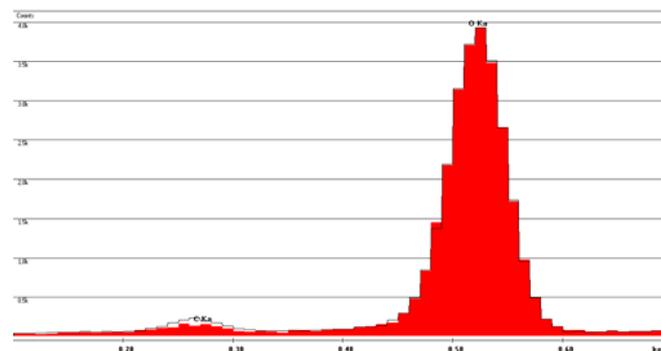
б)

Рис. 3.20. Область напыления: а – РЭМ-изображение поверхности напыления с увеличением 28000; б – РЭМ-изображение поверхности напыления с увеличением 60000

Для анализа состава осевшего слоя на холодной подложке был использован рентгеноструктурный анализ. Поскольку сбор данных при исследовании происходит с интегрированной области, количественный вклад нанослоя углерода очень мал. Наличие пиков элементов Si, O, Na, Mg, Al присуще холодной подложке (рис. 3.21, а).



a)



б

Рис. 3.21. Элементарный анализ напыления: а – спектр состава, полученный рентгеновским методом; б – наложение спектров, полученных в области напыления и без него

Присутствие пиков элементов углерода и кислорода в рентгеноструктурном спектре считается паразитным и имеется всегда. Чтобы отделить паразитную составляющую и удостовериться в качественном составе осажденного слоя, было проведено наложение спектров при большом времени накопления с области напыления и без него. На рис. 3.21, б приведен результат сравнения спектров по двум пикам СК α и ОК α . Очевидно, что при прочих равных условиях имеется различный вклад интенсивности линии С в спектр.

Контрольные вопросы

1. Лазерная абляция. Основные понятия и особенности.
2. Гидродинамическая модель лазерной абляции.
3. Тепловая модель лазерной абляции.
4. Решение задачи конденсации пара при лазерной абляции.
5. Изменение режима абляции в зависимости от длительности лазерного импульса.
6. Способы формирования осажденного слоя на поверхности холодной подложки.
7. Особенности диагностики процессов осаждения частиц из лазерно-индуцированной плазмы.
8. Процессы формирования наноструктур при лазерной абляции твердых мишеней в воде и воздухе.
9. Способы управления распространением плазмы.
10. Способы исследования тонких слоев, определение физико-химических и морфологических свойств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В учебном пособии рассмотрены два основных вопроса лазерного наноструктурирования материалов, собственно наноструктурирование материалов и методы его диагностики, причем именно вопрос диагностики поставлен первым в порядке изложения. Это сделано с целью раскрытия для студентов методов получения и отображения информации о протекании и результатах лазерных процессов модификации поверхности материалов. Особое внимание уделено методу непосредственной визуализации в реальном масштабе времени области лазерного воздействия на поверхность различных веществ, экранированной от прямого наблюдения плазменно-эрозионным факелом, возникающим над облучаемой поверхностью образца, с использованием лазерного проекционного микроскопа с автоматизированной компьютерной обработкой регистрируемых динамических оптических изображений. Данный метод является уникальным и вместе с тем доступным для применения студентами при выполнении учебных заданий и научной работы.

Технология получения наноструктурированных материалов рассмотрена в двух аспектах. Во-первых, это наноструктурирование обрабатываемой лазерным излучением поверхности материала. В работе представлена методика получения наноструктур (размером порядка 10 нм) на поверхности углеродосодержащих материалов (графите, стеклоуглероде) под действием лазерного излучения в процессе плавления вещества, показаны зависимости морфологических свойств генерируемых микро- и наноструктур от параметров лазерного пучка и механизмы их образования. Возникновение квазидоменов и микропор происходит при кристаллизации жидкой фазы углерода. Образование нанопиков за пределами области лазерного воздействия на образец обусловлено обратным осаждением паров углерода (кластеров) из плазменно-эрозионного факела.

Вторым направлением лазерных технологий получения наноструктурированных материалов выбрано формирование субмикронных и наноструктур при осаждении продуктов лазерной абляции углеродосодержащих материалов на поверхность холодной подложки (в слоистой системе: прозрачная среда (подложка), слой воздуха, поглощаю-

щая среда (графит, стеклоуглерод)). Представлен новый метод получения упорядоченных наноструктур, при котором они с поверхности облучаемого образца переносятся (копируются) на холодную подложку.

В учебном пособии значительное внимание уделено наноструктурированию углеродосодержащих материалов, что обусловлено высокой перспективностью данного класса материалов с точки зрения технологий nanoиндустрии.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Рыкалин, Н.Н. Лазерная обработка материалов / Н.Н. Рыкалин, А.А. Углов, А.Н. Кокора. – М. : Машиностроение, 1975. – 296 с.
2. Ринкевичюс, Б.С. Лазерная диагностика потоков / Б.С. Ринкевичюс. – М. : Изд-во МЭИ, 1990. – 288 с.
3. Дубинищев, Ю.Н. Методы лазерной доплеровской анемометрии / Ю.Н. Дубинищев, Б.С. Ринкевичюс. – М. : Наука, 1982. – 304 с.
4. Гусев, В.Э. Лазерная оптоакустика / В.Э. Гусев, А.А. Карабутов. – М. : Наука, 1991. – 304 с.
5. Бондаренко, А.Н. Лазерные методы возбуждения и регистрации акустических сигналов / А.Н. Бондаренко. – М. : Стандарты, 1989. – 115 с.
6. Опτικο-электронные приборы для научных исследований / под ред. Л.А. Новицкого. – М. : Машиностроение, 1986. – 432 с.
7. Оптические системы с усилителями яркости // Труды Физического института им. П.Н. Лебедева. – Т. 206. – М. : Наука, 1991. – 150 с.
8. Оптические системы с усилителями яркости / под ред. В.И. Беспалова. – Горький : ИПФАН СССР, 1988. – 172 с.
9. Солдатов, А.Н. Газоразрядные лазеры на самоограниченных переходах в парах металлов / А.Н. Солдатов, В.И. Соломонов. – Новосибирск : Наука, 1985. – 250 с.
10. Лазеры на самоограниченных переходах атомов металлов / В.М. Батенин [и др.]. – М. : Науч. кн., 1988. – 544 с.
11. Нестационарные лазерные термохимические процессы на поверхности металлов и их визуализация при помощи лазерного усилителя яркости / В.Г. Прокошев [и др.] // Квантовая электроника. – 1998. – Т. 25. – № 4. – С. 337 – 340.
12. Борн, М. Основы оптики / М. Борн, Э. Вольф. – М. : Наука, 1970. – 789 с.
13. Моделирование теплофизических процессов импульсного лазерного воздействия на металлы / А.А. Углов [и др.]. – М. : Наука, 1991. – 288 с.
14. Воздействие лазерного излучения на материалы / Р.В. Араптян. – М. : Наука, 1989. – 366 с.

15. Веденов, А.А. Физические процессы при лазерной обработке материалов / А.А. Веденов, Г.Г. Гладуш. – М. : Энергоатомиздат, 1985. – 207 с.
16. Ландау, Л.Д. Механика сплошных сред / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М. : Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 1954. – 796 с.
17. Физические величины: справочник / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М. : Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
18. Андриевский, Р.А. Наноструктурные материалы / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М. : Академия, 2005. – 192 с. – ISBN 5-7695-2034-5.
19. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М. : Физматлит, 2005. – 416 с. – ISBN 5-9221-0582-5.
20. Он же. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства / А.И. Гусев. – Екатеринбург: УроРАН, 1998. – 199 с. – ISBN 5-7691-0770-7.
21. Суздаев, И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздаев. – М. : КомКнига, 2006. – 592 с. – ISBN 5-484-00243-5.
22. Пул, Ч. Нанотехнология / Ч. Пул, Ф. Оуэнс. – М. : Техносфера, 2005. – 336 с. – ISBN: 978-5-94836-081-2.
23. Анисимов, С.И. Избранные задачи теории лазерной абляции / С.И. Анисимов, Б.С. Лукьянчук // УФН. – 2002. – Т. 172. – № 3. – С. 301 – 333.
24. Мирзоев, Ф.Х. Лазерное управление процессами в твердом теле / Ф.Х. Мирзоев, В.Я. Панченко, Л.А. Шелепин // УФН. – 1995. – Т. 166. – № 1. – С. 3 – 32.
25. Зельдович, Я.Б. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений / А.Б. Зельдович, Ю.П. Райзер. – М. : Наука, 1966. – 688 с.

Учебное издание

ЛАЗЕРНОЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ:
МЕТОДЫ РЕАЛИЗАЦИИ И ДИАГНОСТИКИ

Учебное пособие

АРАКЕЛЯН Сергей Мартиросович
ПРОКОШЕВ Валерий Григорьевич
АБРАМОВ Дмитрий Владимирович
и др.

Подписано в печать 16.08.10.
Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 8,14. Тираж 150 экз.
Заказ
Издательство
Владимирского государственного университета.
600000, Владимир, ул. Горького, 87.