

**А.Ф. Мухамедгалиева, А.М. Бондарь, С.М. Крейнин,
В.Б. Лаптев, Н.Н. Новикова, Н.С. Трофимов, И.М. Шведов**

**МИКРОСТРУКТУРНОЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКИХ МИКРО-
И НАНО-СТРУКТУР, ВОЗНИКАЮЩИХ
НА ПОВЕРХНОСТИ АМОРФНОГО
И КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КВАРЦА ПРИ РЕЗОНАНСНОМ
ВОЗДЕЙСТВИИ ИЗЛУЧЕНИЯ CO_2 ЛАЗЕРА**

Прослежена связь между процессом образования рельефа периодических структур и структурными изменениями, происходящими на поверхности при условии резонансного взаимодействия лазерного излучения с веществом. Образующиеся поверхностные дефекты исследованы методами оптической микроскопии, атомно-силовой микроскопии (АСМ), а также методом инфракрасной (ИК) спектроскопии. В качестве объектов использованы образцы кристаллического и аморфного кварца, облученные импульсным CO_2 лазером. Длительность импульса составляла 70 нс, энергия в импульсе – 1 Дж для одномодового и 210 мДж для многомодового режимов. В результате проведенных исследований было обнаружено возникновение двух типов поверхностных периодических структур – микронных с порогом возникновения 5,2 Дж/см² и наноструктур с периодом 100–150 нм, и порогом возникновения 40 Дж/см². При одномодовом и многомодовом режиме воздействия (поток энергии соответственно 40 и 48 Дж/см²) возникают наноструктуры глубина рельефа которых зависит от частоты лазерного воздействия. В одномодовом режиме эти наноструктуры имеют меньшую глубину. Формирование рельефа на поверхности связано с интенсивной абляцией в области максимума стоячей волны, образованной в результате интерференции падающей и поверхностной электромагнитной волны, возникающей в резонансной поглощающей среде.

Ключевые слова: микро, нано структуры, кристаллический, аморфный, кварц, CO_2 лазер, поверхность, АМС-исследования, ИК-спектроскопия.

Введение

Особенностью воздействия излучения CO_2 лазера на силикаты является сильное поглощение инфракрасного (ИК) лазерного излучения на поверхности этих силикатов. Это связано с резонансным взаимодействием лазерного излучения с валентными колебаниями Si и O атомов в силикатной матрице. Облучение образцов сфокусированным излучением CO_2 лазера с плотностью мощности большей, чем 10^5 Вт/см² ведет к об-

разованию факела, сопровождающегося интенсивной возгонкой частиц с поверхности, а также к модификации облучаемой поверхности.

В настоящее время свойство интенсивного взаимодействия лазерного излучения с силикатными материалами используется в различных технологиях. С помощью лазерного излучения производится резка материалов, маркировка образцов, обработка оптических элементов приборов, оптических волокон и других объектов.

Воздействие резонансного лазерного излучения на поверхность силикатов приводит также к возникновению специфических свойств поверхности, таких, например, как увеличение адсорбционной способности, изменение микрорельефа, изменение химического состава поверхности. Возникновение новых свойств поверхности может быть использовано для создания катализаторов, сенсоров, фильтров, поглотителей и других элементов. Лазерная модификация поверхности может быть применена также на различных стадиях технологических процессов переработки материалов.

В связи со сказанным выше возникает необходимость исследования различных режимов воздействия ИК лазерного излучения на силикаты – исследования зависимости от модового состава, зависимости от длительности импульса, плотности мощности, частоты, а также поляризационных характеристик лазерного излучения.

Было установлено, что период этих структур меньше длины волны возбуждающего лазерного излучения. Особенностью этих структур является то, что период этих структур зависит в широких пределах от параметров лазерного излучения (длины волны, длительности импульса, плотности потока энергии), а также от свойств облучаемого материала и окружающей среды. Получаемые наноструктуры придают поверхности необычные физико-химические свойства и могут найти применение для создания оптических дифракционных решеток, фильтров, сенсоров и других применений [1].

Возникновение поверхностных периодических структур под действием излучения CO_2 лазера было открыто еще более двух десятилетий назад [2].

В настоящей работе исследуются особенности возникновения периодических структур на поверхности кристаллического и плавленого квар-

ца под действием наносекундных импульсов CO_2 лазера. Для изучения этих особенностей привлечены оптические микроскопические, атомно-силовые микроскопические (АСМ) а также инфракрасные (ИК) спектроскопические методы исследования облученных образцов. Для уточнения физико-химического механизма образования этих структур привлекаются также данные проведенных ранее нами химических и люминесцентных исследований облученной поверхности силикатов [3, 4].

Ранее нами было обнаружено, что действие излучения непрерывного CO_2 лазера на силикатные минералы и горные породы ведет к селективной возгонке оксидов кремния с облученной поверхности и к обогащению поверхности остающимися металлообразующими элементами [5, 6].

Исследование ИК спектров поглощения и отражения облученных силикатов, проведенное ранее, позволило также обнаружить эффект выжигания провала в области частоты лазерного воздействия. Этот эффект мы связываем с разрывом прочных Si-O связей, вызываемым резонансным лазерным воздействием на силикатную матрицу [7]. В настоящей работе изучается связь между процессом образования рельефа периодических структур и структурными изменениями, происходящими на поверхности при условии резонансного взаимодействия лазерного излучения с веществом.

Исследованные образцы и параметры лазера

В качестве объектов исследования использовались образцы кристаллического кварца и аморфного кварца.

Вышеназванные образцы были облучены импульсным CO_2 лазером с длительностью импульса 70 нс в одномодовом и многомодовом режимах. В многомодовом режиме энергия в импульсе составляла 1 Дж, в одномодовом – 210 мДж.

Методы исследования

Сфокусированное излучение CO_2 лазера направлялось на поверхность образца в обычной воздушной среде. Действие лазерного излучения на эти образцы ведет к возникновению эрозионного факела на облучаемой поверхности. В результате лазерного воздействия в области лазерного пятна происходит фотоиндуцированная модификация поверхности. После облучения в пределах одного – двух часов были сняты ИК спектры отражения облученных образцов. В течение суток были проведены оптическая микроскопическая съемка поверхности образцов, подвергшихся лазерному облучению, а также съемка этой поверхности с помощью атомного силового микроскопа.

Образцы подвергались облучению сфокусированным пучком CO_2 лазера в двух режимах – одномодовом с потоком энергии 40 Дж/см^2 и многомодовом с потоком энергии 48 Дж/см^2 , и при двух значениях частоты лазера – 975 и 1076 см^{-1} .

Экспериментальные результаты

Микроскопические снимки лазерных пятен демонстрируют присутствие

кольцевых структур двух типов – кольцевых структур с периодом, большим длины волны падающего излучения, а также линейных периодических структур с периодом, сравнимым по длине с длиной волны падающего излучения. Присутствие кольцевых структур можно видеть на рис. 1, присутствие же линейных периодических структур можно видеть на рис. 2, где показан снимок области перекрывания двух лазерных пятен, снятый с большим разрешением. Обнаружено, что интенсивность линейных периодических структур возрастает с увеличением числа лазерных импульсов. Установлено также, что линейные периодические структуры образуются только в одномодовом режиме облучения.

Параметры периодических структур
Длины периодов Λ для линейных структур оказались равными:

- для кристаллического кварца, облученного лазером с частотой $\nu = 975 \text{ см}^{-1}$, $\Lambda = 7,3 \text{ мкм}$;
- для кристаллического кварца, облученного лазером с частотой $\nu = 1076 \text{ см}^{-1}$, $\Lambda = 7,1 \text{ мкм}$;
- для плавленого кварца, облученного лазером с частотой $\nu = 975 \text{ см}^{-1}$, $\Lambda = 8 \text{ мкм}$.

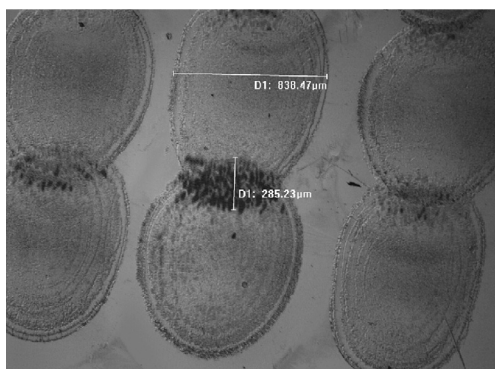


Рис. 1. Микроскопический снимок лазерных пятен, созданных на поверхности аморфного кварца облучением тремя импульсами одномодового CO_2 лазера (поток энергии $5,2 \text{ Дж/см}^2$) на частоте 975 см^{-1}

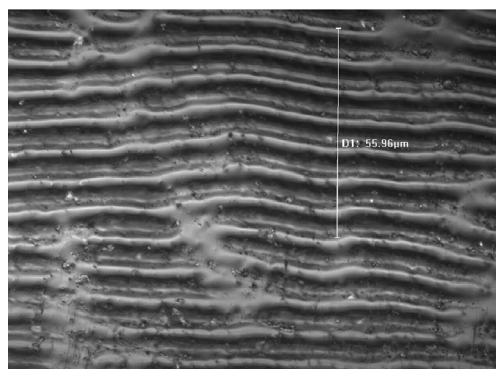


Рис. 2. Периодические структуры, создаваемые на поверхности аморфного кварца облучением тремя импульсами одномодового CO_2 лазера (поток энергии $5,2 \text{ Дж/см}^2$) на частоте 975 см^{-1}

АСМ-исследования облученных образцов

АСМ-исследования кварца, обнаружили, что после облучения многомодовым лазером с потоком энергии 48 Дж/см^2 на поверхности образуются кластеры размером порядка $50\text{--}100 \text{ нм}$ и максимальной высотой примерно 100 нм . Такие же кластеры, только с меньшей высотой, обнаруживаются также и при облучении одномодовым лазером. На рис. 3 приведен АСМ снимок участка лазерного пятна на плавленом кварце, облученного в одномодовом режиме на частоте 1076 см^{-1} . Рис. 3 демонстрирует, что нанокластеры возникают наряду с микронными периодическими структурами.

Обнаружено также, что наибольшую концентрацию и высоту имеют кластеры, образующиеся при облучении лазером с частотой 1076 см^{-1} , попадающей по частоте в максимум полосы поглощения кристаллического и плавленого кварца.

ИК спектроскопия облученных образцов

Обнаружено изменение в спектрах отражения облученных образцов в области частоты лазерного воздействия.

Наибольшее изменение в спектрах отражения наблюдается в кристаллическом кварце при лазерном облучении с потоком энергии 48 Дж/см^2 тремя импульсами на частоте 1076 см^{-1} . В спектре облученного образца происходит выжигание узкой линии (уменьшение отражения) в районе частоты лазерного воздействия, а также выжигание линии в районе 450 см^{-1} , что можно увидеть на рис. 4.

Обсуждение результатов

Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что при действии импульсного излучения CO_2 лазера на поверхность силикатов возникают периодические структуры двух типов:

1) Периодические микронные структуры с периодом несколько меньшим длины волны лазерного излучения, порог возникновения микронных периодических структур – $5,2 \text{ Дж/см}^2$ и в одномодовом режиме.

2) Наноструктуры с периодом порядка $100\text{--}150 \text{ нм}$. Порог возникновения наноструктур – 40 Дж/см^2 .

Максимальная концентрация наночастиц наблюдается при облучении в условиях близких к резонансу (частота 1076 см^{-1}), что связано, по-видимому, с увеличением количества разорван-

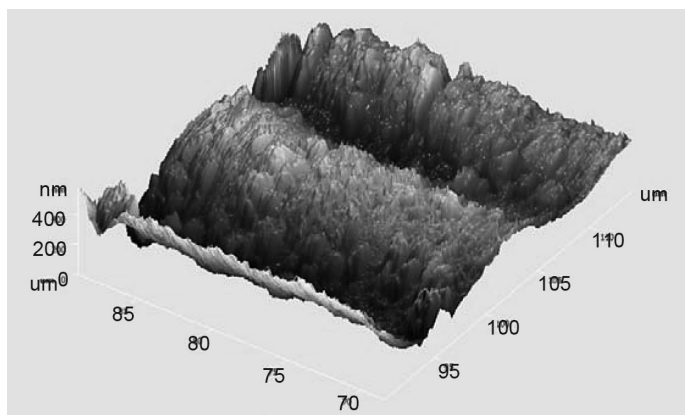


Рис. 3. АСМ изображение поверхности аморфного кварца, облученного тремя импульсами одномодового CO_2 лазера (поток энергии 40 Дж/см^2) на частоте 1076 см^{-1}

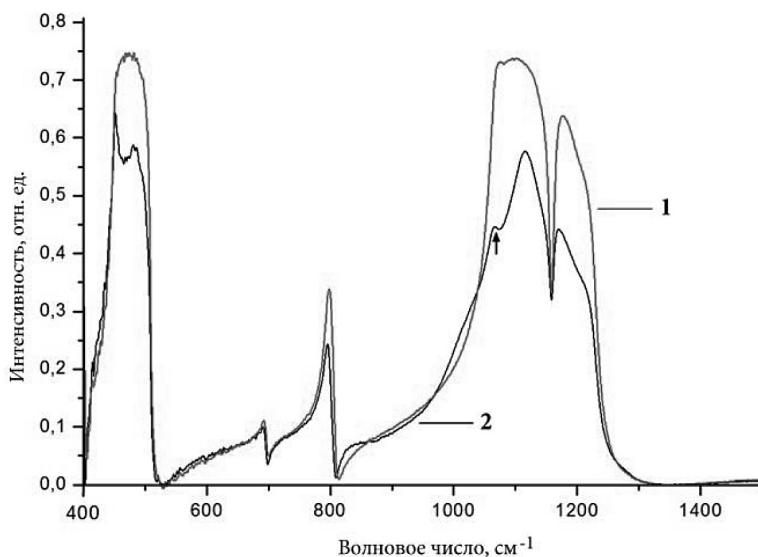


Рис. 4. ИК спектры отражения образцов кристаллического кварца до и после CO_2 лазерного облучения потоком энергии 48 Дж/см^2 тремя импульсами на частоте 1076 см^{-1} . Стрелкой отмечена частота лазерного воздействия: 1 – ИК спектр отражения необлученного образца, 2 – ИК спектр отражения облученного образца

ных кремне-кислородных связей в силикатной матрице.

Периодические микроструктуры в кристаллическом и плавленом кварце возникают из-за интерференции падающей волны и поверхностной электромагнитной волны, возбуждаемой на поверхности поглощающей среды падающим лазерным излучением [8]. Рельеф возникает из-за увеличения скорости абляции в местах максимума стоячей волны.

Длина периода таких периодических структур – Λ равна:

$$\Lambda = \lambda/n,$$

где λ – длина волны падающего лазерного излучения, n – показатель преломления облучаемого материала.

Накопительный характер формирования периодических структур (зависимость глубины рельефа от числа лазерных импульсов) свидетельствует об абляционном характере возникновения периодических структур.

Закключение

В условиях одномодового режима лазерного воздействия единичными импульсами с длительностью – 70 нм на поверхности аморфного и кристаллического образуются микронные периодические структуры, период которых зависит от частоты лазерного излучения. Порог возникновения этих структур – $5,2 \text{ Дж/см}^2$. При одномодовом и многомодовом режиме воздействия (поток энергии соответственно 40 и 48 Дж/см^2) возникают, кроме того, и наноструктуры, глубина рельефа которых зависит от частоты лазерного воздействия. В одномодовом режиме эти наноструктуры имеют меньшую глубину.

Формирование рельефа на поверхности связано с интенсивной абляцией в области максимума стоячей волны, образованной в результате интерференции падающей и поверхностной электромагнитной волны, возникающей в резонансной поглощающей среде.

1. Голосов Е.В., Емельянов В.И., Ионин А.А., Колобов Ю.Р., Кудряшов С.И., Лигачев А.Е., Новоселов Ю.Н., Селезнев Л.В., Синицын Д.В. Фемтосекундная лазерная запись субволновых одномерных квазипериодических наноструктур на поверхности титана / Письма в ЖЭТФ. – 2009. – Том 90. Вып. 2. – С. 116–120.
2. Siegrist M., Kaech G., Kneubuhl F.H. Formation of periodic wave on the structure of solid by TEA-CO₂ laser pulses / Appl. Phys. 1973. V.2. p. 45–46.
3. Бондарь А.М., Мухамедгалиева А.Ф., Шведов И.М. Фотовосстановительные процессы и формирование нанокластеров на поверхности силикатов, индуцированные излучением CO₂ лазера // Оптика и спектроскопия. – 2009. – Том 107. – С. 474–479.
4. Mukhamedgalieva A.F., Kononov M.A., Laptev V.B., Novikova N.N., Bondar A.M., Shvedov I.M. Study of the nanoclusters and microstructures that appear on the surface of silicates under the resonance action of CO₂-laser radiation // Journal of Optical Technology, Optical Society of America (OSA). – 2011. – Vol. 78, Issue 8. – Pp. 508–511.
5. Bondar A.M., Mukhamedgalieva A.F. Photochemical induced burning of a spectral line in infrared reflection spectra of silicates // Journal of Russian laser research. New York, 1996. Plenum press. 1996, vol. 17, pp. 534–538.
6. Мухамедгалиева А.Ф., Бондарь А.М. Лазерно-стимулированные реакции на поверхности кварца и некоторых минералов // Поверхность, физика, химия, механика. – 1983. – № 5. – С. 125–129.
7. Mukhamedgalieva A.F., Bondar A.M. Laser-induced selective sublimation from silicates // Proceedings of SPIE. – 1994. – V. 2118–33. – Pp. 224–226.
8. Вейко В.П., Либенсон М.Н., Червяков Г.Г., Яковлев Е.Б. Взаимодействие лазерного излучения с веществом. – М.: Физматлит, 2008. – 312 с. **ГИАБ**

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Мухамедгалиева Анель Фазуловна¹ – доктор физико-математических наук, профессор, e-mail: anel-mggu@mail.ru,
 Бондарь Анатолий Михайлович¹ – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, e-mail: anel-mggu@mail.ru,
 Крейнин Сергей Михайлович¹ – кандидат физико-математических наук, профессор, e-mail: smkreynin@gmail.com,
 Лаптев Владимир Борисович² – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, e-mail: laptev@isan.troitsk.ru,
 Новикова Надежда Николаевна² – доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, e-mail: novik@isan.troitsk.ru,
 Трофимов Николай Сергеевич – аспирант Российского университета дружбы народов, Шведов Игорь Михайлович¹ – кандидат технических наук, доцент, e-mail: svirell@mail.ru,
¹ МГИ НИТУ «МИСиС»,
² Институт спектроскопии РАН.

UDC 553.086

MICROSTRUCTURE AND SPECTROSCOPIC STUDY OF PERIODIC MICRO- AND NANO-STRUCTURES THAT OCCUR ON THE SURFACE OF AMORPHOUS AND CRYSTALLINE SILICA UNDER RESONANCE RADIATION CO₂-LASER

Mukhamedgalieva A.F.¹, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, e-mail: anel-mggu@mail.ru,
 Bondar A.M.¹, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher, e-mail: anel-mggu@mail.ru,
 Kreinin S.M.¹, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Professor, e-mail: smkreynin@gmail.com,
 Laptev V.B.², Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher, e-mail: laptev@isan.troitsk.ru,
 Novikova N.N.², Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher, e-mail: novik@isan.troitsk.ru,
 Trofimov N.S., Graduate Student, Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, Russia,
 Shvedov I.M.¹, Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor, e-mail: svirell@mail.ru,
¹ Mining Institute, National University of Science and Technology «MISiS», 119049, Moscow, Russia,
² Institute of Spectroscopy of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.

At present great attention is paid to the phenomenon of quasiperiodic structures on the surface of solid materials under action of pulse laser radiation in visible and near infrared range. Forming nanostructures modify physico – chemical properties of the surface, which is of great interest for many technologies. This work was traced a link between the process of formation of the relief of periodic structures and structural changes occurring on the surface, provided the resonant interaction of laser radiation with matter. The resulting surface defects was studied by the methods of optical microscopy, atomic force microscopy (AFM), method of infrared (IR) spectroscopy. As objects used samples of crystalline and amorphous quartz irradiated by pulsed CO₂ laser. The pulse duration was 70 ns, pulse energy of 1 J for single-mode and 210 MJ for multimode regimes. In the result of the researches it was found appearance of the two types of surface periodic structures – micron with a threshold of occurrence of 5.2 J/cm² and nanostructures with a period of 100–150 nm, and a threshold of occurrence 40 J/cm². In single-mode and multimode impacts (energy flow, respectively, 40 and 48 J/cm²) occur nanostructures depth of the relief which depends on the frequency of laser irradiation. In a single-mode regime of these nanostructures have less depth. The formation of the relief on the surface is connected with intensive ablation in the field of high standing wave, formed in the result of interference of the incident and surface electromagnetic waves arising in resonance absorbing medium.

Key words: micro, nano structures, crystalline, amorphous, quartz, CO₂ laser, surface, AFM–research, IR–spectroscopy.

REFERENCES

1. Golosov E.V., Emel'yanov V.I., Ionin A.A., Kolobov Yu.R., Kudryashov S.I., Ligachev A.E., Novoselov Yu.N., Seleznev L.V., Sinitsyn D.V. *Pis'ma v ZhETF* (JETP letters). 2009, vol 90, issue 2, pp. 116–120.
2. Siegrist M., Kaech G., Kneubuhl F.H. Formation of periodic wave on the structure of solid by TEA-CO₂ laser pulses. *Journal of Applied Physics*. 1973, v. 2, pp. 45–46.
3. Bondar' A.M., Mukhamedgalieva A.F., Shvedov I.M. *Optika i spektroskopiya*. 2009, vol. 107, pp. 474–479.
4. Mukhamedgalieva A.F., Kononov M.A., Laptev V.B., Novikova N.N., Bondar' A.M., Shvedov I.M. Study of the nanoclusters and microstructures that appear on the surface of silicates under the resonance action of CO₂-laser radiation. *Journal of Optical Technology, Optical Society of America (OSA)*. 2011. Vol. 78, Issue 8. Pp. 508–511.
5. Bondar A.M., Mukhamedgalieva A.F. Photochemical induced burning of a spectral line in infrared reflection spectra of silicates. *Journal of Russian laser research*. New York, 1996. Plenum press. 1996, vol. 17, pp. 534–538.
6. Mukhamedgalieva A.F., Bondar' A.M. *Poverkhnost', fizika, khimiya, mekhanika*. 1983, no 5, pp. 125–129.
7. Mukhamedgalieva A.F., Bondar A.M. Laser-induced selective sublimation from silicates. *Proceedings of SPIE*. 1994, vol. 2118–33, pp. 224–226.
8. Veiko V.P., Libenson M.N., Chervyakov G.G., Yakovlev E.B. *Vzaimodeistvie lazernogo izlucheniya s veshchestvom* (Interaction of laser radiation with matter), Moscow, Fizmatlit, 2008, 312 p.



НОВИНКИ ИЗДАТЕЛЬСТВА «ГОРНАЯ КНИГА»



Воспитание и образование без насилия, угроз, обмана и подкупа

Автор: Гитис Л.Х.

Год: 2015

Страниц: 54

ISBN: 978-5-98672-402-7

UDK: 001.92