

## ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКЛАСТЕРОВ И МИКРОСТРУКТУР, ВОЗНИКАЮЩИХ НА ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАТОВ, ПРИ РЕЗОНАНСНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ИЗЛУЧЕНИЯ CO<sub>2</sub>-ЛАЗЕРА

© 2011 г. А. Ф. Мухамедгалиева\*, доктор физ.-мат. наук; А. М. Бондарь\*, канд. физ.-мат. наук; М. А. Кононов\*\*, канд. физ.-мат. наук; В. Б. Лаптев\*\*\*, канд. физ.-мат. наук; Н. Н. Новикова\*\*\*, доктор физ.-мат. наук; И. М. Шведов\* канд. техн. наук

\* Московский государственный горный университет, Москва

\*\* Институт Общей физики РАН, Москва

\*\*\* Институт спектроскопии РАН, г. Троицк, Московская область

E-mail: anel-mgggu@mail.ru

Исследованы нанокластеры и периодические микронные структуры, возникающие на поверхности плавленого и кристаллического кварца, а также некоторых других природных силикатов под действием излучения импульсного CO<sub>2</sub>-лазера с длительностью импульса 70 нс и с энергией в импульсе 1 Дж. Для изучения особенностей образования возникающих структур привлечены различные микроскопические и ИК спектроскопические исследования поверхности облученных образцов. Размеры нанокластеров имели величину порядка 50–100 нм. Длины периодов решеток на кристаллическом кварце равны примерно 7,3 микрона, на плавленом кварце – примерно 8 микрон при частоте лазера 975 см<sup>-1</sup>.

**Ключевые слова:** CO<sub>2</sub>-лазер, плавленый кварц, кристаллический кварц, силикаты, нанокластеры, периодические структуры, ИК спектры отражения.

Коды OCIS: 210.0210, 220.40000, 2204241, 240.0240, 300.0300

Поступила в редакцию 14.02.2011

### Введение

В настоящее время активно изучается явление возникновения квазипериодических структур на поверхности твердых материалов под действием импульсного лазерного излучения видимого и ближнего инфракрасного диапазона. Установлено, что период этих структур меньше длины волны возбуждающего лазерного излучения. Особенностью этих структур является то, что их период 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 при создании оптических деталей [1].

Возникновение поверхностных периодических структур под действием излучения CO<sub>2</sub>-лазера было установлено более двух десятилетий назад [2]. В настоящей работе исследуются

особенности возникновения периодических структур на поверхности кристаллического и плавленого кварца, а также некоторых силикатов под действием наносекундных импульсов CO<sub>2</sub>-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 данные проведенных ранее химических и люминесцентных исследований облученной поверхности силикатов [3].

Особенностью действия излучения CO<sub>2</sub>-лазера на силикаты является сильное поглощение ИК-лазерного излучения поверхностью силикатов. Это связано с резонансным взаимодействием инфракрасного лазерного излучения с валентными колебаниями Si и O атомов в силикатной матрице. Действие сфокусированного излучения CO<sub>2</sub>-лазера с плотностью мощности больше чем 10<sup>5</sup> Вт/см<sup>2</sup>, ведет к воз-

никновению лазерного факела, а также к модификации облучаемой поверхности. Ранее нами было обнаружено, что действие излучения непрерывного  $\text{CO}_2$ -лазера на силикатные минералы и горные породы ведет к селективной возгонке оксидов кремния с облученной поверхности и к обогащению поверхности остающимися металлообразующими элементами [4, 5].

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, вызванным резонансным лазерным воздействием на силикатную матрицу [6]. 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.

### Объекты и исследования и эксперимент

Объектами исследования являлись образцы кристаллического кварца, аморфного кварца, нефелина ( $\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$ ) и родонита ( $\text{CaMn}_4[\text{Si}_5\text{O}_{15}]$ ). Для облучения образцов использовали импульсный  $\text{CO}_2$ -лазер с длительностью импульса 70 нс и энергией в импульсе 1 Дж. Эффективный диаметр лазерного пятна составлял 1,4 мм.

### Методы исследования

Сфокусированное излучение  $\text{CO}_2$ -лазера направлялось на поверхность образца в обычной воздушной среде. Действие лазерного излучения на образцы приводило к возникновению эрозионного факела. В результате лазерного воздействия в области лазерного пятна происходит фотоиндуцированная модификация поверхности. После облучения в пределах одного-двух часов были зарегистрированы ИК спектры отражения облученных образцов. В течение суток были проведены исследования облученной поверхности образцов как методами оптической, так и атомной силовой микроскопии.

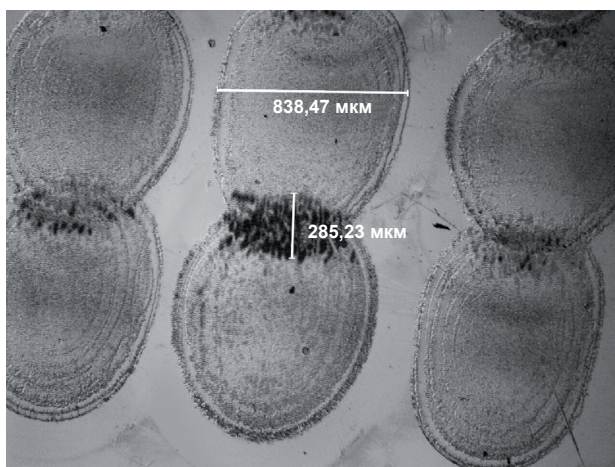
Образцы подвергались облучению сфокусированным пучком  $\text{CO}_2$ -лазера в двух режимах – одномодовом с потоком энергии 5,2 Дж/см<sup>2</sup> и многомодовом с потоком энергии 48 Дж/см<sup>2</sup>

и при двух значениях частоты излучения лазера – 975 и 1076 см<sup>-1</sup> (длины волн соответственно 10,25 и 9,30 мкм).

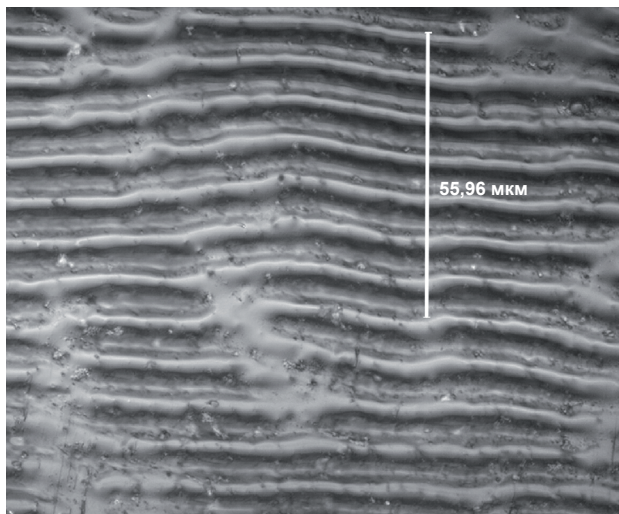
### Экспериментальные результаты

Микроскопический анализ облученной поверхности показал, что воздействие импульсного излучения одномодового  $\text{CO}_2$ -лазера на плавленый и кристаллический кварц приводит к образованию периодических структур двух типов – концентрических колец с центром, расположенным в центре лазерного пятна, и прямых линий, наложенных на эти кольца. Микроскопические снимки лазерных пятен, созданных облучением плавленого кварца на частоте 975 см<sup>-1</sup> тремя импульсами одномодового лазера (поток энергии 5,2 Дж/см<sup>2</sup>), приведены на рис. 1. Аналогичные структуры образуются и на кристаллическом кварце.

Микроскопические снимки демонстрируют присутствие линейных структур с периодом, сравнимым по длине с длиной волны падающего излучения, а также кольцевых структур с периодом, большим длины волны падающего излучения. Из рис. 1 следует, что интенсивность линейных периодических структур возрастает в области совмещения двух соседних лазерных пятен. Увеличение контраста периодических структур в области совмещения двух лазерных пятен можно видеть и на рис. 2, где приведен в увеличенном масштабе снимок этой области. Было установлено, что чистые периоди-



**Рис. 1.** Микроснимки пятен, образованных на поверхности плавленого кварца при облучении тремя импульсами одномодового  $\text{CO}_2$ -лазера. Частота излучения 975 см<sup>-1</sup> (поток энергии 5,2 Дж/см<sup>2</sup>).



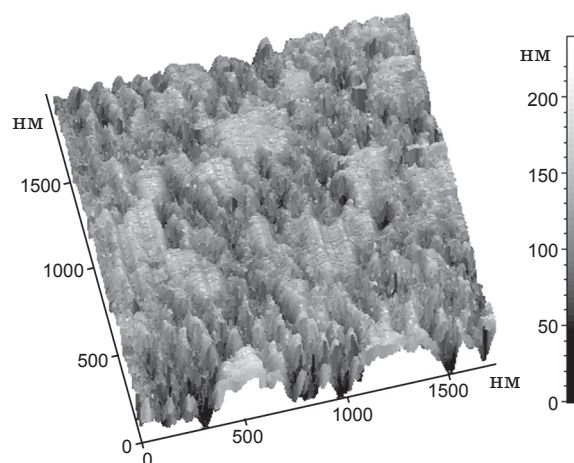
**Рис. 2.** Микроснимок области совмещения двух лазерных пятен, облученных тремя импульсами одномодового  $\text{CO}_2$ -лазера (поток энергии  $5,2 \text{ Дж/см}^2$ , частота  $975 \text{ см}^{-1}$ ).

ческие структуры образуются только при одномодовом режиме облучения. Воздействие многомодового излучения  $\text{CO}_2$ -лазера на эти поверхности образует сложный рельеф, состоящий из регулярно расположенных овальных углублений и наложенных на них микронных квазипериодических структур. Микроскопические снимки показывают, что период квазипериодических структур сравним с длиной волны падающего излучения.

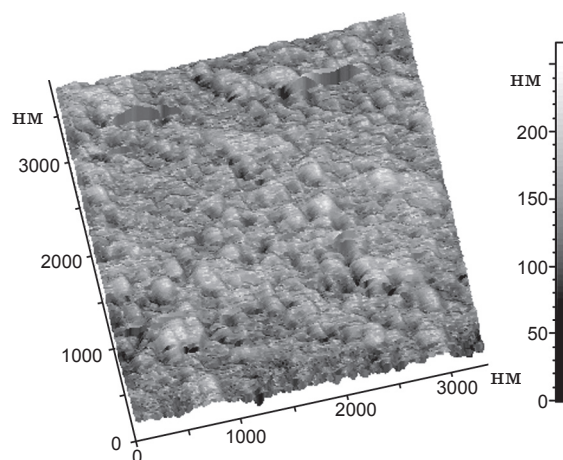
Были измерены длины периодов линейных структур, которые оказались равными: для кристаллического кварца, облученного лазером с частотой  $975 \text{ см}^{-1}$ ,  $7,3 \text{ микрона}$ , для кристаллического кварца, облученного лазером с частотой  $1076 \text{ см}^{-1}$ , соответственно  $7,1 \text{ микрона}$ , для плавленого кварца, облученного лазером с частотой  $975 \text{ см}^{-1}$ , длина периода оказалась равной  $8 \text{ микрон}$ .

Было проведено также исследование облученной поверхности кристаллического и плавленого кварца, нефелина и родонита с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ). Было обнаружено, что после облучения многомодовым лазером с потоком энергии  $48 \text{ Дж/см}^2$  на поверхности образуются кластеры размером порядка  $50\text{--}100 \text{ нанометров}$  и максимальной высотой до  $100 \text{ нм}$ . При этом оказалось, что наибольшую концентрацию и высоту имеют кластеры, возникающие при облучении лазером с частотой  $1076 \text{ см}^{-1}$ , попадающей по частоте в максимум полосы поглощения кри-

сталлического и плавленого кварца и нефелина. Были сделаны АСМ-снимки лазерных пятен на образцах, соответствующих двум частотам облучающего лазера –  $1076 \text{ см}^{-1}$  и  $975 \text{ см}^{-1}$ . Снимки показали, что при воздействии на частоте  $975 \text{ см}^{-1}$ , сдвинутой от резонанса примерно на  $100 \text{ см}^{-1}$ , эффект образования нанокластеров на поверхности кристаллического и плавленого кварца и нефелина значительно уменьшается. Нанокластеры, образующиеся на поверхности плавленого кварца при облучении лазером на частоте  $1076 \text{ см}^{-1}$ , показаны на рис. 3, где приведен АСМ-снимок облученной поверхности. Для сравнения на рис. 4 приведен АСМ-снимок поверхности плавленого кварца облученной на частоте



**Рис. 3.** Атомно-силовой микроснимок лазерного пятна, полученного при облучении плавленого кварца на частоте  $1076 \text{ см}^{-1}$  тремя импульсами одномодового  $\text{CO}_2$ -лазера (поток энергии  $48 \text{ Дж/см}^2$ ).

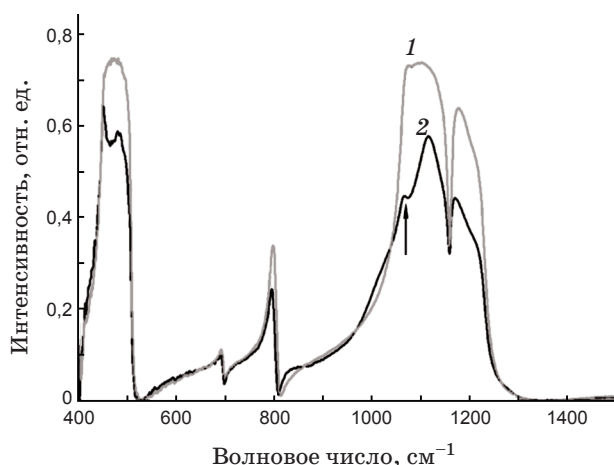


**Рис. 4.** Атомно-силовой микроснимок лазерного пятна, полученного при облучении плавленого кварца на частоте  $975 \text{ см}^{-1}$  тремя импульсами одномодового  $\text{CO}_2$ -лазера (поток энергии  $48 \text{ Дж/см}^2$ ).



$975\text{ см}^{-1}$ . При облучении на этой частоте кластеры на плавленом кварце выражены гораздо слабее. Снимки необлученной поверхности незначительно отличаются от снимков поверхности облучения на частоте  $975\text{ см}^{-1}$ .

Для уточнения различий в возникновении наноструктур при лазерном облучении на двух разных частотах ( $975$  и  $1076\text{ см}^{-1}$ ) была сделана попытка определить тип структурных изменений, которые происходят при облучении образцов на этих частотах. Для этого были сняты ИК спектры отражения образцов до и после лазерного облучения на двух вышеупомянутых частотах лазера. Изменения в спектрах отражения облученных образцов наблюдаются для всех образцов. Наибольшее изменение в спектрах отражения наблюдается для кристаллического кварца при облучении с потоком энергии  $48\text{ Дж/см}^2$  тремя импульсами на частоте  $1076\text{ см}^{-1}$ . Соответствующие спектры приведены на рис. 5. Сравнение спектров облученного и необлученного образца показывает, что в спектре облученного образца происходит выжигание узкой линии (уменьшение отражения) в районе частоты лазерного воздействия, а также выжигание линии в районе  $450\text{ см}^{-1}$ . В спектрах отражения образцов кварца, облученных при потоке энергии  $48\text{ Дж/см}^2$  тремя импульсами лазерного излучения на частоте  $975\text{ см}^{-1}$ , такого выжигания не наблюдается, хотя выжигание линии в районе  $450\text{ см}^{-1}$  присутствует.



**Рис. 5.** ИК спектры отражения образцов кристаллического кварца до и после  $\text{CO}_2$ -лазерного облучения потоком энергии  $48\text{ Дж/см}^2$  тремя импульсами с частотой  $1076\text{ см}^{-1}$ . Стрелкой отмечена частота лазерного воздействия. 1 – спектр отражения необлученного образца, 2 – спектр отражения облученного образца.

## Обсуждение результатов

Возникновение микро- и наноструктур на поверхности силикатов при действии на них импульсного излучения  $\text{CO}_2$ -лазера с длительностью импульса  $70\text{ нс}$  позволяет сделать следующие выводы:

1. При действии импульсного излучения  $\text{CO}_2$ -лазера на поверхность силикатов возникают периодические структуры двух типов – периодические микронные структуры с периодом несколько меньше длины волны лазерного излучения, а также наноструктур с периодом порядка  $100\text{--}150$  нанометров. Микронные периодические структуры возникают при сравнительно низком потоке энергии лазера –  $5,2\text{ Дж/см}^2$  и одномодовом режиме, наноструктуры же возникают при большом потоке энергии –  $48\text{ Дж/см}^2$ . Максимальная концентрация наночастиц наблюдается при облучении в условиях, близких к резонансу (частота  $1076\text{ см}^{-1}$ ). Увеличение концентрации наночастиц возможно связано с увеличением количества разорванных кремне-кислородных связей в силикатной матрице, что и демонстрируют ИК спектры отражения облученных образцов. Появление нанокластеров на облученной поверхности, обладающих фотолюминесцентными свойствами, подтверждается ранее проведенными исследованиями по возникновению люминесценции на этих кластерах [3].

2. Можно сделать вывод, что периодические микроструктуры в кристаллическом и плавленом кварце возникают из-за интерференции падающей волны и поверхностной электромагнитной волны, возбуждаемой в резонансной поглощающей среде падающим лазерным излучением [7]. Рельеф возникает из-за увеличения скорости абляции в местах максимума стоячей волны. Из теории поверхностных электромагнитных волн следует, что период таких структур равен  $\Lambda = \lambda/n$ , где  $\lambda$  – длина волны падающего лазерного излучения,  $n$  – показатель преломления облучаемого материала. Полученные значения периодов структур в пределах точности измерений вписываются в данную модель, если учесть, что показатель преломления должен уменьшаться в результате структурных изменений, вызванных резонансным лазерным воздействием.

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

возникновения периодических структур. Это подтверждается тем, что в ИК спектрах отражения облученных образцов прослеживается такой же накопительный характер изменений формы спектра. В этих спектрах наблюдается ступенчатое изменение интенсивности отражения в районе частоты лазерного воздействия при увеличении числа импульсов, падающих на образец [4].

4. Зависимость глубины рельефа от частоты лазерного воздействия свидетельствует о резонансном характере лазерного воздействия. ИК-спектры отражения образцов, облученных на частотах 975 и 1076 см<sup>-1</sup>, обнаруживают существенные различия. Как можно видеть на рис. 4, в спектре отражения кристаллического кварца, облученного на частоте 1076 см<sup>-1</sup> (вблизи максимума полосы поглощения кварца), возникает выжигание линии шириной примерно 20 см<sup>-1</sup> на частоте лазерного воздействия. Стрелкой указана частота лазерного воздействия. При облучении же на частоте 975 см<sup>-1</sup> (на краю полосы поглощения) такого эффекта не наблюдается, хотя выжигание линии в районе частоты 450 см<sup>-1</sup> тоже присутствует, что свидетельствует о том, что при облучении и на этой частоте происходит абляция материала.

Таким образом, можно сделать вывод, что резонансное воздействие лазерного излучения на материалы в среднем ИК диапазоне обеспечивает возникновение периодических микрон-

ных структур при воздействии одного-трех импульсов наносекундной длительности при потоке энергии порядка 5,2 Дж/см<sup>2</sup>, а также появление наноструктур при потоке энергии порядка 48 Дж/см<sup>2</sup>. Интенсивная абляция в максимумах стоячей волны связана с разрывом прочных ковалентных кремний-кислородных связей в области частоты лазерного воздействия, о чем свидетельствуют ИК спектры облученных образцов.

## Заключение

Проведенные исследования воздействия импульсного излучения СО<sub>2</sub>-лазера на силикаты позволяют сделать вывод, что в условиях одномодового режима при потоке энергии 5,2 Дж/см<sup>2</sup> и при воздействии единицами импульсов с длительностью 70 нс на поверхности силикатных минералов образуются микронные структуры, период которых зависит от частоты лазерного воздействия. При многомодовом режиме воздействия и при большем потоке энергии (48 Дж/см<sup>2</sup>) возникают кроме того и наноструктуры, концентрация и высота которых зависит от частоты лазерного воздействия.

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.

\* \* \* \* \*

## ЛИТЕРАТУРА

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., Сеницын Д.В. Фемтосекундная лазерная запись субволновых одномерных квазипериодических наноструктур на поверхности титана // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 90. В. 2. С. 116–120.
2. Siegrist M., Kaech G., Kneubuhl F.H. Formation of periodic wave on the structure of solid by TEA-CO<sub>2</sub> 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 СО<sub>2</sub>-лазера // Опт. и спектр. 2009. Т. 107. С. 474–479.
4. 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. V. 17. P. 534–538.
5. Мухамедгалиева А.Ф., Бондарь А.М. Лазерно-стимулированные реакции на поверхности кварца и некоторых минералов // Поверхность (физика, химия, механика). 1983. № 5. С. 125–129.
6. Mukhamedgalieva A.F., Bondar A.M. Laser-induced selective sublimation from silicates // Proc. SPIE. 1994. V. 2118–33. P. 224–226.
7. Вейко В.П., Либенсон М.Н., Червяков Г.Г., Яковлев Е.Б. Взаимодействие лазерного излучения с веществом. М.: Физматлит, 2008. 312 с.