

# Формирование микроскопических цветных оксидных точек на поверхности титановой фольги при воздействии лазерного излучения

С.Б.Алексеев, В.М.Орловский, В.Ф.Тарасенко, А.Н.Ткачев, М.А.Шулепов, А.В.Феденев, С.И.Яковленко

*Проведены эксперименты по формированию на поверхности титана путем ее облучения импульсными ИК лазерами окрашенных цветных точек с размерами порядка долей миллиметра. Показана возможность подбора таких параметров облучающих импульсов, при которых по мере увеличения экспозиции точка на поверхности титановой фольги изменяет свой цвет от желтого до синего. При облучении лазерными импульсами с малыми частотами следования определены пороговые плотности энергии лазерного излучения, необходимые для образования контрастной окрашенной точки на поверхности титановой фольги ( $\sim 1.5 \times 10^3$  Дж/см<sup>2</sup> для Хе-лазера ( $\lambda = 1.73$  мкм) и  $\sim 2.3 \times 10^3$  Дж/см<sup>2</sup> для СО<sub>2</sub>-лазера ( $\lambda = 10.6$  мкм)).*

**Ключевые слова:** взаимодействие излучения с веществом, оксиды, тонкие пленки.

## 1. Введение

Покрытия на основе оксидов титана представляют интерес для ряда приложений, например при создании оптических и декоративных покрытий, катализаторов, медицинских имплантантов, газовых сенсоров. Одним из способов получения покрытий является обработка лазером поверхности металлического титана в реактивной атмосфере [1, 2].

При сканировании излучения импульсно-периодического лазера была продемонстрирована возможность получения на воздухе устойчивых окрашенных пленок (диапазон цветов – от желтого до синего) на поверхности титановых пластин [1]. Проведенные исследования показали, что пленки состоят из оксидов титана, и цвет их поверхности обусловлен процентным содержанием различных оксидов (TiO, Ti<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Преимуществом получения оксидных пленок при нагреве поверхности лазерным излучением является высокая локализация обработки, позволяющая получить пленки заданной толщины без повреждения окружающей поверхности. Это дает возможность записывать информацию оптическим способом с высокой пространственной плотностью [3]. Интересным с точки зрения применений может быть получение растровых цветных изображений на титановой фольге или пленке путем сканирования поверхности лазерным пучком с программируемым изменением плотности мощности в фокальном пятне. Однако приведенные в литературе данные не дают ответа на вопрос о минимальных размерах пятен лазерно-индуцированной оксидной пленки титана, оптимальных режимах их получения и о влиянии азота, содержащегося

в воздухе, на формирование цветной пленки оксида титана.

Целью настоящей работы являлось исследование процесса формирования на поверхности титановой фольги окрашенных точек с размерами порядка долей миллиметра при облучении импульсным и импульсно-периодическим лазерным излучением в среде реактивных газов.

## 2. Оборудование и методики эксперимента

Для проведения экспериментов по воздействию лазерного излучения на поверхность титановых фольг были выбраны СО<sub>2</sub>-лазер и лазер на атомарных переходах ксенона. При использовании смеси Ar – Хе ( $\lambda = 1.73$  мкм) выходные энергии лазерного излучения порядка 5–7 Дж были получены на лазере с накачкой мощным радиально-сходящимся пучком электронов газового объема (30 л) при диаметре лазерного пучка 20 см и длительности импульса генерации 400 нс (установка № 1) [4,5]. При фокусировке плотность энергии излучения в фокальном пятне диаметром 5 мм достигала 20–25 Дж/см<sup>2</sup>.

Энергия генерации  $\sim 3 - 5$  Дж при длительности импульса от 100 нс до 15 мкс и частотах следования импульсов  $f \lesssim 50$  Гц была получена с помощью СО<sub>2</sub>-лазера, возбуждаемого разрядом с предыонизацией пучком электронов (установка № 2) [6]. Активный объем  $72 \times 3 \times 2.4$  см ограничивался медным электродом и стальной сеткой, защищающей выходное фольговое окно ускорителя электронов. Ускоритель генерировал пучок электронов с длительностью 4 нс, полным током за фольгой 6 кА и средней энергией электронов за фольгой  $\sim 150$  кэВ. Конденсаторная батарея общей емкостью 0.2 мкФ размещалась непосредственно в газовом объеме и заряжалась до 10–12 кВ. Резонатор лазера состоял из плоского зеркала с алюминиевым покрытием и плоскопараллельной пластины КРС-5, служившей выходным окном.

На этой же установке при использовании смеси Ar : Хе = 100 : 1 ( $p = 1$  атм) основная доля энергии лазерной генерации излучалась на длине волны 1.73 мкм. Лазер обес-

С.Б.Алексеев, В.М.Орловский, В.Ф.Тарасенко, М.А.Шулепов, А.В.Феденев. Институт сильноточной электроники, СО РАН, Россия, 644055 Томск, Академический просп., 4  
А.Н.Ткачев, С.И.Яковленко. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38

Поступила в редакцию 19 июня 2002 г., после доработки – 19 марта 2003 г.

печивал энергию генерации в импульсе порядка 10–15 мДж при длительности  $\sim 320$  нс и средней мощностью 70 и 300 мВт при  $f = 10$  и 25 Гц соответственно.

Электроразрядный  $\text{CO}_2$ -лазер с предыонизацией искровым разрядом обеспечивал импульс излучения с длительностью 300 нс и энергией 0.6–0.8 Дж; частота следования импульсов не превышала 5 Гц (установка № 3) [7].

Энергия и средняя мощность лазерного излучения измерялась с помощью калориметра ИМО-2Н и пироэлектрического датчика PE-25 (OPHIR Opt.), калиброванного в измеряемом оптическом диапазоне с точностью 5%. В экспериментах использовались титановые фольги толщиной 8, 13 и 50 мкм, предварительно очищенные в ультразвуковой ванне в растворах бензина и спирта. Фокусировка излучения осуществлялась линзой из ВаF с фокусным расстоянием 123 мм. Для исследования облученной поверхности использовались оптические микроскопы типа МБС-10 (максимальное увеличение  $100\times$ ) и ММР-4 (максимальное увеличение  $1500\times$ ).

### 3. Экспериментальные результаты

На всех образцах при изменении энергии лазерного облучения путем изменения времени экспозиции и частоты следования импульсов наблюдалось изменение цвета поверхности титановой фольги. На рис.1 представлены фотографии поверхности титановой фольги при различных режимах обработки на установке № 2 (использовался ксеноновый лазер). При невысоких плотностях энергии облучения ( $q \sim 0.6 \times 10^3$  Дж/см<sup>2</sup>) происходило плавление поверхности фольги. С увеличением плотности энергии облучения ( $q = 2.1 \times 10^3$  Дж/см<sup>2</sup> при  $f = 25$  Гц или  $q = 1.5 \times 10^3$  Дж/см<sup>2</sup> при  $f = 10$  Гц) поверхность титановой фольги толщиной 13 мкм приобретала желтый цвет (рис.1,а,д). Дальнейшее увеличение плотности энергии ( $q = 4.3 \times 10^3$  Дж/см<sup>2</sup> при  $f = 25$  Гц и  $q = 1.8 \times 10^3$  Дж/см<sup>2</sup> при  $f = 10$  Гц) приводило к тому, что в центре пятна цвет с желтого менялся на красный и синий (рис.1,б,е). Наконец, при  $q = 6.4 \times 10^3$  Дж/см<sup>2</sup> вся поверхность пятна окрашивалась в синий цвет (рис.1,в). Основные результаты экспериментов сведены в табл.1. Там же приведены данные о составе оксидной пленки, получен-

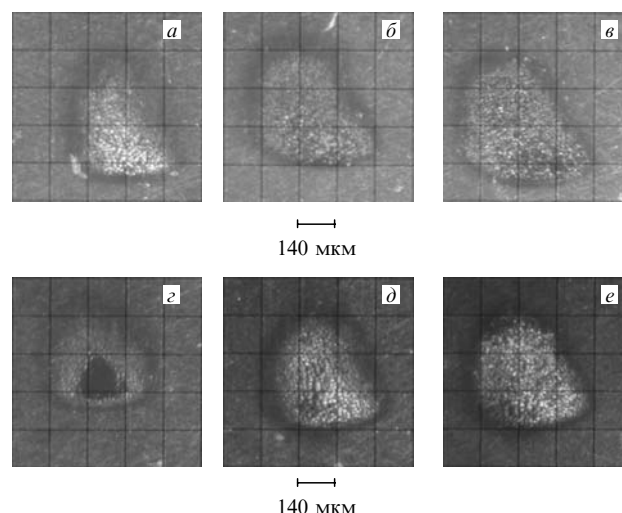


Рис.1. Микрофотографии поверхности титановой фольги толщиной 13 мкм после облучения Ag–Xe-лазером при средней мощности 250 мВт и частоте следования импульсов 25 Гц (а,б,в) и при средней мощности 70 мВт и частоте следования импульсов 10 Гц (z,д,е). Время облучения 10 (а,з), 20 (б,д) и 30 с (в,е).

ные в работе [1]. Отметим, что цветное пятно на пленке повторяло очертания сечения пучка лазерного луча в фокальной плоскости и имело четкую границу, что указывает на пороговый по температуре поверхности характер процесса образования пленки.

При однократном облучении титановой фольги толщиной 50 мкм импульсами Хе-лазера (установка № 1) длительностью 400 нс при плотности энергии на поверхности мишени 20 Дж/см<sup>2</sup> происходило равномерное плавление всей поверхности кратера без изменения цвета.

Облучение титановых фольг импульсами  $\text{CO}_2$ -лазера с энергией 3 Дж и длительностью импульса 15 мкс (установка № 2) также приводило к оплавлению и частичному испарению поверхности со стороны, обращенной к лазеру, но при этом окрашенная пленка образовывалась с обратной стороны фольги.

Для выяснения влияния азота воздуха на формирование цветной пленки были проведены эксперименты по облучению поверхности титановой фольги  $\text{CO}_2$ -лазером

Табл.1. Цвета оксидной пленки, полученной на титановой фольге, в зависимости от энергии лазерного излучения в различных режимах облучения на установке № 2 (Хе-лазер). Состав пленок взят из работы [1].

Модификация поверхности	Частота повторения импульсов (Гц)	Время обработки (с)	Суммарная энергия лазерного облучения (Дж/см <sup>2</sup> )	Состав пленки на поверхности	Примечания
Плавление	10	10	$\sim 0.6 \times 10^3$	Распределение ориентации кристаллитов, характерное для порошков	При обработке с малой средней мощностью поверхность растрескивается
Плавление	1	10	$\sim 0.06 \times 10^3$	–	–
Желтый цвет	10	20	$1.5 \times 10^3$	Возможно, нитрид титана	–
Красновато-желтый цвет	25	10	$2.1 \times 10^3$	а- $\text{Ti}_2\text{O}_3$ + $\text{TiO}_2$ (рутил)	–
Появление следов синего цвета	10	30	$1.8 \times 10^3$	а- $\text{Ti}_2\text{O}_3$ + $\text{TiO}_2$ (рутил)	В центре пятна на желтом фоне
Появление синего цвета	25	20	$4.3 \times 10^3$	а- $\text{Ti}_2\text{O}_3$ + $\text{TiO}_2$ (рутил)	В центре пятна на желтом фоне
Синий цвет	25	30	$6.4 \times 10^3$	с- $\text{Ti}_2\text{O}_3$ + $\text{TiO}_2$ (рутил)	Пятно однородно по цвету

(установка № 3) в среде реактивных газов: воздух, чистый азот (1 атм) и смесь аргона с 20 % кислорода. Лазер работал в импульсно-периодическом режиме с частотой следования 3 Гц, энергия облучения менялась путем изменения длительности воздействия. После лазерного облучения характерные изменения поверхности титановой фольги во всех трех реактивных средах различались. При облучении  $\text{CO}_2$ -лазером на воздухе, так же как и при воздействии излучения Хе-лазера, на поверхности титановой фольги появлялась цветная пленка.

Процесс носил пороговый по плотности энергии облучения характер. Минимальная плотность энергии облучения, необходимая для появления различной цветной пленки, составляла  $2.3 \times 10^3$  Дж/см<sup>2</sup> без учета отражения (время облучения 5 с). Линейные размеры окрашенной пленки при малой экспозиции (5 с) были меньше диаметра облучаемой лазером поверхности, приближаясь к нему по мере увеличения экспозиции до 15–20 с. В чистом азоте при малой экспозиции (5–10 с) пленка в зоне воздействия лазерного излучения, напротив, светлела (происходила очистка поверхности от примесей) и оплавлялась. С увеличением времени облучения до 15–20 с в центральной части фокального пятна (область максимальной плотности энергии облучения) происходило образование темной пленки. Площадь поверхности темной пленки была существенно меньше площади пленки, возникающей при аналогичных параметрах облучения в воздухе и кислороде, и не увеличивалась с ростом экспозиции.

В аргоново-кислородной среде пороги плотности энергии облучения и площадь образовавшейся пленки практически совпали с величинами, полученными при облучении в воздушной среде, однако характер распределения почернения по площади фокального пятна был иным. Пятно оксидной пленки было светлее в центральной части и имело темную окантовку. Изображения поверхности титановой фольги для разных реактивных сред при времени воздействия 15 с представлены на рис.2.

Чтобы охарактеризовать зависимость площади цветной пленки и интенсивности почернения от экспозиции лазерным излучением введем новый параметр – зависимость эффективного контраста  $\xi$  от удельной суммарной плотности энергии лазерного облучения  $E$ . Последняя вычислялась путем умножения относительного контраста пятна (разность между фоновой яркостью и минимальной яркостью пятна) на его площадь. На рис.3 приведены зависимости  $\xi(E)$  при обработке титановой фольги на воздухе и в азоте. При облучении на воздухе линейный рост  $\xi(E)$  происходит вследствие увеличения как относи-

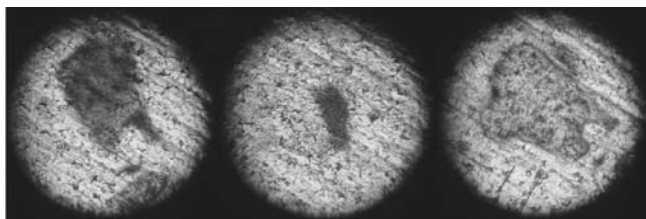


Рис.2. Микрофотографии поверхности титановой фольги после 15 с воздействия излучения  $\text{CO}_2$ -лазера (энергия в импульсе 0.7 Дж, длительность 300 нс, частота следования импульсов 3 Гц, плотность энергии на мишени  $10^3$  Дж/см<sup>2</sup>) на воздухе (а), в азоте ( $p = 1$  атм) (б) и в аргоне с 20 %-ным содержанием кислорода ( $p = 1$  атм) (в).

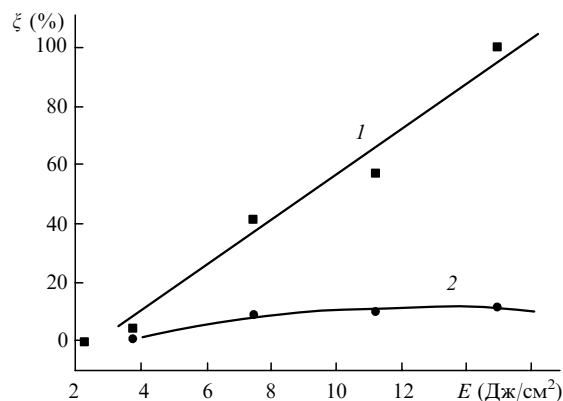


Рис.3. Зависимости эффективного контраста  $\xi$  окрашенной точки на поверхности титановой фольги толщиной 50 мкм от удельной суммарной плотности энергии лазерного облучения  $E$  для  $\text{CO}_2$ -лазера (установка № 3) на воздухе (1) и в атмосфере азота (2).

тельного контраста пленки, так и ее площади. При облучении в азоте относительный контраст пленки растет, но площадь пятна остается практически такой же (см. рис.2).

Для сравнения были проведены эксперименты по воздействию лазерного излучения УФ диапазона на титановую фольгу толщиной 50 мкм в атмосфере воздуха. Использовался электроразрядный эксимерный лазер «Фотон» [7] на  $\text{KrCl}$  с длиной волны излучения 222 нм, длительностью импульса 20 нс и энергией в импульсе 35 мДж. Излучение фокусировалось кварцевой линзой в пятно площадью  $\sim 2 \times 10^{-2}$  см<sup>2</sup>. В части экспериментов энергия генерации уменьшалась до 3 мДж путем использования диафрагмы. Лазер мог работать в режиме одиночных импульсов или в импульсно-периодическом режиме с частотой следования импульсов 1 Гц. При всех режимах воздействия на поверхности титановой фольги оставался кратер серебристого цвета с оплавленным дном. При многократном облучении (более 5 импульсов) вокруг кратера появлялись полосы желто-оранжевого и синего цветов. Оплавленная поверхность кратера имела волнистую структуру, наиболее четко выраженную при многократном воздействии (10–50 импульсов). Цветные полосы вокруг кратера обусловлены, по-видимому, напылением оксидов (нитридов) титана, испаренного лазерным излучением из кратера и прореагировавшего с кислородом и азотом воздуха. Следует отметить, что эти цветные полосы повторяли по форме области, засвеченные частью УФ излучения лазера с большей расходимостью.

#### 4. Одномерная модель нестационарного нагрева лазерным излучением

Рассмотрим одномерную нестационарную задачу теплопроводности титана с учетом двух фазовых переходов – плавления и испарения. Условие применимости одномерного приближения таково:

$$d \gg (4a\tau)^{1/2},$$

где  $d$  – диаметр пятна лазерного излучения на облучаемой поверхности;  $a$  – температуропроводность материала (для титана при наших условиях  $a = 0.08$  см<sup>2</sup>/с);  $\tau$  – длительность лазерного импульса. Следовательно,

глубина проникновения теплового потока за время действия лазерного излучения должна быть существенно меньше диаметра облучаемой зоны.

Исходное уравнение теплопроводности имеет вид

$$c_p(T)\rho(T)\frac{\partial}{\partial t}T(t,x) = -\frac{\partial}{\partial x}j(t,x), \quad j(t,x) = -k(T)\frac{\partial}{\partial x}T(t,x).$$

Здесь  $c_p(T)$  – удельная теплоемкость, учитывающая фазовые переходы;  $k(T)$  – коэффициент теплопроводности;  $\rho(T)$  – плотность вещества.

Зависимость теплоемкости от температуры и характеристик фазовых переходов в описываемых расчетах представлена в виде

$$c_p(T) = c_0(T) + \Delta c(T, T_m, \Delta T_m, \Delta H_m) + \Delta c(T, T_b, \Delta T_b, \Delta H_b).$$

Здесь  $c_0(T)$  – функция, описывающая зависимость теплоемкости от температуры в отсутствие фазовых переходов;  $\Delta c(T, T_0, \Delta T_0, \Delta H) = (\Delta H_0 / \pi^{1/2} \Delta T_0) \exp\{-[(T - T_0) / \Delta T_0]^2\}$  – функция, описывающая скачок теплоемкости в точке фазового перехода;  $T_m$  – температура плавления;  $T_b$  – температура кипения;  $\Delta H_m$  – энергия плавления;  $\Delta H_b$  – энергия кипения. Величина  $\Delta T_0$  характеризует ширину зоны фазового перехода. Она выбирается достаточно малой, чтобы это не влияло на результаты расчетов, и в то же время достаточно большой, чтобы не было жестких требований к разностной схеме.

Граничные условия соответствуют подводу мощности  $j_0$  с одного конца слоя (при  $x = 0$ ):  $-(k \partial T / \partial x)_{x=0} = j_0(t)$ . Начальные условия соответствуют постоянной температуре  $T(t, x)_{t=0} = T_0$ .

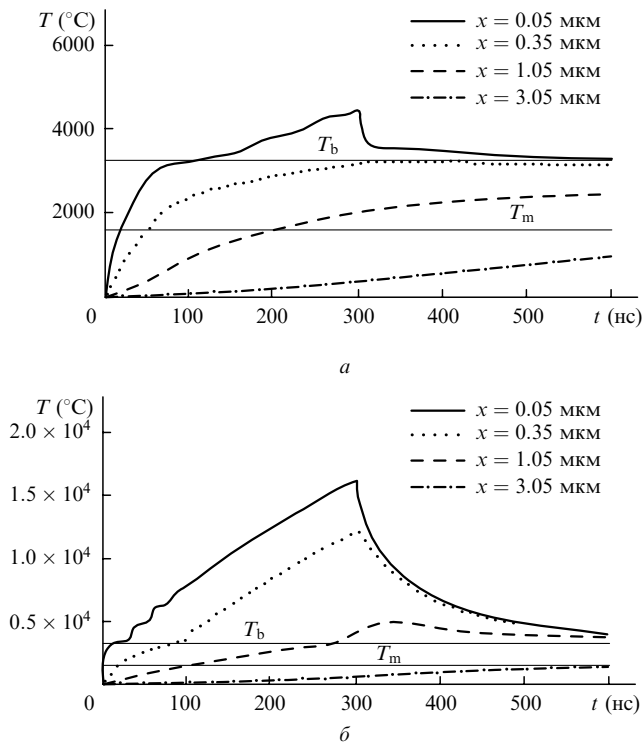


Рис.4. Зависимости температуры пленки от времени для разных расстояний  $x$  до облучаемой поверхности при интенсивности поглощаемого поверхностью излучения  $10^7$  (а) и  $3 \times 10^7$  Вт/см<sup>2</sup> (б).

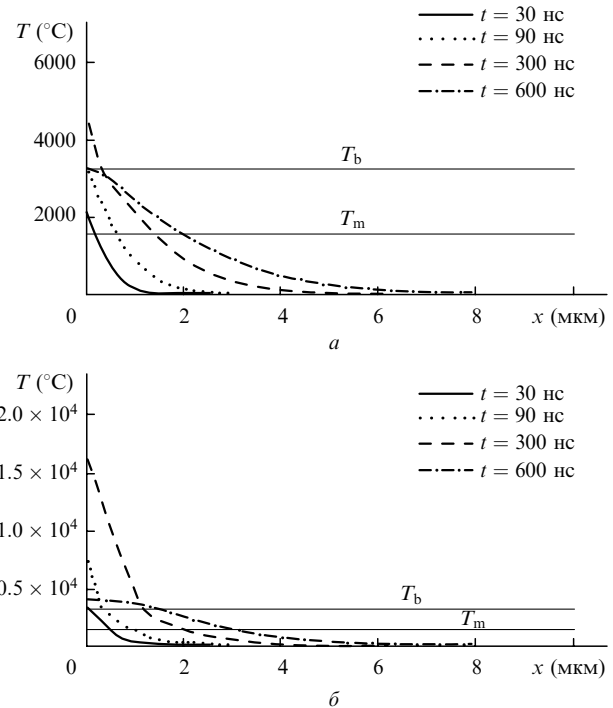


Рис.5. Зависимости температуры от расстояния  $x$  до облучаемой поверхности для разных моментов времени  $t$  при интенсивности поглощаемого излучения  $10^7$  (а) и  $3 \times 10^7$  Вт/см<sup>2</sup> (б).

Для численного решения использовалась явная разностная схема первого порядка по времени и второго порядка по координате. Сетка по координате была равномерной, потоки вычислялись в граничных точках ячеек, а температуры – в центрах ячеек. Точность расчетов контролировалась по выполнению закона сохранения энергии; в представленных ниже расчетах погрешность была не хуже 0.1 %.

Были проведены расчеты, ориентированные на эксперименты с ИК лазером на ксеноне при воздействии излучения на титановую фольгу (рис.4, 5). Длительность лазерного импульса составляла 300 нс, температура плавления  $T_b$  была равна 1608 °С, температура испарения  $T_m$  составляла 4260 °С. Из расчетов следует, что часть материала мишени должна испаряться за один лазерный импульс, что приводит к уменьшению толщины фольги, а при импульсно-периодическом режиме воздействия – к ее прорыву.

Оценки влияния теплового излучения показали, что даже во время импульса лазерного излучения, когда температура поверхности наиболее высока, основные потери энергии связаны с процессами переноса тепла, а не с тепловым излучением, поэтому в расчетах им пренебрегали. Оценки также показали, что при малых частотах следования импульсов, использованных в экспериментах, к моменту начала следующего импульса излучения температура поверхности образца успевает уменьшиться практически до исходного значения.

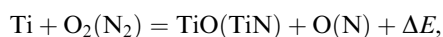
### 5. Обсуждение результатов

Результаты экспериментов указывают на возможность создания на поверхности титановой фольги цветных точек микроскопических размеров при импульсно-периодическом воздействии лазерного излучения ИК диапазона.

Проведенные нами исследования воздействия лазерного излучения на титановую фольгу в различных реактивных средах позволяют сделать следующие выводы: наиболее эффективно окрашенные пленки создаются в газовой среде, содержащей кислород, пороговые плотности энергии облучения для получения нитридов титана существенно выше. Ввиду малости размеров точек провести анализ их состава в наших условиях не представляется возможным. Поэтому для сравнения воспользуемся результатами анализов состава пленок из работ [1, 2].

Как было показано в работе [1], при импульсно-периодическом лазерном облучении поверхности титановой пластины цвет поверхности в зависимости от суммарной энергии экспозиции может изменяться от ярко-желтого до красного и темно-синего. Поверхность титана окислялась на воздухе при атмосферном давлении при облучении импульсным Nd:YAG-лазером. Лазер работал на длине волны 1064 нм с частотой следования импульсов 30 кГц при средней выходной мощности излучения 60 Вт; энергия в импульсе составляла 1.9 мДж при его длительности 300 нс. Несколько образцов были подвергнуты облучению разным числом лазерных импульсов на единицу площади. Эксперименты проводились при плотности энергии лазерного облучения от 54 до 294 Дж/см<sup>2</sup>. Рентгеновская дифрактометрия показала, что в случае малых экспозиций окисление отсутствует, но при этом кристаллиты приобретают распределение ориентаций, характерное для порошков. Дифрактограммы при больших накопленных дозах указывают на формирование среди оксидов Ti<sub>2</sub>O- и TiO-кристаллитовых фаз, содержание которых монотонно увеличивается с ростом дозы облучения. Другие фазы, такие как TiO<sub>2</sub> в рутиловых либо анатазовых кристаллических структурах или Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-фаза, были обнаружены методом рамановской спектроскопии. Низкий уровень рамановских сигналов и отсутствие этих фаз на большинстве дифрактограмм указывают на то, что их содержание существенно меньше, чем содержание Ti<sub>2</sub>O- и TiO-фаз. Отметим, что изменение величины этих сигналов как функции энергии лазерного облучения происходит немонотонно. Сравнение результатов сложного комплексного анализа с наблюдаемым распределением цветов показало, что существует корреляция между набором цветов и изменениями в составе образцов.

В общем случае реакция образования оксида (нитрида) титана происходит по схеме



где  $\Delta E$  – энергия, выделившаяся (поглощенная) в результате реакции. Энергия диссоциации молекулы TiO равна 6.9 эВ, поэтому в результате реакции выделится энергия  $\Delta E = 1.8$  эВ (энергия диссоциации молекулы O<sub>2</sub> составляет 5.12 эВ); это свидетельствует о том, что реакция экзотермическая. Напротив, энергия связи молекулы TiN равна 4.9 эВ, и для ее образования потребуется затратить еще 4.9 эВ на диссоциацию молекулы азота, поэтому реакция образования TiN является эндотермической. Этим, возможно, объясняется меньшая скорость образования пленки нитрида титана при облучении на воздухе и более высокие пороги по плотности энергии лазерного излучения при облучении в чистом азоте.

Процесс образования оксидной пленки в наших экс-

периментах носил пороговый характер по плотности энергии облучения или, в конечном итоге, по температуре поверхности. При этом пятно синего цвета имело резкую границу, что подтверждает вывод о существовании пороговой температуры.

Согласно существующей теории процесс образования оксидной пленки на поверхности титана при стационарном нагреве происходит следующим образом [8]. При нагреве титана в кислородсодержащей атмосфере окалина растет на поверхности раздела окисел–металл изнутри и процесс окисления обусловлен диффузией кислорода через слой окиси. При нагреве на воздухе и температуре порядка 840 °С и выше скорость окисления резко увеличивается. Это связано с тем, что азот входит в решетку рутила (ион кислорода O<sup>3-</sup> замещается двумя ионами азота N<sup>2-</sup>), в результате чего появляется дефект решетки и увеличивается объем элементарной ячейки, что облегчает диффузию кислорода в глубь окислы и увеличивает скорость окисления. По этим же причинам процесс окисления титана в чистом кислороде при температурах более 1100 °С идет медленнее, чем на воздухе.

В нашем случае при импульсно-периодическом облучении поверхности фольги лазерным излучением во время первого импульса происходит плавление и очистка поверхности от примесей и загрязнений. При последующих импульсах температура поверхности во время импульса превышает температуру плавления и кипения титана; после импульса остывание фольги происходит в основном за счет теплоотвода в объем материала. Температура, достаточная для эффективного окисления, существует гораздо дольше, чем длится импульс облучения. Образовавшаяся пленка оксидов имеет гораздо большую, чем у титана, температуру плавления (2020 °С для TiO) и слабее разрушается последующими импульсами лазерного излучения. Так как в случае CO<sub>2</sub>-лазера (установка № 3) энергия лазерного излучения распределена по сечению пучка неравномерно, с увеличением экспозиции площадь оксидной пленки растет за счет увеличения ее толщины в периферийных областях пятна, где плотность энергии облучения меньше.

Сравнивая результаты, полученные нами для тонких фольг, с результатами экспериментов [1] для пластинок толщиной 1 мм, можно сделать следующие выводы. Эффект модификации титана определяется температурой поверхности и зависит от скорости подвода тепла и скорости его диссипации образом. В наших экспериментах величины удельной энергии облучения поверхности титановой фольги лазерным излучением, при которых происходят модификации, на несколько порядков превышают величины, приведенные в [1]. Это можно объяснить следующим образом. При большой частоте следования импульсов в экспериментах [1] ( $f = 30$  кГц) температура поверхности повышается от импульса к импульсу, и хотя вследствие большой толщины пластинка обеспечивает большую скорость отвода тепла, чем фольга, нагрев происходит эффективнее. Другой фактор заключается в том, что коэффициент отражения лазерного излучения поверхностью металла уменьшается с ростом ее температуры и уменьшением длины волны. Кроме того, энергия импульса лазерного излучения в наших экспериментах в 3–5 раз превысила величину, использованную авторами [1], что обусловило большее поглощение лазерного излучения в облаке лазерной плазмы и испарившегося вещества мишени.

## 6. Заключение

В результате проведенных исследований показано, что можно подобрать такие параметры облучающих импульсов, при которых по мере увеличения экспозиции точка микроскопических размеров на поверхности титановой фольги изменяет свой цвет от желтого до синего. Для режима облучения с малыми частотами следования импульсов определены пороговые плотности энергии лазерного излучения, требуемые для образования контрастной окрашенной точки:  $\sim 1.5 \times 10^3$  Дж/см<sup>2</sup> для Хе-лазера ( $\lambda = 1.73$  мкм) и  $\sim 2.3 \times 10^3$  Дж/см<sup>2</sup> для СО<sub>2</sub>-лазера ( $\lambda = 10.6$  мкм). Для получения цветной оксидной пленки на тонкой титановой фольге за один импульс лазерного излучения необходима большая длительность импульса, обеспечивающая нагрев поверхности до нужной температуры и ее поддержание достаточное для прохождения химических реакций время. Определение оптимальных параметров лазерного импульса требует дополнительных экспериментов.

Работа проводилась при поддержке МНТЦ, проект № 1206.

1. Perez del Pino A., Serra P., Morenza J.L. *Appl. Surface Science*, **197**–**198**, 887 (2002).
2. Jimenez Perez J.L., Sakanaka P.H., Algatti M.A., Mendoza-Avarex J.G., Cruz Orea A. *Superficies y Vacio*, **9**, 286 (1999).
3. Agranovsky M.L., Korol'kov V.P., Rubenchik A.M. *J. Appl. Phys.*, **70**, 5224 (1991).
4. Абдуллин Э.Н., Ефремов А.М., Ковальчук Б.М., Орловский В.М., Панченко А.Н., Рыжев В.В., Соснин Э.А., Тарасенко В.Ф., Турчановский И.Ю. *Квантовая электроника*, **24**, 781 (1997).
5. Абдуллин Э.Н., Бугаев С.П., Ефремов А.М., Зорин В.Б., Ковальчук Б.М., Кремнев В.В., Логинов С.В., Месяц Г.А., Толкачев В.С., Щанин П.М. *ПТЭ*, № 5, 138 (1993).
6. Tarasenko, V.F., Baksht, E.H., Fedenev, A.V., Orlovskii, V.M., Panchenko, A.N., Skakun, V.S., Sosnin, E. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **3343**, 715 (1998).
7. Верховский В.С., Ломаев М.И., Панченко А.Н., Тарасенко В.Ф. *Квантовая электроника*, **22**, 9 (1995).
8. Еременко В.Н. *Титан и его сплавы* (Киев: изд-е АН УССР, 1960).