

ВОЗДЕЙСТВИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ВЕЩЕСТВО

PACS 42.62.Cf; 73.20.Mf

Образование микронных и субмикронных структур на поверхности диоксида циркония при наносекундном лазерном воздействии**Д.В.Ганин, С.И.Миколуцкий, В.Н.Токарев, В.Ю.Хомич, В.А.Шмаков, В.А.Ямщиков**

Экспериментально и теоретически показана возможность формирования структур квазипериодического характера с микронными и субмикронными размерами на поверхности диоксида циркония при воздействии излучения эксимерного ArF-лазера.

Ключевые слова: наносекундное лазерное излучение, диоксид циркония, субмикронные структуры, температурные напряжения.

1. Введение

Развитие водородной энергетики как экологически чистого и высокоэффективного источника тепловой и электрической энергии вызывает в настоящее время огромный интерес. Одной из важнейших задач данной области, решение которой позволит существенно увеличить КПД тепловых электростанций, является проблема получения электроэнергии с помощью твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ).

Диоксид циркония с кубической кристаллической структурой, стабилизированной примесями оксида иттрия, благодаря своей высокой химической стабильности, прочности и проводимости для ионов кислорода при высоких температурах, а также низкой теплопроводности применяется в качестве материала для изготовления электролитических мембран ТОТЭ.

Для повышения эффективности ТОТЭ необходимо увеличение потока ионов кислорода сквозь его мембрану. Этого можно добиться за счет создания на поверхности мембраны микронной и субмикронной шероховатости. Для упрощения процесса получения такой шероховатости имеет смысл применять так называемое прямое лазерное наноструктурирование, которое позволяет проводить обработку поверхности наиболее простым образом – с использованием лишь одного лазерного пучка без каких-либо вспомогательных и дорогостоящих приспособлений и приборов [1–7]. Отметим, что использование для этой цели наносекундных лазеров имеет то преимущество, что они гораздо дешевле и проще в эксплуатации

по сравнению с пико- и фемтосекундными источниками излучения.

Для управления периодом и размерами создаваемых таким образом поверхностных структур требуется понимание природы происходящих при этом процессов. Поэтому в настоящей работе наряду с экспериментом представлена теоретическая модель образования структур с микронными и субмикронными размерами на указанном материале в результате нелинейной релаксации лазерно-индуцированных термических напряжений.

2. Методика эксперимента

Для прямого лазерного наноструктурирования мы использовали наносекундный ArF-лазер с длиной волны излучения 193 нм, длительностью импульса 25 нс, энергией импульсов 200 мДж и частотой следования до 100 Гц. В качестве облучаемого материала использовались пластины из фианита. По физико-химическому составу он представляет собой диоксид циркония с кубической кристаллической структурой, стабилизированной введением примеси оксида иттрия. Содержание оксида иттрия в облучаемых пластинах составляло от 3% до 15%. Для достижения оптической гладкости все образцы перед облучением подвергались механической полировке, после которой перепад высоты между впадинами и выступами рельефа на поверхности не превышал 20 нм (рис.1).

Для создания высокоинтенсивного пучка с однородным распределением интенсивности на поверхности облучаемого материала использовалась описанная в других работах (см., напр., [8]) проекционная система, состоявшая из конденсорной линзы с фокусным расстоянием 250 мм, молибденовой маски и проекционной линзы с фокусным расстоянием $f = 50$ мм (рис.2). Круглая молибденовая маска диаметром 0.5 мм изображалась проекционной линзой с пятикратным уменьшением точно на поверхность образца. При необходимости с помощью диафрагмы 2 и маски 4 из прямого пучка выбиралась лишь центральная наиболее однородная часть.

Изучение поверхности облученных образцов проводилось с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver P47 и сканирующего электронного микроскопа.

Д.В.Ганин. Центр физического приборостроения Института общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, Московская обл., 142190 Троицк; e-mail: ganin@pic.troitsk.ru

С.И.Миколуцкий, В.Ю.Хомич, В.А.Ямщиков. Институт электрофизики и электроэнергетики РАН, Россия, 191186 С.-Петербург, Дворцовая наб., 18; e-mail: mikolserg@mail.ru, Khomich@ras.ru, yamschikov52@mail.ru

В.Н.Токарев, В.А.Шмаков. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: vtokarev56@mail.ru, shmakovv@mtu-net.ru

Поступила в редакцию 27 апреля 2013 г., после доработки – 7 ноября 2013 г.

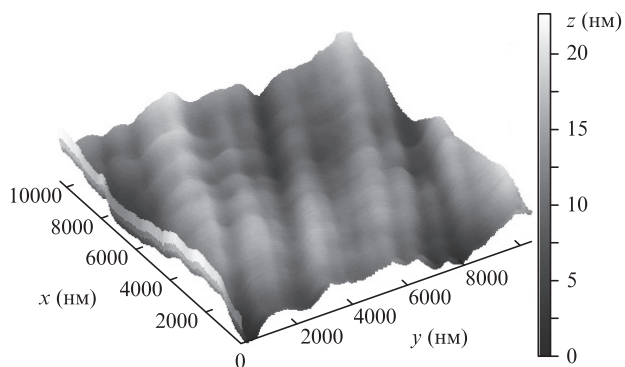


Рис.1. Полученная с помощью АСМ 3D-фотография поверхности образца ZrO_2 , подвергнутой механической полировке (до облучения).

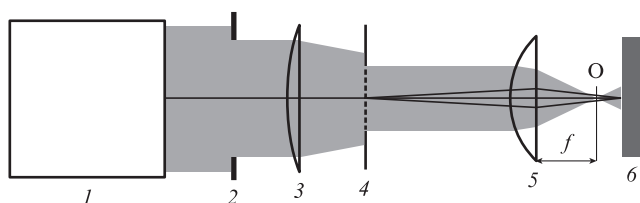


Рис.2. Схема оптической установки с проекционной системой для лазерного облучения материала:
 1 – AgF-лазер; 2 – диафрагма; 3 – конденсорная линза; 4 – диафрагма, проецируемая с уменьшением на поверхность материала; 5 – проецирующая линза; 6 – облучаемый материал; О – фокус линзы 5. Для наглядности все углы, которые составляют лучи с оптической осью, увеличены.

На рис.3 и 4 представлены полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) фотографии структуры поверхности диоксида циркония после многократного (30–40 импульсов) лазерного облучения при относительно малой плотности энергии в лазерном импульсе, когда нет ни плавления поверхности, ни испарительного удаления материала, однако наблюдается формирование нового рельефа по сравнению с исходным.

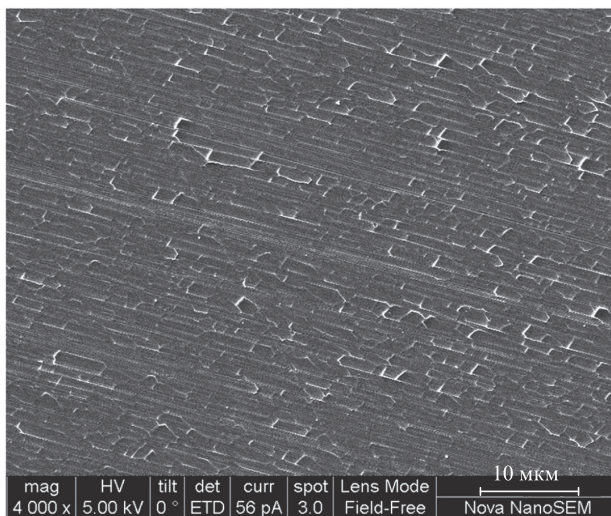


Рис.3. СЭМ-фотография структуры поверхности диоксида циркония после облучения тридцатью импульсами AgF-лазера при относительно малой плотности энергии в лазерном импульсе (0.14 Дж/см^2).

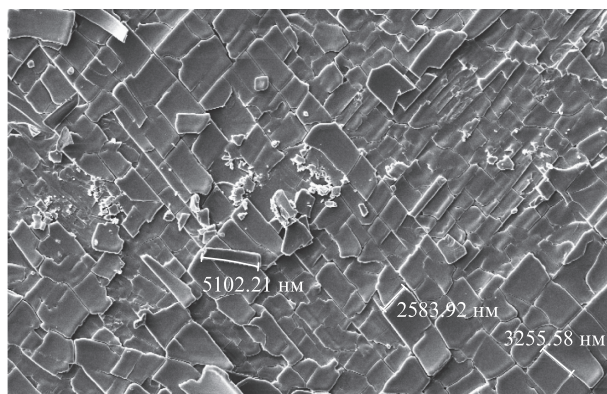


Рис.4. СЭМ-фотография поверхности диоксида циркония после облучения AgF-лазером при плотности энергии в импульсе 0.23 Дж/см^2 .

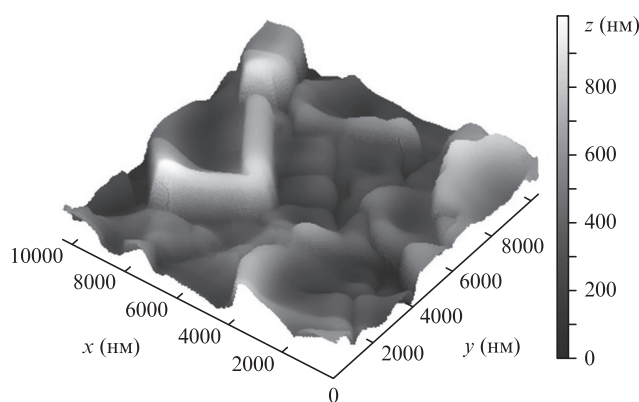


Рис.5. АСМ-фотография (в 3D) поверхности диоксида циркония после облучения AgF-лазером при плотности энергии в импульсе 0.29 Дж/см^2 .

Так, на рис.3 после облучения 30 импульсами с плотностью энергии 0.14 Дж/см^2 видно лишь растрескивание поверхностного слоя, без существенного отслаивания. На рис.4 показана СЭМ-фотография поверхности после облучения с большей, чем на рис.3, плотностью энергии в импульсе – 0.23 Дж/см^2 . В отличие от рис.3, в данном случае видно не только растрескивание, но и отслоение характерных тонких чешуек с загнутыми вверх краями. Видны также узкие ($\sim 100 \text{ нм}$) субмикронные трещины между чешуйками. Характерные размеры чешуек вдоль исходной поверхности составили от 1 до 5 мкм.

На рис.5 приведена полученная с помощью АСМ фотография поверхности, облученной при еще большей плотности лазерной энергии – 0.29 Дж/см^2 . В этом случае чешуйки не только отслаиваются, но и отлетают с поверхности, а на их месте видны обнажившиеся после их откола и удаления с поверхности характерные перегородки высотой 300–600 нм. Кроме того, при указанной достаточно высокой плотности энергии (0.29 Дж/см^2) становится заметным оплавление рельефа, что выражается в закруглении указанных выше перегородок (см. рис.5), а также острых углов чешуек (см. СЭМ-фотографию на рис.6) за счет капиллярных сил.

3. Обсуждение результатов

Форма возникающих в результате лазерного облучения квазипериодических микронных и субмикронных

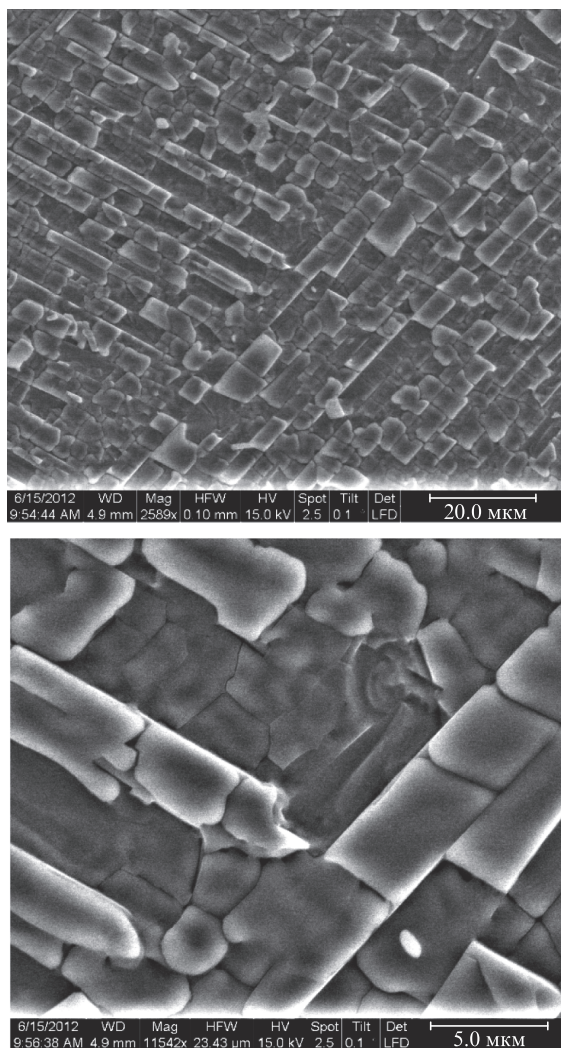


Рис.6. СЭМ-микрофотографии при разном увеличении поверхности образца кристаллического стабилизированного диоксида циркония ($ZrO_2 + 10\%Y_2O_3$) после многократного (30 импульсов) облучения с плотностью энергии в импульсе $F = 0.29$ Дж/см². Облучался один и тот же участок поверхности.

структур (рис.3, 4) указывает на деформацию материала вследствие термических напряжений в отсутствие плавления, по крайней мере при плотности лазерной энергии $F < 0.29$ Дж/см².

Можно попытаться оценить, хотя бы приближенно, температуру, при которой начинается растрескивание приповерхностного слоя в случае, показанном на рис.3, где $F = 0.14$ Дж/см².

Для упрощения оценок будем полагать ниже, что лазерный импульс имеет прямоугольную временную форму, а теплофизические и оптические параметры не зависят от температуры. В этом случае температура поверхности материала при лазерном воздействии может быть оценена по формуле

$$T = \frac{AF}{\rho C \delta} + T_i. \quad (1)$$

Здесь A – поглощательная способность поверхности материала; ρ – плотность фианита; C – его удельная теплоемкость; T_i – начальная температура поверхности. Параметр δ , как следует из теории теплопроводности [9], – это тол-

щина эффективной зоны тепловыделения в материале за время длительности лазерного импульса τ , которая равна максимальной из двух величин – $1/\alpha$ и $(\pi\chi\tau)^{1/2}/2$:

$$\delta = \max[1/\alpha; (\pi\chi\tau)^{1/2}/2], \quad (2)$$

где α – показатель поглощения (в см⁻¹); $1/\alpha$ – глубина поглощения; χ – температуропроводность материала (в см²/с).

Однако мы не можем использовать напрямую формулу (1) для оценки температуры поверхности материала, поскольку многие из входящих в (1) параметров непостоянны. При индуцированном лазерным нагревом росте температуры вплоть до температуры плавления T_m (2715 °С) или температуры испарения T_v , особенно значительные изменения (на порядок величины и более) могут претерпевать показатель поглощения α , который может как возрастать, так и убывать при нагреве, и температуропроводность материала χ , которая обычно падает при нагреве материала, причем значения параметров при высоких температурах чаще всего неизвестны, что является общей проблемой анализа взаимодействия интенсивного излучения с материалами. Соответственно, параметр δ в (2) имеет довольно большую неопределенность и не может быть рассчитан на основе справочных данных, обычно указываемых для комнатной (начальной) температуры или для не слишком высоких температур, которые для тугоплавких керамик заметно ниже температуры плавления.

В связи с этим мы поступим иначе – оценим приближенно параметр δ на основе имеющихся у нас результатов экспериментальных измерений порога плавления материала $F_m = 0.29$ Дж/см². Действительно, порог плавления F_m находится из соотношения [9]

$$F_m = \frac{\rho C (T_m - T_i) \delta}{A}, \quad (3)$$

которое для определения δ можно переписать как

$$\delta = \frac{AF_m}{\rho C (T_m - T_i)}. \quad (4)$$

Отсюда после подстановки усредненных справочных данных $A = 0.8$ (при оптических константах $n = 2.6$ и $k \ll 1$), $\rho = 5.8$ г/см³, $C = 450$ Дж/(кг·К), а также $T_m = 2715$ °С, $T_i = 20$ °С и экспериментальной величины порога плавления $F_m = 0.29$ Дж/см² получим эффективное усредненное значение $\delta = 330$ нм. Отметим, что это значение соответствует согласно (2) показателю поглощения α на указанной длине волны, равному 3×10^4 см⁻¹, что по порядку величины близко к приведенному в [10] значению α при комнатной температуре (около 10^5 см⁻¹).

Подставив $\delta = 330$ нм в выражение (1), можно рассчитать температуру поверхности T^* , которая достигается при $F = 0.14$ Дж/см², т.е. на пороге появления на поверхности трещин (при тех же значениях A , ρ , C , T_m и T_i): $T^* = 1320$ °С.

Заметим, что толщина отслоившихся чешуек 300–600 нм (см. рис.5) по порядку величины хорошо согласуется с полученным значением $\delta = 330$ нм, а значение пороговой для растрескивания поверхности температуры $T^* = 1320$ °С весьма близко к известному из литературы [11] значению температуры фазового перехода в нестабилизированном диоксиде циркония от моноклинной структуры к тетрагональной кристаллической структуре $T_{ph} = 1170$ °С, при котором происходит отрицательное изменение объема на 3%–5%. Такое изменение объема в твердой

фазе при нагреве образца создает благоприятные условия для растрескивания поверхностного слоя, по крайней мере в пределах указанной выше толщины слоя δ , поскольку этот поверхностный слой, как наиболее нагретый, оказывается вследствие отрицательного изменения объема в растянутом и напряженном состоянии по сравнению с нижележащим «холодным» массивом материала.

Наблюдаемая в эксперименте (см. рис.3, 4 и 6) характерная ориентация трещин в определенных направлениях вдоль поверхности, возможно, обусловлена анизотропией термоупругих прочностных параметров данного кристаллического материала (вследствие анизотропии пределов прочности материала вдоль определенных направлений минимальны).

Объяснение характерных микронных размеров чешуек вдоль поверхности материала приводится на основе модели релаксации температурных напряжений.

При воздействии интенсивного лазерного излучения в твердых телах возникают большие температурные напряжения. Процесс деформирования в этих условиях сопровождается остаточной деформацией, появление которой связано с неупругими эффектами и перестройкой дефектной структуры кристалла. Релаксация напряжений может носить гетерогенный характер за счет образования в старой возбужденной структуре зон новой структуры – зон релаксации [12]. Это связано с коллективным поведением взаимодействующих между собой возбужденных атомов, делающим процесс релаксации нелинейным. Зонами релаксации в зависимости от состояния системы, условий внешнего воздействия, степени развитости процесса деформирования могут быть центры новой фазы, группы дислокаций (или группы дисклинаций), микротрещины, а также группы атомов или вакансий, образующие кластеры, микропоры, дислокационные петли и др. Вообще говоря, должно иметь место распределение зон по размерам. Мы будем считать, что релаксационный процесс идет путем образования зон одинакового размера.

Неравновесное состояние упруго деформированного твердого тела определяется температурой T , тензором деформации ε_{ij} или напряжений σ_{ij} и совокупностью дополнительных внутренних параметров состояния $\psi_{ik}^{(1)}, \psi_{ik}^{(2)}, \dots, \psi_{ik}^{(N)}$, характеризующих степень отклонения состояния системы от равновесного при заданных T и ε_{ik} . При этом внутренних параметров состояния $\psi_{ik}^{(\alpha)}$ столько, что их совокупность вместе с T и ε_{ik} полностью определяет состояние системы. Величины $\psi_{ik}^{(\alpha)}$ являются тензорами второго ранга, назовем их параметрами порядка.

Для анализа поведения деформированного твердого тела необходимо найти выражение для термодинамического потенциала F как явной функции величин T , ε_{ik} и $\psi_{ik}^{(\alpha)}$. Так, для изотропного твердого тела [12]

$$\dot{\psi}_{ik}^{(\alpha)} = 2D^{(\alpha)}\psi_{ik}^{(\alpha)} + 4F^{(\alpha)}(\psi_{ik}^{(\alpha)})^3, \quad (5)$$

$$F = \frac{k}{2}(\varepsilon_{ij}^2 + \varepsilon_{ii}^4) + \sum_{\alpha} D^{(\alpha)}(\psi_{ik}^{(\alpha)})^2 + \sum_{\alpha} F^{(\alpha)}(\psi_{ik}^{(\alpha)})^4. \quad (6)$$

Уравнения (5) и (6) определяют поведение деформируемого твердого тела в условиях релаксации напряжений. Однако они носят общий характер, так как для их вывода практически не использовались модельные представления. В этом заключаются как преимущества, так и недостатки не только этой, но и любой другой феноменологи-

ческой теории. Чтобы яснее понять физический смысл параметров, входящих в феноменологические уравнения (5) и (6), и определить их величину, целесообразно рассмотреть конкретный модельный пример. Прежде всего представим весь спектр параметров релаксации $\psi_{ik}^{(\alpha)}$ одним параметром. Выберем в этом качестве остаточную деформацию $\varepsilon_{ij}^0(r, t)$ и введем мезоскопический параметр релаксации, определяющий поле релаксационного процесса,

$$\phi_{ik}(r, t) = \frac{1}{V_0} \int_{V_0} \varepsilon_{ik}^0(r, t) dV,$$

где V_0 – объем, по которому проводится усреднение $\varepsilon_{ik}^0(r, t)$. Таким образом, рассматриваемую систему – деформируемое твердое тело – можно представить в виде трех одновременно сосуществующих фаз: поля релаксации, определяемого параметром $\phi_{ij}(r, t)$, поля напряжений $\sigma_{ij}(r, t)$, соответствующих внешним нагрузкам, и зон релаксации с концентрацией n .

Временная зависимость $\phi_{ik}(r, t)$, $n(r, t)$ и $\sigma_{ij}(r, t)$ определяется системой нелинейных дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned} \dot{\phi}_{ik} &= -\kappa\phi_{ik} + g_1 n \\ \dot{n} &= -\gamma n + \frac{\phi_{ik}\sigma_{ik}}{g_2} \\ \dot{\sigma}_{ik} &= v(\sigma_{ik} - \sigma_0) - g_3\phi_{ik} n. \end{aligned} \quad (7)$$

Первые слагаемые в правых частях этих уравнений описывают, соответственно, затухание релаксационного процесса, распад образующихся зон релаксации и релаксацию напряжений в линейном приближении, когда их взаимное влияние отсутствует. Вторые слагаемые делают процесс релаксации нелинейным. В первом уравнении он связан с генерацией поля релаксации за счет образования зон релаксации, во втором – учитывает влияние поля релаксации $\phi_{ik}(r, t)$ и поля напряжений $\sigma_{ij}(r, t)$ на зарождение зон релаксации, в третьем – обусловлен влиянием поля релаксации и зон релаксации на скорость релаксации напряжений. Здесь $v, \gamma, \kappa, g_1, g_2, g_3$ – материальные константы. Величина σ_0 определяется приложенными внешними нагрузками и соответствует установившимся в результате релаксации остаточным напряжениям.

Скорость изменения поля релаксации значительно меньше скорости процессов атомной релаксации, описываемой константами γ и v . Это позволяет использовать в (7) адиабатическое исключение переменных. В результате получим уравнение релаксации с определенными константами:

$$\dot{\phi}_{ik} = A\phi_{ik} - B\phi_{ik}^3,$$

где

$$A = \frac{g_1}{g_2\gamma} \left(\sigma_0 - \frac{g_2\gamma}{g_1} \kappa \right); \quad B = \frac{g_1 g_3}{g_2^2} \frac{\sigma_0}{\gamma^2 v}.$$

Изложенный подход не учитывает возможных пространственных флуктуаций параметра релаксации, роль которых возрастает с увеличением внешних нагрузок и температуры. С учетом таких флуктуаций кинетическое уравнение для параметра релаксации запишется в виде

$$\dot{\phi}_{ik} = A\phi_{ik} - B\phi_{ik}^3 + D\Delta\phi_{ik}. \quad (8)$$

Здесь D – коэффициент диффузии атомов в разогретой зоне. Если принять во внимание дисперсию диффузии, уравнение (8) перейдет в обобщенное уравнение Гинзбурга–Ландау [13]. При

$$\sigma_0 < \frac{g_2\gamma}{g_1}\kappa$$

уравнение (8) имеет одно устойчивое решение: $\phi(r, t) = 0$. В случае превышения критического значения

$$\sigma_0 \geq \sigma_{cr} = \frac{g_2\gamma}{g_1}\kappa$$

реализуются новые «когерентные» состояния системы, близкие к периодическим, т.е. квазипериодические. Период таких структур

$$T = \frac{\sigma_0 - \sigma_{cr}}{2\pi\sigma_0} \sqrt{\frac{3}{8} \frac{D}{v}}. \quad (9)$$

Для численной оценки T по формуле (9) в случае воздействия импульсного лазерного излучения на поверхность диоксида циркония положим, что остаточные напряжения $\sigma_0 = 10^9$ Н/м²; $\kappa \approx \gamma \approx \nu \approx g_1 \approx 10^{-3} \text{с}^{-1}$, как определяющие частоту перескока атомов из одного равновесного состояния в другое (в состоянии теплового равновесия при любой температуре кристалл содержит определенное число вакантных узлов, достигающее 10^{-4} – 10^{-3} вблизи точки плавления [14]); $g_2 \approx g_3 \approx 10^{10}$ Н/м² – напряжения в зонах релаксации; $D \approx 10^{-8}$ см²/с – коэффициент диффузии атомов в разогретой зоне кристалла (поскольку известно, что верхний предел измеряемых коэффициентов диффузии для температур, меньших температур плавления, составляет 10^{-8} – 10^{-6} см²/с [14]). При подстановке в (9) имеем, что период $T \approx 3$ мкм, что согласуется с результатами, полученными в нашем эксперименте (рис.3–6).

Необходимо учесть, что нами рассматривался только объемный случай. При этом предполагалось, что возникновение периодических структур в тонком приповерхностном слое приводит к возникновению соответствующих структур на поверхности. Отметим, что развитие площади поверхности вследствие образования на ней структур с микронными и субмикронными (по толщине) размерами может привести к увеличению потока ионов через электролитические мембраны из диоксида циркония и, как следствие, к повышению эффективности твердооксидных топливных элементов. Изучение и оптимизация этого эффекта являются следующим этапом наших исследований.

4. Заключение

В настоящей работе экспериментально продемонстрирована возможность получения структур квазипериодического характера с микронными и субмикронными размерами на поверхности диоксида циркония при его

облучении наносекундными лазерными импульсами в отсутствие плавления поверхности.

Приближенно оценена температура, при которой начинается растрескивание приповерхностного слоя. Она оказалась почти в два раза меньше температуры плавления и при нагреве близка к известной для диоксида циркония температуре фазового перехода в твердой фазе от моноклинной к тетрагональной кристаллической структуре, равной 1170 °С. Наблюдаемая в эксперименте характерная ориентация трещин в определенных направлениях вдоль поверхности, возможно, обусловлена анизотропией термоупругих прочностных параметров данного кристаллического материала, вследствие которой пределы прочности материала вдоль определенных направлений минимальны.

Показано также, что субмикронная толщина отслаивающихся в результате лазерного облучения чешуек соответствует толщине эффективной зоны тепловыделения в материале за время длительности лазерного импульса.

Для объяснения микронных размеров структур вдоль поверхности материала предложена теоретическая модель, основанная на рассмотрении зон релаксации температурных напряжений и решении обобщенного уравнения Гинзбурга–Ландау. Оценка периода поверхностных структур (около 3 мкм) для диоксида циркония с помощью этой модели дает результат, совпадающий с экспериментальными данными (2–5 мкм).

Авторы выражают благодарность Е.Е.Ломоновой за предоставленные образцы диоксида циркония, В.Д.Фролову и Г.В.Молодцовой за исследования с помощью АСМ и СЭМ.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (госконтракт № 16.740.11.0537).

- Pereira A., Cros A., Delaporte P., Georgiou S., Manousaki A., Marine W., Sentis M. *Appl. Phys. A*, **79**, 1433 (2004).
- Lazare S., Tokarev V.N., Sionkowska A., Kaczmarek H., Wiśniewski M., Skopińska J. *Appl. Phys. A*, **81**, 465 (2005).
- Khomich V.Yu., Mikolutskiy S.I., Shmakov V.A., Yamshchikov V.A. *Nanotechnology in Russia*, **6** (11–12), 733 (2011).
- Токарев В.Н., Хомич В.Ю., Шмаков В.А., Ямщиков В.А. *Докл. РАН*, **419**, 1 (2008).
- Хомич В.Ю., Урличич Ю.М., Шмаков В.А., Токарев В.Н., Галстян А.М., Миколюцкий С.И., Ямщиков В.А. *Физика и химия обработки материалов*, **6**, 15 (2012).
- Макин В.С. *Фотоника*, **2**, 16 (2009).
- Reif J., Costache F., Varlamova O., Jia G., Ratzke M. *Phys. Stat. Sol. C*, **3** (3), 681 (2009).
- Tokarev V.N., Lopez J., Lazare S., Weisbuch F. *Appl. Phys. A*, **76**, 385 (2002).
- Tokarev V.N., Kaplan A.F.H. *J. Appl. Phys.*, **86**, 2836 (1999).
- Heiroth S., Ghisleni R., Lippert T., et al. *Acta Materialia*, **59**, 2330 (2011).
- <http://accuratus.com/>
- Хомич В.Ю., Шмаков В.А. *Докл. РАН*, **446** (3), 1 (2012).
- Гапонов-Грехов А.В., Ломов А.С., Осипов Г.В., Рабинович И.И. В сб.: *Нелинейные волны. Динамика и эволюция* (М.: Наука, 1989, с. 61).
- Калин Б.А. *Физическое материаловедение. Физика твердого тела* (М.: МИФИ, 2007).