

УДК 535:621.373.826:539.25

## Экспериментальная установка для прямого лазерного микро- и наноструктурирования поверхности твердых тел

Ю.А. Железнов, Т.В. Малинский, С.И. Миколуцкий, В.Н. Токарев,  
Р.Р. Хасая, Ю.В. Хомич, В.А. Ямщиков

*Создана экспериментальная установка для микро- и наноструктурирования поверхности на основе импульсно-периодических ArF-лазера ( $\lambda = 193$  нм) и Nd: YAG лазера ( $\lambda = 532$  нм и  $\lambda = 355$  нм). Описаны схема работы и основные параметры установки. Экспериментально продемонстрирована возможность получения структур с микронными и субмикронными размерами на поверхности диоксида циркония и титана при облучении наносекундными лазерными импульсами. Представлены микрофотографии поверхностных структур на образцах из диоксида циркония и титана.*

PACS: 81.07.—b, 81.07.—b, 79.20.Eb

*Ключевые слова:* наноструктурирование поверхности, наносекундное лазерное излучение, диоксид циркония, титан.

### Введение

Последнее десятилетие характеризуется повышенным вниманием к наноструктурам как перспективному объекту для применения в различных областях науки и техники. Наноструктуры используются в оптике, химической промышленности, в приборах для медико-биологических исследований [1–3]. Их использование приводит к улучшению электрических, тепловых, электронно-эмиссионных и излучательных свойств материалов; индуцированию каталитических свойств материалов; повышению коррозионной стойкости; улучшению рабочих характеристик реактивных и дизельных двигателей за счет нанесения нанопокровов на их стенки; улучшению биосовместимости имплантантов в стоматологии и ортопедии. Нанопокровы находят различные применения в автомобильной, аэрокосмической

и атомной промышленности. Все это обуславливает необходимость создания экспериментальных установок и разработки новых методов для получения и исследования наноструктур.

В современных методах микрообработки материалов и нанотехнологий широко используются лазерные источники излучения. Благодаря явлению абляции под воздействием интенсивного лазерного облучения происходит частичное удаление обрабатываемого материала в области сфокусированного пучка. Одним из перспективных методов модификации рельефа и свойств поверхностей является метод прямого лазерного наноструктурирования [4, 5]. Он может быть использован для получения поверхностных наноструктур [6–10], а также для увеличения эффективности топливных ячеек, применяемых в водородной энергетике [11]. К достоинствам метода следует отнести возможность получения поверхностных микро- и наноструктур с определёнными размерами и формой, используя относительно простую и производительную установку.

В данной работе предложена экспериментальная установка для микро- и наноструктурирования поверхности на основе двух лазеров, генерирующих видимое, УФ- и ВУФ-излучения наносекундной длительности. Описаны схема работы и параметры установки. Исследована возможность формирования лазерно-индуцированных микро- и наноструктур в случае облучения пластин из кристаллического диоксида циркония, который служит материалом для изготовления электролитических мембран топливных элементов, применяемых в водородной энергетике, а также пластин из титана.

---

Железнов Юрий Анатольевич, зав. лабораторией.  
Малинский Тарас Владимирович, ст. научн. сотрудник.  
Миколуцкий Сергей Иванович, мл. научн. сотрудник.  
Хасая Радмир Рюрикович, мл. научн. сотрудник.  
Хомич Юрий Владиславович, инженер-исследователь.  
Ямщиков Владимир Александрович, зав. лабораторией.  
Институт электрофизики и электроэнергетики РАН.  
Россия, 191186, Санкт-Петербург,  
Дворцовая набережная, 18.  
Тел.: (499) 135–11–95. E-mail: yamschikov52@mail.ru;  
mikolserg@mail.ru  
Токарев Владимир Николаевич, вед. научн. сотрудник.  
Институт общей физики РАН.  
Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, 38.  
E-mail: vtokarev56@mail.ru

Статья поступила в редакцию 25 апреля 2014 г.

© Железнов Ю.А., Малинский Т.В., Миколуцкий С.И., Токарев В.Н., Хасая Р.Р., Хомич Ю.В., Ямщиков В.А., 2014

### Описание экспериментальной установки

Ранее в работах по лазерному наноструктурированию использовались маски в виде проецируемых на поверхность шаблонов [12], либо экранирование поверхности от падающего излучения микро- или наночастицами [13, 14], либо интерференция двух или более лазерных пучков на поверхности или в объеме материала [15, 16]. Применялась также комбинация лазерного пучка с иглой атомно-силового микроскопа, что позволяло последовательно индуцировать изменение рельефа материала в ряде поверхностных областей с наноразмерами [17, 18].

Используемый в данной работе метод прямого лазерного наноструктурирования представляется существенно более простым и гибким, поскольку использует лишь один сфокусированный лазерный пучок без каких-либо масок и вспомогательной иглы атомно-силового микроскопа, а также позволяет достичь высокой локальности воздействия, соответствующей размерам отдельного лазерного пятна порядка  $100 \times 100$  мкм. Сканирование пучка по поверхности с высокой частотой повторения импульсов излучения открывает возможность наноструктурирования достаточно больших протяженных площадей поверхности.

В отличие от наноструктурирования материалов с помощью электронных или ионных пучков частиц [19, 20], в таком методе не требуется помещения самого пучка энергии и облучаемого образца в специальную вакуумную камеру. Кроме того, также отпадает необходимость обеспечения радиационной безопасности персонала.

Для создания экспериментальной установки нами были выбраны два лазерных источника, генерирующих периодические наносекундные импульсы в видимом, УФ- и ВУФ-диапазонах. Выбор наносекундных лазеров обусловлен их более низкой стоимостью и простотой в эксплуатации

по сравнению с пико- и фемтосекундными аналогами, а также возможностью производить абляцию широкого круга материалов.

Излучение ArF-лазера ( $\lambda = 193$  нм), используемого в представленной установке [21], сильно поглощается большинством материалов — как металлов, так и диэлектриков, что позволяет получать резкие температурные градиенты, необходимые для образования наноструктур в узком поверхностном слое.

Для микрообработки и наноструктурирования представляет интерес также использование достаточно простых, дешевых и удобных в эксплуатации твердотельных лазеров. Ряд материалов (в частности, металлы и некоторые диэлектрики) обладают значительным поглощением при их интенсивном облучении второй ( $\lambda = 532$  нм) или третьей ( $\lambda = 355$  нм) гармониками импульсно-периодического Nd: YAG лазера.

Такой выбор позволяет исследовать процессы лазерной микрообработки в широком диапазоне изменения плотности энергии пучка, определять основные механизмы и находить общие закономерности создания поверхностных нанорельефов на различных материалах при многократном облучении пучками с существенно отличными длинами волн и почти одинаковой длительностью лазерных импульсов порядка 10 нс.

### Схема экспериментальной установки

Схема установки показана на рис. 1. В ее состав входят два лазера 1 и 2. Эксимерный лазер 1 СЛ-5200 (ООО «Оптосистемы», РФ) и импульсный твердотельный лазер 2 HR2731 (Opotec Inc., USA).

Излучатель лазера CL5200 состоит из следующих основных узлов: газоразрядная камера, резонатор, высоковольтный источник питания, электронная схемы управления лазером. Для обе-

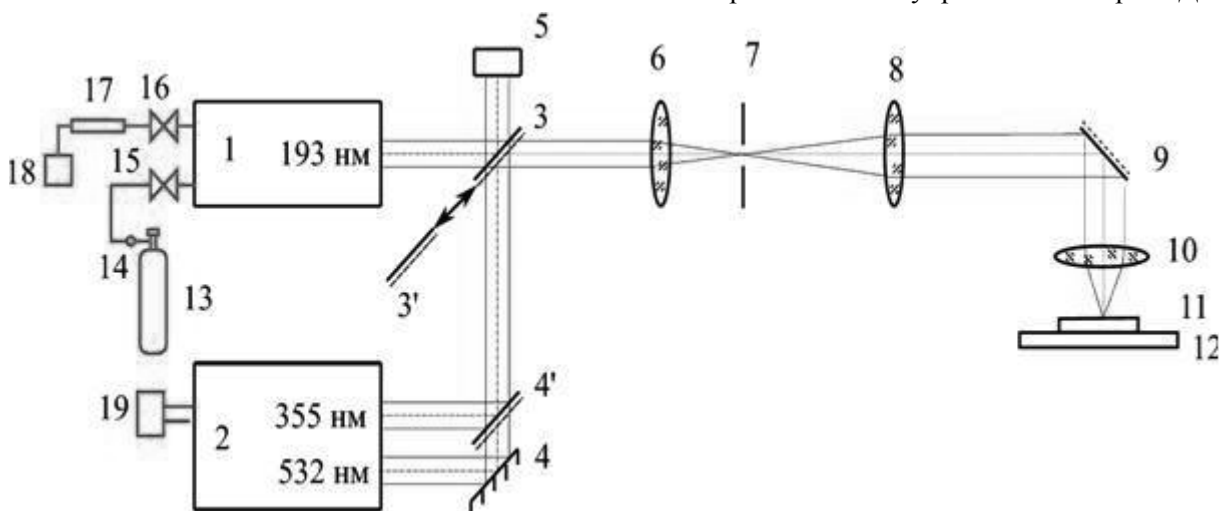


Рис. 1. Схема лазерной установки для микро- и наноструктурирования.

спечения импульсно-периодического режима работы в лазере предусмотрена прокачка газовой смеси через разрядный промежуток. Резонатор лазера длиной 80 см образован двумя плоскими зеркалами с коэффициентами отражения 98% и 10%. Такой резонатор обеспечивает достаточно однородное распределение интенсивности излучения в ближней зоне и расходимость излучения 2–4 мрад.

Эксимерный лазер обладает следующими характеристиками:

- длина волны излучения — 193 нм;
- энергия в импульсе — до 30 мДж;
- частота следования импульсов — до 200 Гц;
- длительность импульса — 10 нс. по полувысоте;
- размер пучка — 5x12 мм;
- расходимость излучения — 2–4 мрадо

Импульсный твердотельный лазер HR2731 является перестраиваемой системой, в которой используется излучение Nd: YAG лазера для накачки параметрического осциллятора и получения перестраиваемого излучения. Луч лазера накачки с длиной волны 1064 нм направляется на нелинейные кристаллы генераторов второй (532 нм) и третьей (355 нм) гармоник. Излучение 532 нм и 1064 нм могут быть погашены внутри корпуса лазера или, при необходимости, выведены через один внешний порт. Излучение 355 нм выводится из другого внешнего порта. Импульсный твердотельный лазер HR2731 имеет следующие параметры:

- длины волн излучения — 355 нм и 532 нм;
- энергия в импульсе — до 8 мДж;
- частота следования импульсов — до 100 Гц;
- длительность импульса — 10 нс.
- размер пучка (диаметр) — 2–3 мм.
- расходимость излучения — 1–2 мрад.

Использование двух лазеров позволяет создавать микро- и наноструктуры на самых различных материалах как металлических, так и диэлектрических.

Известно, что форма и размеры получающихся микро- и наноструктур зависят в т.ч. и от количества импульсов, энергии, длины волны излучения, частоты следования лазерных импульсов. Все перечисленные параметры можно менять в программах управления лазерами.

Излучение от выбранного лазера при помощи системы из дихроичных зеркал 3, 3» и зеркала 4 направляется в формирующую оптическую систему, состоящую из конденсора 6, маски 7 и проекционных объективов 8 и 10. Система создает в плоскости обрабатываемой поверхности лазерное пятно диаметром около 100 мкм. Все элементы проекционной системы выполнены из  $\text{CaF}_2$ ,

что позволяет использовать диапазон излучения от ВУФ до видимого. Для контроля энергии лазерного импульса используется измеритель 5 NOVA II (Ophir Optics Inc, USA) с пироэлектрическим датчиком PESO-SH-V2.

В данной установке исследуемый образец 11 помещается на трехкоординатный столик 12. Лазерное излучение направляется на образец при помощи зеркала 9 через объектив 10. Перемещение образца происходит при помощи двух подвижек 8MT 180 и одной подвижки 8MT 175, управляемых контроллером 8SMC1-USBhF (Standa Ltd, Lithuania) от персонального компьютера. Скорость перемещения луча по поверхности обрабатываемого образца можно менять в диапазоне от 1,25 мкм/с до 800 мкм/с.

Эксимерный лазер 1 работает на газовой смеси. Для замены отработанной смеси к лазеру через редуктор 14 подключен баллон с премиксом 13. Отработанная смесь откачивается насосом 18 через галогенный фильтр 17. Установка размещается на оптическом столе ячеистой структуры с PD/LC- модулями пневмоизоляции, служащими ножками данного стола (Integrated Dynamics Engineering, Germany).

Разработанная установка может использоваться для обработки поверхности различных материалов в воздушной среде методом прямого лазерного наноструктурирования. В частности, на ней были проведены эксперименты по облучению поверхности пластин из кристаллического диоксида циркония и образцов титана.

### **Лазерное микро- и наноструктурирование диоксида циркония и титана**

#### **Облучение диоксида циркония**

Диоксид циркония благодаря своей высокой химической стабильности, прочности и проводимости для ионов кислорода при высоких температурах, а также низкой теплопроводности служит материалом для изготовления электролитических мембран твердооксидных топливных элементов (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 получения такой шероховатости и применяется метод прямого лазерного микро- и наноструктурирования.

В эксперименте были использованы пластины из диоксида циркония с кубической кристаллической структурой, стабилизированного введением примеси оксида иттрия (3–15%). Для достижения оптической гладкости перед облучением все

образцы подвергались механической полировке, после которой перепад высоты между впадинами и вершинами рельефа на поверхности составлял не более 20 нм.

Для облучения образцов в воздухе использовалась описанная выше лазерная установка (см. рис. 1). Благодаря применению подвижек облучение материала можно было проводить в двух режимах: при неподвижном лазерном пучке и при его сканировании по поверхности в заданном направлении при определенной скорости. Изучение поверхности облученных образцов проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ).

На рис. 2 показана микрофотография поверхности образца диоксида циркония ( $ZrO_2 + 15\% Y_2O_3$ ), полученная после сканирования лазерным пучком по поверхности туда и обратно при плотности энергии в импульсе  $F = 0,18$  Дж/см<sup>2</sup> с частотой

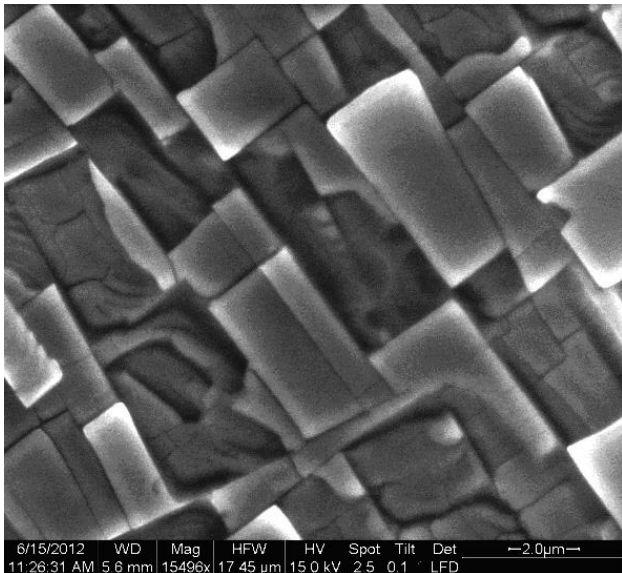


Рис. 2. Микрофотография поверхности диоксида циркония при сканировании лазерным пучком ArF-лазера при плотности энергии в импульсе 0,18 Дж/см<sup>2</sup> с шагом между пятнами облучения 20 мкм и частотой повторения импульсов  $f = 2$  Гц.

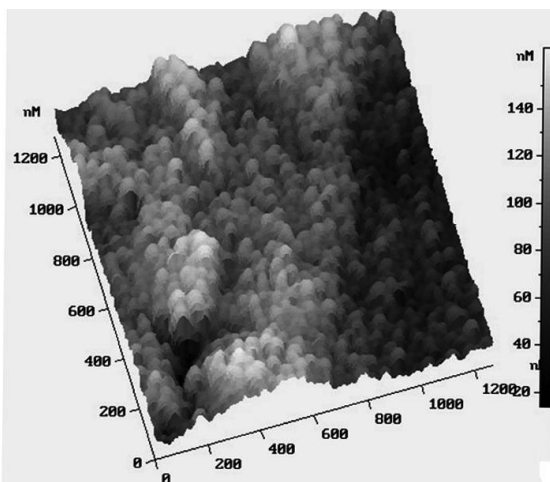


Рис. 3. Полученное с помощью АСМ 3D-изображение поверхности титана, облученной ArF-лазером.

повторения импульсов  $f = 2$  Гц. В данном случае рельеф облученной поверхности представляет собой пластинчатые чешуйки на поверхности, имеющие приблизительно прямоугольные размеры — около 4–6 мкм в длину и 1,5–2 мкм в ширину. Отметим, что при относительно невысокой плотности энергии в импульсе ребра кристаллитов не подвержены закруглению, что указывает на отсутствие плавления в данном случае при указанной плотности энергии.

Форма возникающих в результате лазерного облучения квазипериодических микронных и субмикронных структур на рис. 2 указывает на деформацию материала, связанную с термическими напряжениями в отсутствие плавления. Такая форма поверхности получается при плотности лазерной энергии  $F$  менее 0,29 Дж/см<sup>2</sup>. Теоретическая модель релаксации термических напряжений для расчета периода таких структур [22] дает для диоксида циркония значение периода поверхностных структур около 3 мкм, что согласуется с приведенными экспериментальными данными.

Эксперименты с применением второй ( $\lambda = 532$  нм) и третьей ( $\lambda = 355$  нм) гармоник импульсно-периодического Nd:YAG лазера не привели к изменению структуры исходной поверхности материала, так как поглощение лазерного излучения диоксидом циркония становится заметным только при длинах волн, меньших 250 нм. Это еще раз было подтверждено нами экспериментально.

### Облучение титана

В экспериментах по прямому лазерному наноструктурированию использовались также образцы из титана марки ВТ 1–0 толщиной 2 мм. Поверхности пластин были отполированы до 14 класса чистоты. Образцы помещались на трехкоординатный столик 12 (рис. 1) и облучались в неподвижном лазерном пучке. Для детального анализа профилей облученных образцов и выявления субмикронных и наноструктур на поверхности использовался атомно-силовой микроскоп (АСМ) Solver P47.

После обработки наносекундным лазерным излучением ( $\lambda = 193$  нм) на поверхности титана в периферийной низкоинтенсивной области пятна наблюдались шероховатости с характерными размерами вдоль поверхности около 300–600 нм и высотой 100 нм, а также наложенная на нее мелкомасштабная шероховатость в виде выпуклостей с характерными размерами 50 нм (рис. 3).

Расчет с помощью теоретической модели образования наноструктур при оплавлении поверхности лазерными импульсами [8] для титана дает величину характерного размера (радиуса) зародыша около 25 нм при плотности энергии 2 Дж/

см<sup>2</sup>. Это соответствует поверхностной наноструктуре округлой формы с диаметром около 50 нм, что также согласуется с данными, полученными в ходе эксперимента.

### Заключение

Разработана и создана экспериментальная установка для микро- и наноструктурирования поверхности на основе AgF-лазера ( $\lambda = 193$  нм) и импульсно-периодического Nd:YAG лазера ( $\lambda = 532$  нм и 355 нм). Описаны схема работы и параметры установки.

Экспериментально продемонстрирована возможность получения структур квазипериодического характера с микронными и субмикронными размерами на поверхности диоксида циркония при облучении наносекундными лазерными импульсами в отсутствие плавления поверхности. Оценка периода поверхностных структур (около 3 мкм) для диоксида циркония с применением модели релаксации термических напряжений дает результат, совпадающий с экспериментальными данными (2–6 мкм).

Также показана возможность наноструктурирования поверхности титана при ее оплавлении лазерным излучением. Измерения с помощью атомно-силового микроскопа показали образование нанорельефа на поверхности титана с характерными размерами около 300–600 нм и высотой 100 нм, а также наложенной на нее мелкомасштабной шероховатости в виде выпуклостей с характерными размерами 50–60 нм.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 14-02-31288-мол\_а.*

### Литература

1. Yeh Y.— M., Wang Y.— S., Li J.— H. // Opt Express. 2011. V. 19.No. S2. P. A80.
2. Strohfeltd N., Tittl A., Giessen H. // Opt Mater Express. 2013. V. 3. No. 2. P. 194.
3. Wilson B.K., Mentele T., Bachar S., Knouf E., et al. // Opt Express. 2010. V. 18. No. 15. P. 16005.
4. Лапшин К.Э., Обидин А.З., Токарев В.Н., и др. // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 11–12. С. 50
5. Токарев В.Н., Хомич В.Ю., Шмаков В.А., Ямщицков В.А. // Физика и химия обработки материалов. 2008. № 4. С. 15
6. Токарев В.Н., Хомич В.Ю., Шмаков В.А., Ямщицков В.А. // Доклады Академии наук. 2008. Т. 419. № 6. С. 754
7. Лапшин К.Э., Обидин А.З., Токарев В.Н. и др. // Физика и химия обработки материалов. 2008. № 1. С. 43
8. Миколуцкий С.И., Хомич В.Ю., Шмаков В.А. и др. // Российские нанотехнологии. 2011. Т. 6. № 11–12. С. 65
9. Tokarev V.N., Shmakov V.A., Khomich V.Yu., et al. // Proceedings of the 29<sup>th</sup> Intern. Congress on Applications of Lasers and Electrooptics (September 26–30, 2010, Anaheim, USA). P. 1257.
10. Миколуцкий С.И., Токарев В.Н., Хомич В.Ю. и др. // Успехи прикладной физики. 2013. Т. 1. № 5. С. 548.
11. Хомич В.Ю., Урличич Ю.М., Шмаков В.А., и др. // Физика и химия обработки материалов. 2012. № 6. С. 15.
12. Takao H., Okoshi M., Inoue N. // Jap. J. Appl. Phys. 2005. V. 44. P. 241.
13. Wang Z.B., Hong M.H., Luk'yanchuk B.S., et al. // Appl. Phys. A. 2004. V. 79. P. 1603.
14. Vestenft K., Olesen J.A., Christensen B.H., Balling P. // Appl. Phys. A. 2005. V. 80. P.493.
15. Kawamura K., Sarukura N., Hirano M., et al. // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. P. 1228.
16. Веревкин Ю.К., Бронникова Н.Г., Королюхин В.В., и др. // ЖТФ. 2003. Т. 73. С. 99.
17. Huang S.M., Hong M.H., Lu Y.F., Luk'yanchuk B.S., et al. // J. Appl. Phys. 2002. V. 91. P. 3268.
18. Wang X., Lu Y. // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P. 114304.
19. Королев Д.Н., Волков А.Е. // ЖТФ. 2004. Т. 74. С. 64.
20. Hoffmann P., Utke I., Perentes A., et al. // Proc. SPIE. 2005. V. 5925. P. 592506–1.
21. Vartapetov S.K., Gryaznov O.V., Malashin M.V., et al. // Quantum Electronics. 2009. V. 39. No. 8. P. 714.
22. Хомич В.Ю., Шмаков В.А. // Доклады Академии наук. 2012. Т. 446. № 3. С. 276.

## Experimental setup for direct laser micro- and nanostructuring of solid surface

R. R. Khasaya, Yu. V. Khomich, T. V. Malinskiy, S. I. Mikolutskiy,  
V. N. Tokarev\*, V. A. Yamschikov, and Yu. A. Zheleznov

Institute for Electrophysics and Electric Power, RAS  
18 Dvortsovaya naberezhnaya, St. Petersburg, 191186, Russia  
E-mail: Mikolserg@mail.ru

\*General Physics Institute, RAS  
38 Vavilov str., Moscow, Russia

Received April 25, 2014

*Experimental setup based on ArF-laser ( $\lambda = 193$  nm) and Nd: YAG ( $\lambda = 532$  nm and  $\lambda = 355$  nm) laser is developed for micro- and nanostructuring of the solid surfaces. Its operational scheme and main parameters are described. We have shown experimentally the possibility of structure formation on zirconium dioxide and titanium surfaces at nanosecond laser pulses irradiation. The structures have quasi-periodic properties with submicron and micron dimensions. Microphotos of surface structures on zirconium dioxide and titanium pieces are shown.*

PACS: 81.07.—b, 79.20.Eb

Keywords: surface nanostructuring, nanosecond laser radiation, zirconium dioxide, titanium.

### References

1. Y.—M. Yeh, Y.—S. Wang, and J.—H. Li, *Opt Express*. **19** (S2), A80 (2011).
2. N. Strohofeldt, A. Tittl, and H. Giessen, *Opt Mater Express*. **3**, 194 (2013).
3. B. K. Wilson, T. Mentele, S. Bachar, et al., *Opt Express*. **18** (15), P. 16005 (2010).
4. K. E. Lapshin, A. Z. Obidin, V. N. Tokarev, et al., *Rossiisk. Nanotekh.* **2** (11–12), 50 (2007).
5. V. N. Tokarev, V. Yu. Khomich, V. A. Shmakov, et al., *Fiz. Khim. Obrab. Mater.*, No. 4, 15 (2008).
6. V. N. Tokarev, V. Yu. Khomich, V. A. Shmakov, et al., *Dokl. Phys.* **419**, 754 (2008).
7. K. E. Lapshin, A. Z. Obidin, V. N. Tokarev, et al., *Fiz. Khim. Obrab. Mater.*, No. 1, 43 (2008).
8. S. I. Mikolutskiy, V. Yu. Khomich, V. A. Shmakov, et al., *Rossiisk. Nanotekh.* **6** (11–12), 65 (2011).
9. V. N. Tokarev, V. A. Shmakov, V. Yu. Khomich, et al., in *Proceedings of the 29<sup>th</sup> Intern. Congress on Applications of Lasers and Electrooptics* (September 26–30, 2010, Anaheim, USA), p. 1257.
10. S. I. Mikolutskiy, V. N. Tokarev, V. Yu. Khomich, et al., *Uspekhi Prikladnoi Fiziki* **1**, 548 (2013).
11. V. Yu. Khomich, Yu. M. Urlichich, V. A. Shmakov, et al., *Fiz. Khim. Obrab. Mater.*, No. 6, 15 (2012).
12. H. Takao, M. Okoshi, and N. Inoue, *Jap. J. Appl. Phys.* **44**, 241 (2005).
13. Z. B. Wang, M. H. Hong, B. S. Luk'yanchuk, et al., *Appl. Phys. A*. **79**, 1603 (2004).
14. K. Vestentoft, J. A. Olesen, B. H. Christensen, et al., *Appl. Phys. A*. **80**, 493 (2005).
15. K. Kawamura, N. Sarukura, M. Hirano, et al., *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1228 (2001).
16. Yu. K. Verevkin, N. G. Bronnikova, V. V. Korolikhin, et al., *Tech. Phys.* **73**, 99 (2003).
17. S. M. Huang, M. H. Hong, Y. F. Lu, et al., *J. Appl. Phys.* **91**, 3268 (2002).
18. X. Wang and Y. Lu, *J. Appl. Phys.* **98**, 114304 (2005).
19. D. N. Korolev and A. E. Volkov, *Tech. Phys.* **74**, 64 (2004).
20. P. Hoffmann, I. Utke, A. Perentes, et al., *Proc. SPIE*. **5925**, 592506–1 (2005).
21. S. K. Vartapetov, O. V. Gryaznov, M. V. Malashin, et al., *Quantum Electronics* **39**, 714 (2009).
22. V. Yu. Khomich and V. A. Shmakov, *Dokl. Phys.* **446**, 276 (2012).