

УДК 539.211;539.25

## ЛАЗЕРНОЕ ФЕМТОСЕКУНДНОЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ВОЛЬФРАМА

© 2017 г. К. С. Хорьков<sup>1</sup>, В. Д. Абрамов<sup>2</sup>, Д. А. Кочуев<sup>1</sup>, Е. Р. Башкиров<sup>1</sup>, А. С. Черников<sup>1</sup>, С. М. Аракелян<sup>1</sup>, В. Г. Прокошев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых

<sup>2</sup>Государственное бюджетное учреждение культуры Владимирской области Государственный центр  
по сохранению, использованию и реставрации объектов культуры и культурного наследия, г. Владимир  
E-mail: freeod@mail.ru

Проведено наноструктурирование поверхности вольфрама излучением фемтосекундного Yb:KGW-лазера в среде атмосферного воздуха и жидкого азота. На поверхности мишеней сформированы массивы линейных наноструктур и наностержней вольфрама и нитрида вольфрама. Рассмотрены возможные сценарии преобразования одного типа поверхностных наноструктур в другой и формирования сетеподобного рельефа.

DOI: 10.7868/S0367676517120092

### ВВЕДЕНИЕ

Наноразмерные переходные металлы и химические соединения на их основе занимают широкую область промышленных применений, особенно в микроэлектронике, фотонике и оптоэлектронике. Развитие методов получения наноматериалов открывает возможности создания функциональных элементов на основе новых физических принципов. Наноструктурирование вольфрама и материалов на основе его соединений позволяет значительно повысить эффективность их традиционного использования и разработать новые приложения.

Вольфрам традиционно используется для изготовления нитей ламп накаливания, термокатодов и других эмиссионных элементов, работающих при высокой температуре. Наноструктурирование вольфрамовой поверхности позволяет увеличить КПД ламп накаливания до 15% [1] и значительно уменьшить рабочую температуру термокатодов [2]. Большой промышленный интерес к наноструктурированному вольфраму и нитриду вольфрама основан на их высокой каталитической активности, которая сравнима с характеристиками благородных металлов [3–5]. Перспективны исследования свойств наноструктурированного оксида вольфрама в качестве основы для полупроводниковых газовых сенсоров [6–8].

Обработка и модификация тугоплавких металлов является достаточно сложной технологической задачей. Однако к настоящему времени разработан ряд технологий синтеза наноструктур

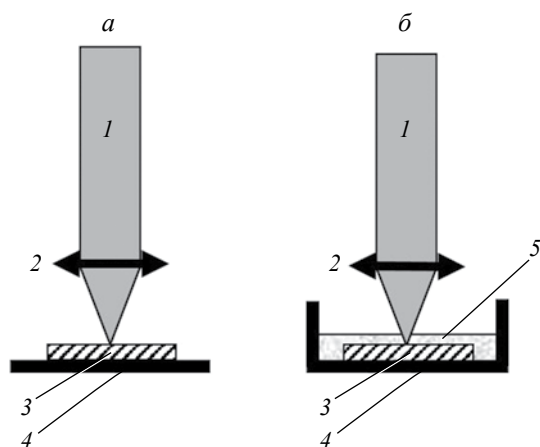
оксидов и нитридов тугоплавких металлов. Среди них технологии, основанные на гидротермальных и сольвотермальных методах, различных вариантах пиролиза и другие. Лазерные методы также применяют для этих целей. Например, лазерный пиролиз успешно используется для формирования наноструктурированных слоев нитридов тугоплавких металлов [3]. Наноструктуры на поверхности вольфрама могут быть получены при воздействии на него лазерным излучением с короткой длительностью импульсов [2, 8].

В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований в направлении развития методов поверхностного наноструктурирования вольфрама, которые основаны на имеющемся опыте лазерного синтеза микро- и наноструктур оксидов и нитридов металлов [9–11].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Обработка поверхности образцов из вольфрама была произведена излучением фемтосекундной лазерной системы ТЕТА-10 с активной средой Yb:KGW. Параметры лазерного излучения: длина волны 1029 нм, длительность импульса 280 фс, энергия в импульсе 0.15 мДж, частота повторения импульсов 10 кГц. Поляризация лазерного излучения – линейная.

Общая схема воздействия лазерного излучения на поверхность образцов показана на рис. 1. Экспериментальные образцы из вольфрама



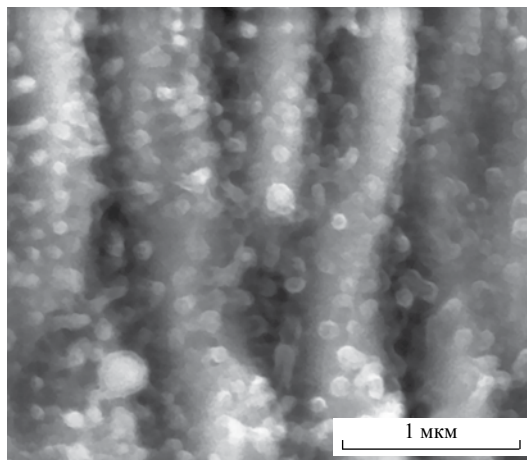
**Рис. 1.** Общая схема воздействия лазерного излучения на поверхность образцов: *а* – обработка в атмосферном воздухе. *1* – лазерное излучение, *2* – объектив, *3* – мишень, *4* – предметный стол; *б* – обработка в среде жидкого азота. *1* – лазерное излучение, *2* – объектив, *3* – мишень, *4* – кювета, *5* – жидкий азот.

представляют собой пластины со следующими размерами: длина 10 мм, ширина 2 мм и толщина 1 мм. Лазерное излучение фокусировалось на поверхность образцов в пятно диаметром 100 мкм. Обработка поверхности образцов производилась в атмосферном воздухе и жидком азоте. В последнем случае жидкость покрывала поверхность мишеней слоем толщиной около 5 мм. Лазерное воздействие на материалы осуществлялось пучком, перемещающимся по поверхности образцов со скоростью  $10 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ . Расстояние между центрами линий лазерной обработки 100 мкм.

Морфологические характеристики и элементный состав полученных в ходе экспериментов наноструктурированных слоев на поверхности вольфрама были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta 200 3D. Проверка структурного состава результатов лазерной обработки была произведена методом спектроскопии комбинационного рассеяния с использованием зондовой нанолаборатории Интегра-Спектра.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

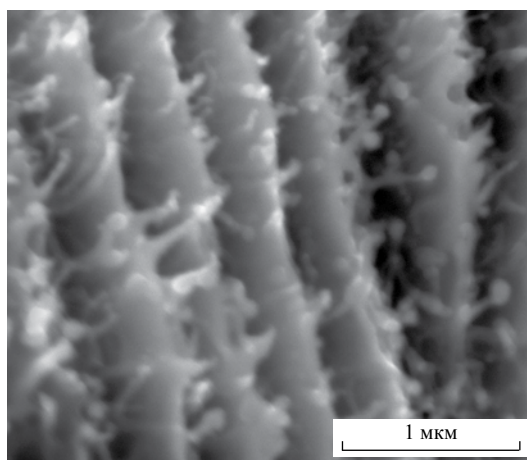
В результате лазерной обработки на поверхности образцов из вольфрама были сформированы массивы наноструктур двух основных типов. Первый тип лазерно-индуцированных поверхностных наноструктур – это системы линейных структур, называемых в научной литературе “риплами”. Такие структуры очень часто формируются при обработке материалов фемтосекундным лазерным излучением. Их появление объясняется интерференцией падающих импульсов со светом, рассеянным на дефектах поверхности [12]. Второй тип наноструктур – наностержни. Они зарегистрированы



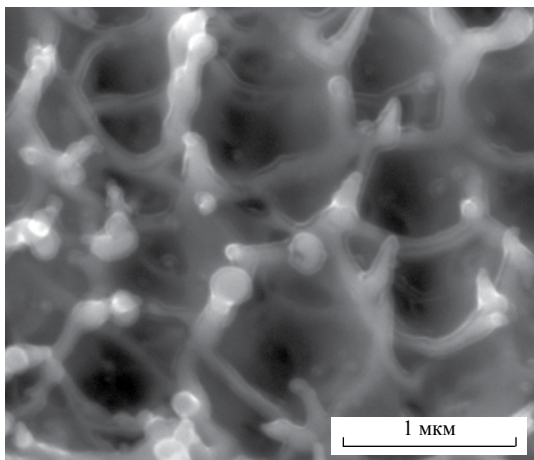
**Рис. 2.** СЭМ-изображение поверхности вольфрама на расстоянии 40 мкм от центра воздействия лазерного излучения.

как на гребнях риплов, так и между ними. Наностержни присутствуют и на участках облученной поверхности мишеней, на которых риплы отсутствуют. Одновременное формирование системы линейных структур и массива наностержней особенно наглядно проявляется при лазерной обработке образцов в воздухе. Характерные изображения наноструктур на поверхности вольфрама, полученные при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ-изображения), представлены на рис. 2 и 3.

На рис. 2 показана область модифицированной поверхности вольфрамового образца, расположенная на расстоянии 40 мкм от центра лазерного пятна. На этом СЭМ-изображении четко видны риплы с периодом около 800 нм. Хребты риплов



**Рис. 3.** СЭМ-изображение поверхности вольфрама на расстоянии 30 мкм от центра воздействия лазерного излучения.



**Рис. 4.** Наноструктуры вольфрама в центральной области воздействия лазерного излучения.

имеют ширину около 400 нм и пологие боковые склоны. Наностержни регистрируются на всей визуализированной в этом случае поверхности. Средний диаметр стержней около 50 нм. Длина стержней варьируется от 100 до 250 нм. Расстояние между соседними стержнями около 50 нм. Наиболее четко наностержни просматриваются в долинах рипл-картины. На хребтах они незначительно выступают над поверхностью риплов.

Такой вид модифицированной вольфрамовой поверхности позволяет сделать вывод о следующем порядке формирования наноструктурированного слоя на поверхности облученных образцов. Сначала лазерное излучение инициирует рост наностержней. Затем поверхность образца вместе со сформированным массивом наностержней начинает покрываться осаждающимися продуктами лазерной абляции. Осажденный материал создает слой, промодулированный рипл-картиной. Такой механизм наноструктурирования поверхности материала фемтосекундным лазерным излучением больше соответствует полученным результатам, чем сценарий роста наностержней на поверхности сформировавшихся пульсаций, который предложен в работе [8].

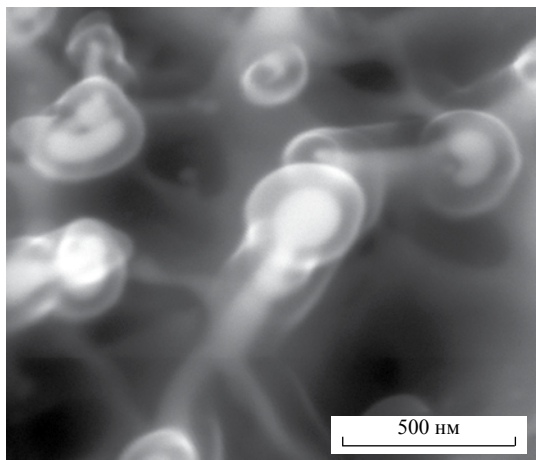
Поверхность экспериментального образца на расстоянии 30 мкм от центра лазерного пятна значительно отличается от предыдущей области (рис. 3). Период рипл-картины сохраняется. Однако форма риплов изменяется. Их боковые поверхности перестают быть выпуклыми и пологими. Риплы приобретают форму хребтов с острой средней линией и вогнутыми склонами. При этом рост новых наностержней на острой средней линии хребтов изменившихся риплов не наблюдается. Наоборот, в объеме материала остатков риплов просматриваются скрытые наностержни. Видимые размеры стержней на боковых склонах риплов

и в пространстве между ними увеличиваются. Длина зарегистрированных структур изменяется от 300 до 500 нм. Однако при этом форма наностержней сильно деформируется. Практически все стержни имеют изгибы и грибоподобные крышки. Подобные дефекты могут возникнуть при подплавлении наностержней в результате сильного термического воздействия, которое также является причиной удаления части материала риплов.

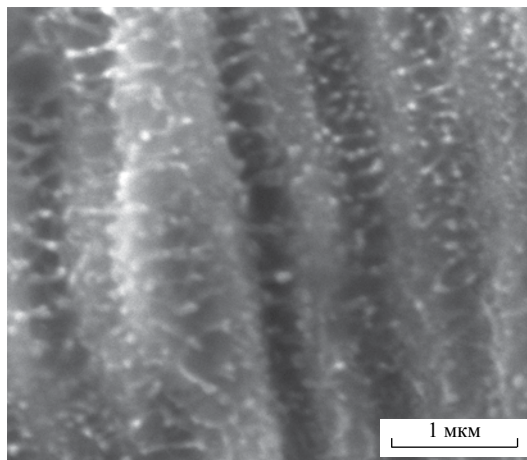
Степень влияния термического воздействия увеличивается в направлении к центру лазерного пятна. Риплы полностью разрушаются на поверхности образца в центральной части области лазерного воздействия (рис. 4). Наностержни подвергаются сильному оплавлению. Большинство малоразмерных стержней разрушается полностью. Однако некоторая часть наностержней сохраняет преимущественно вертикальное направление. По-видимому, монокристаллическая структура наностержней определяет их большую стойкость к термическому воздействию, чем у поликристаллического материала риплов. Длина вертикальных наностержней варьируется в широком диапазоне (от 100 нм до 1 мкм). Средний диаметр стержней около 130 нм. Их вершины в основном деформированы. Большинство стержней заканчивается грибовидными крышками или остриями. В последнем случае регистрируемые структуры следует идентифицировать как нанопики.

Вертикальные наностержни соединяются перемычками. Поперечный размер перемычек сравним с диаметром соединяемых стержней. Механизм формирования перемычек пока не выяснен. Во-первых, причиной их образования может быть сплавление промежуточных малых наностержней. Во-вторых, вольфрамовые наностержни изначально могут расти в виде многолучевых друз, которые соединяются друг с другом. Такой механизм роста кристаллов встречается очень часто. Объединенные перемычками наностержни образуют сетеподобный рельеф на поверхности вольфрамового образца. Характерный размер ячейки сформированной наносетки варьируется от 600 нм до 1 мкм.

При больших пространственных увеличениях на СЭМ-изображениях модифицированной поверхности образца наблюдается двухслойная структура вольфрамовых наноструктур (рис. 5). На таких изображениях характерные размеры наноструктур, определяемые по границам внешнего слоя, увеличиваются вдвое. Размеры внутренней структуры нанообъектов аналогичны определенным по СЭМ-изображениям с меньшим увеличением. Внешний слой наноструктур имеет меньшую яркость по сравнению с внутренней структурой. Очевидно его плотность меньше, чем у исходного материала. Это позволяет утверждать, что причиной формирования двухслойной структуры



**Рис. 5.** СЭМ-изображение вольфрамовых наноструктур в центральной области.



**Рис. 6.** Наноструктурированный слой нитрида вольфрама.

нанообъектов является радиационное распухание вольфрама в приповерхностном слое под действием пучка быстрых электронов. В наших исследованиях электронная микроскопия производилась пучком электронов с энергией 30 кэВ.

Оценку химического состава полученных поверхностных структур проводили при помощи энергодисперсионного рентгеновского микроанализа наноструктурированной поверхности экспериментальных образцов. Несмотря на то, что лазерная обработка произведена в атмосферном воздухе, оксид вольфрама не зарегистрирован. Нам не удалось обнаружить и характерные спектральные линии оксида вольфрама при исследовании поверхности образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Такой результат является обычным при термической обработке вольфрама (включая лазерную обработку). Оксид вольфрама имеет низкую температуру возгонки, поэтому он полностью разрушается при лазерной обработке. Так и в наших экспериментах результатом лазерной обработки были исключительно вольфрамовые поверхностные наноструктуры.

Обработка вольфрама фемтосекундным лазерным излучением в среде жидкого азота привела к формированию на поверхности мишеней наноструктурированного слоя, который также сформирован в виде рипл-картины и массива наностержней (рис. 6). Период рипл-картины около 800 нм, ширина линий около 400 нм.

В отличие от вышерассмотренных результатов, в данном случае модифицированная поверхность имеет одинаковый вид по всей площади области лазерного воздействия. Одной из целей использования жидкого азота при лазерном наноструктурировании металлов является уменьшение термического влияния плазменного факела, который образуется над областью воздействия фемтосекундного

лазерного излучения. Этот факел существует достаточно длительное время (по сравнению с длительностью лазерного импульса) и может значительно изменить первоначальные результаты наноструктурирования. В нашем случае эти изменения заключаются в оплавлении и сильной деформации наностержней, трансформации формы риплов и даже в их полном разрушении. Как показывают результаты, полученные в данной работе, при использовании жидкого азота такие изменения структуры модифицированного поверхностного слоя не происходят, а значит поставленная цель достигнута.

Однако в рассматриваемом случае не происходит и освобождение наностержней от материала риплов. Они незначительно возвышаются над общей поверхностью облученного образца. Средний диаметр стержней около 50 нм. Видимая длина стержней около 100 нм. Расстояние между соседними стержнями около 100 нм. Анализ химического состава наноструктурированного слоя показал, что он сформирован из  $WN_2$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фемтосекундное лазерное излучение может очень эффективно использоваться для наноструктурирования поверхности материалов. Но его экстремальные характеристики затрудняют исследование процессов формирования наноструктур. Как правило, процесс лазерного наноструктурирования завершается формированием рипл-картины с периодом структур, сравнимым с длиной волны воздействующего излучения. Эта картина часто регистрируется и изучается исследователями. Вольфрам относится к классу тугоплавких металлов и обладает высокой стойкостью к внешним воздействиям. Данное свойство этого материала позволило более детально исследовать сценарий наноструктурирования поверхности металлов

ультракороткими лазерными импульсами. Результаты наших экспериментов позволяют выделить три стадии лазерного наноструктурирования тугоплавких металлов. Во-первых, синтез поверхностных наноструктур в виде наностержней или наносфер. Во-вторых, осаждение продуктов лазерной абляции и формирование рипл-картины. В-третьих, термическое воздействие лазерно-индуцированного плазменного факела, который или разрушает сформированные наноструктуры, или выделяет их. Последний этап может быть исключен при обработке материалов в среде криогенных жидкостей, например, в жидком азоте. Однако именно термическое воздействие приводит к формированию сетеподобной системы наноструктур при фемтосекундной лазерной обработке вольфрама в атмосферном воздухе. Поэтому планируются дальнейшие исследования режимов и экспериментальных схем обработки тугоплавких металлов фемтосекундным лазерным излучением с целью определения возможности наиболее эффективно их наноструктурирования.

Работа была выполнена в рамках государственного задания ВлГУ ГБ-1106/17, а также при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 16-42-330651.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Belousov S., Bogdanova M., Deinega A. et al.* // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. № 17. P. 174201.
2. *Barmina E.V., Stratakis E., Barberoglou et al.* // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. № 15. P. 5898.
3. *Ochoa R., Bi X.X., Rao A.M., Eklund P.C.* The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides. Transition metal nitride and carbide nanoparticles, 1996. Springer Netherlands. P. 489.
4. *Elezović N.R., Babić B.M., Gajić-Krstajić L. et al.* // Electrochim. Acta. 2012. V. 69. P. 239.
5. *Dong L., Jiao J., Coulter M. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 376. № 5. P. 653.
6. *Solis J.L., Saukko S., Kish L. et al.* // Thin Solid Films. 2001. V. 391. № 2. P. 255.
7. *Rout C.S., Hegde M., Rao C.N.R.* // Sens. Actuators. B. 2008. V. 128. № 2. P. 488.
8. *Zhao Q.Z., Malzer S., Wang L.J.* // Opt. Express. 2007. V. 15. № 24. P. 15741.
9. *Abramov D.V., Gorudko T.N., Koblov A.N. et al.* // Phys. Proc. 2010. V. 5. P. 211.
10. *Abramov D.V., Arakelian S.M., Kochuyev D.A. et al.* // Open J. of Compos. Mater. 2013. V. 3. № 2A. P. 16.
11. *Abramov D.V., Arakelyan S.M., Makov S.A. et al.* // Tech. Phys. Lett. 2013. V. 39. № 8. P. 719.
12. *Van Driel H.M., Sipe J.E., Young J.F.* // J. Lumin. 1985. V. 30. P. 446.