

На правах рукописи

Пивоваров Павел Александрович

**РОЛЬ ЭФФЕКТОВ МНОГОИМПУЛЬСНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ  
В ПРОЦЕССАХ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ И ДОАБЛЯЦИОННОЙ  
МОДИФИКАЦИИ МАТЕРИАЛОВ КОРОТКИМИ ИМПУЛЬСАМИ**

01.04.21 –Лазерная физика

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва - 2019

Работа выполнена в Федеральном бюджетном научном учреждении Российской академии наук Институте общей физики им.А.М. Прохорова РАН

**Научный руководитель** кандидат физико-математических наук **Климентов Сергей Михайлович**  
Инженерно-физический институт биомедицины  
НИЯУ МИФИ

**Официальные оппоненты:**

**АРАКЕЛЯН Сергей Мартиросович**, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики и прикладной математики Института прикладной математики, физики и информатики, Владимирский государственный университет им. А.Г. Григорьевича и Н.Г. Столетовых.

**ЗАБОТНОВ Станислав Васильевич**, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник кафедры общей физики и молекулярной электроники, физический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

**Ведущая организация** Санкт-петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики.

Защита состоится 18 ноября 2019 года в 15:00 на заседании диссертационного совета Д 002.063.03 при Институте общей физики им.А.М. Прохорова РАН по адресу 119991, ГСП-1, Москва, ул.Вавилова, д.38, корп.1, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИОФ РАН  
<http://www.gpi.ru>.

Автореферат разослан

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.063.03

к.ф.-м.н.

тел. +7(499) 503-8777 доб.147



Воляк Т.Б.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** За последние полвека импульсное лазерное излучение приобрело позиции незаменимого инструмента в научном эксперименте и технологии. Возможность изменения в широком диапазоне интенсивности, длины волны, длительности и частоты следования лазерных импульсов позволяет применять лазеры как для достижения высокой производительности, например при абляционном формировании глубоких каналов, лазерной резке и гравировке, так и для высокопрецизионной нанообработки вещества, например при воздействии на биологические объекты, тонкие пленки или при локальной функционализации поверхности. Современные тенденции к уменьшению длительности лазерных импульсов, увеличению их частоты следования и долговременной стабильности параметров излучения обозначили, помимо очевидных технологических выгод, задачи, связанные с эффектами последствия, которые могут проявляться и в облучаемом материале, и в окружающей его среде, влияя на эффективность и прецизионность лазерного воздействия.

Настоящая работа посвящена двум, на первый взгляд, совершенно различным режимам лазерного воздействия: высокоинтенсивной лазерной абляции и доабляционной лазерной обработке материалов. Объединяющей их особенностью является зависимость конечного результата микро- и нанообработки от эффектов, проявляющихся только при многократном лазерном воздействии. Хорошо известно влияние таких эффектов при многоимпульсном облучении с интенсивностями близкими или превышающими порог абляции обрабатываемого вещества. Так, характерная для абляции короткими лазерными импульсами плазменная экранировка как вносит значительные изменения в процесс поглощения лазерной энергии веществом, вызывая перераспределение поглощенной энергии между мишенью и плазмой, так и приводит к модификации локальных условий окружающей среды. В зависимости от условий воздействия при многоимпульсной лазерной абляции необходимо принимать во внимание возможный рост от импульса к импульсу максимального значения температуры достигаемого в области лазерного воздействия за счет изменения оптических характеристик облучаемого вещества [1], эффекта аккумуляции тепла [2] или лазерного охлаждения [3] облучаемого материала при увеличении частоты следования лазерных импульсов. Повышение контраста эмиссионных спектров на воздухе было обнаружено также в двухимпульсной/многоимпульсной спектроскопии лазерной абляционной плазмы вследствие эффекта «просветления», вызванного пробоем газовой среды первым импульсом облучения и снижением доли излучения газовой плазмы в сигнале от второго и последующих импульсов [4].

При многоимпульсном лазерном воздействии с интенсивностями ниже порога испарения вещества также могут возникать эффекты аккумуляции. Так при лазерной наноабляции алмаза и алмазоподобных материалов [5] реализуется фотохимический механизм удаления атомов углерода, состоящий в фотоиндуцированном ослаблении атомных связей на поверхности образцов с последующим окислением слабосвязанных атомов облучаемого вещества при многоимпульсном воздействии ниже порога графитизации и

абляции алмаза. Накопление таких фотоиндуцированных повреждений кристаллической структуры на поверхности при многоимпульсном воздействии определяют возможность послойного удаления атомарных слоев в алмазах и алмазоподобных материалах.

В настоящей работе рассматривается взаимодействие коротких лазерных импульсов, с веществом в нормальных лабораторных условиях на воздухе. Длительность таких импульсов лежит в диапазоне от 100 пс до 100 нс, что превышает характерные времена электронно-фононной релаксации в веществе (1–100 пс) и в режиме абляции реализуется фототермический механизм разрушения [6,7]. Несмотря на то, что изучение взаимодействия нано- и субнаносекундных лазерных импульсов в широком диапазоне интенсивностей (от  $10^6$  до  $10^{13}$  Вт/см<sup>2</sup>) с различными материалами идет уже более пятидесяти лет и его результаты нашли применение во многих технологических процессах, остается много неразрешенных вопросов и потенциально новых областей применения такого лазерного воздействия. Актуальной остается и рассматриваемая здесь задача эффективного многоимпульсного прецизионного абляционного лазерного сверления протяженных отверстий с высоким аспектным отношением. Учет деликатного характера новых 2D материалов, например графеновых пленок (с характерной толщиной  $\sim 1$  нм), существенного влияния на их конечные свойства структурных дефектов и состояния поверхностей также требует разработки лазерных технологий их обработки (модификации) с использованием интенсивностей воздействия значительно более низких, чем в случае лазерной микрообработки объемных материалов. Таким образом, решаемые в диссертации задачи позволяют повысить производительность и прецизионность лазерной микро- и нанообработки материалов короткими импульсами, что в совокупности с направленностью на технологическое применение результатов исследований делает данную тему диссертации актуальной и востребованной.

**Цель диссертационной работы** заключается в обнаружении и исследовании эффектов, связанных с многократностью воздействия короткими лазерными импульсами, влияющих на конечные характеристики лазерной микро и нанообработки, в двух режимах облучения: 1) в условиях лазерной абляции в глубоких каналах (с аспектным отношением  $>1$ ) в стали, 2) при низкоинтенсивном облучении многослойного графена на подложке SiO<sub>2</sub>/Si с интенсивностями ниже порога абляции;

Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи**:

1) экспериментальное изучение и характеристика явления снижения скорости и прецизионности многоимпульсной лазерной абляции короткими импульсами в условиях глубоких абляционных каналов в стали; анализ процессов поглощения лазерного излучения, релаксации параметров облучаемой области и атмосферы вблизи нее в условиях абляции в глубоких каналах; определение условий облучения и режимов лазерного воздействия, при которых снижается негативное влияния накопительных эффектов и повышается эффективность лазерной микрообработки;

2) изучение закономерностей, механизмов и результатов воздействия короткоимпульсного лазерного излучения на графеновые структуры при

многоимпульсном низкоинтенсивном облучении; разработка лазерных методов создания 2D структур на графене, посредством его локальной лазерной модификации.

**Методы исследования.** В экспериментах по лазерному воздействию использовались различные твердотельные лазеры на кристаллах алюмо-иттриевого граната, фторида иттрия-лития легированных неодимом (Nd:YAG, Nd:YLF) с ламповой и диодной накачкой, работающие в диапазоне частот следования от одиночных импульсов до 2,5 кГц. Использовался также уникальный, разработанный в ИОФРАН, лазер с пассивным пленочным затвором, позволяющий получать варьируемые последовательности (от 1 до 20) коротких импульсов с эффективной частотой их следования  $\sim 200$  кГц.

Разработанная оптическая схема измерений позволяла контролировать процесс формирования сквозных каналов в аблируемом образце и характеризовать оптическое пропускание лазерной плазмы в условиях стесненного разлета в зависимости от параметров лазерного импульса. В измерениях также использовались вакуумные камеры, что позволяло варьировать характеристиками окружающей среды (состав, давление). Анализ полученных результатов осуществлялся численными методами. Характеризация получаемых каналов/кратеров проводилась на оптическом и электронном микроскопе.

Для осуществления лазерного воздействия на ультратонкие структуры, такие как графен, требующие *in-situ* контроля облучаемой поверхности, и диагностики физических свойств таких структур до и после облучения, была реализована комбинированная экспериментальная методика. Данная методика сочетает в себе методы традиционного лазерного воздействия сфокусированным лазерным пучком с диагностикой поверхности методами атомно-силового микроскопа (АСМ).

В качестве образцов были выбраны :

- в экспериментах, посвященных изучению особенностей лазерной абляции в глубоких каналах короткими высокоинтенсивными лазерными импульсами, в качестве образцов использовались стальные пластины различной толщины. Сталь — распространенный конструкционный материал, хорошо поддающийся лазерной обработке излучением с длиной волны от ближнего ИК до УФ, что определяет ее важность с точки зрения практических применений и моделирования взаимодействия лазерного излучения с веществом.

- в экспериментах, посвященных изучению накопительных эффектов при многоимпульсном лазерном воздействии короткими импульсами с интенсивностями ниже порога испарения вещества, исследовались образцы многослойного (3–6 слоев) графена полученные методом химического осаждения паров (CVD) на медную пленку (поликристаллический графен) и методом механического расслоения (эксфолиации) высокоориентированного пиролитического графита (монокристаллический графен). Графеновые пленки были перенесены на кремниевые подложки, предварительно покрытые слоем из диоксида кремния толщиной  $\sim 300$  нм.

**Научная новизна результатов работы.** Впервые показано, что пробой воздуха при абляционном формировании глубоких каналов в стали короткими лазерными импульсами инициируется преимущественно на накапливающихся в них от импульса к импульсу микро и наночастицах. Проведенная характеризация таких микрообъектов и

условий их формирования позволили разработать методы, значительно понижающие вероятность такого пробоя, и тем самым повысить эффективность лазерной абляции в условиях ограниченного разлета удаляемого материала.

Предложен и реализован новый метод локального (латеральный размер  $\sim 1$  мкм) и обратимого изменения электронных и механических свойств многослойного графена на гидрофильной подложке за счет лазерноиндуцированного многоимпульсного перераспределения водного адсорбата по интерфейсу графен–подложка без повреждения углеродных структур.

**Достоверность полученных результатов** исследований обусловлена сопоставлением полученных результатов с экспериментальными и теоретическими работами, опубликованными другими авторами в ведущих российских и зарубежных изданиях, обсуждением результатов работы на международных конференциях и публикациями в высокорейтинговых российских и зарубежных журналах.

**На защиту выносятся следующие положения:**

1. При абляции глубоких каналов в стали высокоинтенсивными короткими (длительностью от 300 пс до 200 нс) лазерными импульсами значительная часть падающей энергии поглощается и рассеивается в плазменном облаке, возникающем при пробое воздуха на долгоживущих микро- и наночастицах, накапливающихся в атмосфере каналов между лазерными выстрелами.

2. Использование временной задержки между аблирующими лазерными импульсами короче 250 мкс позволяет значительно снизить вероятность пробоя воздуха и экранирующее действие приповерхностной плазмы, и, как следствие, значительно повысить эффективность абляции за счет формирования вблизи испаряемой поверхности относительно долгоживущей горячей разрезанной газовой области.

3. Накапливающиеся микро- и наночастицы в аблируемых каналах в течение определенного времени после формирования несут на себе поверхностный заряд, преимущественно положительный, и могут эффективно удаляться внешним электрическим полем, в том числе в процессе абляции.

4. Многоимпульсный лазерный нагрев графеновых структур на подложке  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  короткими импульсами с интенсивностями значительно ниже порога испарительной абляции и наноабляции графита на воздухе приводит к устойчивой локальной трансформации поверхности графенового листа без его повреждения за счет перераспределения аккумулированных на интерфейсе графен - подложка слоев водного адсорбата по области поверхности размером  $\sim 1$  мкм .

5. Лазерноиндуцированное перераспределение адсорбата по границе графен-подложка, а также замещение/вытеснение водных слоев другими полярными жидкостями (этанолом и ацетоном) позволяют осуществлять контролируемое локальное изменение электронных и механических свойств многослойных графеновых структур.

**Научно-практическая значимость результатов.** Полученные результаты по методам подавления лазерного пробоя воздуха, инициируемого на наночастицах в глубоких аблированных каналах, позволяют значительно повысить точность и

производительность лазерной микрообработки металлов без привлечения сложного и дорогостоящего вакуумного оборудования. Лазерноиндуцированная трансформация многослойного графена на гидрофильной подложке позволяет создавать графеновые наноструктуры, обратимо и контролируемо управлять локальными физическими свойствами таких структур, не повреждая их. При этом наведенные свойства стабильны во времени и устойчивы к изменениям условий окружающей среды.

**Апробация работы и публикации.** Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих международных научных конференциях и семинарах: LOYS'2000; ICONO/LAT'05; LAT'07; ALT'06; CLEO'07; NDNC 2016; LPHYS, 2000, 2001; LPrM3 2006, 2007; Topical Meeting on Optoinformatics'08.

По результатам диссертационной работы имеется 32 публикации, из них 15 тезисов докладов на международных конференциях и семинарах, 3 работы в сборниках трудов международных конференций и 14 печатных работ в российских и иностранных реферируемых изданиях, включенных в перечень рекомендуемых ВАК РФ.

**Личный вклад.** Все результаты экспериментальных исследований и численного анализа, представленные в работе, получены лично или при непосредственном участии соискателя. Большинство экспериментальных методик с использованием различным лазерных систем и АСМ разработаны и созданы при непосредственном участии соискателя.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения и списка использованной литературы. Общий объем диссертации составляет 152 страницы, включая 75 рисунков и список литературы из 155 наименований.

#### **СОДЕРЖАНИЕ:**

**Первая глава** посвящена обзору литературы по тематике настоящей работы.

В §1 представлен обзор литературы по проблемам лазерной абляции короткими импульсами различных материалов и в частности сверления сквозных каналов. Проанализированы публикации, посвященные как методам снижения плазменной экранировки аблирующего лазерного излучения, так и оценкам параметров эрозионной плазмы и инициируемого ею пробоя воздуха вблизи аблируемой поверхности в условиях, близких к условиям проведения наших экспериментов. Рассмотренные результаты исследований позволяют характеризовать процессы релаксации параметров облученной области после окончания действия импульса облучения, что необходимо для поиска решения поставленных в работе задач по повышению эффективности лазерной абляции глубоких каналов.

В §2 проведен анализ литературы, посвященной наиболее распространенным методам получения графеновых пленок, и влиянию условий окружающей среды на их конечные свойства. Проанализирована способность графеновых структур на подложке SiO<sub>2</sub>/Si адсорбировать влагу из окружающего воздуха и ее роль в формировании конечных физических свойств графена. Представлен обзор современных методов лазерной нанобработки углеродных материалов с упором на лазерную модификацию графеновых пленок. Рассмотрены особенности взаимодействия лазерного излучения с такими материалами вблизи порога абляции или заметно ниже его. Отмечено влияния на нанобработку длительности лазерного импульса и длины волны излучения.

Проанализированы нюансы взаимодействия лазерных импульсов с графеном обладающим слоистой двумерной кристаллической решеткой..

**Вторая глава** посвящена исследованию процессов, протекающих при лазерной многоимпульсной абляции короткими импульсами глубоких каналов в стали.

В §1 описываются основные лазерные системы и экспериментальные методы, используемые для исследований абляционного формирования глубоких (глубиной  $>200$  мкм и до 1 мм) и узких каналов (диаметром  $\sim 10-100$  мкм) в стали. В экспериментах определяется средняя линейная скорость абляции, а также оптическое пропускание и морфология получаемых сквозных каналов в зависимости от характеристик окружающей среды и параметров лазерного излучения. Длины волн воздействующего излучения составляют 1,064 мкм (Nd:YAG) и 1,079 мкм (Nd:YAP). Длительность импульсов варьируется от 300 пс до 200 нс. Помимо традиционных лазеров с частотой повторения импульсов от 1 до 2000 Гц, для абляции стали используется оригинальный лазер, генерирующий за одну вспышку лампы накачки комбинированный импульс, состоящий из пуга пикосекундных импульсов с аксиальным периодом 3,5 нс и последовательности из 10–20 импульсов длительностью 200 нс с периодом 4–8 мкс, что отвечает эквивалентной частоте повторения  $\sim 200$  кГц.

§2 посвящен экспериментам по лазерной абляции стали одиночными субнаносекундными и комбинированными лазерными импульсами при атмосферном давлении. В экспериментах измеряется оптическое пропускание сквозных каналов двух типов. Так называемое «холодное» пропускание  $T_C$ , регистрируется при низкой плотности энергии ( $E$ ) лазерных импульсов, не превышающей порога абляции стали ( $E_{th} \approx 0,5-1$  Дж/см<sup>2</sup> для используемых в экспериментах коротких импульсов). Пропускание тех же каналов, измеряемое при аблирующих интенсивностях излучения, мы называем “горячим” оптическим пропусканием  $T_H$ .

Обнаружено, что  $T_C$  и  $T_H$  в полностью сформированных одиночными короткими лазерными импульсами каналах с аспектным отношением  $>1$  могут сильно отличаться друг от друга. При этом  $T_C$  близко к 100%, а  $T_H$  может падать до уровня в 10% с ростом интенсивности аблирующего излучения и частоты следования аблирующих импульсов, что указывает на наличие плазменной экранировки, возникающей в сформированных сквозных каналах, даже в том случае когда излучение не задевает его стенки. А наблюдаемый в экспериментах резкий спад средней линейной скорости абляции глубоких каналов одиночными импульсами в узком диапазоне интенсивностей (см. зависимости на рис.1, полученные при атмосферном давлении) можно отнести на счет ухудшения вентиляции каналов при достижении некоторой критической глубины.

Помимо роста разницы  $T_C$  и  $T_H$ , с увеличением толщины  $\delta$  стальных образцов наблюдается заметное уширение формируемых сквозных отверстий. Входной диаметр таких каналов получается больше выходного и может превосходить диаметр лазерной перетяжки  $d_w$  более чем в 5 раз. Подобное уширение не может быть всецело отнесено на счет расширения области гауссова пучка, плотность энергии в которой выше  $E_{th}$ . Оценки скорости разлета плазмы в такой геометрии показали, что наблюдаемое различие  $T_C$  и  $T_H$



не может быть объяснено и перекрытием падающего пучка поверхностной плазмой, стартующей со стенок канала. Столь заметное снижение пропускания и уширение канала связано с плазмой, генерируемой при лазерном пробое воздуха вблизи его оси.

При абляции упомянутыми выше комбинированными импульсами скорости абляции возрастают более чем на порядок при сравнимых с одиночными импульсами условиях облучения, а каналы получаются более узкими, близкими к размеру перетяжки лазерного пучка. При этом значительных различий между  $T_H$  и  $T_C$  не обнаруживается. Мы связываем это с изменением условий газовой среды при уменьшении времени между отдельными наносекундными импульсами комбинированного цуга.

В §3 анализируются результаты экспериментов при пониженном давлении воздуха. Средние линейные скорости сверления глубоких каналов в стали короткими импульсами заметно возрастают в вакууме (до двух порядков величины), а зависимость скорости от давления носит пороговый характер. Скачок скорости абляции достигается при сравнительно малом разрежении воздуха 0,2 бар, при этом исчезает зависимость от толщины образца. Резкий “энергетический” спад скорости абляции (см. рис.1) смещается в сторону меньших интенсивностей. Оптическое пропускание каналов полученных как в вакууме, так и с использованием комбинированных импульсов почти одинаково, что указывает на связь наблюдаемых явлений с плазмообразованием внутри глубоких кратеров. Причем особенность такого пробоя состоит в том, что для его возникновения, помимо достаточной глубины кратера, требуется давление близкое к атмосферному.

Для определения условий возникновения сильной плазменной экранировки заранее формировался сквозной канал большого диаметра ( $d \gg d_w$ ) в стальном образце толщиной 500 мкм и затем измерялось его оптическое пропускание в зависимости от энергии воздействующих лазерных импульсов ( $E_{in}$ ), как в частотном режиме (5Гц), так и одиночными импульсами с интервалами в несколько минут. Зависимость выходной энергии ( $E_{out}$ ) от  $E_{in}$  приведена на рис.2. Пунктирная линия соответствует 100% пропусканию канала. Наблюдаемая в канале экранировка не может быть отнесена ни на счет абляции боковых стенок канала, ни к эффекту оптического пробоя чистого воздуха, порог пробоя которого составляет  $\sim 150-300$  Дж/см<sup>2</sup>. Измеренный в эксперименте порог экранировки не превышает 15–20 Дж/см<sup>2</sup>, а оптическое пропускание в канале восстанавливается спустя время ( $\sim 100$  с), которое зависит от интенсивности, частоты и числа

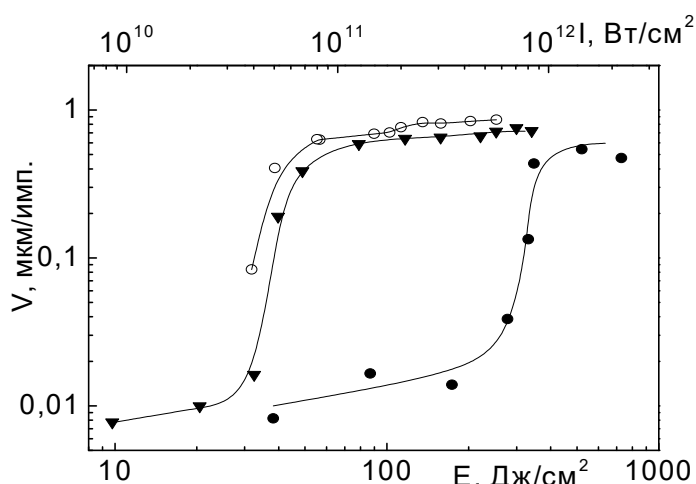


Рис.1 Зависимости средней линейной скорости абляции стали от  $E$  и интенсивности ( $I$ ) при атмосферном давлении ( $\nabla$ -  $\delta = 200$  мкм и  $\bullet$ -  $\delta = 500$  мкм) и давлении 1 мбар ( $\circ$  -  $\delta = 500$  мкм).

Длительность импульсов ( $\tau$ ) 0,3 нс.

лазерных импульсов. На основании всех полученных фактов сделан вывод, что возникновение такой низкопороговой экранировки связано с иницированием пробоя воздуха на аблированных микро- и наночастицах, которые накапливаются во время многоимпульсного лазерного воздействия и длительное время пребывают в “слабо вентилируемом” глубоком канале, а восстановление исходных условий пробоя чистого газа – со снижением их концентрации за счет оседания на стенки или удаления с конвективными потоками воздуха.

В §4 оценивается размер ( $d_{cl}$ ) частиц, инициирующих низкопороговую пробой воздуха. Мы предполагаем, что частицы вовлекаются в движение хаотическими соударениями с молекулами воздуха. Макроскопическое смещение при этом на расстояние  $\Delta x$  за время  $\Delta t$  оценивается как  $\overline{(\Delta x)^2} = 2D\Delta t$ . Коэффициент диффузии  $D$  для броуновского движения можно выразить через размер частицы  $d_{cl}$ :  $D = kT/(6\pi\eta d_{cl})$ , где  $\eta$  – вязкость воздуха при температуре  $T_{газ}$ . Считая, что  $T_{газ}$  комнатная и подставляя в качестве  $\Delta t$  время оседания частиц на стенках канала (60 с), а в качестве  $\Delta x$  его характерный радиус (60–80 мкм), получаем  $d_{cl} = 0,2$  мкм. Данное субмикронное значение выглядит реалистичным и объясняет отсутствие экранировки при допороговой энергии излучения в случае, если концентрация частиц невелика.

§5 посвящен анализу влияния частоты следования коротких лазерных импульсов на эффективность абляции в глубоких каналах. Установлена связь частоты с изменениями условий газовой среды и ее влияние на процессы формирования частиц внутри аблируемых отверстий. В экспериментах используется лазер генерирующий наносекундные импульсы ( $\tau = 20$  нс) следующие с частотами повторения ( $f$ ) от 5 Гц до 2 кГц. Сравнение частотных зависимостей скоростей абляции при двух давлениях (атмосферном и 300 мбар) окружающей среды показывает, что при  $f < 700$  Гц эффективность абляции не зависит от частоты, а понижение давления воздуха приводит к росту скорости, в указанном диапазоне частот, более чем на порядок величины. С дальнейшим ростом  $f$  до 2 кГц обе зависимости показывают рост линейной скорости абляции, но при нормальном давлении она растет существенно быстрее. Наблюдаемый рост средней скорости абляции при пониженном давлении связан, по всей видимости, с ростом температуры мишени. Экстраполяция в область более высоких частот позволяет предположить слияние двух зависимостей при  $f_0 \sim 4$  кГц. Это предположение подтверждается также совпадением при данных давлениях скоростей при использовании последовательностей наносекундных

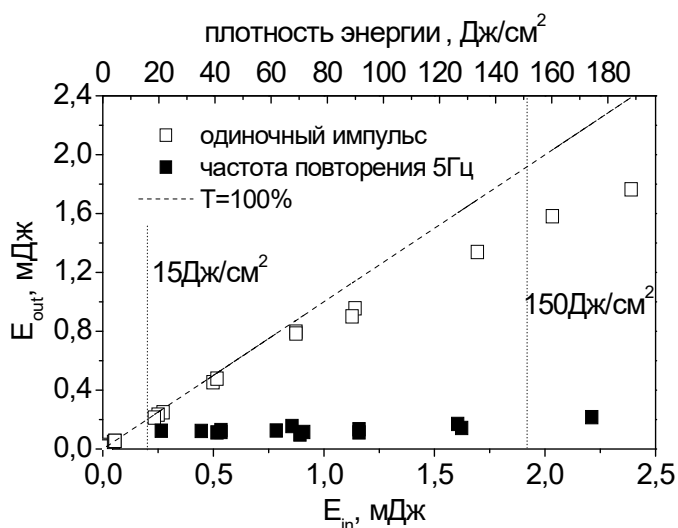


Рис.2 Энергии лазерных импульсов на выходе канала протяженностью 500 мкм,  $\tau=0,3$  нс

импульсов с эквивалентной частотой 200 кГц (комбинированный импульс). Средняя линейная скорость абляции в этом диапазоне частот перестает зависеть от атмосферного давления. Характеристики сверления стали становятся эквивалентны достигаемому в вакууме, включая морфологию аблированных кратеров. Боковой разлет плазмы пробоя перестает влиять на форму получаемых отверстий.

Обнаруженный резкий энергетический порог  $\sim 50-70$  Дж/см<sup>2</sup> на зависимостях средних линейных скоростей абляции от плотности падающей энергии лазерного излучения (рис.1) при разных давлениях окружающей среды указывает на то, что причину наблюдаемых отличий следует искать в особенностях плазмообразования вблизи аблируемой поверхности, а найденный нами характерный временной интервал  $\sim 250$  мкс ( $1/f_0$ ) свидетельствует о том, что эта причина пробоя возникает лишь спустя продолжительное время после окончания лазерного импульса.

Основные газодинамические параметры среды в области воздействия во время и после действия лазерного импульса были оценены для трех фаз процесса. В фазе 1 оценка скорости разлета плазмы по соотношениям [8] для характерной нашим экспериментам интенсивности лазерного излучения  $I = 5 \cdot 10^9$  Вт/см<sup>2</sup> показывает, что к концу действия лазерного импульса протяженность плазменного факела при одномерном расширении в условиях узкого канала составляет  $\sim 1$  мм, а максимальная электронная температура достигает  $3 \cdot 10^5$  К. Это означает, что плазма заведомо достигает внешней поверхности образца и ее дальнейший разлет становится близким в полусферическому. В фазе 2 за счет запасенной энергии и разницы давления плазменная область продолжает расширяться до достижения внутри нее атмосферного давления с образованием так называемого “огненного шара” [6], или в нашем случае “полушария”. Температура в центре этой горячей области к концу расширения достигает  $T_F = 5000-8000$  К, а ее размер и время формирования составляют  $R_F = 0,6$  мм и  $\tau = 2$  мкс, согласно полуэмпирическим соотношениям из [6]. В 3-ей фазе происходит медленное остывание газа в «огненной полушарии». Здесь доминируют процессы теплопереноса в металл. Образование вихрей при свободной конвекции газа в нашем случае маловероятно [9], радиационной составляющей теплопереноса можно пренебречь [10], поэтому мы рассматривали кондуктивный механизм в соответствии с уравнением теплопроводности:  $\rho(t)C(t)\partial T/\partial t - \text{div}[k(t)\text{grad}(T)] = 0$ . При его решении мы считали, что горячий газ остывает быстрее внутри канала, чем в полусфере, в силу большего отношения площади к объему. В расчетах мы рассматривали остывание внутри бесконечного цилиндрического канала радиусом 20 мкм, принимая во внимание температурную зависимость теплофизических констант газа и металла в виде ступенчатых функций. Давление газа при этом считали равным атмосферному.

Результаты численных расчетов температуры и плотности газа в центре канала показаны на рис.3. Видно, что на характерных временах  $\sim 250$  мкс, определенных нами по частотным зависимостям скоростей абляции, в центре канала сохраняется высокая температура (1500–2300 К) и плотность газа в несколько раз ниже атмосферной при нормальных условиях. Более того, данное значение плотности соответствует

разрежению, при котором в экспериментах наблюдался резкий рост средней скорости абляции (горизонтальная линия на рис.3).

Таким образом, показано, что в глубоких аблированных кратерах образуется относительно долгоживущая область разрежения, возникновение которой существенным образом сказывается на процессах плазмообразования под действием последующих лазерных импульсов, приводя к значительному уменьшению ее экранирующего действия. В результате средняя линейная скорость абляции возрастает более чем на порядок величины, а диаметры аблируемых каналов уменьшаются ввиду отсутствия заметного бокового расширения плазменного облака. Поскольку одной из основных причин такого расширения может являться возникновение низкого порога пробоя воздуха в глубоком кратере, содержащем аблированные микрочастицы, продолжительное существование горячей области в канале и вблизи поверхности может, в том числе, существенно замедлить процесс их конденсации.

В §6 описывается влияние изменения числа наносекундных пиков в комбинированном импульсе и временной задержки между ними на эффективность абляции протяженных каналов в стали. Установлено, что уменьшение их числа в комбинированном импульсе до 2-3-х значительно повышает среднюю скорость абляции. Основной причиной снижения эффективности абляции комбинированным импульсом с ростом числа пиков в нем является разогрев материала пичками следующими за первым из них, который, в свою очередь, инициирует создание разреженной горячей области у аблируемой поверхности. Аккумуляция тепла в мишени приводит к снижению порога плазмообразования, а следовательно к уменьшению времени необходимого для развития плазменной самоэкранировки аблирующего импульса.

Для определения влияния временной задержки на эффективность лазерной абляции короткими импульсами был модернизирован твердотельный лазер с внутривибраторным электрооптическим затвором. За одну вспышку лампы накачки генерируется два наносекундных импульса длительностью  $\sim 20$  нс с возможностью изменять относительную интенсивность каждого из пиков и интервал между ними в пределах 30–70 мкс. Наибольшую эффективность показывают парные импульсы, в которых первый импульс в три раза меньше второго по энергии. Влияния величины задержки в исследуемом диапазоне времен не обнаружено. При этом рост линейной скорости абляции в таком парном импульсе составляет до двух порядков величины по сравнению с одиночными короткими импульсами. Наблюдается также рост скорости абляции по сравнению с

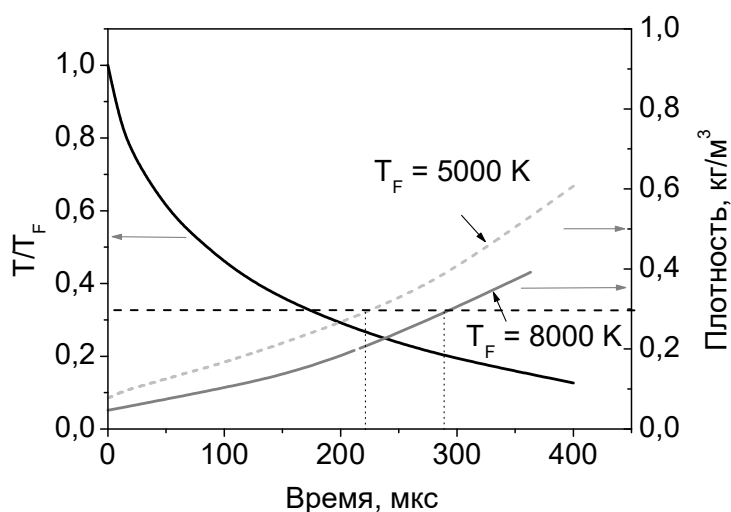


Рис.3. Расчетные зависимости относительной температуры и плотности газа в центре канала от времени.

результатами в вакууме. Столь высокую эффективность мы связываем не только с устранением низкорогового пробоя воздуха на микрочастицах, но и с оптимизацией структуры лазерной генерации: первый импульс, с меньшей энергией, только создает разреженную атмосферу в области абляции и разогревает мишень, а второй импульс максимально эффективно удаляет материал со дна аблированного кратера.

В §7 представлены результаты исследования влияния внешнего электрического поля на абляцию сквозных каналов в стали. Приложение постоянного электрического поля с  $U > 1$  кВ к конденсатору, в котором аблируемый образец выступает в роли задней его обкладки, а положительный потенциал прикладывается к внешней обкладке (со стороны которой подводится лазерное излучение), отделенной от образца диэлектриком толщиной  $\Delta l = 3$  мм, значительно повышает производительность лазерной абляции субнаносекундными импульсами, до уровней характерных для облучения в вакууме. Рост эффективности абляции стали отмечается, в наших условиях воздействия, лишь до глубин кратеров 600 - 700 мкм, что связано со снижением проникновения поля вглубь отверстий. Обратная полярность включения электрического поля не дает заметного результата. Таким образом, обнаружено, что значительная часть аблированного вещества, в формируемом канале несет на себе нескомпенсированный электрический заряд.

Измерения проводимости абляционного облака плазмы в схеме с конденсатором, но уже с воздушным зазором  $\Delta l = 1$  мм, при приложении импульсов напряжения амплитудой  $\sim 60$  В показывают, что основной вклад в сигнал проводимости от лазерной плазмы дают свободные электроны. Их движение вызвано как приложением внешнего поля, так и баллистическим расширением плазменного облака к внешнему электроду. Вклад последнего не превышает 10% в суммарном сигнале. Обнаружено, что помимо электронов в абляционном плазменном облаке содержится значительное число положительно заряженных горячих частиц. К моменту достижения электрода они охладились и окислились на воздухе, а дальше их заряд медленно стекает в обкладки через слой окисла. Исходя из сигналов проводимости, измеренных как во время действия лазерного аблирующего импульса, так и с задержкой в 100 мкс после окончания воздействия (это позволяет оценить сигнал формируемый заряженными частицами), можно оценить параметры таких частиц. По полученным данным максимальный электрический заряд частицы может составлять  $Q_{cl} = 5 \cdot 10^{-16}$  Кл при среднем ее диаметре  $d_{cl} = 0,2$  мкм. Оценка суммарной массы заряженных частиц, по измеренному сигналу проводимости, по оценкам заряда и скорости их дрейфа во внешнем поле, дает значение  $M = 2,6 \cdot 10^{-8}$  г, что близко к средней массе металла аблируемого за один лазерный импульс ( $4 \cdot 10^{-8}$  г). Это оценка массы сверху, т.к. за время между лазерными импульсами ( $> 100$  мкс) число частиц уменьшается.

Модифицированная схема измерительного конденсатора позволяет изучить морфологию и размерные характеристики аблированных заряженных частиц. При этом внешним электродом служит металлическое зеркало. При приложении к нему потенциала, частицы противоположного знака попадают на обращенную к образцу сторону зеркала. Обнаружено, что подавляющее число заряженных частиц несут положительный заряд и

имеют правильную сферическую форму. Гистограмма распределения таких частиц по размерам имеет максимум для диаметра  $\sim 0,4$  мкм. Полученные данные согласуются со сделанной ранее оценкой размера частиц  $d_{cl} = 0,2$  мкм. Оценки массы по полученным гистограммам показывают, что значительная часть аблированного материала сконцентрирована в заряженных частицах. Этот факт и то, что частицы несут преимущественно заряд одного знака позволяет эффективно удалять их внешним электрическим полем, значительно повышая эффективность лазерной абляции стали.

**Третья глава** посвящена исследованиям возможностей лазерной нанобработки графеновых пленок на подложке  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  короткими лазерными импульсами.

В §1 описывается методика, использованная во всех экспериментах по лазерному воздействию на графеновые структуры и позволяющая комбинировать лазерное воздействие (длительность импульсов  $\tau=10$  нс, длина волны  $\lambda=532$  нм, частота следования 0,5–2,5 кГц) и *in-situ* диагностику облучаемой поверхности методами АСМ с пространственным разрешением до 0,1 нм вдоль оптической оси и латерально - до 10 нм. Лазерное излучение фокусируется в пятно диаметром  $D_0 \sim 1$  мкм на поверхности образца оптическим трактом АСМ Ntegra SPECTRA M, что дает возможность контролировать облучаемый участок до и после воздействия, как оптическими методами, так и методами АСМ без переноса образца к месту диагностики. Это особенно важно в случае исследований такого двумерного материала как графен, чувствительного к изменению условий окружающей среды.

Предварительные эксперименты по многоимпульсной (до  $10^6$  имп.) абляции в атмосфере аргона и в воздухе поверхности высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), используемого при получении монокристаллического графена методами расслоения, показывают, что при плотностях энергии лазерного излучения ниже порога испарительной абляции графита  $E = 1$  Дж/см<sup>2</sup> наблюдается заметное снижение скорости абляции в атмосфере аргона по сравнению с воздействием на воздухе (до 6 раз), а средняя толщина удаляемого за один импульс материала в присутствии воздушного кислорода значительно меньше характерного межатомного расстояния графита (0,34 нм). После такого многоимпульсного лазерного воздействия ( $10^5$  имп.) регистрируются наноямки глубиной  $\sim 1$  нм, т.е. удаляются отдельные графеновые слои. Эти результаты показывают, что, как и в случае с алмазоподобными материалами, процесс удаления вещества при таких плотностях энергии протекает за счет лазерноиндуцированного низкотемпературного окисления на воздухе дефектов на поверхности графита, как исходных, так и возникших в результате лазерного воздействия, т.е. реализуется так называемый режим многоимпульсной наноабляции [5]. Измеренный порог начала наноабляции ВОПГ составляет  $E_{th} \sim 0,25\text{--}0,4$  Дж/см<sup>2</sup>.

В §2 приводятся результаты экспериментов по многоимпульсному лазерному воздействию на образцы 3–6-слойного монокристаллического графена, полученного методом механического расслоения и перенесенного на подложку  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  (толщина  $\text{SiO}_2$  300 нм). Анализ полученных данных показывает, что при плотностях энергии  $E_0 \approx 0,04$  Дж/см<sup>2</sup>, что значительно ниже порога наноабляции ВОПГ ( $E_{th} \approx 0,25$  Дж/см<sup>2</sup>),

наблюдается локальная модификация (появляется наноглубление) графеновой пленки, не связанная с удалением слоев графена. Об этом свидетельствует отсутствие изменения соотношения G и 2D пиков спектров комбинационного рассеяния (КР) до и после облучения, характерное для случая изменения числа слоев графена. Отсутствие изменений D пика свидетельствует о сохранении исходной структуры графеновой пленки.

При воздействии малым числом импульсов (от 1 до 100) с  $E_0 \approx 0,04$  Дж/см<sup>2</sup> не наблюдается заметного изменения профиля поверхности графена. С их увеличением до 1000 имп. появляются ямки глубиной меньше 1 нм в области воздействия.

При дальнейшем увеличении числа импульсов, модифицируемая область становится более однородной и ее латеральные размеры сравнимы с диаметром перетяжки лазерного пучка  $D_0$  (рис.4). При этом глубина ( $h$ ) получаемых нанократеров (до 2 нм) сравнима или даже превосходит расчетную толщину ( $d$ ) облучаемой графеновой пленки (3–6-слойному графену соответствует  $d = 1–2$  нм). Изменение частоты следования лазерных импульсов в пределах 0,5–2 кГц не оказывает влияния на морфологию трансформируемой поверхности. Воздействие сериями лазерных импульсов с  $E > E_0$  (на 15–20%) приводит к полному разрушению графеновой пленки в области облучения до подложки. Отсутствие при  $E \approx E_0$  признаков локального изменения числа монослоев графена при заметных изменениях в топографии поверхности, сохраняющаяся в течение длительного времени (>30 дней) на воздухе, может указывать на важную роль водного адсорбата в наблюдаемых трансформациях. Предположено, что под действием низкоинтенсивных лазерных импульсов происходит перераспределение слоев воды, адсорбированных в нормальных условиях не столько на внешней гидрофобной поверхности графена, сколько на интерфейсе графен - гидрофильная подложка. Наличие такого адсорбата на границе отмечается во многих исследованиях [11,12]. При нагреве в условиях импульсного лазерного воздействия возможно образование паровых полостей в облучаемой области под графеном и постепенное вытеснение молекул воды на периферию лазерного пятна. Вытеснение воды от центра пятна к периферии происходит как из-за разницы температур (в центре пятна она всегда выше), так и под действием градиента давления, оказываемого на слой жидкости за счет термоупругости нагреваемой поверхности подложки. При уходе водного адсорбата из области облучения, атмосферное давление постепенно толкает графеновый лист к подложке, образуя углубление на его поверхности. Бортик, образующийся вокруг модифицированной области (рис.4) также указывает на движение водного адсорбата от центра на периферию лазерного пятна облучения. К временной стабильности профиля наноямки графенового листа может приводить неполное удаление водного адсорбата из

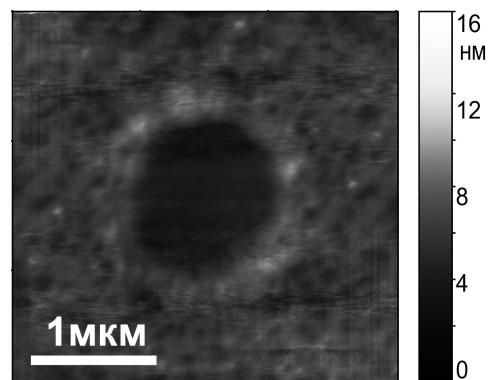


Рис. 4 Изображение АСМ области трансформации монокристаллического графена после многоимпульсного воздействия ( $E = 0,04$  Дж/см<sup>2</sup>,  $N = 3 \times 10^5$  имп.)

области воздействия и фазовый переход в таком тонком слое воды в твердое агрегатное состояние, лед [11,13], после окончания лазерного воздействия и быстрого радиального остывания области облучения за счет высоких теплофизических показателей графена.

В §3 анализируются экспериментальные результаты подтверждающие предположение о роли водного адсорбата в лазерноиндуцируемой трансформации поверхности графена. В экспериментах с монокристаллическим многослойным графеном на подложке, при плотности энергии излучения, превышающей  $E_0 = 0,04 \text{ Дж/см}^2$  на  $\sim 15\text{-}20\%$  происходит полное удаление графена с подложки. При этом толщина удаляемого материала с подложки составляла  $d \sim 4 \text{ нм}$ , что соответствует  $\sim 12$  графеновым монослоям и явно превышает возможную общую толщину графена в экспериментах. В то же время, предварительная многоимпульсная лазерная обработка поверхности графена с  $E_0 = 0,04 \text{ Дж/см}^2$  несколько увеличивает стойкость пленки к воздействию с  $E > E_0$ . Однако, и в этом случае, при значительном превышении  $E_0$  ( $1,4 \cdot E_0$ ), снова наблюдается разрыв графеновых пленок до подложки. Такое поведение может быть обусловлено наличием и не полным вытеснением водного адсорбата с интерфейса графен-подложка из облученной области в процессе первичного многоимпульсного воздействия с пороговым значением  $E_0$ . Облучение сериями импульсов с  $E \leq E_0$  графеновых образцов, выдержанных во влажной атмосфере (RH=90%), приводит к увеличению глубины получаемых кратеров с 1–2 нм до 2–3 нм, к более заметному выполаживанию их дна по сравнению с образцами, находившимися в нормальных условиях с RH = 25–40 % и к увеличению размеров бортиков вокруг нанократеров, что указывает на возрастание толщины водного адсорбата на границе графен-подложка до лазерного воздействия.

В §4 представлены результаты моделирование нагревания 4-слойного графенового образца в процессе поглощения им лазерной энергии за время  $\tau$  действия импульса, с учетом поглощения как в графеновой пленке ( $\alpha \approx 0,1$ ), так и в кремниевой подложке с теплоизолирующим ее от графена и адсорбата (в силу выполнения условия  $\exp(-H^2/(a\tau)) \ll 1$ ) слоем  $\text{SiO}_2$ , толщиной  $H = 300 \text{ нм}$ , обладающим более низкой, по сравнению с Si, температуропроводностью  $a$ . Также учитывается уменьшение теплопроводности графена относительно идеального случая свободного монослойного графена (с  $5300 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ ) вследствие увеличения числа слоев и взаимодействия фононов с подложкой [14]. При расчетах принят во внимание нагрев графена как под действием излучения, падающего на него извне, так и излучения, отраженного от границы  $\text{SiO}_2\text{-Si}$ . Приток тепла в графеновую пленку в этих условиях оценивается по формуле  $J(r,t) = \alpha [1 + (1 - R_0)(1 - \alpha)R] I_0 \exp(-4t^2/\tau^2 - 2r^2/w^2)$ , где  $R_0 = 0,05$  коэффициент отражения  $\text{SiO}_2$ , покрытого четырехслойным графеном [15],  $R_{Si} = 0,16$  – коэффициент отражения границы  $\text{SiO}_2\text{-Si}$ , а  $I_0$  – интенсивность в максимуме лазерного импульса с радиусом перетяжки  $w$ . Максимальный разогрев водяного слоя при этом составляет  $\Delta T \approx 100 \text{ К}$  в случае облучения с  $E_0 = 0,04 \text{ Дж/см}^2$ . Такой нагрев может приводить к образованию одной или нескольких паровых полостей под пленкой графена. В месте их появления термическое сопротивление контакта графен-подложка резко возрастает, что, в свою очередь, приводит к сущест-



венному повышению температуры графена ( $\Delta T_{MAX} = 300$  К в центре пятна облучения), дополнительному нагреву воды и к быстрому увеличению количества пара и давления.

Таким образом, полученные экспериментальные факты и численные оценки подтверждают предложенный механизм лазерной трансформации графеновых пленок на подложке SiO<sub>2</sub>/Si за счет лазерноиндуцированного перераспределения накапливаемых на интерфейсе графен-подложка слоев водного адсорбата.

В §5 проводится анализ, с помощью метода фазового контраста АСМ, изменений механических свойств поликристаллического CVD графена на SiO<sub>2</sub>/Si подложке, вызываемых его лазерноиндуцированной трансформацией. Наблюдаемая модификация пленок поликристаллического графена идентична обнаруженной на монокристаллических образцах. При этом порог механического разрушения в случае поликристаллических образцов несколько возрос до  $E_0 = 0,08 - 0,085$  Дж/см<sup>2</sup>, что все равно значительно ниже порога наноабляции ВОПГ ( $E_{th} = 0,25$  Дж/см<sup>2</sup>). Изменение порога разрушения, возможно, связано с изменением свойств CVD графена и значит с изменением динамики роста термического сопротивления контакта графен-подложка при лазерном нагреве, с процессом подготовки пленки на подложке и свойствами поверхности самой подложки.

В методе фазового контраста регистрируется сдвиг фазы колебаний зонда АСМ при изменении условий контакта зонда и сканируемой поверхности, ее микротвердости, зависящей, в случае графена, от наличия слоев водного адсорбата у его поверхности [16]. Нами обнаружено возрастание (отрицательный сдвиг фазы на рис.5в) микротвердости графеновой структуры непосредственно в области облучения в результате вытеснения из нее слоев водного адсорбата. При этом размер области на поверхности, в которой регистрируется изменение сдвига фазы резонансных колебаний кантилевера АСМ значительно превосходит размер перетяжки лазерного пучка, что говорит о заметно больших расстояниях, на которые происходит перераспределение адсорбата, нежели предполагалось по измерениям АСМ топографии поверхности.

При последующем воздействии серий лазерных импульсов на удалении ~1 мкм от пятна первичного облучения происходит обратное перемещение водного адсорбата, ,

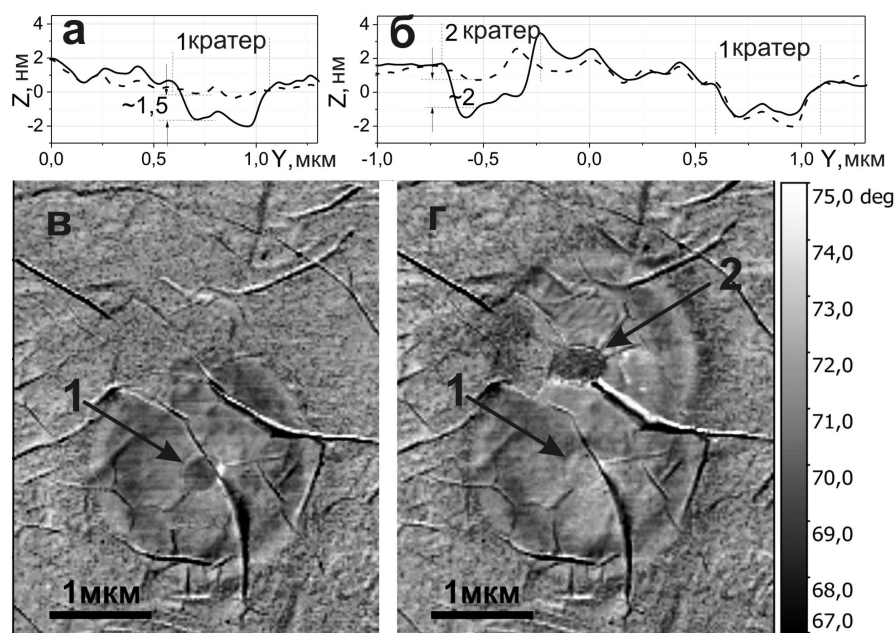


Рис.5 Профиль сечения рельефа CVD графена (а,б) и изображения, полученные в режиме фазового контраста АСМ (в,г) для первой (а,в) и повторной (б,г) серий лазерного облучения с числом импульсов в серии  $N=6 \times 10^5$  и  $E=0,07$  Дж/см<sup>2</sup>

т.е. в область первичного облучения. Это наиболее отчетливо видно по изображениям, полученным в режиме фазового контраста (рис.5г). Фазовый сдвиг (рис.5б,г) в месте первого воздействия возвращается, в отличие от рельефа поверхности графена (рис.5а,в), к значениям до лазерного воздействия. Таким образом, продемонстрирована реализация процедуры “запись - стирание” механических свойств графена на подложке.

§6 посвящен анализу локальных изменений электронных свойств поликристаллических CVD графеновых пленок на подложке под действием лазерного излучения. В экспериментах используется метод АСМ сканирующей Кельвин-микроскопии (СКМ), позволяющий определять изменения работы выхода электрона из материала  $\Delta W$  по измерениям поверхностного потенциала (что в нашем случае эквивалентно измерению контактной разности потенциалов) между проводящим зондом и исследуемой поверхностью  $\Delta V$  ( $\Delta W = -e\Delta V$ ).

В ходе тестирования CVD 3–6-слойных графеновых пленок на подложке обнаружено, что работа выхода локально изменяется под действием многоимпульсного лазерного облучения, а латеральный размер изменений  $\Delta W$  сравним с  $D_0$ . Эти изменения зависят от плотности энергии лазерных импульсов  $E$  (рис.6). Экспериментальные и теоретические исследования других авторов [17,18] показали, что изменение числа слоев графена и наличие полярных молекул водного адсорбата у поверхности графена и подложки могут сильно влиять на его электронные свойства. Работа выхода может меняться в виду переноса электронов из графена в пограничные слои воды, а при увеличении числа слоев графена - за счет экранировки заряда инициируемого на границе графен-подложка. Нами обнаружено, что поверхностный потенциал пленки в области лазерного воздействия возрастает с ростом плотности энергии до порогового значения  $E_0=0,08$  Дж/см<sup>2</sup> (рис.6), а наведенный лазерным воздействием эффект сохраняется длительное время. Мы связываем рост  $\Delta V$  с уменьшением толщины слоя адсорбата, вытесняемого на периферию зоны облучения. При разрыве графеновой пленки, с увеличением  $E > E_0$ , пути миграции воды на границе графен-подложка во время и после лазерного воздействия меняются, что приводит к спаду  $\Delta V$  на зависимостях рис.6. Также, появление свободного притока водного адсорбата на указанной границе при  $E > E_0$  объясняет расхождение двух зависимостей на рис.6: вблизи места разрыва пленки слои адсорбата быстрее восстанавливаются, за счет притока воды из окружающей атмосферы после окончания лазерного воздействия.

Таким образом, показано, что лазерноиндуцированная трансформация графеновых пленок без их повреждения приводит к локальному и воспроизводимому снижению и

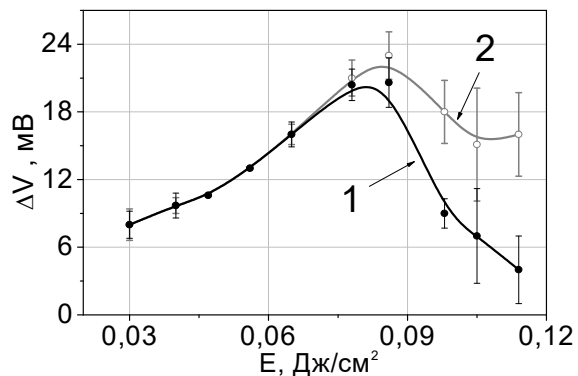


Рис.6. Зависимости  $\Delta V(E)$  в центре пятна облучения (1) и в максимуме по пространственному распределению потенциала (2).

стабилизации работы выхода электронов графена относительно ее исходного уровня (5,27 эВ), приближая к значениям характерным для «идеального» графена (4,6 эВ).

Воздействуя на поверхность пленки сфокусированным лазерным излучением по заданной сетке можно получать графеновые элементы с измененной работой выхода электрона. На рис.7 показан пример матрицы из элементов с модулированной работой выхода электрона из многослойного монокристаллического графена на  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , полученный в результате лазерного воздействия многоимпульсными сериями ( $N=3 \cdot 10^5$  имп.,  $E=0,035$  Дж/см<sup>2</sup>) в узловых точках равномерной сетки с шагом 2 мкм.

В §7 описываются исследования лазерноиндуцированных изменений электронных свойств графеновых структур при замещении водного адсорбата на границе CVD графен -  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  подложка органическими полярными растворителями, хорошо растворимыми в воде, этанолом и ацетоном.

В графеновых образцах после многодневной выдержки в этаноле, жидкости с меньшим дипольным моментом чем у воды, отмечается частичное вытеснение/замещение им водного адсорбата, на что указывает временное повышение поверхностного потенциала графена на  $\Delta V \leq 100$  мВ по всей поверхности образца или, что эквивалентно, к уменьшению работы выхода на  $\Delta W_{gr} \leq 100$  мэВ. Данное снижение может быть обусловлено как удалением водных слоев с границы графен-подложка, за счет испарения в атмосферу водно-спиртового раствора, так и замещением молекул воды молекулами этанола на указанной границе. При этом выдерживание на воздухе в течение семи суток приводит к восстановлению исходного уровня. При лазерном воздействии сразу после выдержки в этаноле наблюдается дополнительное, но уже локальное, увеличение поверхностного потенциала на  $\Delta V \sim 30-50$  мэВ. После окончания лазерного воздействия идет постепенное снижение наведенного  $\Delta V$ , что говорит о правильности предположения о частичном замещении воды этанолом. Таким образом, выдерживание образцов в этаноле позволяет расширить возможности контролируемого изменения электронных свойств многослойного графена на гидрофильной подложке. Выдерживание в этаноле предварительно облученного образца приводит к полному стиранию «записанной» лазерным излучением «информации». При этом, как уже отмечалось, последующее выдерживание образца в нормальных условиях на воздухе при атмосферной влажности полностью восстанавливает исходные свойства графеновой пленки за счет испарения этанола и диффузии на границу молекул воды из воздуха.

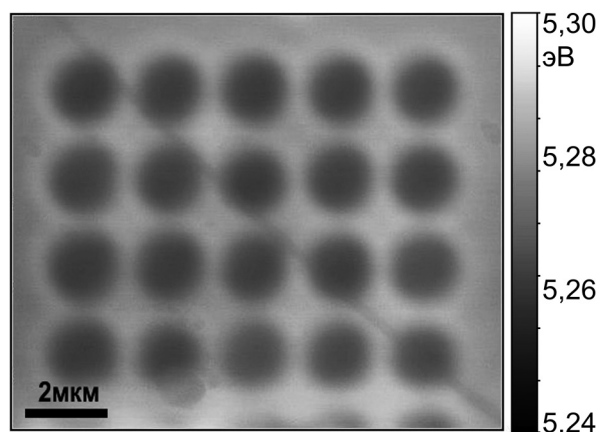


Рис. 7. Изображение СКМ распределения работы выхода по поверхности графена после лазерного воздействия с  $E=0,035$  Дж/см<sup>2</sup>,  $N=3 \cdot 10^5$  имп. в каждом узле матрицы.

Таким образом, был продемонстрирован процесс “перезаписи” многоимпульсным излучением микрообластей с измененными электронными свойствами.

Использование ацетона для замещения водного адсорбата с дипольным моментом  $\mu_W=1,8$  D на границе графен-подложка как более полярную жидкость ( $\mu_A=2,84$  D) (в отличие от этанола с  $\mu_E=1,68$  D), привело также к снижению, а не к ожидаемому в этом случае росту работы выхода  $W_{gr}$ . Согласно дипольному механизму воздействия адсорбата на графен [17] замещение водных слоев более полярной жидкостью должно приводить к увеличению дырочного допирования графена и повышению  $W_{gr}$ . В наших экспериментах отмечено, что водно-спиртовая смесь оказывает более слабое влияние на электронные состояния графена, чем чистый водный адсорбат, вызывая понижение работы выхода электронов графена. Изменения же  $W_{gr}$ , вызываемые ацетоном, заметно больше (рост  $\Delta W_{gr}$  до 150 мэВ), а лазерное многоимпульсное воздействие на графеновую пленку сразу после выдержки в ацетоне уже не оказывает заметного влияния на ее локальные свойства. Эти факты, а также значительно более быстрое восстановления на воздухе исходного уровня  $W_{gr}$ , по нашему мнению, указывают на уменьшение толщины слоя водного адсорбата до минимально возможных для исследуемых структур и отсутствие адсорбата ацетона на границе графен-подложка. В противном случае сильнополярные молекулы ацетона должны были вызвать увеличение  $W_{gr}$ . Вытеснение водного адсорбата начинается с образования на границе графен-подложка бинарного азеотропа ацетон-вода. Это происходит путем проникновения ацетона на границу через дефекты (края) графенового листа, и за счет диффузии молекул воды через решетку графена, т.к. размер молекулы ацетона ( $7,5 \text{ \AA}$ ) заметно больше размера ячейки графена ( $2,5 \text{ \AA}$ ), который сравним с размером молекулы воды ( $2,9 \text{ \AA}$ ). Параллельно происходит испарение образованной таким образом бинарной смеси. В результате такой «сушки» большая часть молекул воды вытягиваются с интерфейса графен-подложка во внешнюю среду, в процессах приток-отток ацетона наступает динамическое равновесие. Как только образец переносится на воздух, начинается снова испарение образовавшейся бинарной смеси. Наблюдаемое далее снижение уровня поверхностного потенциала (рост  $W_{gr}$ ) необлученной области по мере выдержки образца на воздухе при нормальной влажности и восстановление отклика графеновых структур на лазерное низкоинтенсивное воздействие указывает на возобновление процесса адсорбции воды на границу графен-подложка.

Продemonстрированное реверсивное вытеснение водного адсорбата с интерфейса графен-подложка молекулами этилового спирта и ацетона может значительно расширять возможности лазерноиндуцированного управления электронными свойствами графеновых структур на подложке  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ .

**Заключение.** В ходе проделанной работы был обнаружен и объяснен ряд закономерностей, проявляющихся при многократном воздействии коротких лазерных импульсов как в процессе интенсивной лазерной абляции (например, стали), так и с интенсивностями значительно ниже порога испарения материала (графен на подложке).

I. Установлено, что в глубоких каналах при многоимпульсной абляции стали короткими (300 пс–200 нс) высокоинтенсивными ( $10^{10}$ – $10^{13}$  Вт/см<sup>2</sup>) лазерными импульсами значительная часть (до 90%) падающей энергии поглощается и рассеивается из-за пробоя воздуха. Он инициируется на долгоживущих частицах микронного и субмикронного размеров, накапливающихся в канале за время между лазерными импульсами. Образующееся при этом на значительном расстоянии от дна аблируемого кратера плазменное облако существенно искажает геометрию получаемых сквозных каналов.

Предложены и реализованы методы подавления такого многоимпульсного пробоя воздуха. Показано, что это возможно при использовании лазерных систем, работающих с высокими частотами повторения лазерных импульсов (свыше  $\sim 4$  кГц), за счет формирования относительно долгоживущей (до 250 мкс) горячей и разреженной области газа вблизи зоны фокусировки излучения. При этом значительно снижается вероятность формирования микрочастиц и, следовательно, пробоя на них, что приводит к резкому повышению эффективности лазерной абляции. Обнаружено, что значительная часть частиц, накапливающихся в аблированных глубоких каналах, несет поверхностный заряд и он преимущественно положительный. Разработан метод повышения порога пробоя за счет удаления таких микрочастиц из области лазерного облучения с помощью внешнего электрического поля. Оценены основные параметры (размеры, средний поверхностный заряд, суммарный объем) таких микрообъектов.

II Обнаружен эффект нанопрофилирования 3–6-слойных графеновых пленок на гидрофильных подложках SiO<sub>2</sub>/Si в результате многократного воздействия ( $N \sim 10^3$ – $10^6$  имп.) наносекундными лазерными импульсами с интенсивностями ( $I < 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>) значительно ниже пороговых значений испарительной абляции графена и графита. Предложен механизм этого эффекта, согласно которому лазерная многоимпульсная трансформация поверхности графена идет за счет постепенного вытеснения из области воздействия на периферию адсорбированных на границе графен-подложка слоев водного адсорбата. После окончания лазерного воздействия полученные наноямки демонстрируют высокую стабильность (>1000 часов) в нормальных лабораторных условиях.

Показано, что можно управлять локальными электронными и механическими свойствами графеновых структур путем многократного воздействия такого низкоинтенсивного лазерного излучения, как самостоятельно за счет вытеснения из области облучения водного адсорбата, так и в комбинации с частичным замещением/удалением слоев воды органическими жидкостями (этанол, ацетон). Продемонстрировано, что такое комбинированное перераспределение водных слоев адсорбированных в нормальных условиях между гидрофильной подложкой и графеновой пленкой приводит к суммарному локальному снижению работы выхода электронов графена на  $\Delta W_{gr} = 150$  мэВ, приближая ее значение к «идеальному» графену ( $W_{gr0} \sim 4,6$  эВ).

### Список использованной литературы:

1. Гук И.В., Шандыбина Г.Д., Яковлев Е.Б. Роль эффекта накопления тепла в многоимпульсных режимах лазерной фемтосекундной структуризации кремния // Физика и техника полупроводников. 2016. **50**, № 5. с. 706–710.
2. Weber R., Graf T., Berger P. et al. Heat accumulation during pulsed laser materials processing // Opt. Express, 2014. **22**, № 9. с. 11312.
3. Kerse C., Kalaycioglu H., Elahi P. et al. Ablation-cooled material removal with ultrafast bursts of pulses // Nature. 2016. **537**, № 7618. с. 84–88.
4. Першин С.М., Бухаров А.Ю. О повышении контраста эмиссионных спектров лазерной плазмы при двухимпульсном облучении поверхности излучением неодимового лазера // Квантовая электроника. 1992. **19**, № 5. с. 446–449.
5. Komlenok M.S., Kononenko V.V., Ralchenko V.G., Pimenov S.M., Konov V.I. Laser induced nanoablation of diamond materials // Phys. Procedia, 2011. **12**. с. 37–45.
6. Прохоров А.М., Конов В.И., Урсу И. Взаимодействие лазерного излучения с металлами. М:Наука, 1988. 242 p.
7. Булгаков А.В., Булгакова Н.М. Тепловая модель импульсной лазерной абляции в условиях образования и нагрева плазмы, поглощающей излучение // Квантовая электроника. 1999. **27**, № 2. с. 154–158.
8. Буфетов И.А., Кравцов С.Б., Федоров В.Б. Термодинамические параметры наносекундной плазмы на твердой мишени в поле излучения гармоник мощного неодимового лазера с резким передним фронтом импульса // Квантовая электроника. 1996. **23**, № 6. с. 535–538.
9. Теплофизический справочник / под ред. Юренев В.Н., Лебедев П.Д. Москва: М.:Энергия, 1976. 896 с.
10. Агеев В.П., Барчуков А.И., Бункин Ф.В. и др. Нагрев металлов излучением импульсного CO<sub>2</sub>-лазера // Квантовая электроника. 1979. **6**, № 1. с. 78–85.
11. Lee M.J., Choi J.S., Kim J.-S. et al. Characteristics and effects of diffused water between graphene and a SiO<sub>2</sub> substrate // Nano Res., 2012. **5**, № 10. с. 710–717.
12. Lee D., Ahn G., Ryu S. Two-dimensional water diffusion at a graphene–silica interface // J. Am. Chem. Soc., 2014. **136**, № 18. с. 6634–6642.
13. Asay D.B., Kim S.H. Evolution of the adsorbed water layer structure on silicon oxide at room temperature // J. Phys. Chem. B, 2005. **109**, № 35. с. 16760–16763.
14. Jang W. Chen Z., Bao W., Lau C.N., Dames C. Thickness-dependent thermal conductivity of encased graphene and ultrathin graphite // Nano Lett., 2010. **10**, № 10. с. 3909–3913.
15. Skulason H.S., Gaskell P.E., Szkopek T. Optical reflection and transmission properties of exfoliated graphite from a graphene monolayer to several hundred graphene layers // Nanotechnology. 2010. **21**, № 29. с. 295709.
16. Nguyen T., Gu X., VanLandingham M.R. et al. Characterization of coating system interphases with phase imaging AFM // The 24th Annual Meeting of the Adhesion Society. 2001. с. 68–70.
17. Shim J., Lui C.H., Ko T.Y. et al. Water-gated charge doping of graphene induced by mica substrates // Nano Lett., 2012. **12**, № 2. с. 648–654.
18. Bollmann T.R.J., Antipina L.Yu., Temmen M. et al. Hole-doping of mechanically exfoliated graphene by confined hydration layers // Nano Res., 2015. **8**, № 9. с. 3020–3026.

### Список основных публикаций Пивоварова П.А. по теме диссертации:

1. Klimentov S.M., Garnov S.V., Kononenko T.V., Konov V.I., Pivovarov P.A. and Dausinger F., High rate deep channel ablative formation by picosecond-nanosecond combined laser pulses // Applied Physics A, 1999, **69**, с. S633-S636.
2. Климентов С. М. , Кононенко Т. В. , Пивоваров П. А. , Гарнов С. В. , Конов В. И. , Прохоров А. М. , Брайтлинг Д. , Даусингер Ф., Роль плазмы в абляции материалов ультракороткими лазерными импульсами // Квантовая электроника, 2001, **31**, №5 , с. 378–382.
3. Климентов С.М., Гарнов С.В., Конов В.И., Кононенко Т.В., Пивоваров П.А., Царькова О.Г., Брайтлинг Д., Даусингер Ф., Роль низкопорогового пробоя воздуха в абляции материалов короткими лазерными импульсами // 2004, Труды ИОФАН, **60**, с.13-29.
4. Климентов С.М., Пивоваров П.А., Конов В.И., Брайтлинг Д., Даусингер Ф., Лазерная микрообработка в газовой среде при высокой частоте повторения аблирующих импульсов // Квантовая электроника, 2004, **34**, №.6, с.537-540.
5. Klimentov S.M., Garnov S.V., Konov V.I., Kononenko T.V., Pivovarov P.A., Tsarkova O.G., Breitling D., Dausinger F., Effect of low-threshold air breakdown on material ablation by short laser pulses // Physics of Wave Phenomena, 2007, **15** №1, с. 1–11.
6. Klimentov S.M., Pivovarov P.A., Konov V.I., Klimentov D.S., Dausinger F., Generation of long-living charged nanoparticles at ablation in air and their role in pulsed microdrilling // Laser Physics, 2008, **18** №6, с. 1–6.
7. Frolov V.D., Pivovarov P.A., Zavedeev E.V., Komlenok M.S., Kononenko V.V., Konov V.I., Laser nanoablation of graphite // Applied Physics A, 2014, **114**, №1, с. 51-55.
8. Фролов В.Д., Пивоваров П.А., Тупицин И.М., Заведеев Е.В., Переверзев В.Г., Конов В.И., Лазерная наноабляция графита в атмосфере аргона. // Краткие сообщения по физике ФИАН, 2014, **41**, №11, с. 38-42.
9. Фролов В.Д., Заведеев, Е.В., Пивоваров П.А., Григоренко А.Н., Конов В.И., Вода на границе графен-подложка: взаимодействия с короткими лазерными импульсами // Квантовая электроника, 2015, **45**, №12, с. 1166–1170.
10. Frolov V.D., Pivovarov P.A., Zavedeev E.V., Khomich A.A., Konov V.I., Laser-induced local profile transformation of multilayered graphene on a substrate // Optics and Laser Technology, 2015, **69**, №6, с. 34-38.
11. Pivovarov, P.A., Frolov, V.D., Zavedeev, E.V., Khomich, A.A., Konov, V.I., Laser induced modification of mechanical properties of nanostructures: graphene-water adsorbate-substrate // Laser Physics, 2016, **26**, №8, art. no. 084002.
12. Frolov V.D., Pivovarov P.A., Zavedeev E.V., Konov V.I., Influence of laser irradiation on local electronic properties of graphene in the presence of water adsorbate // Optics and Laser Technology, 2017, **90**, с.216-221.
13. Пивоваров П.А., Фролов В.Д. , Заведеев Е.В. , Конов В.И. , Лазерно-индуцированная модификация графена в присутствии этанола на границе графен–подложка // Квантовая электроника, 2017, **47**, №11, с.1017–1022.
14. Пивоваров П.А., Фролов В.Д., Заведеев Е.В., Конов В.И., Изменение электронных свойств графена в присутствии паров ацетона // Краткие сообщения по физике ФИАН, 2018, **41**, №11, с. 38-42.