

Модификация поверхности графита в водной среде при импульсном лазерном воздействии

В. И. Журавлева¹⁾, М. И. Маркевич²⁾, В. А. Зайков³⁾

¹⁾ Военная академия Республики Беларусь, Минск, Беларусь.

²⁾ Физико-технический институт НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: a.chaplanov@gmail.com

³⁾ Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь, e-mail: zaikov@bsu.by

Методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и комбинационного рассеяния света (КРС) исследована морфологии поверхности и фазовый состав графита марки МПГ-6 после воздействия наносекундных импульсов лазера в двухимпульсном режиме в диапазоне плотностей мощности $(1,3-2,0) \cdot 10^7$ Вт/см² и времени воздействия 30-60 мин. Представлены результаты по изменению морфологии поверхности, установлено, что происходит выглаживание поверхности в зоне кратера под воздействием лазерного излучения в водной среде на длине волны 1064 нм.

Ключевые слова: лазерное воздействие; сканирующая электронная микроскопия; комбинационное рассеяние; графит МПГ-6; структура.

Modification of the graphite surface in an aqueous environment under pulsed laser irradiation

V. I. Zhuravleva¹⁾, M. I. Markevich²⁾, V. A. Zaikov³⁾

¹⁾ Military Academy of the Republic of Belarus, Minsk, Belarus.

²⁾ Physical-Technical Institute of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: a.chaplanov@gmail.com

³⁾ Belarusian State University, Minsk, Belarus, e-mail: zaikov@bsu.by

The surface morphology and phase composition of graphite of MPG-6 grade after exposure to nanosecond laser pulses in two-pulse mode in the range of power densities $(1.3-2.0) \cdot 10^7$ W/cm² and exposure time 30–60 min are investigated by scanning electron microscopy (SEM) and Raman light scattering (SLS) methods. The results on surface morphology change are presented, it is established that surface smoothing in the crater zone occurs under the influence of laser radiation in aqueous medium at the wavelength of 1064 nm.

Keywords: laser exposure; scanning electron microscopy; Raman scattering; graphite MFG-6; structure.

Введение

Глобальная тенденция развития современной технологии материалов – это широкое применение лазеров. С помощью лазерных технологий достигнуты результаты, которые не могут быть реализованы другими техническими средствами. В последнее время значительный научный и практический интерес вызывают работы по модифицированию поверхности графита под определенные задачи (атомная энергетика, биомедицинские технологии, электроника). Морфология поверхности является основным фактором, влияющим на свойства материала.

1. Результаты и обсуждение

В качестве объекта исследования был выбран графит марки МПГ-6, его свойства представлены в работе [1]. Для исследования морфологии поверхности применялся сканирующий электронный микроскоп Mira 3 (Tescan, Чехия). Для обработки материала использован лазер на алюмоиттриевом гранате (LS-2134D) с длиной волны 1064 нм, генерирующий в двухимпульсном режиме (импульсы разделены временным интервалом 3 мкс, длительность импульсов 10 нс, частота следования импульсов 10 Гц, энергия одиночного импульса ~ 0,05 Дж), время воздействия 60 мин., интервал плотности мощности $(1,3-2) \cdot 10^7$ Вт/см². В качестве среды, в которой находилась мишень (графит марки МПГ-6), применяли дистиллированную воду [2]. На рис. 1 показана микрофотография поверхности мишени после лазерного воздействия.

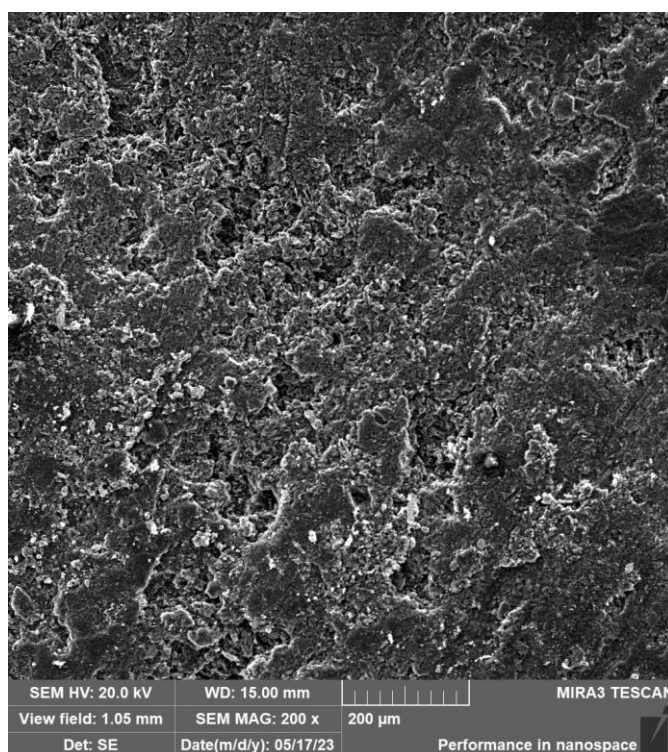


Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности графита марки МПГ-6 после лазерного воздействия, время воздействия 60 мин., плотность мощности $1,65 \cdot 10^7$ Вт/см²

Из рис. 1 видно, что поверхностный слой значительно модифицируется. Данный мелкокристаллический материал представляет собой пространственную сетку из кристаллитов, возможно, с аморфной межкристаллитной границей, причем разрушение поверхности происходит интенсивнее из межкристаллитной фазы. Наблюдаемые изменения рельефа поверхности после лазерного воздействия говорят о выглаживании поверхности в зоне кратера под воздействием лазерного излучения и связаны с изменением фазового состава поверхности графита марки МПГ-6 после лазерного воздействия.

Данные по фазовому составу облученной поверхности мишени получали из анализа спектров комбинационного рассеяния. Спектры КРС измерялись на установке спектрально-аналитического комплекса на основе сканирующего конфокального микроскопа Nanofinder HighEnd фирмы LOTIS-ТII (Беларусь-Япония). Спектры КРС возбуждались линией твердотельного Nd-лазера с длиной волны 532 нм и регистрировались при комнатной температуре. Детектором служила охлаждаемая ПЗС-камера. Зондирующее пятно имело диаметр 1 мкм.

На рис. 2 представлены спектры комбинационного рассеяния материала катода и полученных образцов. Для идентификации структуры полученных пленок использовали разложение исходных спектров на лоренцианы. Наличие в спектре характерных D ($1330 - 1420 \text{ см}^{-1}$) и G ($1530 - 1580 \text{ см}^{-1}$) полос свидетельствует о наличии графитоподобных связей (углерод в состоянии sp^2 -гибридизации) в структуре исследуемых покрытий [3].

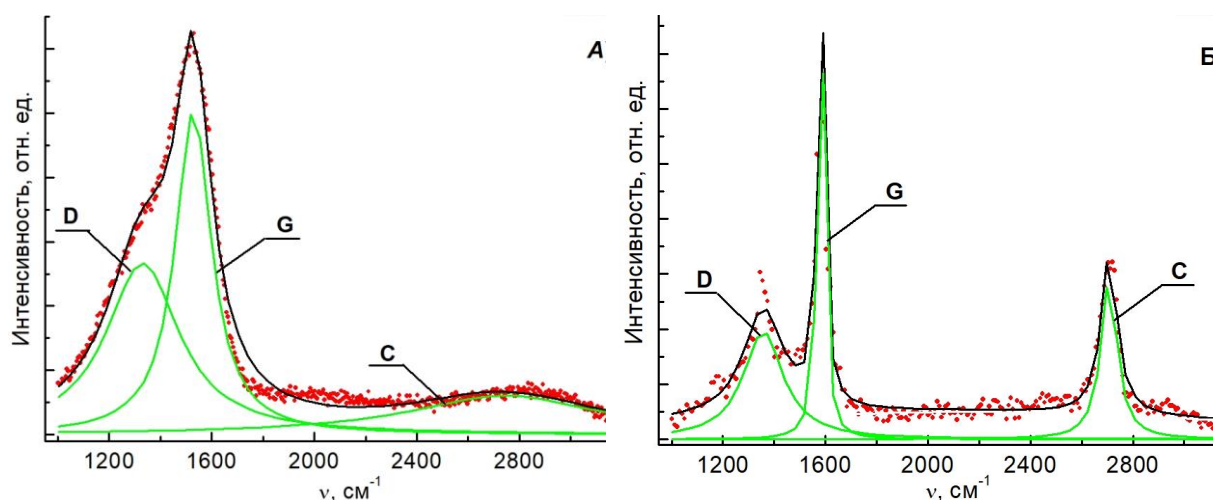


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния графита марки МПГ-6 до (А) и после (Б) лазерного воздействия, время воздействия 60 мин, плотность мощности $1,65 \cdot 10^7 \text{ Вт/см}^2$

D-пик характеризует дефектность структуры. Изменение его максимума интенсивности относительно G-рефлекса обусловлено формированием пленок с разным уровнем структурного совершенства. Появление четкого D-пика после лазерного воздействия обусловлено упругим рассеянием электронов на дефектах [3]. Результаты исследования структуры пленок по спектрам КРС представлены в таблице.

Характеристика структуры графита марки МПГ-6 до и после лазерного воздействия

| Графит МПГ-6 | D | | G | | I_D/I_G |
|-------------------------|------------------------|------------------------------------|------------------------|------------------------------------|-----------|
| | $\nu, \text{ см}^{-1}$ | $\Delta\nu_{1/2}, \text{ см}^{-1}$ | $\nu, \text{ см}^{-1}$ | $\Delta\nu_{1/2}, \text{ см}^{-1}$ | |
| До обработки лазером | 1335 | 188 | 1529 | 84 | 1,07 |
| После обработки лазером | 1359 | 108 | 1569 | 32 | 0,89 |

Из данных по классификации углеродных материалов по спектрам КРС, приведенных в [4], видно, что материал катода относится к категории коммерческого графита. В таблице приведены отношения пиковых интенсивностей I_D/I_G , что позволяет определить размер кристаллитов L_a через соотношение Кёнинга по формуле [3]:

$$L_a = C(\lambda) \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1}, \quad (1)$$

где L_a – размер кристаллитов; $C(\lambda = 532 \text{ нм}) \approx 19,225 \text{ нм}$ – коэффициент, зависящий от длины волны возбуждающего света; I_D – интенсивность D- пика; I_G – интенсивность G- пика.

Расчеты, выполненные по формуле 1, показывают, что первоначальный средний размер кристаллитов в графите марки МПГ-6 равный $L_a = 20,57 \text{ нм}$ под воздействием лазерного излучения уменьшается на 17 % до величины $L_a = 17,11 \text{ нм}$. Лазерное воздействие приводит также к уменьшению полуширины $\Delta\nu_{1/2}$ как D, так и G полос в спектре КРС. Для D- пика уменьшение $\Delta\nu_{1/2}$ равно 40 %, а для G – пика - 50 %, что может свидетельствовать о дроблении кристаллитов углерода под действием лазерной обработки. Об этом же свидетельствует сдвиг D и G полос в область больших частот [4], так D- пик сдвигается со значения $\nu = 1335 \text{ см}^{-1}$ до значения $\nu = 1359 \text{ см}^{-1}$, а G- пик - с $\nu = 1335 \text{ см}^{-1}$ до значения $\nu = 1359 \text{ см}^{-1}$.

Заключение

Показана возможность модификации поверхности графита лазерным излучением. Методами сканирующей микроскопии (СЭМ) и комбинационного рассеяния света (КРС) выявлены изменения морфологии поверхности, фазового состава после лазерного воздействия в диапазоне плотности мощности $(1,3-2) \cdot 10^7 \text{ Вт/см}^2$ и времени воздействия 60 мин. Результаты исследований модифицированной поверхности методом комбинационного рассеяния света показали изменение фазового состава. Появление четкого D- пика ($\sim 1359 \text{ см}^{-1}$) обусловлено как за счет неупругого рассеяния возбужденных электронов на фононах, так и упругого рассеяния электронов на дефектах

Библиографические ссылки

1. Графит как высокотемпературный материал. - Сборник статей // пер. с англ. под ред. К. П. Власова, М.: Мир. 1964. 420 с.
2. Markevich M. I., Piskunov F. A. In sulphurous liquids under action of chock waves // High Power Laser Science and Engineering. 1995 . Czech R. NATO Advanced study institute. Karlovy Vary. P. 49–52.
3. Ferrari A. C. Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond //The Royal Society/2004. V 362. P.2477–2512.
4. Chu P. K., Li L. Characterization of Amorphous and Nanocrystalline Carbon Films // Materials Chemistry and Physics. 2006. Vol. 96. P. 253–277.