

ВОЗДЕЙСТВИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ВЕЩЕСТВО**Поверхностные, структурные и механические свойства циркония после абляции его излучением эксимерного KrF-лазера*****Нисар Али, Умм-и-Калсум, Шазия Башир, Нарджис Бегуммад, Сайед Вагас Ахмад**

Исследовано влияние окружающей среды – газа (воздух) и жидкости (пропанол) – на поверхностные, структурные и механические свойства образцов циркония после воздействия на них излучения эксимерного KrF-лазера (длина волны 248 нм, длительность импульсов 20 нс, частота их следования 20 Гц). Образцы подвергались воздействию различного числа лазерных импульсов, от 500 до 2000, в обеих средах. Различные характеристики обрабатываемых мишеней (морфология поверхности, химический состав, кристаллическая структура и твердость) анализировались дополняющими друг друга методами, такими как сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, рентгеновская дифрактометрия, спектроскопия комбинационного рассеяния, а также с использованием твердомера Виккерса. Объяснение морфологии поверхности и твердости дано на основе анализа кристалличности, остаточных напряжений и химических изменений на поверхности образца после его облучения.

Ключевые слова: цирконий, лазерная абляция, окружающая среда, морфология поверхности, кристалличность, твердость.

1. Введение

Взаимодействие наносекундного лазерного излучения с твердыми материалами, сопровождающееся разными нестационарными эффектами, может приводить к формированию поверхностей с различными свойствами. Модификация поверхности – эффективный способ улучшения характеристик поверхностей материалов, таких как шероховатость, устойчивость к износу и коррозии, твердость и т. п. [1–3]. Лазерная абляция твердых тел в жидкой среде стала важным методом получения микроструктур на поверхности материала без образования осколков. Наличие плотной среды, прилегающей к расплавленному слою мишени, является причиной ряда неустойчивостей. В частности, различные структуры могут формироваться за счет вязкого течения паров окружающей жидкости и их химического взаимодействия с металлами. Пространственная конфигурация структур, возникающих при лазерной абляции твердого образца, погруженного в жид-

кость, зависит от различных экспериментальных параметров: размера лазерного пятна, флюэнса, числа лазерных импульсов, свойств окружающей жидкости и т. д. Способность большинства жидкостей вступать в химические реакции с металлами приводит к увеличению эффективности абляции, не оказывая значительного воздействия на стехиометрию мишени [4, 5], и к образованию коллоидов и кавитационных пузырьков, индуцированных плазмой за счет формирования окислов и алколюлятов металла. Параметры частиц и наноструктур, полученные данным способом, свидетельствуют о взаимодействии плотных паров жидкости с расплавленным слоем поверхности мишени. При указанных условиях для таких взаимодействий характерны гидродинамические неустойчивости [6]. Расплавленный слой служит резервуаром для генерации наночастиц и наноструктур. Лазерной абляции металлов в жидкости посвящено значительное число опубликованных работ. Недавно появилось сообщение о том, как формирование наноструктур на поверхности вольфрама после абляции в жидкостной среде улучшает его термоионные свойства [7]. Лазерная абляция в жидкости включает в себя перенос тепла (в результате конвекции и/или теплопроводности) и движение пузырьков, способствующее удалению вновь осажденных частиц с поверхности и уменьшению окисления осколков [8]. Вследствие этого увеличивается энергия, передаваемая мишени и расходуемая на очистку ее поверхности [9, 10].

Цель настоящей работы – исследование влияния внешней среды и числа лазерных импульсов на морфологию поверхности, рост зерен, химический состав, кристалличность и твердость циркониевой мишени после лазерной абляции. Рост различных структур и вариации твердости хорошо коррелируют с изменениями кристалличности за счет увеличения химической реакционной способности циркония. Циркониевая мишень подвергается воздействию различного числа импульсов излучения эксимерного лазера в воздухе и пропаноле. Для выяснения связи характеристик поверхности мишени с изменениями

* Перевод с англ. В.Л.Дербова.

Nisar Ali. Department of Basic Sciences and Humanities, University of Engineering and Technology Lahore, Faisalabad Campus, Faisalabad, Pakistan; Centre for Advanced Studies in Physics, GC University 1-Church Road Lahore, Pakistan; Department of Physics, GC University Kachehry Road Lahore, Pakistan; e-mail: chnisarali@gmail.com

Umm-i-Kalsoom. Centre for Advanced Studies in Physics, GC University 1-Church Road Lahore, Pakistan; Department of Physics, GC University Kachehry Road Lahore, Pakistan; Department of Physics, Riphah International University Islamabad (Lahore Campus) Lahore, Pakistan

Shazia Bashir. Centre for Advanced Studies in Physics, GC University 1-Church Road Lahore, Pakistan

Narjis Begum. Department of Physics, COMSATS Institute of Information Technology, Islamabad, Pakistan

Syed Waqas Ahmad. Department of Basic Sciences and Humanities, University of Engineering and Technology Lahore, Faisalabad Campus, Faisalabad, Pakistan

Поступила в редакцию 14 августа 2016 г., после доработки – 9 сентября 2016 г.

ее химического состава и кристалличности после облучения использовались различные диагностические методы, такие как сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС), рентгеновская дифрактометрия (РД), спектроскопия комбинационного рассеяния (СКР), а также твердомертия по Виккерсу и измерение нанотвердости.

2. Экспериментальная установка

Для абляции циркониевой мишени использовался эксимерный КгF-лазер (EX 200/125-157 GAM Laser, США) с центральной длиной волны 248 нм, длительностью импульсов 20 нс, частотой их следования 20 Гц и энергией импульса 70 мДж. Лазерный пучок фокусировался на мишень линзой с фокусным расстоянием 50 см.

Циркониевая мишень прямоугольной формы размером $8 \times 8 \times 2$ мм была отшлифована, отполирована и подвергнута ультразвуковой очистке в среде ацетона в течение 30 мин. Приготовленные мишени помещались в кварцевую кювету размером $10 \times 10 \times 45$ мм. Схема экспериментальной установки приведена в работе [7]. При облучении мишень располагалась перед фокальной плоскостью линзы на расстоянии 5 см от нее. Флюэнс лазера был фиксированным и составлял 3.6 Дж/см^2 . Циркониевые мишени подвергались воздействию различного числа лазерных импульсов (500, 1000, 1500 и 2000). При одних и тех же параметрах излучения лазера проводились два цикла экспериментов: в воздухе и пропаноле. В случае пропанола для каждой экспозиции кварцевая кювета наполнялась свежей жидкостью, толщина слоя которой над образцом была равна ~ 4 мм.

Доля поглощенной пропанолом лазерной энергии на длине волны 248 нм была оценена в 6%. Показатель поглощения α рассчитывался для пропанола на основе закона Бугера–Ламберта–Бера и составил $1.5 \times 10^{-2} \text{ мм}^{-1}$.

Морфология поверхности образцов после абляции исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа SEM-JEOL JSM-6480 LV. Энергодисперсионный рентгеновский спектроскоп EDS-S3700N применялся для химического анализа, а рентгеновский дифрактометр X'Pert PRO (MPD) – для определения кристаллографической структуры и фазового анализа образца. Структурные модификации облученного циркония определялись с использованием СКР. Микро- и нанотвердости измерялись твердомером Виккерса (HV-1000A) и наноизмерителем твердости (CSM Instruments, NHT+ MHT) соответственно.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1,а представлена существенно модифицированная морфология поверхности циркония после ее облучения 500 лазерными импульсами с флюэнсом 3.6 Дж/см^2 в воздухе. Видно, что после абляции появляется кратер прямоугольной формы и происходит перераспределение материала по периферии. При облучении очень малой площади поверхности интенсивными лазерными импульсами формируется область с чрезвычайно высокими давлением и температурой и создается абляционный факел с высокой плотностью, который расширяется в воздух. При расширении факел сжимает окружающий воздух, возбуждая сильную ударную волну, которая распространяется в радиальном направлении. Область за расширяющимся

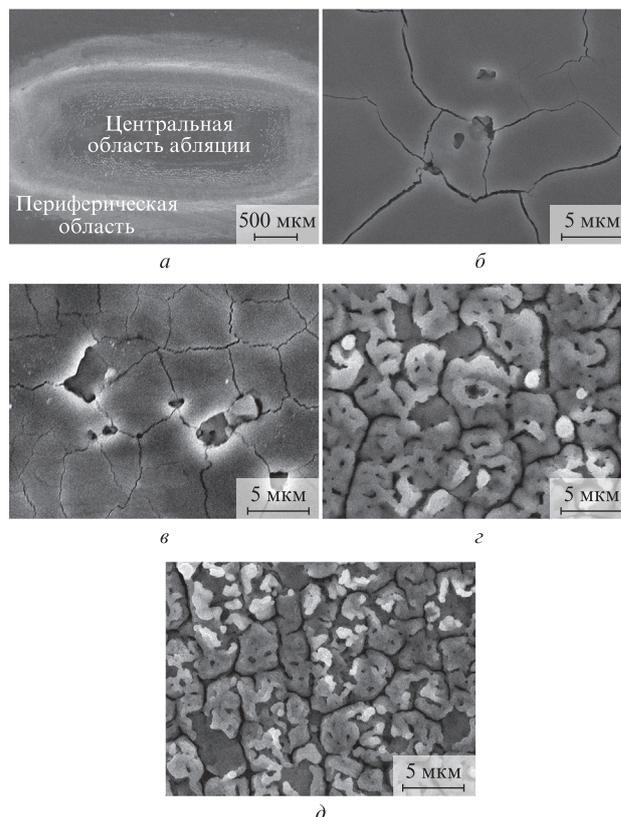


Рис. 1. СЭМ-изображение общего вида абляционного кратера после облучения циркония 500 импульсами эксимерного лазера с флюэнсом 3.6 Дж/см^2 (а) и увеличенные СЭМ-изображения центральной области абляции, демонстрирующие изменение морфологии поверхности циркония после его облучения в воздухе 500 (б), 1000 (в), 1500 (г) и 2000 (д) лазерными импульсами.

ударным фронтом, первоначально очень горячая и разреженная, устремляется внутрь факела. Когда интенсивность ударной волны уменьшается, внутренняя часть газа остывает за счет теплопроводности и излучения. Этот обратный поток эффективно переносит и напыляет частицы-осколки из факела на поверхность мишени [11].

На рис. 1,б–д показаны увеличенные СЭМ-изображения центральной области абляции циркония в воздухе при различном числе лазерных импульсов. На рис. 1,б видны крупные зерна с пустотами вдоль их границ. Рост зерен обусловлен лазерным нагревом с последующим охлаждением, громадным температурным градиентом, индуцированным лазером остаточными напряжениями и диффузией кислорода вдоль границ зерен [12, 13]. По окончании лазерного импульса расплавленный материал, образованный быстрым нагревом, охлаждается и служит эффективным каналом, по которому быстро отводится любое латентно выделяющееся тепло, что способствует образованию кристалла. Атомы на границах зерен упакованы неплотно, и их энергия больше, чем у атомов решетки. Полное число атомов на границах уменьшается по мере роста зерен и сокращения их числа, так что свободная энергия системы в целом уменьшается.

Полости образуются за счет высвобождения газов, адсорбированных под поверхностью, при лазерном облучении в результате объемного кипения [14]. Из рис. 1,в видно существенное уменьшение размера зерен при увеличении их плотности. Уменьшение размера зерен с увеличением числа импульсов связано с усиленной междузерельной

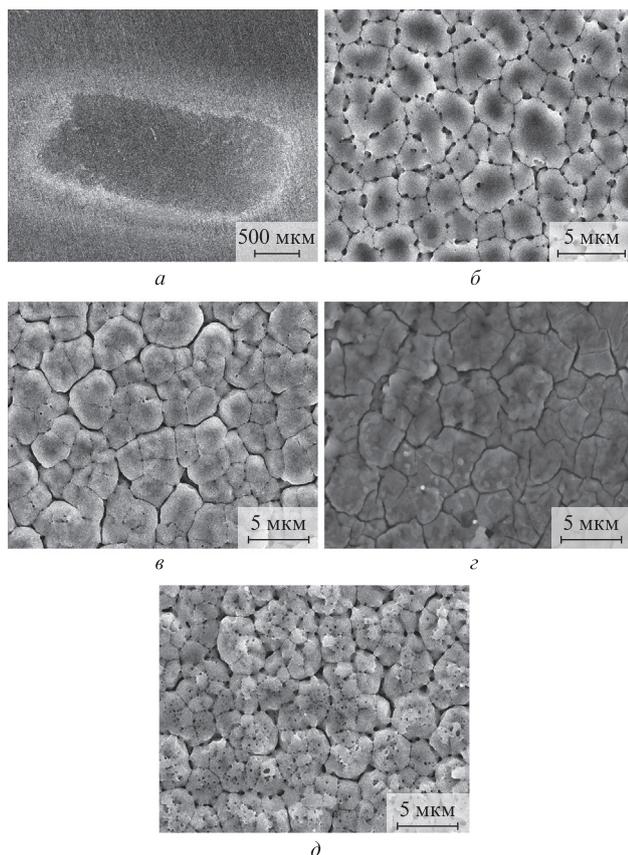


Рис.2. То же, что и на рис. 1, но при облучении циркония в пропаноле.

диффузией кислорода в глубь поверхности в течение процесса рекристаллизации (что подтверждают результаты ЭДС и РД). Последующее заполнение полостей расплавленным или ударно-разжиженным материалом вызывает уменьшение их размера [15]. При дальнейшем увеличении числа лазерных импульсов до 1500 (рис.1,з) появляются крупные агломераты с увеличенной плотностью полостей. Происходит также отделение материала от поверхности. Причиной возникновения соответствующих структур может быть взрывное выталкивание расплава [16]. При числе импульсов, равном 2000 (рис.1,д), на поверхности наблюдаются хлопья вновь осажденного материала. Вокруг видны крупные диффузные зерна с более широкими границами.

На рис.2 представлена морфология поверхности циркония после облучения различным числом лазерных импульсов с флюэнсом 3.6 Дж/см^2 в пропаноле. Из рис.2,а видно, что после воздействия 500 импульсов имеет место существенное различие в образовании кратеров при «сухой» и «жидкостной» абляции. При абляции в жидкости, в отличие от абляции в воздухе, по краям кратеров не наблюдается значительного осаждения материала, поскольку вещество, выброшенное из кратера, уносится окружающей жидкостью [17]. Жидкость играет важную роль при абляции циркония – она эффективно охлаждает мишень, предотвращая ненужное накопление тепла после лазерного облучения.

На рис.2,б–д представлены увеличенные СЭМ-изображения центральной области циркония после абляции в пропаноле при различном числе лазерных импульсов. На рис.2,б видно формирование зерен с отчетливыми гра-

ницами при накапливаемом действии 500 импульсов. Видна также высокая плотность полостей на границах зерен. Объемное кипение во время облучения может формировать полости за счет выделения газов из-под поверхности [18]. При увеличении числа импульсов до 1000 большие зерна разбиваются на более мелкие, что приводит к значительному увеличению их плотности и уменьшению размера зерен, границы которых становятся диффузными (рис.2,в). Это происходит из-за трансформации пор и полостей с образованием большого числа мелких зерен при многоимпульсном облучении [10]. При дальнейшем увеличении числа лазерных импульсов до 1500 размер зерен растет (рис.2,з). При числе лазерных импульсов, равном 2000, наблюдается значительная модификация поверхности с уменьшением размера зерен и масштаба пористой микроструктуры. Границы зерен становятся шире, на них наблюдаются полости, а внутри зерен – поры (рис.2,д). Формирование пор и полостей обусловлено появлением центров образования пузырьков при кипении расплавленного материала [16]. Лазерно-индуцированный нагрев и кипение циркониевой мишени стимулирует реакцию между расплавленной поверхностью и кислородом/водородом/углеродом (что подтверждает анализ с помощью РД и СКР). В процессе рекристаллизации на границе твердого тела и жидкости кислород/водород/углерод, диффундировавший в поверхность мишени, вызывает формирование более широких и отчетливых границ зерен [13].

Сравнение результатов абляции в двух средах, воздухе (рис.1) и пропаноле (рис.2), указывает на существенное различие морфологий поверхности циркония после абляции. В случае воздуха максимум абляции приходится на центральную часть облученной области, тогда как в случае жидкости абляция происходит более равномерно. Как предположили авторы работы [19], в воздухе распространение ударной волны и импульс отдачи, создаваемый выбросом столба пара, вызывают «продавливание» центральной части зоны абляции и создают выступ на периферии. Напротив, под слоем жидкости удаление вещества происходит более равномерно, без появления выступа на периферии области абляции. Быстрый рост температуры во время расширения лазерно-индуцированной плазмы приводит к образованию пузырьков в жидкости. Движение пузырьков обуславливает удаление аблированных частиц [20]. В случае сухой абляции крупные зерна с четкими границами наблюдаются при меньшем числе воздействующих лазерных импульсов.

Индукцированное лазером плавление мишени создает избыточные вакансии, что вызывает усиленную диффузию через границы зерен. Это, в свою очередь, порождает растягивающие напряжения и рост зерен. С ростом числа импульсов плавление материала сопровождается образованием пористой микроструктуры и хлопьев на поверхности, что обусловлено распылением материала и его расслоением, тогда как при жидкостной абляции формируются хорошо различимые зерна небольшого размера с высокой плотностью полостей и пор на поверхности. Во время облучения циркония в жидкости из твердой мишени образуется плазменный факел на границе между твердым телом и жидкостью, который остается ограниченным [21, 22]. Ударная волна образуется в плазменном факеле лазерно-индуцированной плазмы из-за его ограничения окружающей жидкостью. Эта ударная волна создает избыточное давление в лазерно-индуцированной плазме, которое называется плазменно-индуцированным

Табл.1. Результаты ЭДС-анализа необлученной циркониевой мишени и ее центральной части, облученной 1000 импульсами эксимерного лазера в воздухе и пропаноле, при флюенсе 3.6 Дж/см², длине волны 248 нм, длительности импульса 20 нс и частоте следования импульсов 20 Гц.

Элементы	Содержание элементов в образце (вес.%)		
	Необлученный	Облученный в воздухе	Облученный в пропаноле
Цирконий	87.52	74.22	75.02
Бор	2.78	–	2.02
Углерод	2.82	1.92	4.51
Кислород	4.91	23.86	17.03
Рений	1.97	–	1.42

[22]. Такое давление приводит к дополнительному увеличению температуры плазмы, т.е. ударная волна, генерируемая расширением лазерно-индуцированной плазмы в жидкой среде, переводит эту плазму в термодинамическое состояние с большей температурой, большим давлением и более высокой плотностью [21, 22]. Эффект пространственного ограничения плазмы жидкостью приводит к накоплению тепла, которое вызывает увеличение плотности зерен на облученной поверхности. Для химического анализа необлученных и облученных циркониевых мишеней использовался метод ЭДС. В табл.1 приведены результаты ЭДС-анализа необлученного образца и центральной части циркониевой мишени после ее облучения импульсами эксимерного лазера в воздухе и в пропаноле. После облучения в воздухе происходит снижение содержания углерода и полное удаление бора и рения, что может объяснить образование полостей (рис.1) [23]. Максимальное увеличение содержания кислорода от 4.91% до 23.86% наблюдается при абляции в воздухе, тогда как при абляции в пропаноле оно составляет 17.03%. При абляции в пропаноле наблюдается также возрастание содержания углерода от 2.82% до 4.51%. Нагрев цир-

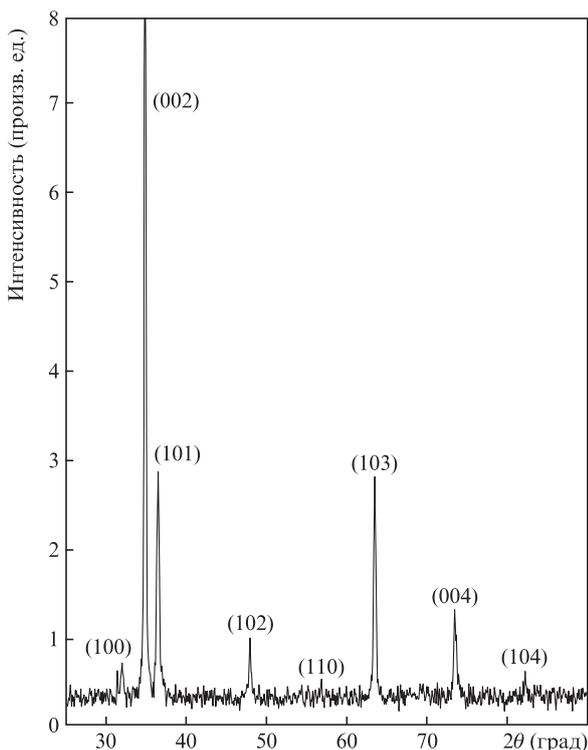


Рис.3. Рентгеновская дифрактограмма необлученного циркония.

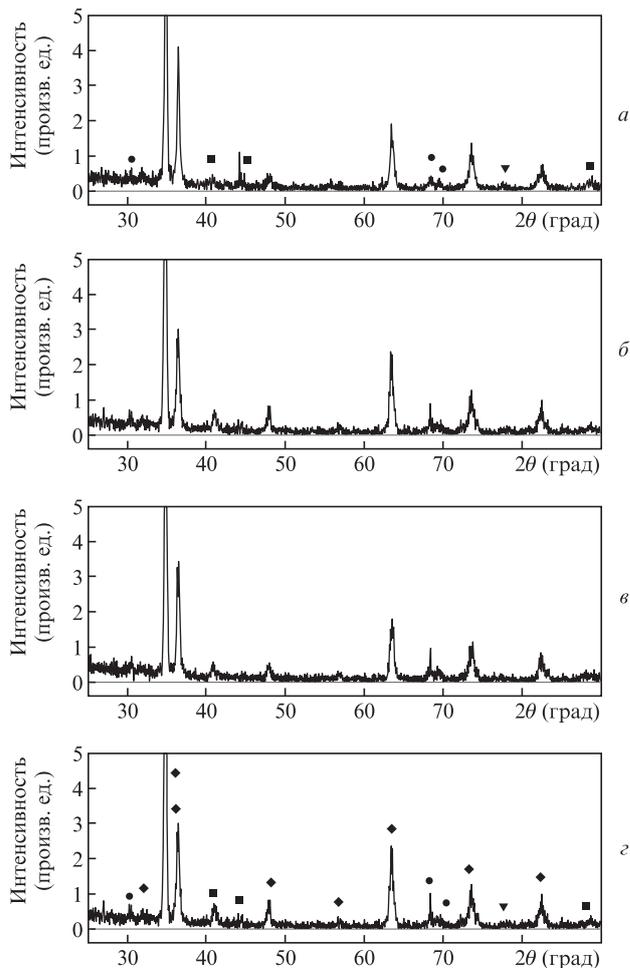


Рис.4. Рентгеновские дифрактограммы циркония после воздействия на него в воздухе 500 (а), 1000 (б), 1500 (в) и 2000 (г) лазерных импульсов. Точками обозначены пики отражения Zr (♦), ZrO₂ (●), Zr₂O (▼) и Zr₃O (■).

кония при многоимпульсном облучении вызывает эффективную диффузию атомарного кислорода в поверхность мишени, в результате чего формируются окислы [13].

Для идентификации изменений кристалличности и определения остаточных деформаций использовался метод РД. На рис.3 показана дифрактограмма необлученной циркониевой мишени, на которой видны пики отражения от кристаллических плоскостей циркония (100), (002), (101), (102), (110), (103), (004) и (104).

На рис.4 представлены рентгеновские дифрактограммы образцов циркония после лазерной абляции различным числом импульсов в воздухе. Наряду с исходными пиками отражения циркония, наблюдаются новые пики отражения образовавшихся окислов циркония — ZrO₂ ((111), (212), (321)), Zr₃O ((201), (200), (232)) и Zr₂O (322). Размер кристаллитов D оценивался по пикам отражения от плоскости ZrO₂ (212) с использованием формулы Шеррера [24]

$$D = \frac{0.9\lambda}{\Delta \cos \theta}, \quad (1)$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения (1.5406 Å); Δ — ширина (FWHM) пика отражения; θ — угол дифракции. Остаточные деформации ϵ оценивались из соотношения [24, 25]

$$\varepsilon = \frac{d - d_0}{d_0}, \tag{2}$$

где d – наблюдаемое, а d_0 – стандартное расстояния между кристаллическими плоскостями. Создаваемые при этом напряжения σ определяются как

$$\sigma = \varepsilon E, \tag{3}$$

где E – модуль Юнга, значение которого для ZrO_2 составляет 186.21 ГПа [26].

Обнаружено, что интенсивности пиков (рис.4) и размеры кристаллитов (рис.5) увеличиваются с ростом числа воздействующих лазерных импульсов. Это обусловлено повышенной диффузией кислорода в поверхность через границы зерен [13] и усилением дифракции рентгеновских лучей на поверхности мишени [25]. Диффузия кислорода в цирконий после облучения проявляется также при ЭДС-анализе (табл.1). Взаимодействие лазерного излучения с поверхностью циркония вызывает изменение микроструктуры последней и влияет на условия дифракции Брэгга. Вследствие этого могут изменяться определяемые расстояния d и интенсивности линий дифрактограмм [13].

Зависимость остаточных напряжений от числа воздействующих лазерных импульсов также приведена на рис.5. Изменения напряжений могут быть вызваны лазерно-индуцированным тепловым ударом и дефектами решетки, создаваемыми внедрением в нее ионов кислорода. Напряжения сжатия обычно обязаны своим происхождением имплантации ионов, тогда как лазерно-индуцированные тепловые удары обычно создают напряжения растяжения [27]. При накоплении эффекта от 500 лазерных импульсов наблюдаются менее выраженные остаточные напряжения растяжения, которые затем увеличиваются с ростом числа лазерных импульсов до 2000. Термически индуцированные удары приводят к увеличению напряжений растяжения и способствуют росту кристаллов. Усиленное влияние этих ударов и напряжений вызывает формирование выраженных полостей и пор, представленных на рис.1,б–д [18,25].

На рис.6 приведены рентгеновские дифрактограммы образцов циркония после их лазерной абляции в пропаноле различным числом импульсов. Наряду с собственными пиками отражения циркония, появляются новые пики отражения образовавшихся окислов – ZrO_2 ((212),

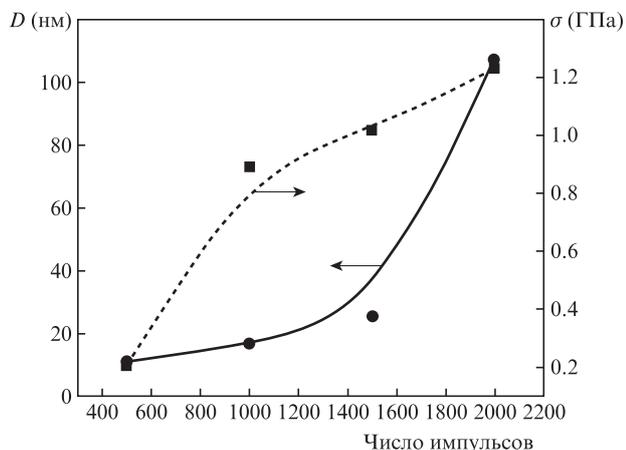


Рис.5. Зависимости размера кристаллитов D и остаточных напряжений σ в цирконии после его облучения в воздухе от числа лазерных импульсов.

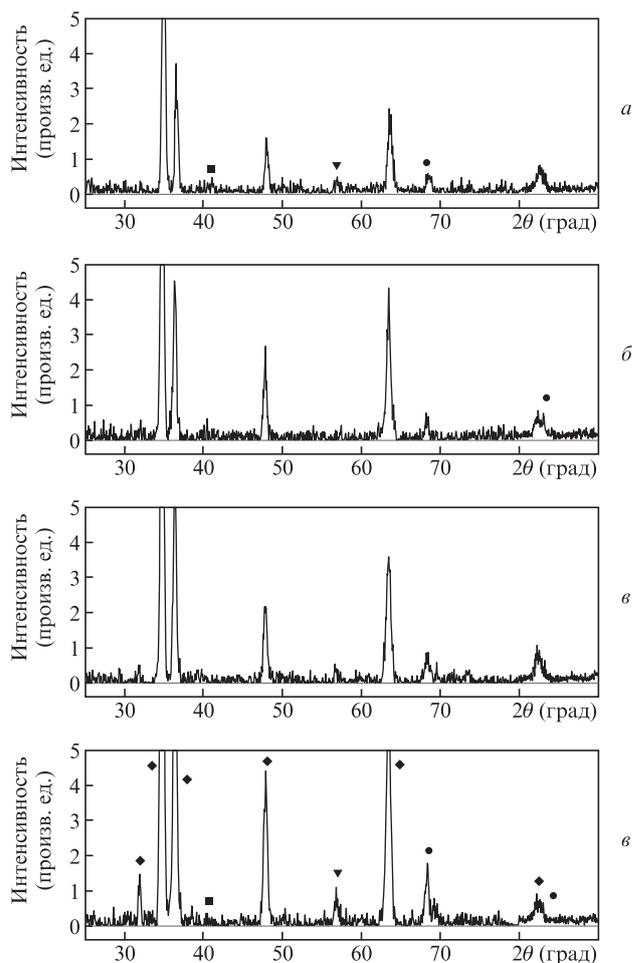


Рис.6. Рентгеновские дифрактограммы циркония после воздействия на него в пропаноле 500 (а), 1000 (б), 1500 (в) и 2000 (г) лазерных импульсов. Точками обозначены пики отражения Zr (\blacklozenge), ZrO_2 (\bullet), Zr_3O (\blacksquare) и ZrH_2 (\blacktriangledown).

(114)), Zr_3O (201) и гидрида ZrH_2 (112). Пиковая интенсивность отражения от плоскости ZrO_2 (212) увеличивается с ростом числа лазерных импульсов до 2000.

Изменение размеров кристаллитов и напряжений, наведенных облучением циркония в пропаноле, иллюстрирует рис.7. Размер кристаллитов уменьшается с ростом числа лазерных импульсов до 1500. При увеличении числа импульсов до 2000 происходит увеличение размера

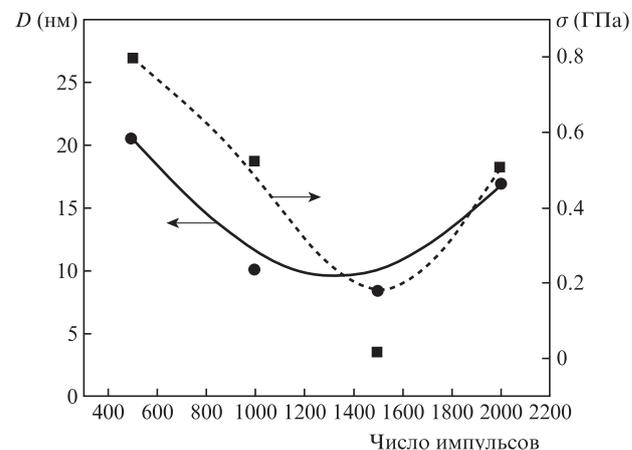


Рис.7. Зависимости размера кристаллитов D и напряжений σ в цирконии после его облучения в пропаноле от числа лазерных импульсов.

кристаллитов. После воздействия 500 лазерных импульсов наблюдаются большие напряжения растяжения, которые релаксируют с увеличением числа лазерных импульсов до 1500. Дальнейший рост числа импульсов вызывает увеличение напряжений растяжения. Эти результаты хорошо коррелируют с изменениями морфологии поверхности (рис.2,б-d). После воздействия 500 лазерных импульсов (рис.2,б) присутствие полостей, очевидно, связано с наличием больших остаточных напряжений растяжения. С ростом числа импульсов до 1500 наблюдается уменьшение плотностей полостей и пор, соответствующее релаксации остаточных напряжений растяжения (рис.2,б-z). При увеличении числа лазерных импульсов до 2000 высокие плотности пор и полостей подтверждают новый рост напряжений растяжения (рис.2,д).

Сравнение данных РД для сухой (воздух, рис.4 и 5) и жидкостной (пропанол, рис.6 и 7) абляции указывает на существенное различие химических составов облученного циркония. При абляции в воздухе формируются только окислы, в то время как в пропаноле окислы образуются наряду с гидридами. Для обеих сред наблюдаются изменения пиковой интенсивности, кристалличности и остаточных напряжений при изменении числа воздействующих импульсов.

На рис.8 приведены спектры комбинационного рассеяния образцов циркония, облученных 500 (1), 1000 (2), 1500 (3) и 2000 (4) лазерными импульсами в воздухе (а) и в пропаноле (б). Моды комбинационного рассеяния возникают в результате форми-

рования окислов на металлической поверхности при лазерной абляции циркония.

При абляции в воздухе (рис.8,а) пик комбинационного рассеяния на частотах 320 и 337 см^{-1} соответствует связи Zr-Zr, а пики на частотах 475, 538 и 613 см^{-1} подтверждают наличие связи O-O [28]. Пики на частотах 363, 380 и 420 см^{-1} – это характеристические полосы моноклинного ZrO_2 [28–31], а пик на частоте 269 см^{-1} можно отнести к тетрагональному ZrO_2 [32]. С увеличением числа лазерных импульсов интенсивности почти всех полос увеличиваются, что отражает формирование большего числа окислов на поверхности из-за усиленной диффузии кислорода (что также хорошо видно из результатов ЭДС- и РД-анализа) [33].

При абляции в пропаноле (рис.8,б) пик комбинационного рассеяния на частоте 320 см^{-1} также соответствует связи Zr-Zr, а пики на частотах 474 и 538 см^{-1} подтверждают наличие связи O-O [28]. Еще один пик на частоте 376 см^{-1} – это характеристическая полоса моноклинного ZrO_2 [29–31], а пик на частоте 269 см^{-1} можно отнести к тетрагональному ZrO_2 [32]. На вставке к рис.8,б показана полоса гидроксида циркония (ZrH) на частоте 1597 см^{-1} . Результаты СКР находятся в хорошем согласии с результатами ЭДС и РД.

Необработанный образец циркония имеет твердость по Виккерсу 266 HV. На рис.9 представлены зависимости твердости циркониевых мишеней после их облучения в воздухе и пропаноле различным числом лазерных импульсов. Из рис.9,а видно, что после воздействия 500 импульсов при абляции в воздухе твердость равна 475 HV (это в 1.78 раза больше твердости необлученной мишени). Увеличение числа импульсов до 2000 сопровождается непрерывным снижением твердости до 290 HV, что составляет 1.09 от твердости необлученной мишени.

После воздействия 500 лазерных импульсов при абляции в пропаноле (рис.9,б) твердость равна 380 HV, что в 1.42 раза больше твердости необлученной мишени. Увеличение числа импульсов до 1000 приводит к увеличению твердости до 420 HV, что в 1.57 раза больше твердости необлученной мишени. Дальнейшее увеличение числа импульсов до 1500 обуславливает снижение твердости до 245 HV, что составляет 0.92 от твердости необлученной мишени. После воздействия 2000 импульсов твердость равна 430 HV, что в 1.61 раза больше твердости необлученной мишени.

На рис.9,в приведены зависимости нанотвердости циркония от числа импульсов, облучающих цирконий в воздухе и в пропаноле.

Уменьшение твердости облученных мишеней можно объяснить увеличением размера кристаллитов и остаточных напряжений растяжения. Диффузия кислорода через границы зерен приводит к формированию более крупных кристаллитов (рис.5), которые склонны к образованию более грубой структуры с пониженной плотностью кристаллитов и, следовательно, с меньшей твердостью [34–36]. Увеличение твердости может быть обусловлено междоузельной диффузией кислорода в решетку, что приводит к уменьшению размера кристаллитов и остаточных напряжений растяжения (рис.7) [34, 35]. Кристаллиты меньшего размера эффективно препятствуют движению дислокаций и отвечают за высокую прочность и твердость. В работах [37, 38], несмотря на меньшие размеры кристаллитов, наблюдалось снижение твердости. Авторы этих ра-

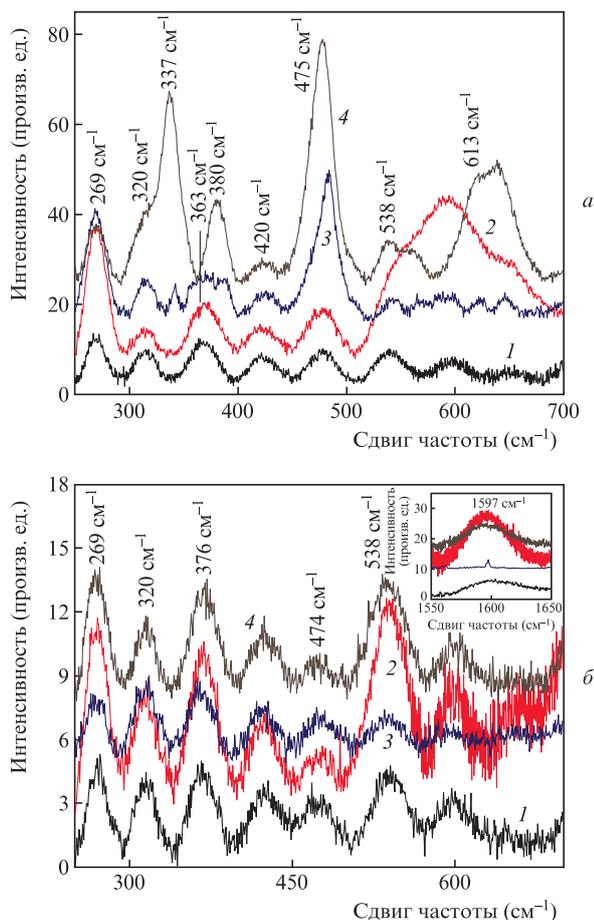


Рис.8. Спектры комбинационного рассеяния образцов циркония, облученных 500 (1), 1000 (2), 1500 (3) и 2000 (4) лазерными импульсами в воздухе (а) и в пропаноле (б).

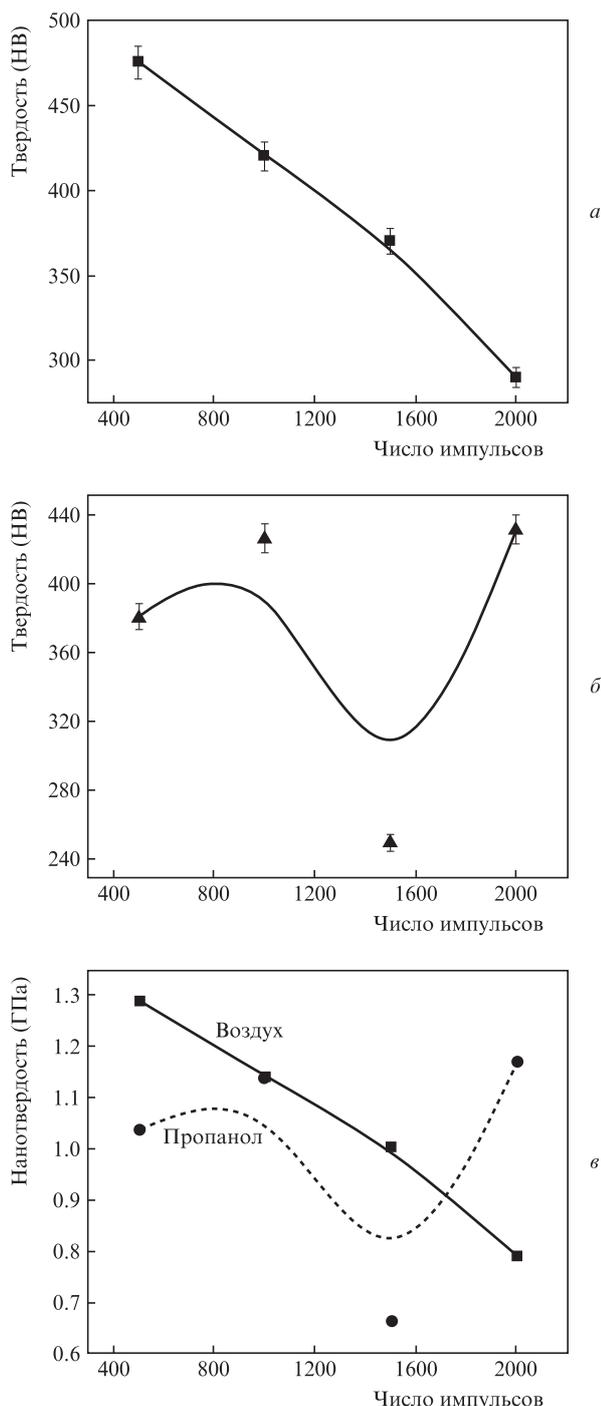


Рис.9. Зависимости от числа лазерных импульсов микротвердости циркония при его абляции в воздухе (а) и в пропаноле (б), а также нанотвердости циркония при его абляции в обеих средах (в).

бот показали, что соотношение Холла–Петча между твердостью и размером зерен теряет силу для очень малых размеров кристаллитов при ограниченной дислокационной пластичности и что критический размер кристаллитов составляет 12 нм. В нашем случае после воздействия 1500 импульсов в пропаноле наблюдались кристаллиты размером ~8 нм. Это является причиной уменьшения твердости материала после облучения 1500 импульсами. Данный результат можно проверить с использованием соотношения Холла–Петча [39]

$$H = H_0 + K_H a^{-1/2},$$

где H_0 и K_H – экспериментальные константы; a – средний размер зерна; H – твердость. Изменение величины твердости зависит от ряда факторов, таких как дефекты решетки, содержание окислов, состав мишени, распределение зерен по размерам, тип кристаллической структуры и т. д. [40].

4. Заключение

Исследованы поверхностные, структурные и механические свойства образцов циркония после воздействия на них излучения эксимерного КгF-лазера при различном числе импульсов в сухой (воздух) и жидкостной (пропанол) средах. И сухая и жидкостная среда играли значительную роль в структурных, химических и механических изменениях облученной поверхности циркония. Присутствие жидкости помогает удалять продукты абляции и уменьшать тепловые повреждения, а также обеспечивает более «чистую» абляцию циркония, чем механизмы, действующие в воздухе. В результате этого кратеры, получаемые в жидкости, обладают более «сглаженной» морфологией. Добавим, что поверхности кратеров, сформированных в пропаноле, более гладкие, чем полученные в воде, что можно объяснить различием механизмов взаимодействия, таких как давление отдачи, создание пузырьков и лазерно-индуцированное плавление поверхности циркония. В случае сухой абляции наблюдалась гранулярная морфология с крупными зернами. При абляции в жидкости материал также имел зернистую структуру, однако размер зерен был намного меньше, чем при сухой абляции. Анализ с помощью ЭДС подтвердил увеличение содержания кислорода и углерода при абляции в пропаноле. РД-анализ в случае сухой абляции подтвердил наличие диффузии кислорода, отвечающей за формирование окислов на поверхности циркония. При абляции в жидкости диффузия кислорода и водорода приводит к образованию окислов и гидридов на поверхности металла. Анализ с помощью СКР подтверждает данные ЭДС и РД, а именно формирование окислов при сухой абляции и окислов вместе с гидридами при абляции в жидкости. С ростом числа лазерных импульсов при сухой абляции твердость образца снижается, а при абляции в пропаноле она сначала снижается, а затем растет. Изменение твердости зависит от ряда факторов, включающих в себя дефекты решетки, содержание окислов, состав мишени, размер и распределение зерен, тип кристаллической структуры.

Авторы выражают благодарность заведующему кафедрой физики Университета техники и технологии (Лахор, Пакистан) за предоставление установки для СКР и директору лаборатории CASP Университета «Правительственный колледж» (Лахор, Пакистан) за предоставление установок для СЭМ и РД.

Авторы также благодарны Комиссии по высшему образованию Пакистана (HEC) за предоставление средств по проекту «Обновление оборудования лазерной лаборатории CASP в Университете «Правительственный колледж»» и за финансовую поддержку (Indeginois Scholarship) первого и второго авторов.

1. Shafeev G.A., Obratsova E.D., Pimenov S.M. *Appl. Phys. A*, **65**, 29 (1997).
2. Simakin A.V., Voronov V.V., Kirichenko N.A., Shafeev G.A. *Appl. Phys. A*, **79**, 1127 (2004).

3. Бармина Е.В., Стратакис Э., Фотакис К., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **40**, 1012 (2010).
4. Kazakevich P.V., Simakin A.V., Shafeev G.A. *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 4457 (2006).
5. Masahiro K.A., Nakanos H., Hashidad M., Kattoe M., Abea N., Fujitaf M. *Vacuum*, **80**, 1346 (2006).
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Теоретическая физика. Т. VI. Гидродинамика* (М.: Наука, 1986).
7. Barmina E.V., Stratakis E., Barberoglou M., Stolyarove V.N., Stolyarove I.N., Fotakis C., Shafeev G.A. *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 5898 (2012).
8. Ren M.K.J., Heeselink L. *Opt. Lett.*, **30**, 1740 (2005).
9. Bashir S., Vaheed H., Mahmood K. *Appl. Phys. A*, **110**, 389 (2013).
10. Ali N., Bashir S., Umm-i-Kalsoom, Akram M., Mahmood K. *Appl. Surf. Sci.*, **270**, 49 (2013).
11. Singh M.A.S., Tsui Y.Y., Fedosejevs R. *J. Appl. Phys.*, **98**, 113520 (2005).
12. Tarasenko V.F., Goncharenko I.M., Koval N.N., Orlovskii V.M., Fedenev A.V., Velikanov S.D., Borisov V.P., Podavalov A.M., Zolotov M.I., Podsezertsev A.L., Tkachev A.N., Yakovlenko S.I. *Laser Phys.*, **13**, 1478 (2003).
13. Mahmood K., Farid N., Ghauri I.M., Afzal N., Idrees Y., Mubarik F.E. *Phys. Scr.*, **82**, 045606 (2010).
14. Craciun V., Craciun D. *Phys. Rev. B*, **58**, 6787 (1998).
15. Douglas B.C., Graham K.H. *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, (New York–Chichester–Brisbane–Toronto–Singapore: Wiley-Interscience Publication, 1994).
16. Karimzadeh R., Anvari J.Z., Mansour N. *Appl. Phys. A*, **94**, 949 (2009).
17. Amorosso S., Bruzzese R., Spinelli N., Velotta R. *J. Phys. B*, **32**, R131 (1999).
18. Barata A., Cunha L., Moura C. *Thin Solid Films*, **398-399**, 501 (2001).
19. Kim D., Ye M., Gregoropoulos C.P. *Appl. Phys. A*, **67**, 169 (1998).
20. Muravitskaya E.V., Rosantsev V.A., Belkov M.V., Ershov-Pavlov E.A., Klyachkovs E.V. *Spectrochim. Acta, Part B*, **64**, 119 (2009).
21. Sasaki K., Takada N. *Pure Appl. Chem.*, **82**, 1317 (2010).
22. Yang G.W. *Prog. Mater. Sci.*, **52**, 648 (2007).
23. Yilbas B.S., Khaled M., Karatas C., Uslan I., Keles O., Usta Y., Ahsan M. *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 679 (2006).
24. Ashraf M., Akhtar S.M.J., Khan A.F., Ali Z., Qayyum A. *J. Alloys Compd.*, **509**, 2414 (2011).
25. Khan I.A., Hassan M., Ahmad R., Qayyum A., Murtaza G., Zakaullah M., Rawat R.S. *Thin Solid Films*, **516**, 8255 (2008).
26. Shackelford J.F., Alexander W. *CRC Materials Science and Engineering Handbook* (California, USA, CRC Press, 2000).
27. Gurarie V.N., Otsuka P.H., Jamieson D.N., Prawe S. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **242**, 421 (2006).
28. Kim B.K., Hamaguchi H. *Phys. Status Solidi B*, **203**, 557 (1997).
29. Tan D., Lin G., Liu Y., Teng Y., Zhuang Y., Zhu B., Zhao Q., Qiu J. *J. Nanopart. Res.*, **13**, 1183 (2011).
30. Haines J., Leger J.M.J. *Am. Ceram. Soc.*, **80**, 1910 (1997).
31. You J.L., Chang J.G., Hua Y.S., Jin-Chang M.A., Kuang-Di X. *Chin. Phys. Lett.*, **18**, 991 (2001).
32. Li Z.F.M., Xiong G., Ying P., Xin Q., Li C. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 8107 (2001).
33. Ferreira M.G.S., Silva T.M., Catarino A., Pankuch M., Melendres C.A. *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 3146 (1992).
34. Kusaka K., Taniguchi D., Hanabusa T., Tominaga K. *Vacuum*, **59**, 806 (2000).
35. Umm-i-Kalsoom, Ahmad R., Ali N., Khan I.A., Saleem S., Ikhlaq U., Khan N. *Plasma Sci. Technol.*, **15**, 666 (2013).
36. Corengia P., Ybarra G., Moina C., Cabo A., Broitman E. *Surf. Coat. Technol.*, **200**, 2391 (2005).
37. Mayrhofer P.H., Tischler G., Mitterer C. *Surf. Coat. Technol.*, **142-144**, 78 (2001).
38. Mayrhofer P.H., Mitterer C., Musil J. *Surf. Coat. Technol.*, **174-175**, 725 (2003).
39. Lim Y.Y., Chaudhri M.M. *Philos. Mag. A*, **82**, 2071 (2002).
40. Warcholinski B., Gilewicz A. *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, **37**, 498 (2009).