

Міністерство освіти і науки України  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка

На правах рукопису

ЗЕЛЕНСЬКА КАТЕРИНА СЕРГІЇВНА

УДК 53.082.534, 53.096, 53.092

**ТЕПЛОВЕ ВИПРОМІНЮВАННЯ  
СВІТЛОПОГЛИНАЛЬНИХ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ  
ПРИ ІМПУЛЬСНОМУ ЛАЗЕРНОМУ ЗБУДЖЕННІ**

01.04.05 – оптика, лазерна фізика

Дисертація на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник:  
Поперенко Леонід Володимирович  
доктор фізико-математичних наук,  
професор

Київ – 2016

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП</b>	4
<b>РОЗДІЛ 1. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕЦЮ ТА ТЕПЛОВЕ ВИПРОМІНЮВАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ МІКРОЧАСТИНОК</b>	11
1.1. Оптичні властивості вуглецю	11
1.2. Індуковане лазером теплове випромінювання вуглецевих мікрочастинок в аерозолях	14
1.3. Індуковане лазером теплове випромінювання світлопоглинальних мікрочастинок у конденсованих середовищах	19
<b>ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1 ТА ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ ДОСЛІДЖЕНЬ</b>	29
<b>РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТІВ І РОЗРАХУНКІВ</b>	31
2.1. Виготовлення досліджуваних зразків	31
2.1.1. Морфологія поверхні та внутрішня структура поверхневих шарів	31
2.1.2. Суспензії світлопоглинальних мікрочастинок у полістиролі	34
2.2. Експериментальні методи досліджень	35
2.3. Методика коригування осцилограм	42
2.4. Методика розрахунків	44
2.4.1. Модель лазерного нагрівання та індукованого лазером теплового випромінювання вуглецевої поверхні	45
2.4.2. Метод оцінювання температури вуглецевої поверхні при лазерному опроміненні	49
<b>ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2</b>	54
<b>РОЗДІЛ 3. ВЛАСТИВОСТІ ІНДУКОВАНОГО ЛАЗЕРОМ ТЕПЛОВОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ ПОВЕРХОНЬ</b>	56
3.1. Тривалість імпульсу та спектральний склад індукованого лазером теплового випромінювання вуглецевих поверхонь	56
3.2. Відгук теплового випромінювання вуглецевих поверхонь на зміни густини потужності лазерних імпульсів	62
3.3. Розподіл температур при лазерному опроміненні шорсткої вуглецевої	65

поверхні	
<b>ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3</b>	<b>68</b>
<b>РОЗДІЛ 4. ІНДУКОВАНІ ЛАЗЕРОМ ТРАНСФОРМАЦІЇ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ЇХ ВПЛИВ НА ТЕПЛОВЕ ВИПРОМІНЮВАННЯ</b>	<b>69</b>
4.1. Залежність інтегральної (по поверхні зразка) енергії та тривалості імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання від дози лазерного опромінення	69
4.2. Залежність інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання від випаровування нерівностей на вуглецевій поверхні при наборі дози лазерного опромінення	73
4.3. Залежність характеристик індукованого лазером теплового випромінювання від трансформацій пористої структури вуглецевих матеріалів при лазерному опроміненні	76
4.4. Залежність характеристик індукованого лазером теплового випромінювання полірованої вуглецевої поверхні від тиску навколишнього повітря	82
<b>ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4</b>	<b>88</b>
<b>РОЗДІЛ 5. ПРИКЛАДИ ЗАСТОСУВАННЯ ОТРИМАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ</b>	<b>89</b>
5.1. Застосування методу оцінювання температури розігрітої лазером поверхні вимірюванням інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання на фіксованій довжині хвилі	89
5.2. Розрахунок розподілу температур всередині тришарової структури напівпровідник-метал-вода при імпульсному лазерному опроміненні	93
5.3. Термічні механізми лазерного маркування у полістиролі, активованому світлопоглинальними мікрочастинками	97
<b>ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5</b>	<b>104</b>
<b>ВИСНОВКИ</b>	<b>105</b>

## ВСТУП

**Актуальність теми.**

У сучасних дослідженнях у галузі оптики та лазерної фізики значну увагу приділяють процесам взаємодії потужного лазерного випромінювання з речовиною. Важливе місце в таких дослідженнях займають роботи, присвячені вивченню теплових механізмів впливу лазерного випромінювання на трансформації структури матеріалу та пов'язані з цим зміни макроскопічних характеристик речовини (на коефіцієнти поглинання і заломлення, густину, теплопровідність, електропровідність, тощо). Нагрівання матеріалів потужним лазерним випромінюванням широко застосовується у різних галузях науки та промисловості, зокрема, для нанесення міток на вироби з полімерів, абляції та розпилення матеріалів, лазерного зварювання, лазерної обробки поверхонь (полірування, підвищення мікротвердості, упорядкування кристалічної структури поверхонь після травлення, очищення поверхонь), легування напівпровідників атомами металів для створення *p-n* переходів тощо. Одне з явищ, яке супроводжує лазерне нагрівання матеріалів і яке вивчається та обговорюється в останні роки, – це індуковане лазером теплове випромінювання (*laser-induced incandescence*, *LI*). Як правило, для спостереження індукованого лазером теплового випромінювання використовують лазерні джерела з тривалістю імпульсів порядку  $10^{-8}$  с. Значна кількість наукових робіт присвячена експериментальним та теоретичним дослідженням даного типу випромінювання на об'єктах, які представляють собою аерозолі чи суспензії, тобто ансамблі світлопоглинальних (зазвичай – вуглецевих) мікрочастинок, підвішених у прозорій матриці. У таких об'єктах індуковане лазером теплове випромінювання генерується у формі імпульсів з субмікросекундним чи наносекундним згасанням внаслідок нагрівання вуглецевих мікрочастинок потужними лазерними імпульсами до температур порядку кількох тисяч Кельвін. За таких температур спостерігається (навіть неозброєним оком) випромінювання із суцільним спектром у видимому

діапазоні довжин хвиль. Найбільша увага науковців приділяється індукованому лазером тепловому випромінюванню частинок сажі у полум'ях та вихлопах двигунів, що знаходить своє застосування для контролю якості роботи двигунів внутрішнього згорання, ракетних двигунів тощо. Реєстрація випромінювання розігрітих лазером мікрочастинок дозволяє визначити їх розміри та концентрацію, які є важливими параметрами якості роботи двигуна. Зустрічається також незначна кількість робіт, які розглядають особливості теплового випромінювання вуглецевих мікрочастинок у рідинах (вода, органічні розчинники), твердих тілах (боратне скло) та у в'язких полімерних матрицях (желатин, епоксидні смоли, полістирол). На властивості теплового випромінювання мікрочастинок, розміщених у різних середовищах, впливають не тільки їх розміри і концентрація, але й навколишні умови та індуковані лазерним нагріванням процеси у речовині поблизу мікрочастинок. Наприклад, при лазерному опроміненні мікрочастинок у рідинах та полімерах має місце явище оптичного обмеження (optical limiting), яке полягає у самонаведеному падінні пропускання суспензії мікрочастинок на довжині хвилі лазерного випромінювання. Цей ефект може бути застосований для захисту очей людини або оптичного обладнання від пошкодження в разі раптового підвищення інтенсивності лазерного випромінювання. Індуковане лазером теплове випромінювання шорстких світлопоглинальних поверхонь практично не досліджено і в літературі представлені тільки кількома роботами з вивчення індукованого лазером теплового випромінювання напівпровідникових матеріалів.

*Актуальність теми* даної роботи визначається потребами розв'язання фундаментальної проблеми взаємодії потужного лазерного випромінювання з речовиною, а також з потребами сучасних технологій лазерної обробки поверхонь. Зокрема, такі дослідження дозволяють визначати фізичні характеристики речовин в екстремальних умовах (високі температури, тиски, освітленості, тощо), які важко реалізувати у лабораторній практиці традиційними методами. Враховуючи розповсюдженість методів лазерної

обробки поверхні та чутливість індукованого лазером теплового випромінювання до змін характеристик випромінюючого об'єкту, а також до стану навколишнього середовища, дослідження даного типу випромінювання світлопоглинальних поверхонь є *актуальним напрямом* з перспективою застосування для моніторингу при обробці поверхонь та для вивчення внутрішньої структури масивних світлопоглинальних матеріалів, в тому числі прихованої структури.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.**

Дисертаційна робота виконана на кафедрі оптики фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка в рамках науково-дослідної теми «Фундаментальні дослідження в галузі фізики конденсованого стану і елементарних частинок, астрономії і матеріалознавства для створення основ новітніх технологій» (2011-2015 рр., № д/р 00111U009115).

### **Мета і завдання дослідження.**

*Метою роботи* є встановлення закономірностей термічних процесів, що відбуваються при імпульсному лазерному опроміненні світлопоглинальних поверхневих шарів, визначення характеристик індукованого лазером теплового випромінювання та розробка фізичних моделей для пояснення особливостей цього випромінювання в залежності від морфології поверхні, приповерхневої структури та зовнішніх умов.

Для досягнення мети були поставлені такі *завдання*:

1. Визначити основні характеристики індукованого лазером теплового випромінювання світлопоглинальних поверхневих шарів.
2. Дослідити процеси лазерного нагрівання та індуковане лазером теплове випромінювання світлопоглинальних поверхневих шарів в залежності від параметрів лазера та режимів опромінення.
3. З'ясувати механізми впливу морфології поверхонь та підповерхневої структури, а також навколишнього середовища (температури, тиску, оточення

конденсованими середовищами), на перебіг термічних процесів та теплового випромінювання при імпульсному лазерному збудженні.

*Об'єкт дослідження.* Теплове випромінювання світлопоглинальних поверхневих шарів при імпульсному лазерному збудженні.

*Предмет дослідження.* Механізми лазерного нагрівання та індукованого лазером теплового випромінювання.

### **Методи дослідження:**

- метод реєстрації інтегральної (по поверхні) енергії імпульсу світіння в залежності від кількості та густини потужності лазерних імпульсів;
- метод спектральних досліджень індукованого лазером теплового випромінювання;
- осцилографічні дослідження форми імпульсів індукованого лазером теплового випромінювання методом прямого осцилографування;
- дослідження оптичного пропускання суспензій світлопоглинальних мікрочастинок у полістиролі на довжині хвилі лазерного випромінювання;
- метод оптичної та сканувальної тунельної мікроскопії;
- теоретичні розрахунки кінетики температурного поля та індукованого лазером теплового випромінювання світлопоглинальної поверхні при лазерному опроміненні на основі класичного рівняння теплопровідності.

### **Наукова новизна одержаних результатів.**

- Вперше виявлено ефект зростання інтегральної (по поверхні) енергії імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання вуглецевих поверхонь при опроміненні послідовністю лазерних імпульсів, що викликано зменшенням висоти виступів на шорсткій поверхні;
- Вперше зареєстровано значення параметру нелінійності відгуку індукованого лазером теплового випромінювання на зміни густини потужності лазерного збудження порядку  $10$ , яке є характерним для індукованого лазером теплового випромінювання поверхневих шарів на довжинах хвиль близько  $500$  нм;

- Запропоновано інтерпретацію закономірностей індукованого лазером теплового випромінювання, що спостерігались в експерименті, на основі фізичних механізмів, які передбачають нерівномірний розподіл температури у шорсткому поверхневому шарі, випаровування матеріалу зі зменшенням нерівностей на шорсткій вуглецевій поверхні та трансформацію структури поверхневого шару пористих матеріалів;

- Запропоновано новий експрес-метод оцінювання температури поверхні при лазерному опроміненні шляхом вимірювання інтегральної (по поверхні) енергії імпульсу теплового випромінювання на фіксованій довжині хвилі при зміні початкової температури поверхневого шару.

### **Практичне значення одержаних результатів.**

Практичне значення результатів роботи полягає в можливості застосування отриманих в роботі результатів для лазерної обробки матеріалів, при проведенні досліджень морфології шорстких поверхонь та пористих структур, розробці методів лазерного маркування пластиків та індукованого лазером легування напівпровідників. Серед результатів даної дисертаційної роботи найбільш перспективними для практичних застосувань є: (1) експрес метод оцінювання температури поверхні при лазерному опроміненні, (2) створення світлих та темних міток у полімерах та (3) методика розрахунку розподілу температур при індукованому лазером легуванні всередині структури напівпровідник-метал у зовнішньому середовищі.

### **Особистий внесок здобувача.**

У роботах [1-3] дисертантка виготовляла зразки світлопоглинальних шарів на основі суспензій вуглецевих мікрочастинок у желатині, агарі та полістиролі, брала участь у вимірюваннях залежності інтегральної (по поверхні) енергії імпульсу теплового випромінювання від кількості лазерних імпульсів, кінетичної залежності оптичного пропускання і залежності оптичного пропускання від кількості лазерних імпульсів суспензій мікрочастинок на основі желатину, а також кінетичної залежності інтенсивності розсіяного

світла на бульбашках, що утворювались у полімерах при лазерному опроміненні.

У роботах [5, 7-9, 11-19, 21, 22, 24, 27] дисертантка брала участь у постановці експериментів, здійснювала виготовлення та підготовку зразків вуглецевих поверхневих шарів, брала участь в експериментальних та теоретичних дослідженнях, а також в обговоренні та інтерпретації одержаних результатів, підготовці статей і тез до публікації та доповідала результати на наукових конференціях.

У роботах [4, 10, 20, 23, 26] дисертантка здійснювала виготовлення зразків полістиролу, активованого світлопоглинальними мікрочастинками, брала участь у проведенні досліджень лазерного маркування даних зразків.

У роботах [6, 25, 28] брала участь у виготовленні зразків діодних структур на основі CdTe, проведенні експерименту та обробки даних, а також проводила розрахунки.

Доповіді на конференціях [11-17, 19, 21, 22, 24, 27] виконані особисто дисертанткою. Дисертантка брала участь у підготовці матеріалів (презентацій та постерів) для доповідей [18, 20, 23, 25, 26, 28].

#### **Апробація результатів дисертації.**

Результати дисертаційної роботи були представлені як стендові та усні доповіді на таких міжнародних конференціях:

1. 9<sup>th</sup>, 10<sup>th</sup> Kharkiv Young Scientists Conference on Electromagnetic, Photonics and Biophysics (Kharkiv, UKRAINE, 2009, 2011).
2. 11<sup>th</sup>, 12<sup>th</sup>, 14<sup>th</sup> Int. Young Scientists Conference “Optics and High Technology Material Science” SPO (Kyiv, UKRAINE, 2010, 2011, 2013).
3. XXI Int. School-Seminar of Galyna Puchkovska “Spectroscopy of Molecules and Crystals” (village Beregove, Bakhchisaray region, the Crimea, UKRAINE, 2013).
4. SPIE Photonics Europe (Brussels, BELGIUM, 2012).
5. 15th Int. Conference on Laser Optics "LO - 2012" (St. Petersburg, RUSSIA, 2012).

6. SPIE Optics and Optoelectronics (Prague, CZECH REPUBLIC, 2013).
7. 12<sup>th</sup> Int. Conference on Global Research and Education: Inter-Academia 2013 (Sofia, BULGARIA, 2013).
8. FOTONICA 2014 Convegno Italiano delle Tecnologie Fotoniche 16a edizione (Naples, ITALY, 2014).
9. The 7th International Symposium on Surface Science ISSS-7 (Matsue, Shimane, JAPAN, 2014).
10. The 7 International Congress on Laser Advanced Materials Processing LAMP 2015 (Kitakyushu, Fukuoka, JAPAN, 2015).
11. The 14<sup>th</sup> International Conference on Global Research and Education: Inter-Academia 2015 (Hamamatsu, JAPAN, 2015).
12. The 22<sup>nd</sup> International Symposium on Room-Temperature Semiconductor X-Ray and Gamma-Ray Detectors RTSD 2015 (San Diego, CA, USA, 2015).

#### **Публікації.**

За матеріалами дисертації опубліковано 28 наукових робіт, у тому числі 6 статей у наукових фахових виданнях (з яких 4 роботи у наукових виданнях, що входять до бібліографічної і реферативної бази даних Scopus), 4 статті у реферованих збірниках наукових праць (з яких 4 роботи у наукових виданнях, що входять до бібліографічної і реферативної бази даних Scopus) та 18 тез доповідей на наукових конференціях.

**Структура та обсяг роботи.** Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів основного тексту, висновків та списку використаних джерел (116 посилань). Повний обсяг роботи становить 119 сторінок, 50 рисунків та 2 таблиці.

## РОЗДІЛ 1

### ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕЦЮ ТА ТЕПЛОВЕ ВИПРОМІНЮВАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ МІКРОЧАСТИНОК

#### 1.1. Алотропні форми вуглецю та вплив на оптичні властивості

Відомо [29, 30], що основними алотропними формами вуглецю є графіт, алмаз та C-60 (фулерен). Графіт складається з вуглецю, з'єднаного  $sp^2$  зв'язками, утворюючи плоскі шари, алмаз містить  $sp^3$ -зв'язаний вуглець у кристалічній формі, а фулерен є молекулярною сполукою вуглецю. Жодна з цих форм не знаходиться в атмосфері у чистому вигляді. До сильно поглинальних світло вуглецевих матеріалів можна віднести: вогнетривкий вуглець, сажу, графітовий вуглець, вугілля та аморфний вуглець. Хімічні та оптичні властивості вуглецевих матеріалів визначаються їх молекулярною формою. У алмазі  $s$ -орбіталь та три  $p$ -орбіталі гібридизовані і утворюють симетричну групу з чотирьох тетрагонально напрямлених зв'язків, відомих як  $sp^3$  зв'язки. У графіті орбіталі трьох валентних електронів знаходяться у гібридизації  $sp^2$ , яка є комбінацією  $s$ -орбіталі та двох  $p$ -орбіталей. Утворені зв'язки лежать в одній площині під кутом  $120^\circ$  між ними. Четвертий валентний електрон знаходиться у стані  $\pi$ -орбіталі, що лежить перпендикулярно до площини і не приймає участь в утворенні зв'язків. Стабільність матеріалу забезпечується ароматичними зв'язками, що зумовлює його нерозчинність у воді та багатьох розчинниках, а також запобігає окисненню за атмосферних температур. Вільний рух  $\pi$ -електронів, в свою чергу, призводить до того, що ця речовина є однією з небагатьох неметалічних сполук, яка має високу електро- і теплопровідність. Енергетичні рівні цих слабоутримуваних електронів розташовані досить близько, так що матеріал поглинає електромагнітне

випромінювання в широкому спектральному діапазоні. На відміну від чистого графіту, вуглець, що утворюється у полум'ї, а також аморфний вуглець та вугілля, окрім  $sp^2$  зв'язків містять  $sp^3$ -гібридизовані орбіталі, а також включають у свій склад водень і кисень.

Серед нових вуглецевих матеріалів слід відзначити лонсдейліт, який вперше згадується у роботі [31] і являє собою гексагональний алмаз, що майже вдвічі жорсткіший за звичайний алмаз [32]. Відомим сучасним матеріалом є вуглецеві нанотрубки [33], які мають циліндричну форму і побудовані з одного або більше шарів графену. Також цікавим матеріалом є карбін [34]. Карбін – це лінійний ланцюг з вуглецевих атомів, що з'єднані між собою подвійними зв'язками або одинарними та потрійними, які чергуються. Є одним з найміцніших та найжорсткіших матеріалів серед відомих на сьогодні.

Для пояснення оптичних властивостей вуглецю може бути застосовано три модельних підходи [29]:

1. Елементний склад. Поглинальні властивості вуглецю пов'язані з елементним складом, а саме зі значенням співвідношення водню до карбону (H/C) у складі вуглецевих матеріалів. Атоми водню діють як пастки для електронів і вилучають їх з  $\pi$ -валентної зони. Така модель є спрощеною, оскільки співвідношення водню до карбону не однозначно ідентифікує молекулярну форму вуглецю.

2. Лінійні осцилятори. Розглядаючи електрони, як лінійні осцилятори, що взаємодіють з випромінюванням, оптичні властивості матеріалу можуть бути отримані з дисперсійного рівняння. Зазвичай розглядаються 3 типи електронів:  $sp^2$ -гібридизовані,  $\pi$ -електрони та електрони провідності. Залежно від обраних параметрів,  $\pi$ -електрони впливають на поглинання найбільше; кількість вільних електронів провідності значно нижча, і тому вони чинять невеликий вплив. Поглинання зростає, а його спектральна залежність зменшується, коли густина  $\pi$ -електронів збільшується, або коли їх амплітуда осциляцій постійно зменшується. Перевага моделі дисперсії полягає у наявності фізичного пояснення взаємодії матеріалів з речовиною. Недоліком є обмеженість

можливостей для застосування. Наприклад, для некристалічних речовин, модель дисперсії вважається емпіричною і неточною.

3. Ближній порядок та теорія забороненої зони. Поняття оптичної ширини забороненої зони було використано для пояснення електронної структури вуглецю, що містить електрони різних типів. Теорія була застосована до вуглецю, що отримується у полум'ї [35], аморфного вуглецю [36-38], і викидів від спалювання твердого палива [39]. Структура аморфного вуглецю в масштабі кількох атомів відома як середній порядок (на відміну від порядку в цілому кристалі або на атомарному рівні). Як теорія, так і дослідження показали, що електронні властивості визначаються саме середнім порядком – а власне, кількістю кілець, поєднаних  $sp^2$ -зв'язками [37], які є суміжними або згрупованими разом, утворюючи кластери. Оптична ширина забороненої зони для бензолу з одним кільцем відповідає довжині хвилі близько 200 нм. По мірі додавання сусідніх кілець, зменшується ширина забороненої зони, що призводить до поглинання фотонів з більшою довжиною хвилі. Для матеріалу з безліччю суміжних ароматичних кілець оптична ширина забороненої зони прямує до нуля. Цей зсув може бути поясненим, теоретично постулюючи класичну хвильову функцію, спрямовану по периметру суміжних кілець [40]. Оскільки периметр збільшується, енергетичні рівні хвильової функції наближаються один до одного. Також ця теорія була підтверджена розрахунками [41]. Кілька експериментальних робіт підтверджують, що обсяг  $sp^2$  островів регулює оптичні та електронні властивості [42-44]. Збільшення розмірів островів призводить до зменшення ширини забороненої зони і збільшення поглинання. Також ширина забороненої зони впливає на дійсну частину показника заломлення [45]. Кластери, поєднані  $sp^2$ -зв'язками, оточені  $sp^3$ -зв'язаним вуглецем. На відміну від оптичних властивостей, структурні властивості аморфного вуглецю контролюються саме цими границями, що містять  $sp^3$ -гібридизований вуглець. Під час виробництва аморфного вуглецю є можливість контролювати його молекулярну форму. Наприклад, шляхом

додавання водню до середовища можна досягти зменшення утворення  $sp^2$ -зв'язків і збільшення ширини забороненої зони [46].

Спектр поглинання вуглецю наведено на рис. 1.1 [47]. Пунктирною лінією наведено залежність для випаруваного вуглецю.

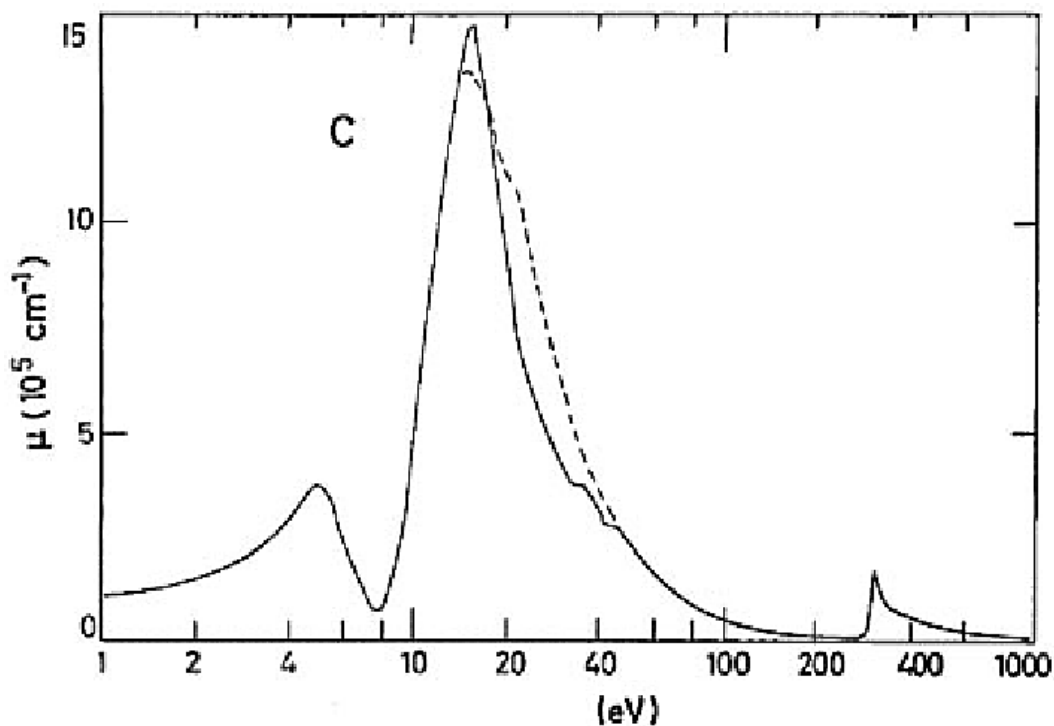


Рис. 1.1. Коефіцієнт поглинання вуглецю (пунктирна крива – випаруваний вуглець) [47].

## 1.2. Індуковане лазером теплове випромінювання вуглецевих мікрочастинок в аерозолях

З другої половини ХХ століття автори багатьох робіт приділяють увагу дослідженню індукованого лазером теплового випромінювання вуглецевих частинок.

У роботі [48] була розрахована випромінювальна здатність диспергованих сферичних вуглецевих частинок в інфрачервоному та видимому діапазонах спектру, вважаючи, що їх випромінювання може бути описане функцією Планка. За теорією розсіяння Мі були отримані значення розсіяння та перерізу

поглинання частинок. На основі цих розрахунків, автори запропонували вираз для визначення інтенсивності випромінювання вуглецевих частинок з радіусом від 5 до 80 нм у полум'ях. З розрахунків авторами одержано зміщення максимуму інтенсивності у короткохвильовий бік у порівнянні з положенням максимуму абсолютно чорного тіла за тих самих значень температур. Представлені результати дозволяють визначити інтенсивність випромінювання в залежності від надлишку частинок на будь-якій довжині хвилі між 400 нм і 20 мкм при заданому розподілі розмірів частинок. Інтенсивність збільшується із зростанням кількості частинок доти, доки не буде досягнута гранична інтенсивність випромінювання абсолютно чорного тіла. Якщо розмір всіх вуглецевих частинок однаковий, їх радіус можна визначити з вимірювань інтенсивності їх теплового випромінювання. Якщо частинки різного розміру, деяка інформація про розподіл за розмірами може бути отримана з вимірювань теплового випромінювання на кількох довжинах хвиль у діапазоні від 400 нм до 20 мкм.

Найбільша кількість робіт присвячена вивченню мікрочастинок сажі, які утворюються в процесі горіння палива в теплових двигунах [49, 50, 51]. Механізм взаємодії лазерного випромінювання зі світлопоглинальними мікрочастинками полягає у наступному. Потужний лазерний імпульс розігріває мікрочастинки, внаслідок чого спостерігається **індуковане лазером теплове випромінювання (laser-induced incandescence, LI)**. Спектральна залежність індукованого лазером теплового випромінювання мікрочастинок у полум'ї при вимірюванні на різній висоті над пальником наведена на рис. 1.2 [49].

При опроміненні мікрочастинок сажі, підвішених у газовій суміші, відбувається їх розігрів до температур порядку 4000 Кельвін. За таких температур матеріал частинки починає випаровуватись [52, 53]. Загасання імпульсу теплового випромінювання мікрочастинок досить тривале у порівнянні з тривалістю збуджувального лазерного імпульсу. Розігріті мікрочастинки світять протягом 300 нс. Така тривалість імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання пов'язана з повільним теплообміном між

мікрочастинками і газами вихлопу. Вимірювання параметрів індукованого лазером теплового випромінювання дозволяє визначати масову концентрацію та розміри мікрочастинок у полум'ях та газових сумішах [54-60].

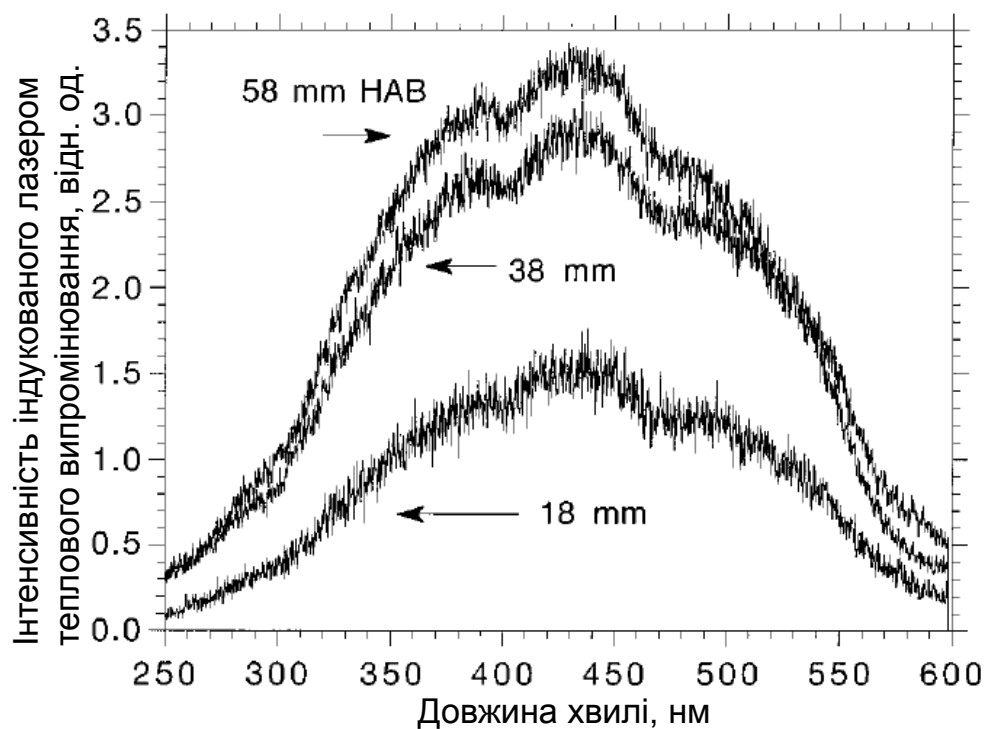


Рис. 1.2. Залежність інтенсивності індукованого лазером теплового випромінювання від довжини хвилі на висоті 58, 38 і 18 мм над пальником [49].

На рис. 1.3 наведена кінетика сигналу індукованого лазером теплового випромінювання частинок різного розміру у різних полум'ях [55]. Реєстрація сигналу теплового випромінювання проводилась з використанням монохроматора на довжинах хвиль 300 та 600 нм.

Схема відповідних вимірювань наведена на рис. 1.4. Оцінювання розмірів частинок виконували двома методами: (1) за співвідношенням інтенсивності індукованого лазером теплового випромінювання на двох довжинах хвиль та (2) за співвідношенням інтенсивності теплового випромінювання на одній довжині хвилі, але за різних часів затримки після збудження лазерним імпульсом.

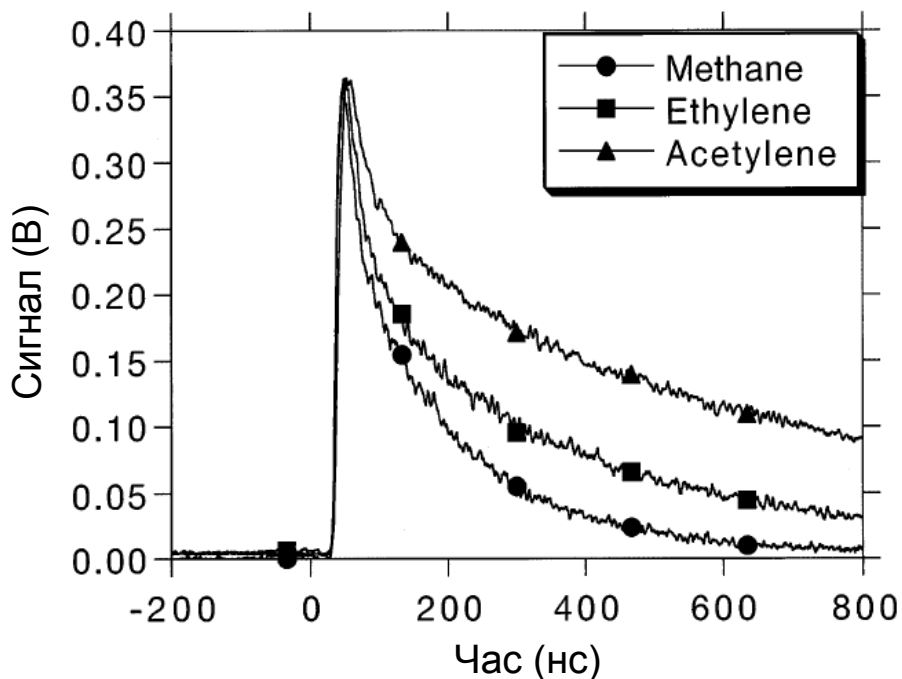


Рис. 1.3. Кінетика сигналу індукованого лазером теплового випромінювання частинок різного розміру у різних полум'ях [55].

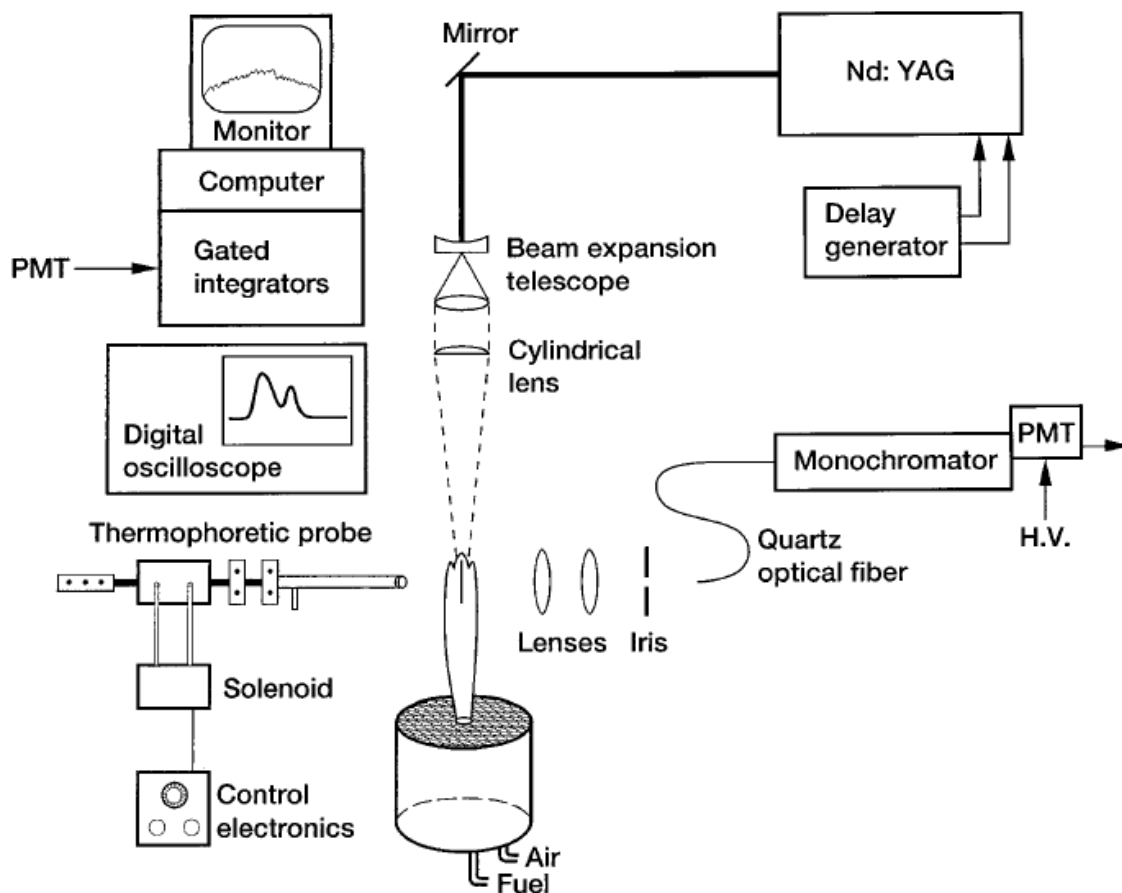


Рис. 1.4. Схема вимірювань кінетики індукованого лазером теплового випромінювання світлопоглинальних частинок у полум'ях [55].

На рис. 1.5 наведені результати оцінювання розмірів частинок за двома методами із застосуванням вимірювань сигналів індукваного лазером теплового випромінювання (квадрати та кружки) та прямі вимірювання методом трансмісійної електронної мікроскопії (трикутники) за різних значень висоти над пальником [55].

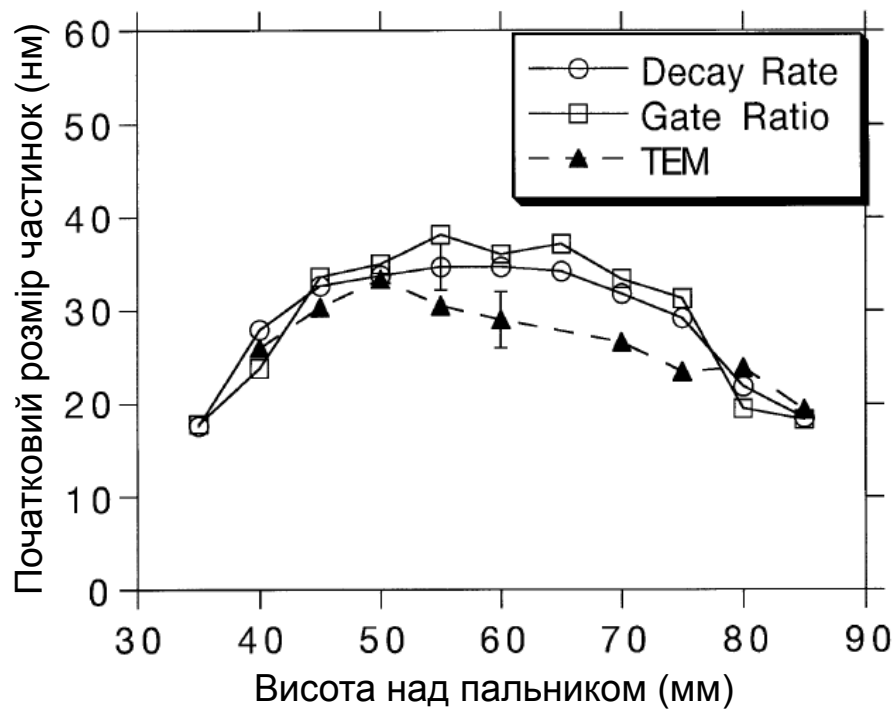


Рис. 1.5. Порівняння результатів оцінювання розмірів частинок за двома методами із застосуванням вимірювань сигналів індукваного лазером теплового випромінювання (квадрати та кружки) та прямі вимірювання методом трансмісійної електронної мікроскопії (трикутники) за різних значень висоти над пальником [55].

Результати вимірювань добре узгоджуються для висот над пальником, що становили 40, 45, 80 і 85 мм, в той час, як для значень 55 і 75 мм висоти над пальником виміряні значення розмірів частинок з мікрофотографії виявляються нижчими за прогнозовані значення. Слід зазначити, що гарне узгодження спостерігається при висоті над пальником, що становить 50 мм. Цю точку можна використовувати в якості точки калібрування.

У роботі [61] показано, що результати визначення масових концентрацій вуглецевих частинок методом, що ґрунтується на вимірюванні сигналу індукованого лазером теплового випромінювання, узгоджуються зі значеннями, отриманими іншими методами. Для контролю розміру частинок за інтенсивністю індукованого лазером теплового випромінювання використовувався спеціальний прилад – одночастинковий фотометр для сажі SP2 [62-67]. Методи, що засновані на збудженні та реєстрації індукованого лазером теплового випромінювання, застосовують для контролю якості роботи двигунів, а також дозволяють контролювати наявність пилу у камерах низького тиску.

Дослідження взаємодії потужного лазерного випромінювання з водними аерозолями показали, що мікрокраплини швидко нагріваються і випаровуються [68-73]. Оскільки лазерна потужність розподіляється в краплині неоднорідно, то рідина локально швидко випаровується (на експерименті спостерігаються напрямлені потоки пари) і краплина руйнується. Внаслідок цього відбувається просвітлення аерозолі. Слід зазначити, що температура випаровування перегрітої води становить 580 К [70, 71], і як наслідок, індуковане лазером теплове випромінювання не спостерігається.

### **1.3. Індуковане лазером теплове випромінювання світлопоглинальних мікрочастинок у конденсованих середовищах**

Щодо робіт, присвячених вивченню взаємодії потужного лазерного випромінювання з суспензіями мікрочастинок у конденсованих середовищах, більшість з них описує процеси, що відбуваються під час взаємодії потужного наносекундного лазерного випромінювання з водними суспензіями вуглецю (carbon-black suspensions, CBS) [74-77]. Одним з ефектів, що спостерігається при опроміненні водної суспензії вуглецевих мікрочастинок потужними лазерними імпульсами, являється ефект просвітлення [74]. На рис. 1.6. наведено залежність оптичного пропускання водних суспензій вуглецевих

мікрочастинок від номеру лазерного імпульсу  $N$  з частотою повторення 10 Гц, радіусом пучка 330 мкм та вхідною енергією 2,8 мДж для тривалості імпульсу 20 нс та довжини хвилі 1064 нм. 1 – нерухома суспензія, 2 – суспензія, що весь час перекачується насосом. Максимальне значення пропускання 70 % зумовлено обмеженою апертурою реєструвального пристрою.

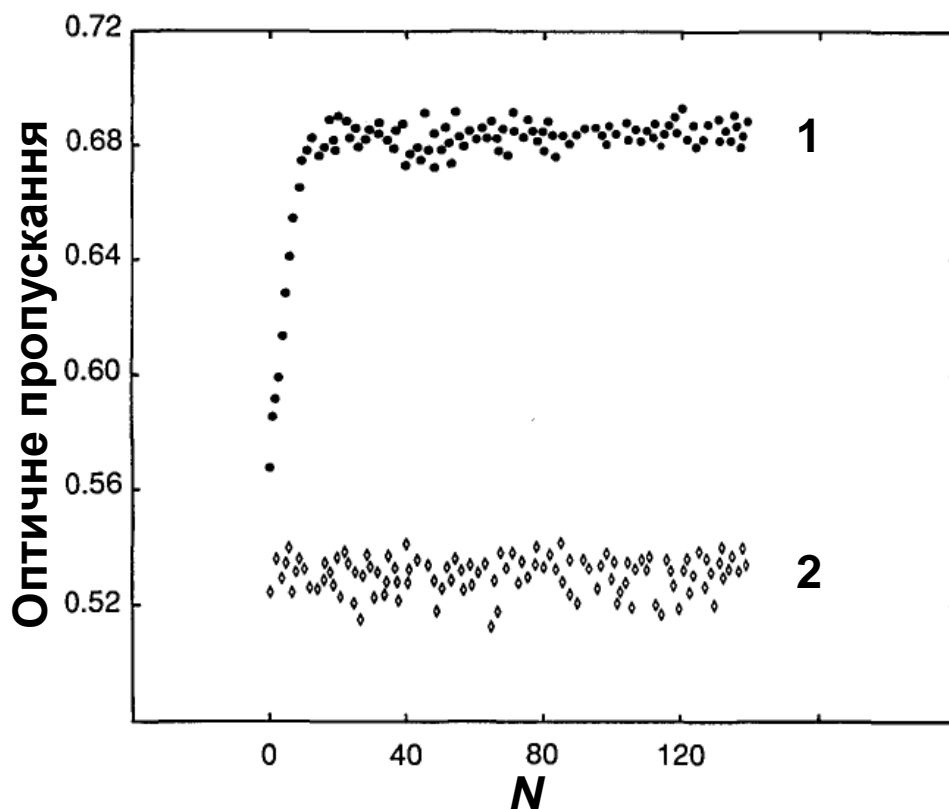


Рис. 1.6. Залежність оптичного пропускання водних суспензій вуглецевих мікрочастинок від номеру лазерного імпульсу  $N$  з частотою повторення 10 Гц, радіусом пучка 330 мкм та вхідною енергією 2,8 мДж для тривалості імпульсу 20 нс та довжини хвилі 1064 нм. 1 – нерухома суспензія, 2 – суспензія, що весь час перекачується насосом [74].

Індуковане лазером теплове випромінювання спостерігається у широкій спектральній області – від УФ до ІЧ діапазонів. З набором дози лазерного опромінення інтенсивність індукованого лазером теплового випромінювання загасає, але відновлюється через вплив конвекції у водних суспензіях вуглецю. Вода навколо мікрочастинок швидко випаровується і утворюються наповнені

паром і продуктами випаровування частинки мікробульбашки, на яких розсіюється падаючий лазерний імпульс [75-77, 80-85]. Явище самонаведеного (індукованого лазером) падіння пропускання лазерного випромінювання речовиною при потужному лазерному опроміненні отримало назву оптичного обмеження (optical limiting). Оптичне обмеження полягає у наступному: при збільшенні падаючої інтенсивності в певний момент інтенсивність, що пройшла, стане незмінною – відбувається обмеження значення інтенсивності на виході.

Також є кілька робіт [78, 79], присвячених дослідженню суспензій не тільки на водній основі (наприклад, на основі етанолу, ізопропанолу), активованих вуглецем, нанотрубками або іншими мікрочастинками. У суспензіях на основі води частинки під дією наносекундного потужного лазерного випромінювання нагріваються до декількох тисяч Кельвін, причому спостерігається “біле” світіння локальної області взаємодії суспензії з лазерним імпульсом – теплове випромінювання частинок.

Взаємодію потужного лазерного випромінювання з твердими тілами, активованими центрами поглинання, досліджено ще не в достатній мірі [86, 87]. Відомо, що у зразках лужно-боратних стекол з мікровключеннями вуглецю під дією лазерного випромінювання спостерігається індуковане лазером теплове випромінювання без руйнування скла, а явище оптичного обмеження відсутнє. Інтенсивність теплового випромінювання, як і у суспензіях, загасає від імпульсу до імпульсу, що було пояснено випаровуванням частинок вуглецю.

Незначна кількість робіт присвячена дослідженню взаємодії потужного лазерного випромінювання з мікрочастинками вуглецю, поміщеними у прозорі полімерні матриці, такі, як желатин, полістирол, епоксидна смола [1, 2, 3]. Зареєстровано як індуковане лазером теплове випромінювання, так і оптичне обмеження. Переваги матриць з високою в'язкістю перед рідинами полягають у можливості досліджувати кінетику спостережуваних процесів та дозові залежності за рахунок усунення впливу конвекційних потоків. Експерименти

показали, що характер спостережуваних ефектів індукованого лазером теплового випромінювання та оптичного обмеження у суспензіях на основі нерозчинних у воді полімерів (полістирол та епоксидна смола) і розчинних у воді (желатин, агар) має певні відмінності. Для обох типів полімерних матриць спостерігається оптичне обмеження внаслідок утворення мікробульбашок поряд з розігрітими частинками, на яких розсіюється падаючий лазерний імпульс. Мікробульбашки здатні збільшуватись у розмірах після закінчення дії лазерного імпульсу протягом кількох хвилин, після чого зменшуються і зникають внаслідок дифузії газів їх наповнення в оточуючу матрицю полімеру. Частинка вуглецю, поміщена в матрицю желатину, під дією лазерних імпульсів частково випаровується, тобто зменшується розмір випромінюючого об'єкту, і як наслідок, теплове випромінювання з набором дози лазерного опромінення загасає. В суспензіях вуглецю на основі епоксидної смоли та полістиролу спочатку спостерігається зростання теплового випромінювання, що зумовлене піролізом полімерів у локальній області навколо розігрітих частинок і збільшенням розміру випромінюючого об'єкту [2, 3]. Подальший спад інтенсивності пов'язаний з неможливістю розігріти до достатньо високих температур утворену більшу за розмірами частинку за час дії лазерного імпульсу.

Відомо, що інтенсивність індукованого лазером теплового випромінювання  $I$  нелінійно залежить від густини потужності лазерного опромінення  $F$  [82, 84, 86]. На рис. 1.7 наведено залежність інтенсивності індукованого лазером теплового випромінювання суспензії вуглецевих мікрочастинок у воді від густини потужності лазерних імпульсів у подвійному логарифмічному масштабі. Теплове випромінювання реєструвалось на фіксованій довжині хвилі 500 нм. Для збудження випромінювання використовувався неодимовий лазер (довжина хвилі 1064 нм, тривалість імпульсу 30 нс).

Коли лазер збуджує теплове випромінювання світлопоглинального об'єкту (мікрочастинок чи поверхневих шарів) з нелінійним вихідним відгуком

до потужності опромінювальних лазерних імпульсів, нелінійна залежність інтенсивності цього випромінювання від інтенсивності лазерного випромінювання  $I(F)$  може бути апроксимована степеневою функцією наступного вигляду:

$$I = \text{const} \cdot F^\gamma. \quad (1.1)$$

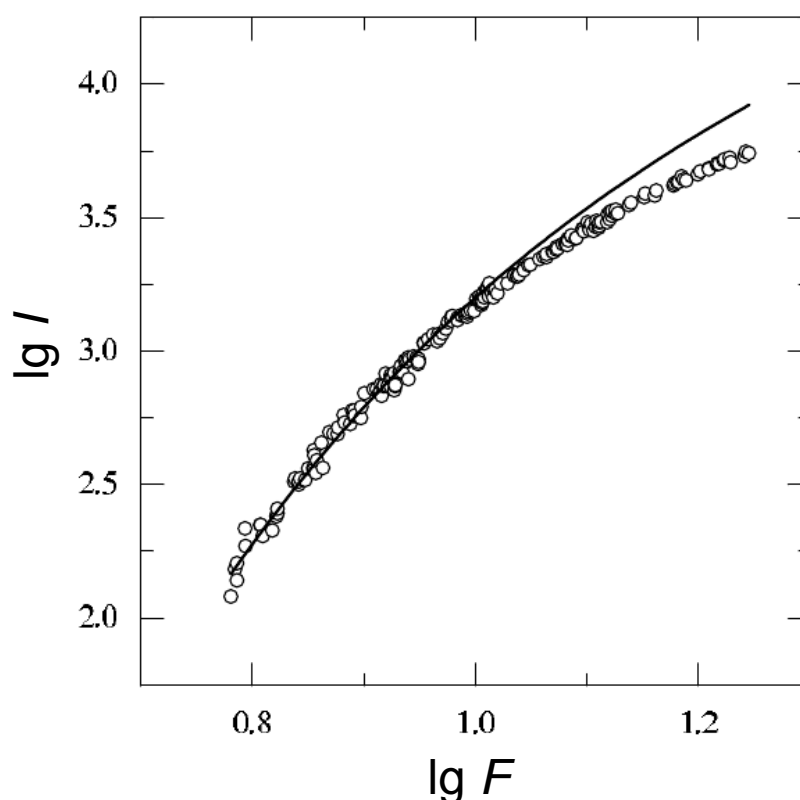


Рис. 1.7. Інтенсивність теплового випромінювання суспензії вуглецевих мікрочастинок у воді як функція густини потужності лазерних імпульсів у подвійному логарифмічному масштабі. Суцільна крива – розрахунок, точки – експериментальні дані [82].

Введений показник степеня  $\gamma$  є зручною феноменологічною мірою нелінійності. Наприклад, для багатофотонного збудження люмінесценції  $\gamma$ -параметр має наступну інтерпретацію: кількість фотонів, що беруть участь в одній події збудження. Лінійні процеси характеризуються  $\gamma = 1$ . Безрозмірний  $\gamma$ -параметр нелінійності відгуку можна визначити експериментально як нахил

ділянки залежності  $\lg I$  до  $\lg F$ , незалежно від одиниць вимірювання інтенсивності індукованого лазером теплового випромінювання та густини потужності лазерних імпульсів:

$$\gamma = \frac{\Delta \lg I}{\Delta \lg F}. \quad (1.2)$$

Із залежності, наведеної на рис. 1.7, може бути отримане значення  $\gamma$ -параметра  $\gamma = 5$ . Типові значення  $\gamma$ -параметра для суспензій вуглецевих мікрочастинок у воді варіюються у межах  $\gamma = 1-7$  залежно від довжини хвилі випромінювання та густини потужності лазерних імпульсів.

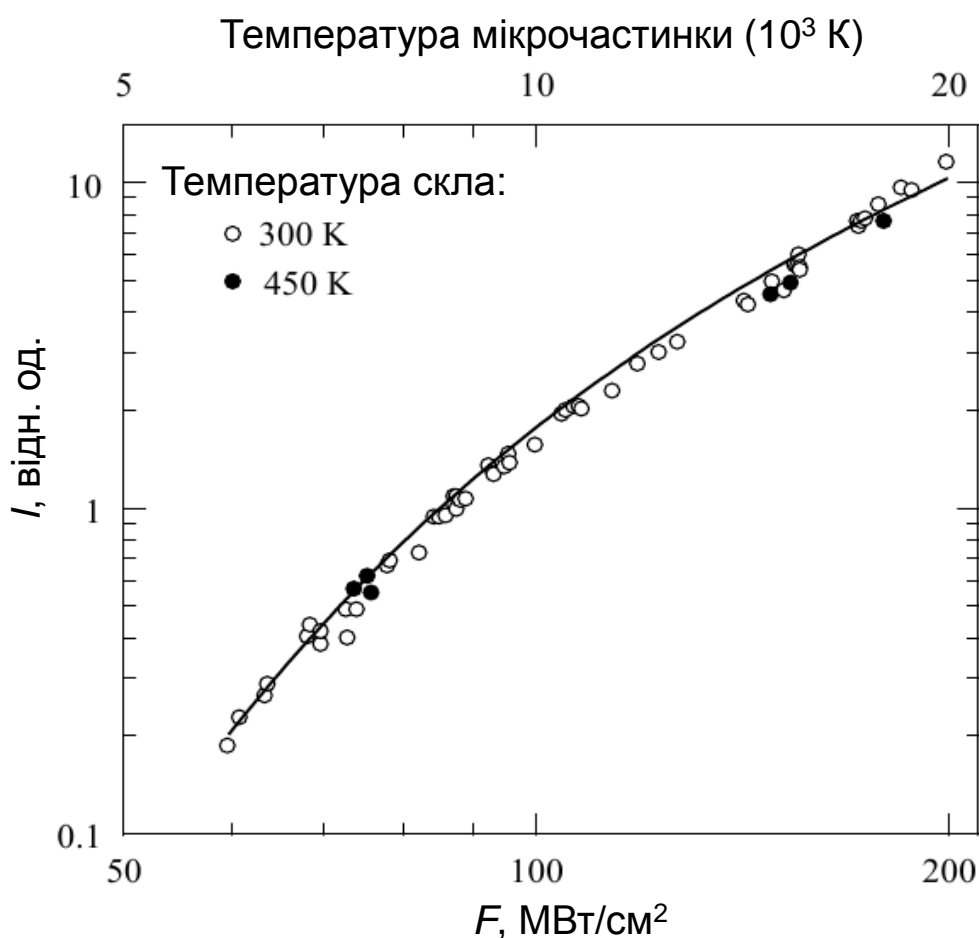


Рис. 1.8. Інтенсивність теплового випромінювання вуглецевих мікрочастинок у боратному склі як функція густини потужності лазерних імпульсів у

подвійному логарифмічному масштабі. Суцільна крива – розрахунок, точки – експериментальні дані [86].

Нелінійна залежність інтенсивності теплового випромінювання (за фіксованої довжини хвилі 450 нм) від густини потужності лазерних імпульсів спостерігалась і для вуглецевих мікрочастинок у боратному склі [86] (рис. 1.8).

Зафарбовані кружки на даному графіку представляють дані, отримані при температурі скла 450 К, в той час як відкриті кружки представляють дані, отримані при температурі 300 К. Відсутність термічного гасіння може бути підтвердженням того, що досліджуване випромінювання є тепловим, а не люмінесценцією.

Як видно з нахилу залежності на рис.1.8,  $\gamma$ -параметр буде мати не постійне значення: він зменшується зі збільшенням  $F$ . Крім того, експерименти показують, що  $\gamma$ -параметр залежить від довжини хвилі теплового випромінювання. Наприклад, для значення густини потужності лазерного випромінювання  $F = 400 \text{ МВт/см}^2$   $\gamma$ -параметр буде становити  $\gamma = 2-3$ , залежно від довжини хвилі теплового випромінювання.

Індуковане лазером теплове випромінювання світлопоглинальних поверхневих шарів практично не вивчено [89]. Залежність інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання поверхні кремнію від дози лазерного опромінення наведено на рис. 1.9. Для збудження теплового випромінювання у роботі використовувався неодимовий лазер, який працював у режимі з модуляцією добротності. Визначено, що пороговим значенням густини потужності лазера, за якого досягаються температури, достатні для появи теплового випромінювання кремнію, є приблизно  $150 \text{ МВт/см}^2$ . Як видно з рис. 1.9, спостерігається зростання сигналу теплового випромінювання по мірі опромінення зразка послідовністю лазерних імпульсів. Слід зазначити, що теплове випромінювання з'являється та починає зростати після опромінення зразка більше ніж 100 лазерних імпульсів. Поява теплового випромінювання

супроводжується значними змінами фізичних характеристик опромінених областей зразків кремнію.

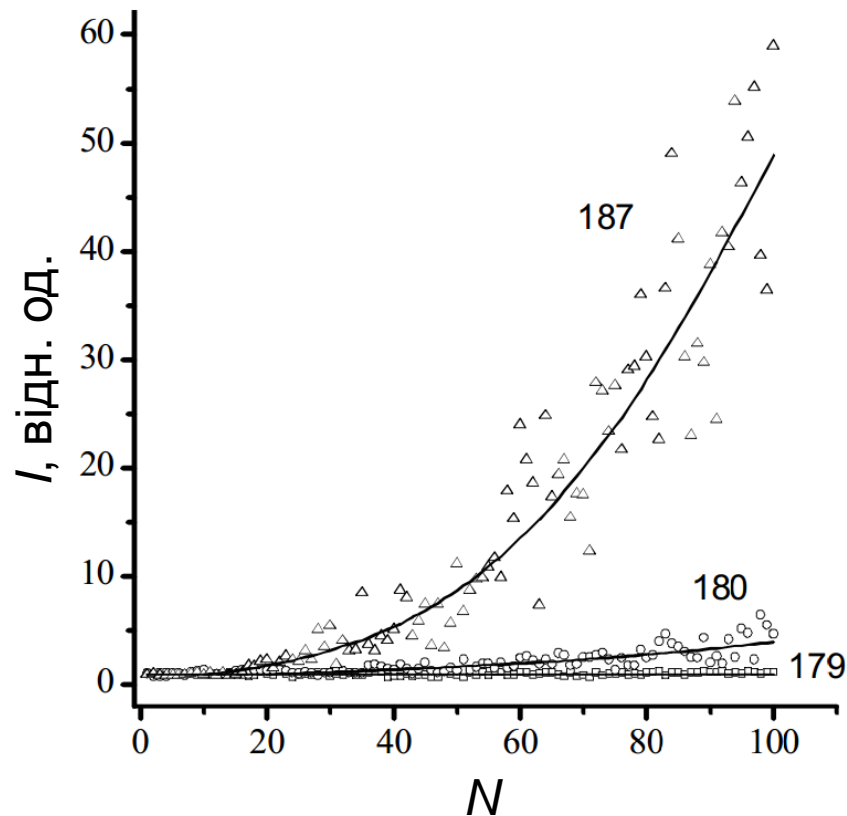
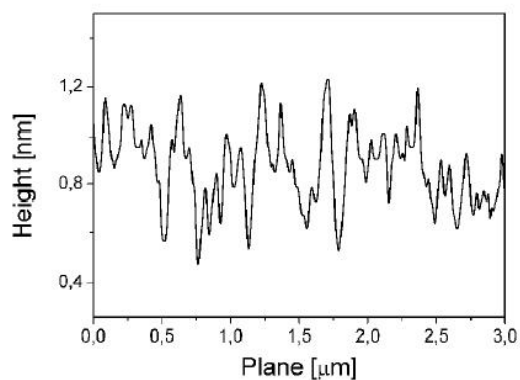
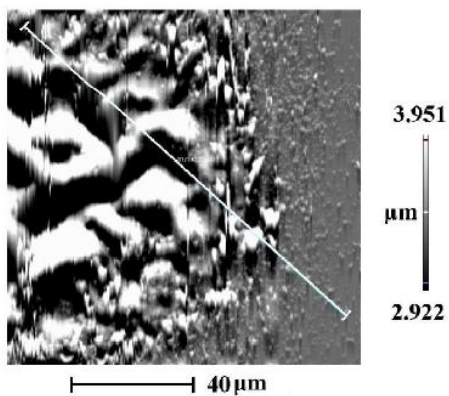
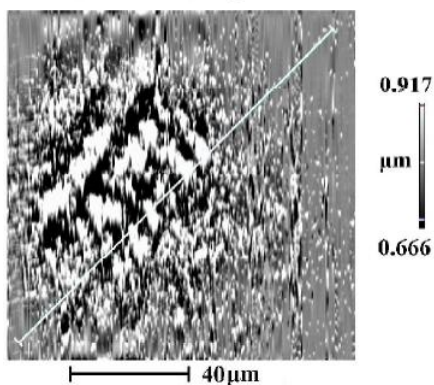
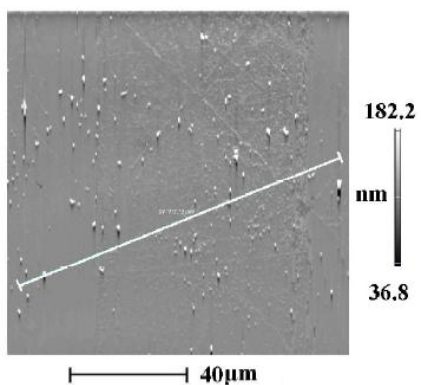
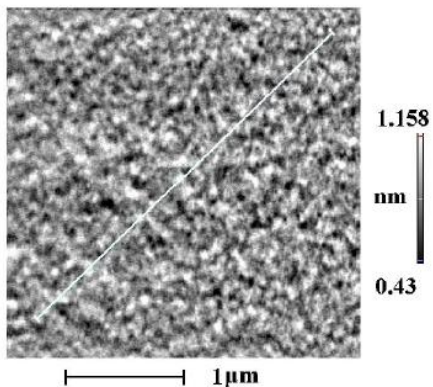


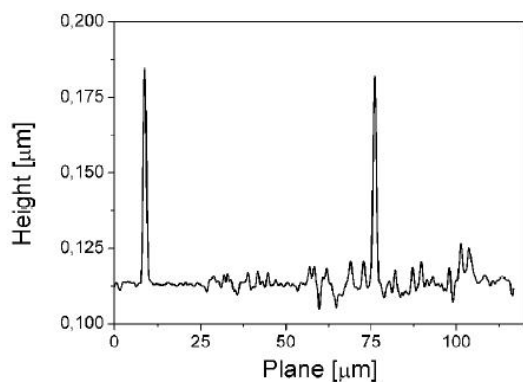
Рис. 1.9. Залежність інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу теплового випромінювання поверхні кремнію від дози лазерного опромінення. Числами на рисунку зазначені відповідні густини потужностей збуджувальних лазерних імпульсів у  $\text{МВт}/\text{см}^2$  [89].

Було отримано 2D скани та скани перерізу для опромінення зразка імпульсами з густиною потужності  $181 \text{ МВт}/\text{см}^2$  для різних значень лазерної дози методом атомної силової мікроскопії (рис. 1.10). Скан поверхні типового зразка кремнію наведений на рис. 1.10 (а). Рис. 1.10 (b) відповідає поверхні, що була опромінена менше ніж 20 лазерними імпульсами, за якого ще не спостерігалось теплове випромінювання. Тут можна побачити виступи на поверхні висотою порядку  $0,05 \text{ мкм}$ . На рис. 1.10 (c) показана область поверхні, яка була опромінена 40 імпульсами. Як видно з рис. 1.10 (c), лазерне опромінення поверхні призвело до появи нерівностей з типовими розмірами від  $5$  до  $10 \text{ мкм}$  та висотами близько  $1 \text{ мкм}$ . Зі зростанням дози лазерного

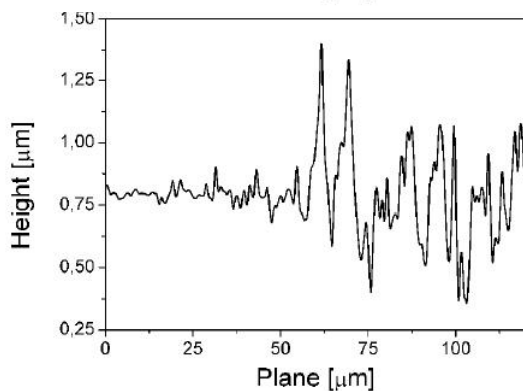
опромінення, як можна побачити з рис. 1.10 (d), індукована лазером нерівність поверхні збільшується до розмірів порядку 10...20 мкм та висот порядку 2-3 мкм. В цей момент теплове випромінювання досягає інтенсивності, достатньої, щоб його можна було зареєструвати приладами.



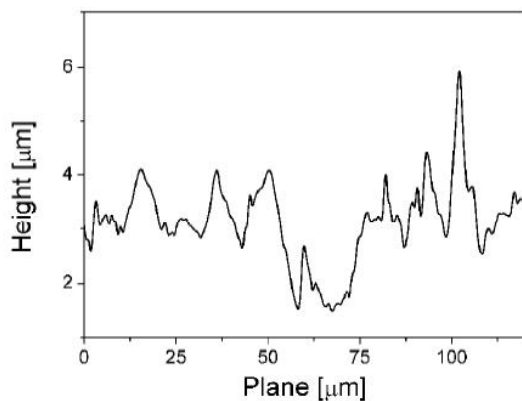
a)



b)



c)



d)

Рис. 1.10. Скани поверхні кремнію, отримані методом атомної силової мікроскопії: (а) неопромінена область; (b) доза опромінення  $N < 20$ ; (c) доза опромінення становить  $N = 40$ ; (d) доза опромінення становить  $N = 80$  [89].

Суттєво нелінійна залежність інтегральної енергії імпульсу теплового випромінювання спостерігається при підвищенні густини потужності лазерного випромінювання (рис. 1.11).

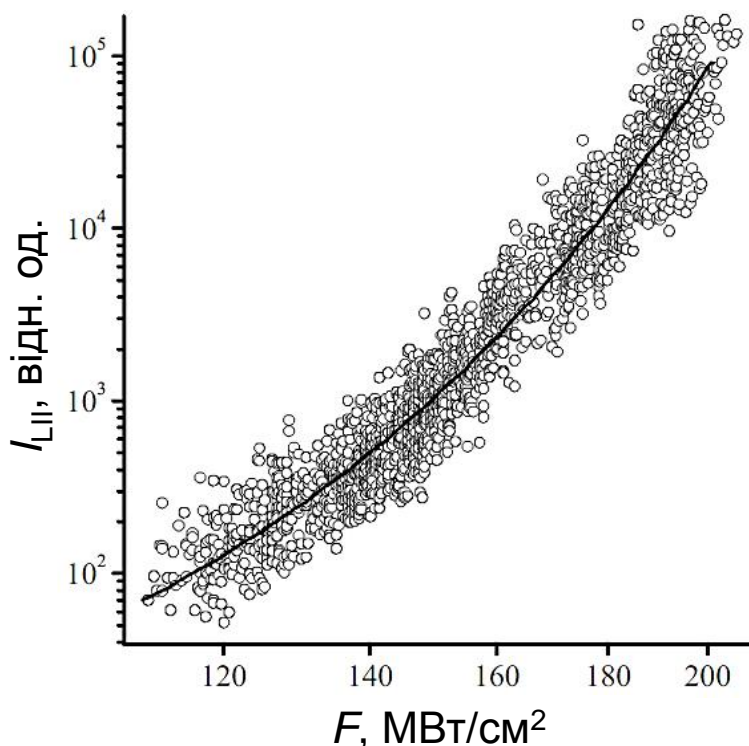


Рис. 1.11. Залежність інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу теплового випромінювання від густини потужності лазерних імпульсів у логарифмічному масштабі [89].

Спостережувані явища при опроміненні поверхні кремнію та поява теплового випромінювання можуть бути пояснені такими факторами, як (1) аморфізація розплавленого лазером поверхневого шару поверхні, коефіцієнт поглинання якого перевищує значення, що відповідає кристалічному кремнію, (2) загальний підігрів зразка по мірі опромінення, що призведе до підвищення сигналу теплового випромінювання, та (3) утворення дислокацій у кристалічній структурі.

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1 ТА ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ ДОСЛІДЖЕНЬ

Огляд літератури за темою дисертаційної роботи показав, що індуковане лазером теплове випромінювання світлопоглинальних мікрочастинок, що містяться в аерозолях або розміщені у конденсованих середовищах, є актуальним науковим напрямком у сучасній науці. Особливий інтерес представляють дослідження індукованого лазером теплового випромінювання в аерозолях вуглецевих мікрочастинок. Інформативність сигналу індукованого лазерного випромінювання стосовно розміру та концентрації мікрочастинок дозволяє застосувати вимірювання даного типу випромінювання для контролю полум'я та вихлопних газів двигунів. Вплив оточення на процеси нагрівання світлопоглинальної мікрочастинок при дії потужних лазерних імпульсів призводить до змін у індукованому лазером тепловому випромінюванні. Чутливість відгуку випромінювання до трансформацій у навколишньому середовищі дає можливість опосередковано вивчати та контролювати процеси, що супроводжують локальне нагрівання різних речовин.

Аналіз літературних даних спонукає до розгляду методів лазерної обробки матеріалів, що супроводжуються індукованим лазером тепловим випромінюванням, з метою отримання нових знань щодо взаємодії потужного лазерного випромінювання з речовиною та розробки нових методів аналізу та контролю. З'ясовано, що індуковане лазером теплове випромінювання світлопоглинальних поверхонь практично не досліджено. Зважаючи на велику кількість існуючих методів лазерної обробки поверхонь та поверхневих шарів, у роботі були поставлені наступні **задачі**:

- Визначити основні характеристики індукованого лазером теплового випромінювання шорстких та полірованих вуглецевих поверхонь, такі, як

спектральний склад, тривалість імпульсу, залежність від потужності та кількості лазерних імпульсів, якими опромінюється зразок;

- З'ясувати чутливість відгуку індукованого лазером теплового випромінювання вуглецевих поверхонь до їх різної морфології та структури приповерхневого шару, а також до змін у навколишньому середовищі, таких, як тиск та температура;

- Визначити можливі застосування отриманих результатів до конкретних сучасних задач лазерного нагрівання та обробки матеріалів, таких, як розробка методів оцінювання температури поверхні при лазерному опроміненні, вибір оптимальних режимів індукованого лазером легування та лазерне маркування пластиків.

## РОЗДІЛ 2

### МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТІВ І РОЗРАХУНКІВ

#### 2.1. Виготовлення досліджуваних зразків

Як відомо, потужне лазерне випромінювання здатне розігрівати світлопоглинальні об'єкти (частинки, поверхневі шари масивних матеріалів). З метою вивчення термічних процесів, що відбуваються при опроміненні потужними лазерними імпульсами, були обрані матеріали, які є сильно поглинальними для певної довжини хвилі лазерного випромінювання.

##### 2.1.1. Морфологія поверхні та внутрішня структура поверхневих шарів

У роботі використовувались зразки вуглецевих матеріалів, виготовлені з графітових стержнів, призначених для використання як електроди для спектроскопії. Досліджувані зразки відрізнялись способом обробки поверхні. Схематична ілюстрація особливостей структури вуглецевих зразків наведена на рис. 2.1.

Шорстку, чисту від забруднень, вуглецеву поверхню з виступами, розмірами порядку сотень мікрометрів, отримували шляхом розколівання стержня вуглецевого електроду ударом вздовж площини сколу.

Поліровану до блиску поверхню, вкриту лускою зі зміщених структурних шарів графітоподібного вуглецю, одержували поліруванням вуглецевої поверхні об шар вуглецю, попередньо нанесений на папір. На рис. 2.2 наведено залежність висоти виступів на полірованій вуглецевій поверхні  $h$  від довжини поперечного перерізу  $x$ , отриману за допомогою методу сканувальної

тунельної мікроскопії: неопромінена поверхня (крива 1) та опромінена одиночним лазерним імпульсом з густиною потужності 2,5 (2) та 6 (3) МВт/см<sup>2</sup>. Як видно з рис. 2.2 (крива 1), при поліруванні характерний розмір нерівностей, сформованих лусками вуглецю на поверхні, становить близько 20-30 нм. Після опромінення лазерним імпульсом (рис. 2.2, криві 2 та 3) спостерігається зменшення розмірів нерівностей на поверхні внаслідок випаровування вуглецю.

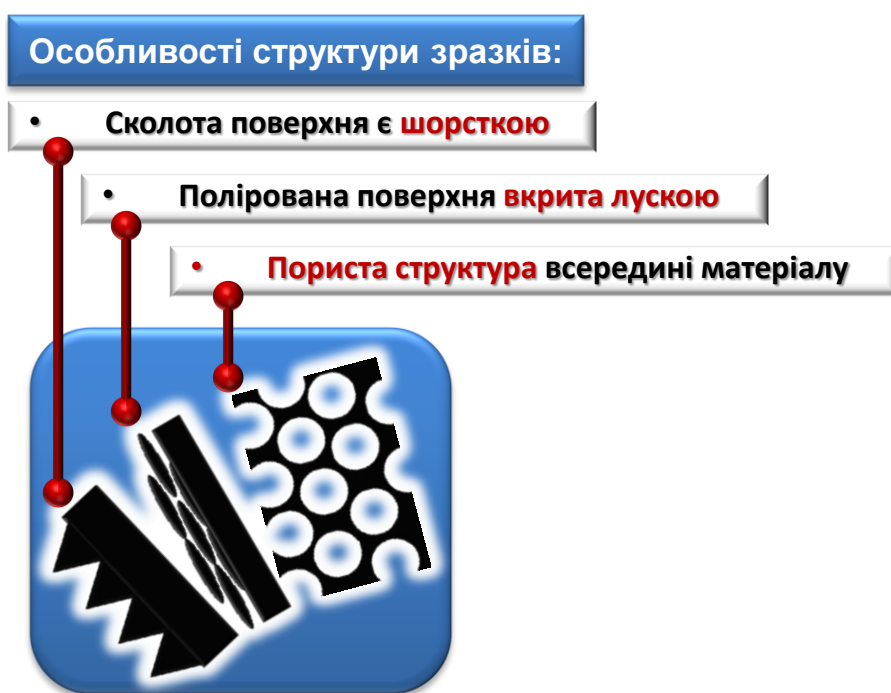


Рис. 2.1. Схематична ілюстрація особливостей структури досліджуваних зразків.

Слід відзначити, що на рис. 2.2 наведено переріз лише невеликого фрагменту досліджуваної поверхні полірованого зразка (в межах 1 мкм по координаті уздовж поверхні), що зумовлено технологічними труднощами проведення вимірювань методом сканувальної тунельної мікроскопії на м'якій вуглецевій поверхні, вкритій лусками. З іншого боку, вимірювання із застосуванням методу сканувальної тунельної мікроскопії на поверхні сколу вуглецевого стержня, на якій кількість луски незначна, неможливі через надмірно великі розміри виступів на шорсткій поверхні, що призводить до

руйнування кантилеверів мікроскопа. Зважаючи на ці обставини, результати, наведені на рис. 2.2, слід розглядати як ілюстративні, які демонструють лише сам факт зменшення висоти виступів після лазерного опромінення. Розміри нерівностей на полірованій поверхні, отримані методом сканувальної тунельної мікроскопії, не співпадають із розмірами нерівностей, які використовуються при комп'ютерному моделюванні лазерного нагріву шорсткої поверхні далі у цій роботі.

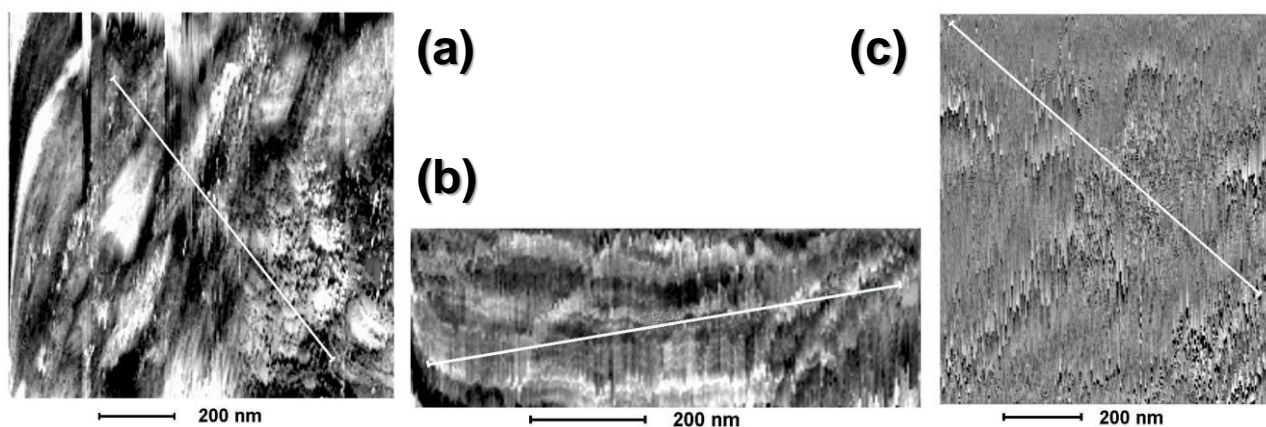
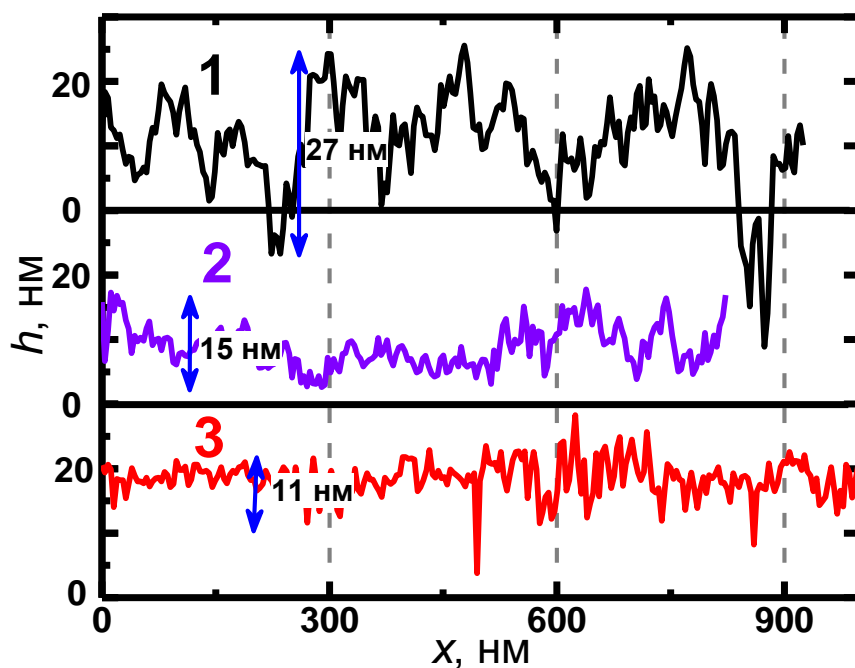


Рис. 2.2. Перерізи полірованої вуглецевої поверхні, одержані методом сканувальної тунельної мікроскопії: неопромінена поверхня (1, (a)) та опромінена одним лазерним імпульсом з густиною потужності 2,5 (2, (b)) та 6 (3, (c)) МВт/см<sup>2</sup>.

Для дослідження впливу на спостережувані явища внутрішньої структури вуглецевих матеріалів, в роботі використовувались вуглецеві зразки різного ступеня пористості, зокрема, зразки з незначною кількістю пор малих розмірів (електрод з пресованого графіту), а також зразки з високопористого матеріалу (деревне вугілля) [27]. Інтерес до пористих вуглецевих матеріалів зумовлений як їх широким застосуванням у якості сорбентів [90, 91, 92], так і перспективами їх застосування у галузі енергетики як матеріалів для виготовлення суперконденсаторів [93-95].

Ступінь пористості графітових електродів, використаних у даній роботі, був оцінений шляхом порівняння вимірної густини досліджуваного зразка з густиною ідеального графіту, взятою із довідників [96]. Проведені оцінки показали, що у використаних у роботі зразках, виготовлених із графітових електродів, пори займають близько 25 % об'єму. Одержане значення пористості графітового електроду узгоджується з даними довідників, де наводиться пористість такого типу електродів у діапазоні 20-30 %.

Згідно з даними літератури [96], для деревного вугілля пористість становить 70-80 %, що суттєво перевищує значення для графітових електродів.

### **2.1.2. Суспензії світлопоглинальних мікрочастинок у полістиролі**

В одному із запропонованих у роботі застосувань отриманих результатів використано світлопоглинальні мікрочастишки на основі вуглецю трьох типів [1, 2, 3, 4, 10, 11, 19, 20, 23, 26]:

- вуглецеві мікрочастишки, отримані абляцією графітового електроду в органічному розчиннику ксилолі, розмірами до 100 нм;
- вуглецеві мікрочастишки (частинки сажі), що входять до складу канцелярської туші, розмірами порядку 200 нм;
- частинки шліфувальних порошоків, що містять вуглець як домішку, розмірами близько кількох мікрометрів.

У якості основи для приготування суспензій використовувався в'язкий розчин полістиролу в органічному розчиннику ксилолі. Обраний полімерний матеріал є прозорим для обраної довжини хвилі випромінювання лазера, який використовувався у даній роботі.

У суспензію мікрочастинок у ксилолі додавався попередньо розчинений такж у ксилолі з твердих гранул полістирол до в'язкого стану. Після ретельного механічного перемішування, отримана суспензія світлопоглинальних мікрочастинок у в'язкому прозорому полімері трохи підігрівалась у скляному хімічному посуді на електричній плитці для усунення утворених при перемішуванні бульбашок. В'язка полімерна суспензія поміщувалась у скляні кювети з паралельними стінками для оптичних вимірювань. Концентрація контролювалась за оптичним пропусканням малопотужних імпульсів неодимового лазера з довжиною хвилі 1064 нм. Використовувались суспензії із значенням пропускання 50 % при товщині шару суспензії 1 см. Оцінене значення концентрації мікрочастинок складало  $10^5 \text{ мм}^{-3}$ , звідки випливає, що відстань між сусідніми мікрочастинками у суспензії суттєво менша за діаметр лазерного пучка (порядку 1 мм). При такій постановці експерименту взаємодія лазерного випромінювання відбувається не з поодинокую мікрочастиною, а з великою кількістю одночасно [4].

## 2.2. Експериментальні методи досліджень

Для вивчення взаємодії потужного лазерного випромінювання з вуглецевими поверхневими шарами застосовувались такі методики експериментів:

- дослідження зростання та зменшення сигналу індукованого лазером теплового випромінювання вуглецевої поверхні та суспензій світлопоглинальних мікрочастинок у прозорих полімерах методом реєстрації інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу світіння в залежності від

доза лазерного опромінення при різних значеннях густини потужності лазерного випромінювання;

- спектральні дослідження індукованого лазером теплового випромінювання вуглецевої поверхні;
- осцилографічні дослідження імпульсів індукованого лазером теплового випромінювання за атмосферного тиску та при 0,01 атм;
- дослідження залежності інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання від густини потужності лазерного збудження;
- дослідження пропускання суспензій світлопоглинальних мікрочастинок у полістиролі при формуванні індукованих лазером міток;
- спостереження індукованих лазером міток у суспензіях світлопоглинальних мікрочастинок у полістиролі методом оптичної мікроскопії;
- дослідження рельєфу полірованої вуглецевої поверхні методом сканувальної тунельної мікроскопії.

Загальна спрощена схема вимірювань інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання вуглецевих поверхонь наведена на рис. 2.3.

Для збудження індукованого лазером теплового випромінювання використовувався неодимовий лазер ІАГ:Nd<sup>3+</sup> (довжина хвилі випромінювання 1064 нм, тривалість імпульсу 20 нс, діаметр лазерного пучка 0,5-1 мм), який працював у режимі модуляції добротності. Густина потужності випромінювання змінювалась від 3 до 50 МВт/см<sup>2</sup>. На виході з лазерної системи був встановлений світлофільтр ІКС-1.

Індуковане лазером теплове випромінювання збиралось світловодом, приставленим майже впритул до зразка, та заводилось на реєструвальну систему. Реєструвальна система складалася з монохроматора МДР-12 (решітка 1200 штр/мм), фотоелектронного помножувача ФЕП-79 (область спектральної чутливості 300-830 нм), інтегратора, аналого-цифрового перетворювача та комп'ютера. Густина потужності імпульсу падаючого лазерного

випромінювання реєструвалась одночасно з енергією імпульсу теплового випромінювання окремою ланкою схеми, що складалася з фотоелемента коаксіального ФК2, перед яким встановлювалось матове скло, інтегратора та аналого-цифрового перетворювача, після якого сигнал подавали також на комп'ютер.

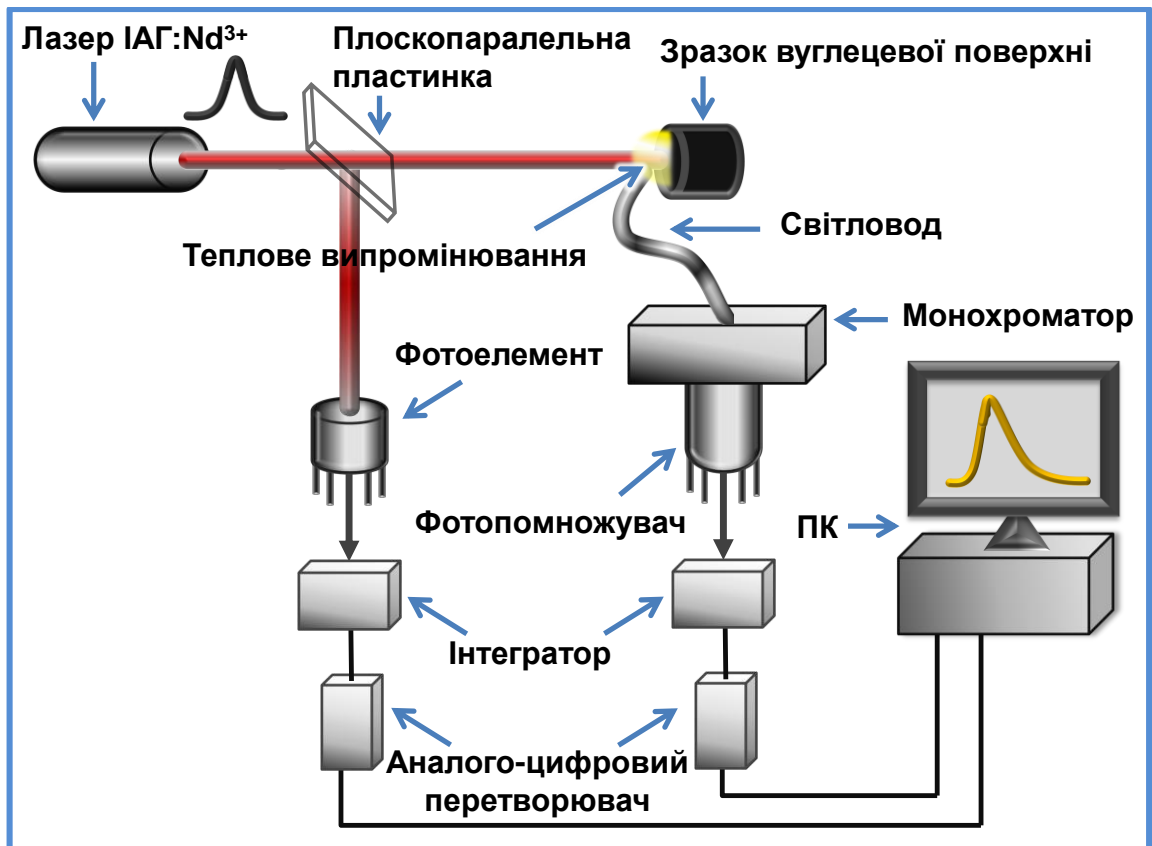


Рис. 2.3. Схема вимірювань інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсуіндукованого лазером теплового випромінювання вуглецевих поверхонь  $I_{\text{ЛД}}$  та енергії імпульсу лазерного випромінювання  $F$ .

Теплове випромінювання реєструвалось як інтегральна величина за часом та по поверхні зразка на фіксованій довжині хвилі (400 нм або 500 нм). Вибір довжини хвилі реєстрації теплового випромінювання зумовлений спектральним діапазоном достатньої чутливості реєструвальної апаратури для проведення вимірювань. Часовий інтервал між двома послідовними лазерними імпульсами становив 1...2 с, що забезпечувало охолодження зразка до кімнатної температури між кожним наступним імпульсом. Розрахунок густини

потужності лазерного випромінювання здійснювався за результатами вимірювання енергії лазерного імпульсу з використанням вимірних значень тривалості імпульсу і площі перерізу пучка.

За схемою, наведеною на рис. 2.3, здійснювались вимірювання:

- Спектрів індукованого лазером теплового випромінювання;
- Залежності інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу теплового випромінювання від дози лазерного опромінення;
- Залежності інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу теплового випромінювання від густини потужності лазерного опромінення.

Дослідження кінетики індукованого лазером теплового випромінювання проводились за схемою, наведеною на рис. 2.4.

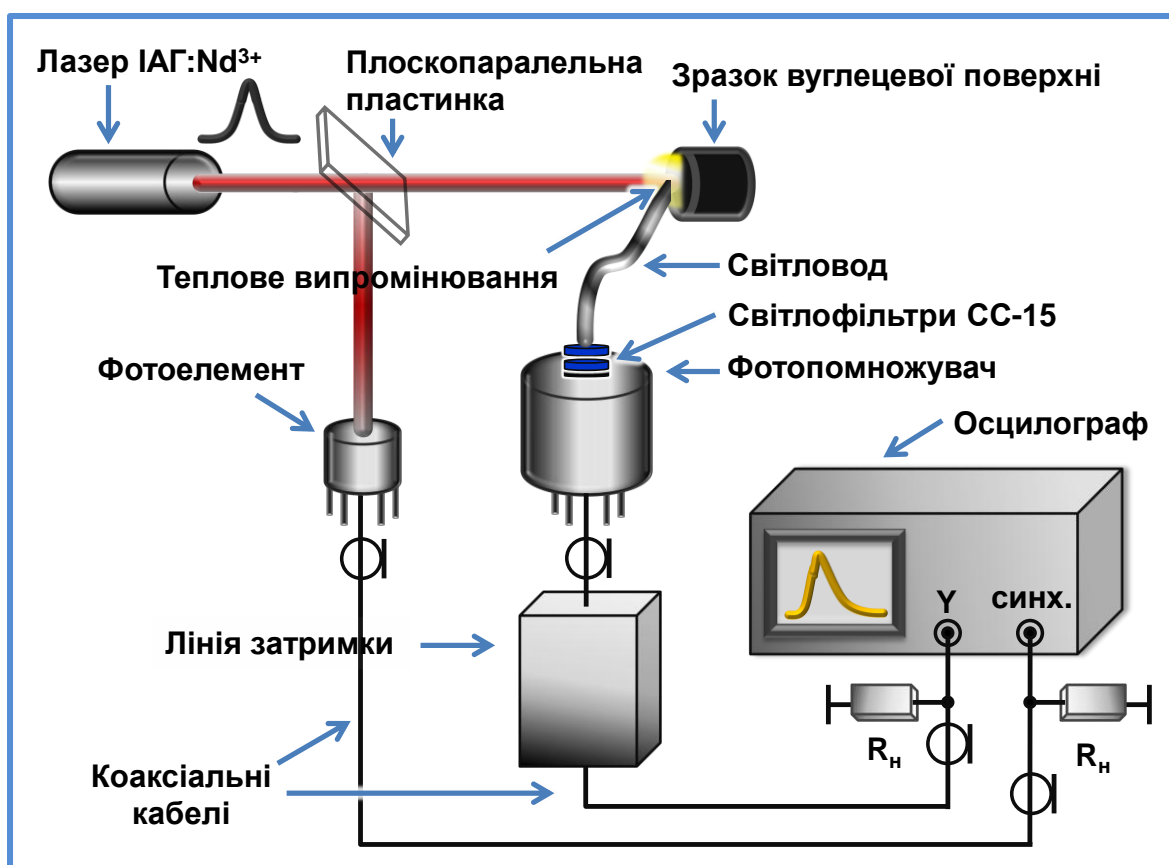


Рис. 2.4. Схема осцилографічних досліджень імпульсів індукованого лазером теплового випромінювання вуглецевих поверхонь.

Теплове випромінювання реєструвалось фотопомножувачем 14ЭЛУ-ФС (область спектральної чутливості 300-700 нм з максимумом чутливості на 400 нм, роздільна здатність 1,3 нс) з використанням світлофільтрів СС-15 та осцилографом Tektronix TDS 2022В (смуга частот 200 МГц). Сигнал з фотопомножувача було введено по коаксіальному кабелю (смуга частот порядку 1 ГГц) через лінію затримки на Y-канал осцилографа.

Для оцінювання температури поверхні при лазерному опроміненні було застосовано зовнішнє нагрівання досліджуваного зразка за допомогою електричного нагрівача.

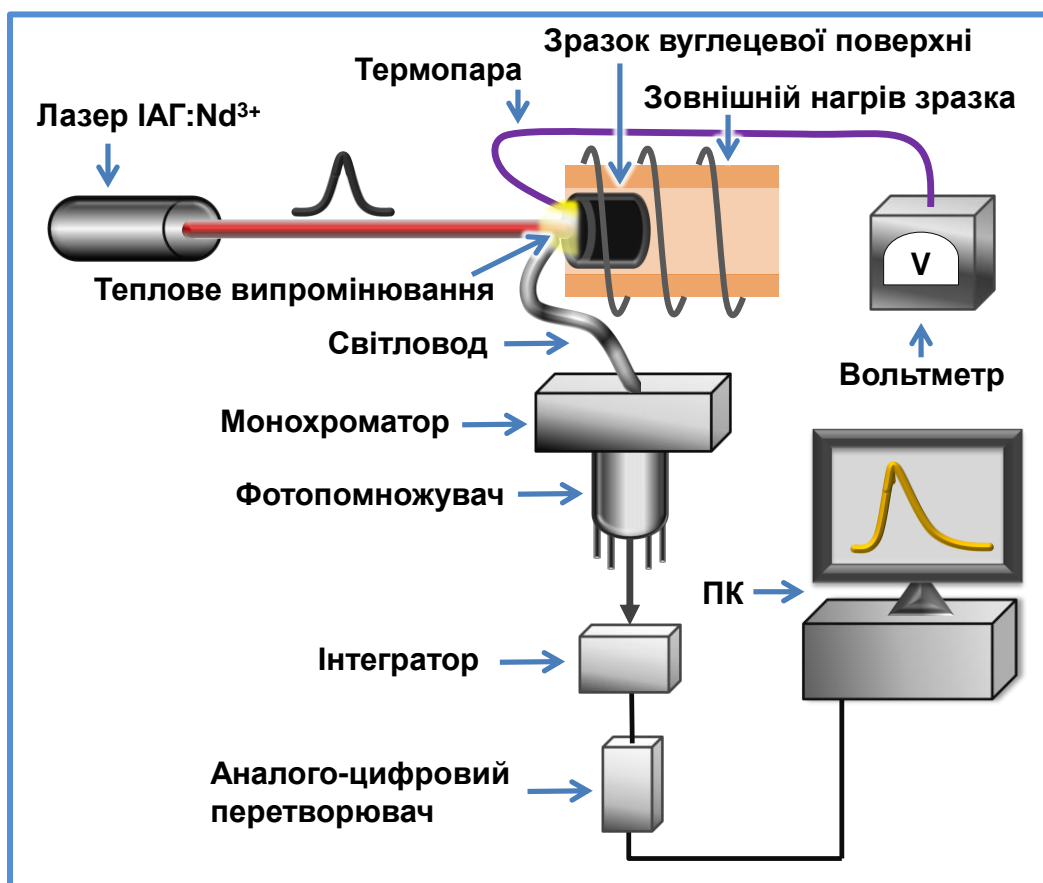


Рис. 2.5. Схема вимірювань інтегральної енергії імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання вуглецевих поверхонь із зовнішнім нагрівом зразка.

Вимірювання інтегральної (по площі зразка) енергії імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання проводилось на фіксованій

довжині хвилі після попереднього опромінення 100-300 лазерними імпульсами до моменту, коли сигнал теплового випромінювання перестає змінюватись з набором дози. Температура зразка реєструвалась термопарою за показами вольтметра по термоерс термопарі. Спрощена схема експерименту наведена на рис. 2.5.

Вплив тиску на сигнал індукованого лазером теплового випромінювання вивчався за схемою, представленою на рис. 2.6.

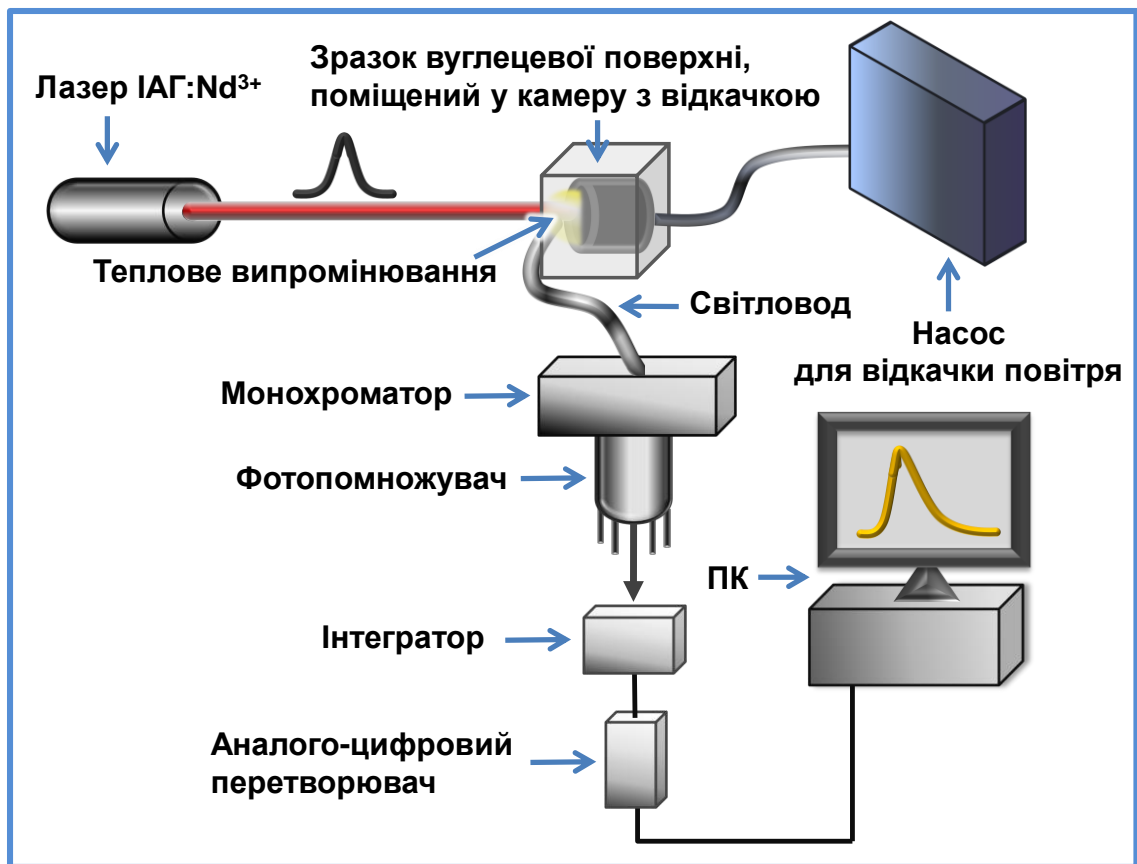


Рис. 2.6. Схема вимірювань інтегральної енергії імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання вуглецевих поверхонь за різних значень тиску оточуючого середовища.

Досліджуваний зразок був розміщений у герметичній камері, приєднаній до форвакуумного насосу для відкачки повітря. Вимірювання проводились за атмосферного тиску 1 атм та 0,01 атм, через 5 хвилин після встановлення необхідного значення тиску. У камері було встановлено 2 вікна: вікно для

опромінення лазерними імпульсами та вікно для реєстрації теплового випромінювання, до якого підводився світловод. Також були проведені осциографічні дослідження імпульсів теплового випромінювання з доповненням схеми з відкачкою, наведеної на рис. 2.6, відповідними елементами зі схеми, що показана на рис. 2.4.

Дослідження дозової залежності енергії імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання у суспензіях світлопоглинальних мікрочастинок у полістиролі, а також вимірювання оптичного пропускання, здійснювались за схемою, наведеною на рис. 2.7.

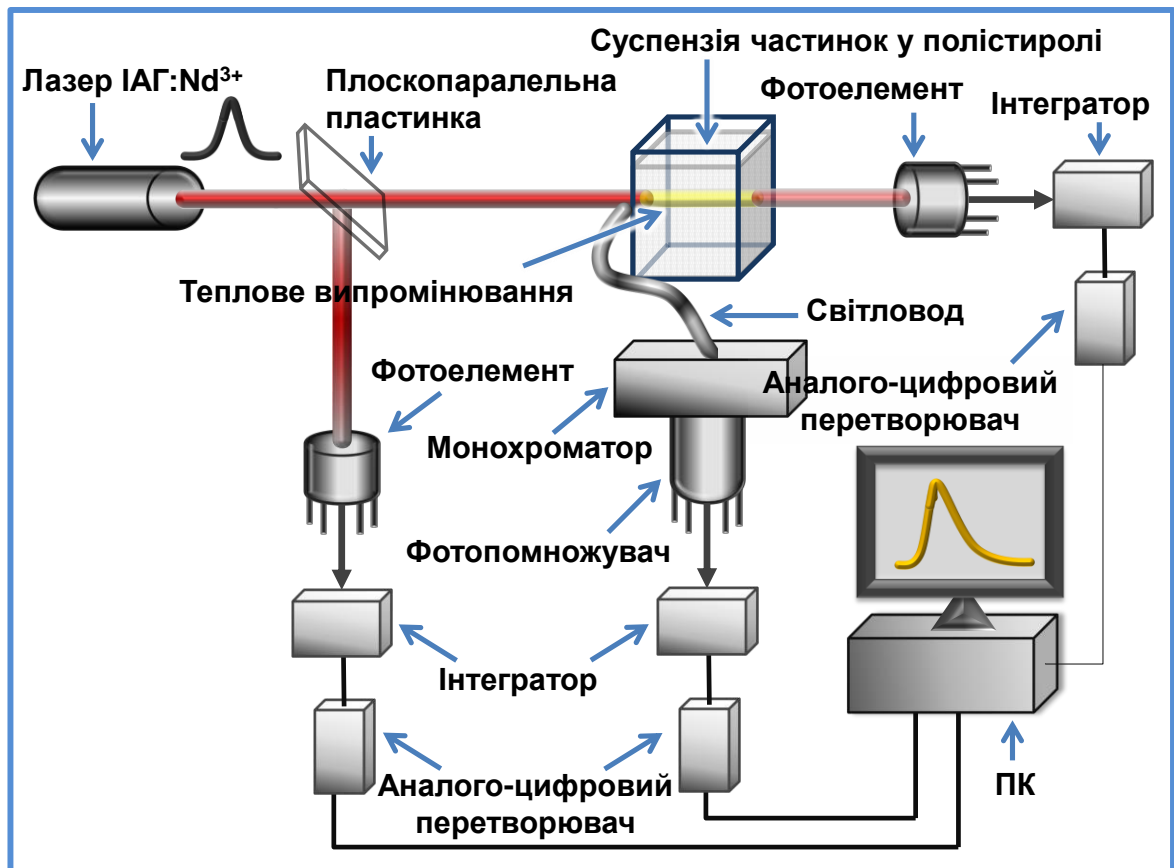


Рис. 2.7. Спрощена схема вимірювань оптичного пропускання та енергії імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання суспензій світлопоглинальних мікрочастинок у полістиролі.

При опроміненні суспензії спостерігався світловий трек індукованого лазером теплового випромінювання вздовж осі лазерного пучка, який можна

було помітити неозброєним оком. Теплове випромінювання збиралось світловодом, приставленим до бічної грані кювети із суспензією, у положенні, максимально наближеному до осі пучка. Використовуваний у даній схемі фотопомножувач є нечутливим до довжини хвилі лазерного випромінювання, як і у попередніх експериментах. Після опромінення у зразку утворювався темний або світлий трек, залежно від умов лазерного опромінення. Оптичне пропускання зразка малопотужних лазерних імпульсів вимірювалось до та після опромінення потужними імпульсами.

### 2.3. Методика коригування осцилограм

Зважаючи на неідеальність роздільної здатності приладів, під час дослідження форми імпульсів індукованого лазером теплового випромінювання наносекундної тривалості є необхідність вносити відповідні поправки у результати вимірювань.

При проведенні обробки результатів було взято до уваги, що:

- фотопомножувач 14ЭЛУ-ФС має роздільну здатність 1,3 нс;
- осцилограф Tektronix TDS 2022В зі смугою частот 200 МГц має роздільну здатність 5 нс;
- смуга пропускання використовуваного коаксіального кабелю не перевищує 1 ГГц, тобто роздільна здатність становить 1 нс.

Сумарна роздільна здатність складатиме 7,3 нс, що призводить до спотворення сигналу і має бути врахованою при обробці результатів вимірювань осцилограм.

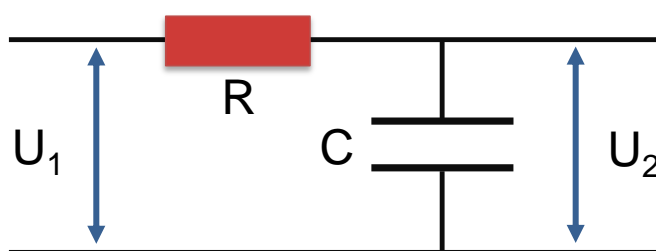


Рис. 2.8. Інтегральний R-C ланцюг.

Спотворення досліджуваного імпульсу фотоструму, зумовлені скінченною часовою роздільною здатністю застосованої апаратури, можна змоделювати з використанням еквівалентної схеми, наведеної на рис. 2.8, де стала інтегрування  $RC=7.3$  нс.

Відповідно до рис.2.8, введемо позначення:

$U_1(t)$  – напруга на вході – осцилограма без спотворень,

$U_2(t)$  – напруга на виході – спотворена осцилограма, яку отримано при реєстрації,

$RC = 7,3$  нс – сумарна роздільна здатність реєструвальних приладів.

За законом Кірхгофа отримаємо рівняння:

$$U_1(t) = i(t)R + U_C, \quad (2.1)$$

де напругу на конденсаторі  $U_C$  можна представити у вигляді

$$U_C(t) = \frac{q(t)}{C}, \quad (2.2)$$

де  $q$  – електричний заряд на конденсаторі, а струм за означенням дорівнює

$$i(t) = \frac{dq(t)}{dt}. \quad (2.3)$$

Тоді маємо

$$U_1(t) = \frac{dq(t)}{dt} R + U_2(t) = U_2(t) + RC \frac{dU_2(t)}{dt}. \quad (2.4)$$

Отримане співвідношення (2.4) дозволяє відновити осцилограму без спотворень  $U_1(t)$ , знаючи спотворену осцилограму  $U_2(t)$  та роздільну здатність приладів  $RC$ .

## 2.4. Методика розрахунків

Для моделювання індукованого лазером теплового випромінювання вуглецевої поверхні були використані 3 моделі поверхневої структури вуглецю: плоска поверхня, шорстка поверхня з конусоподібними виступами та шорстка поверхня з циліндричними виступами (рис. 2.9, 1-3). Пори у поверхневому шарі моделювались як циліндричні порожнини із тепловими характеристиками повітря (рис. 2.9, 4).

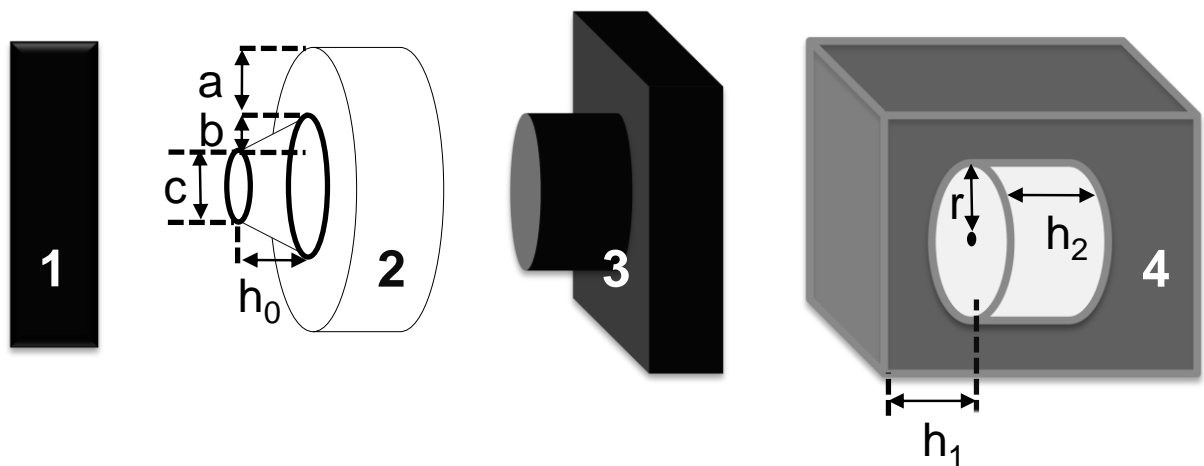


Рис. 2.9. Модель вуглецевої поверхні. 1 – плоска поверхня, 2 – конусоподібний виступ на шорсткій поверхні, 3 – циліндричний виступ на шорсткій поверхні; 4 – циліндрична порожнина у приповерхневому шарі.

З розрахунків отримано:

- світимість поверхні опромінюваного зразка на фіксованій довжині хвилі як функцію часу і координат, а також її інтеграл по площі зразка і за часом для заданого значення густини потужності лазерного випромінювання;
- спектральні залежності інтегральної світимості елементу поверхні зразка з конусоподібним виступом;
- розподіл температури всередині конусоподібного виступу на поверхні зразка як функцію часу;

- залежність інтегральної за часом та по поверхні світимості на фіксованій довжині хвилі для елемента шорсткої вуглецевої поверхні з циліндричними виступами від висоти виступу;
- розподіл температури та інтегральної за часом світимості по шорсткій вуглецевій поверхні з циліндричними виступами;
- залежність від часу для інтегральної (по поверхні зразка) світимості елемента шорсткої вуглецевої поверхні з циліндричними виступами для заданого значення висоти виступу;
- світимість поверхні опромінюваного зразка на фіксованій довжині хвилі як функцію часу і координат, а також її інтеграл по площі зразка і за часом для елемента плоскої вуглецевої поверхні із циліндричною порожниною у приповерхневому шарі для заданого значення розмірів порожнини і товщини шару матеріалу над порожниною;

#### **2.4.1. Модель лазерного нагрівання та індукованого лазером теплового випромінювання вуглецевої поверхні**

Для опису лазерного нагрівання вуглецевої поверхні було використано класичне рівняння теплопровідності:

$$\operatorname{div}(k \operatorname{grad} T(\vec{r}, t)) + W(\vec{r}, t) = C_p \frac{dT(\vec{r}, t)}{dt}, \quad (2.5)$$

де  $T(\vec{r}, t)$  – температура у точці з координатою  $\vec{r}$  всередині зразка в момент часу  $t$ ,

$W(\vec{r}, t) = \alpha F(\vec{r}, t)$  – функція джерела тепла (поглинута лазерна потужність в одиниці об'єму),

$\alpha = 10^5 \text{ см}^{-1}$  – коефіцієнт оптичного поглинання вуглецю на довжині хвилі лазерного випромінювання 1064 нм [2, 19],

$F(\vec{r}, t)$  – інтенсивність лазерного випромінювання;

$k$  – коефіцієнт теплопровідності матеріалу;

$C_p$  – питома теплоємність матеріалу.

Форма лазерного імпульсу була задана як функція Гауса за часом:

$$F = F_0 e^{-4 \ln 2 \left(\frac{t}{\tau_i}\right)^2}, \quad (2.6)$$

де  $F_0$  – пікова інтенсивність падаючого лазерного випромінювання,

$\tau_i = 20$  нс – тривалість лазерного імпульсу.

Інтенсивність лазерного випромінювання зменшувалась вздовж осі пучка згідно з наступним рівнянням

$$\frac{dF}{F} = -\alpha dz. \quad (2.7)$$

Світимість поверхні на фіксованій довжині хвилі  $\lambda$  розраховувалась за функцією Планка, що описує випромінювання абсолютно чорного тіла:

$$i_\lambda = \frac{\text{const} \cdot \lambda^{-5}}{e^{\frac{\xi}{\lambda T}} - 1}, \quad (2.8)$$

де  $\xi = hc/k_B = 1.4388$  нм К,

$h$  – стала Планка,

$c$  – швидкість світла,

$k_B$  – стала Больцмана.

Інтегральні значення світимості за часом  $I_S$  та по опроміненій поверхні зразка  $I_t$ , а також інтегральне значення як за часом, так і по поверхні зразка,  $I_{LII}$ , отримувались з наступних співвідношень:

$$I_{LII} = \iint_S I_S dS, \quad (2.9)$$

$$I_S = \int_{-2\tau_i}^{10\tau_i} i_\lambda dt, \quad (2.10)$$

$$I_t = \iint_S i_\lambda dS. \quad (2.11)$$

Розрахунки виконувались у програмі FlexPDE 5. Система диференціальних рівнянь з початковими та граничними умовами задавалась у циліндричній системі координат. Обчислення здійснювались чисельними методами.

Початкові умови розрахунків:

$$T(\vec{r}, t)|_{t=0} = 300 \text{ К}, \quad (2.12)$$

$$I_{LII}|_{t=0} = 10^{-12} \text{ Дж}. \quad (2.13)$$

У граничних умовах задано умову відсутності тепловіддачі в оточуюче середовище:

$$\text{grad}T(\vec{r}, t)|_S = 0. \quad (2.14)$$

Оптичні та термічні параметри вуглецю і повітря [30, 47, 98, 99], що використовувались при розрахунках, наведені у табл. 2.1.

Для вуглецевих матеріалів значення теплопровідності змінюється у широких межах та залежить від напрямку розповсюдження тепла. Зважаючи на

вплив пористої структури зразка на проходження тепла, для розрахунків нагрівання пористих вуглецевих матеріалів, зокрема, для шару луски на поверхні полірованих зразків, було обрано одне з найменших табличних значень теплопровідності (6 Вт/м/К), яке характерне для пористих вуглеців, а для суцільних – найбільше (100 Вт/м/К), яке відповідає ідеальному вуглецевому матеріалу і є більш типовим для вуглецевих електродів.

Таблиця 2.1

**Оптичні та термічні параметри вуглецю та повітря,  
використані у розрахунках.**

Матеріал	Коеф. поглинання, м <sup>-1</sup>	Теплопровідність, Вт/м/К	Теплоємність, Дж/м <sup>3</sup> /К
Вуглець пористий	1·10 <sup>7</sup>	6	1,6·10 <sup>6</sup>
Вуглець суцільний	1·10 <sup>7</sup>	100	1,6·10 <sup>6</sup>
Повітря	0	3,7·10 <sup>-2</sup>	1320

Враховуючи поглинання зразків, було визначено, що глибина проникнення лазерного випромінювання у вуглеці становить близько 100 нм.

Глибина проходження тепла протягом дії 20-наносекундного лазерного імпульсу може бути наближено оцінена як

$$h_{max} = \sqrt{D\tau_i}, \quad (2.15)$$

де  $D$  – температуропровідність вуглецю.

Температуропровідність, в свою чергу, визначається за співвідношенням

$$D = \frac{k}{c_p \rho}, \quad (2.16)$$

де  $k$  – теплопровідність матеріалу,

$c_p$  – питома теплоємність матеріалу,

$\rho$  – густина матеріалу.

Тоді, враховуючи відповідні термічні параметри вуглецевих матеріалів, отримаємо, що глибина проникнення тепла (довжина теплової дифузії) для пористого вуглецю становить  $h_{max} = 270$  нм, а для суцільних зразків –  $h_{max} = 1$  мкм.

#### 2.4.2. Метод оцінювання температури вуглецевої поверхні при лазерному опроміненні

- Розглянемо зразок абсолютно чорного тіла, який нагрітий до температури  $T$ . Припустимо, що значення температури достатнє для того, щоб теплове випромінювання можна було зареєструвати фотопомножувачем у видимому діапазоні спектру. Позначимо інтенсивність теплового випромінювання, яке реєструється фотопомножувачем на фіксованій довжині хвилі (у межах вузького спектрального інтервалу  $\Delta\lambda \ll \lambda$ ) як  $I$ . Якщо температура зразка підвищиться до  $(T + \Delta T)$ , то інтенсивність випромінювання складатиме  $(I + \Delta I)$ .

Введемо наступний допоміжний безрозмірний параметр

$$\gamma_T^{BB} = \frac{\Delta I / I}{\Delta T / T}. \quad (2.17)$$

Використовуючи формулу Планка для випромінювання абсолютно чорного тіла, за умови  $\Delta T \ll T$ , для  $\gamma_T^{BB}$  може бути отримане наступне співвідношення

$$\gamma_T^{BB} = \frac{\xi/\lambda T}{1 - e^{-\frac{\xi}{\lambda T}}}. \quad (2.18)$$

При проведенні експериментів з дослідження індукованого лазером теплового випромінювання, довжина хвилі реєстрації та температури, зазвичай, не перевищують значення  $\lambda < 650 \text{ нм}$  та  $T < 5000 \text{ К}$ . Тоді із (2.18) може бути отриманий наступний спрощений наближений вираз

$$\gamma_T^{BB} \approx \frac{\xi}{\lambda T}. \quad (2.19)$$

Тоді для типових експериментальних умов, наприклад, при  $\lambda = 500 \text{ нм}$  та  $T = 4000 \text{ К}$ , отримаємо значення  $\gamma_T^{BB} \approx 7,2$ .

- Далі розглянемо індуковане лазером теплове випромінювання вуглецевої поверхні, виміряне на фіксованій довжині хвилі. Будемо вважати, що теплове випромінювання вуглецевої поверхні збуджується одиночним імпульсом лазера, що працює у режимі з модуляцією добротності, з тривалістю імпульсу  $20 \text{ нс}$  та піковою інтенсивністю  $F_0$ . Розрахована залежність температури поверхні від часу може бути представлена як асиметричний імпульс з коротким часом наростання ( $10\text{-}20 \text{ нс}$ ) та відносно довгим заднім фронтом (порядку кількох сотень наносекунд). Позначимо максимальне значення температури як  $T_m$ . Слід відзначити, що тривалість лазерного імпульсу та імпульсу теплового випромінювання становлять величини одного порядку. Положення піку імпульсу теплового випромінювання збігається з піком температури поверхні.

Інтегральне значення теплового випромінювання  $I_{LII}$  може бути легко виміряне на фіксованій довжині хвилі.

- Припустимо, що густина потужності лазерного випромінювання (інтенсивність)  $F_0$  є фіксованою величиною. Позначимо як  $T_a$  початкову температуру вуглецевої поверхні до лазерного опромінення. Виміряємо значення  $I_{LII}$  для заданого значення початкової температури  $T_a$ . Можна зробити припущення, що зміни у початковій температурі  $T_a$  можуть призвести до відповідних змін у максимальній температурі поверхні  $T_m$  та в інтегральному сигналі теплового випромінювання  $I_{LII}$ . Нехай  $(I_{LII} + \Delta I_{LII})$  – інтеграл за часом імпульсу теплового випромінювання, зареєстрованого при початковій температурі зразка, рівній  $(T_a + \Delta T_a)$ , а максимальна температура поверхні при цьому становить  $(T_m + \Delta T_m)$ .

- При опроміненні поверхні лазерним імпульсом її температура змінюється досить суттєво і швидко. Тому, строго кажучи, виміряний сигнал теплового випромінювання не може бути поставлений у відповідність певному значенню температури. Проте завдяки значній залежності інтенсивності теплового випромінювання на фіксованій довжині хвилі від температури, що зумовлена особливістю функції Планка для випромінювання абсолютно чорного тіла, найбільший внесок у інтегрований за часом сигнал теплового випромінювання забезпечується випромінюванням поверхні саме при температурах, близьких до максимального значення  $T_m$ . Тому можна застосувати співвідношення (2.17) та (2.18) для імпульсного лазерного нагріву поверхні, виконавши заміну  $T$  на  $T_m$  та  $\Delta T$  на  $\Delta T_m$ . Як наслідок, можна ввести інший параметр  $\gamma_T^{LII}$  подібно до  $\gamma_T^{BB}$  (вираз (2.17)), і за умови  $\Delta T_m \ll T_m$  записати наступне співвідношення

$$\gamma_T^{LII} = \frac{\Delta I_{LII}/I_{LII}}{\Delta T_m/T_m} \approx \frac{\xi}{\lambda T_m}. \quad (2.20)$$

Крім того, можна формально ввести наступний безрозмірний параметр  $\gamma_a^{LII}$ , який буде використаний при обробці результатів вимірювань, що описані нижче

$$\gamma_a^{LII} = \frac{\Delta I_{LII}/I_{LII}}{\Delta T_a/T_a}. \quad (2.21)$$

Очевидно, що значення  $\gamma_a^{LII}$  може бути визначено за результатами вимірювань.

Для випадку збудження індукованого лазером теплового випромінювання світлопоглинальних поверхонь імпульсним лазерним випромінюванням нижче описані розрахунки показали, що максимальна температура поверхні  $T_m$  лінійно збільшується зі збільшенням густини потужності лазерного випромінювання  $F_0$ , тому може бути застосоване наступне співвідношення

$$T_m = T_a + const \cdot F_0. \quad (2.22)$$

Тоді для фіксованого значення  $F_0$  отримаємо

$$\Delta T_m = \Delta T_a. \quad (2.23)$$

Слід зазначити, що останні вирази є наближеними з точністю, яка узгоджується з точністю імпульсних лазерних вимірювань.

Використавши вираз (2.23) та зробивши алгебраїчні перетворення, отримаємо наступний вираз

$$\gamma_T^{LII} = \frac{\frac{\Delta I_{LII}/I_{LII}}{\Delta T_m T_a}}{T_a T_m} = \frac{\frac{\Delta I_{LII}/I_{LII}}{\Delta T_a T_a}}{T_a T_m} = \gamma_a^{LII} \cdot \frac{T_m}{T_a}. \quad (2.24)$$

Беручи до уваги (2.20) маємо

$$\gamma_a^{LII} \cdot \frac{T_m}{T_a} = \frac{\xi}{\lambda T_m}. \quad (2.25)$$

З цього випливає наступне співвідношення для оцінювання максимальної температури:

$$T_m = \sqrt{\frac{\xi T_a}{\lambda \gamma_a^{LII}}}. \quad (2.26)$$

Використовуючи результати вимірювань  $\gamma_a^{LII}$ , розраховане за виразом (2.21), можна оцінити максимальну температуру  $T_m$  опроміненої лазером поверхні за формулою (2.26).

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

Основні досліджувані об'єкти у роботі – світлопоглинальні вуглецеві поверхневі шари. До уваги приймалися такі фактори: шорсткість поверхні сколу вуглецевого зразка, лускоподібна структура поверхневого шару полірованої поверхні, а також наявність пор та зазорів у поверхневих шарах зразків. Полімерні шари, активовані світлопоглинальними мікрочастинками, використовувались у дослідженнях утворення індукованих лазером міток, яке супроводжується тепловим випромінюванням.

Основні методи експериментальних досліджень реалізовувались на автоматизованому лазерному спектрометрі з використанням лазера ІАГ:Nd<sup>3+</sup> (довжина хвилі 1064 нм, тривалість імпульсу 20 нс, густина потужності 2-50 МВт/см<sup>2</sup>), який працював у режимі з модуляцією добротності. Для досліджень, пов'язаних із впливом зовнішніх умов, схема доповнювалась відповідними елементами, а саме, системою зовнішнього нагрівання зразка та камерою, з'єднаною з насосом для відкачування повітря.

До допоміжних методів експериментальних досліджень у роботі можна віднести:

1. Сканувальну тунельну мікроскопію рельєфу полірованої вуглецевої поверхні.
2. Оптичну мікроскопію, застосовану для візуалізації процесів, що супроводжують індукований лазером піроліз полімерної матриці поблизу центрів поглинання (карбонізація та утворення бульбашок внаслідок виділення піролітичних газів).

Моделювання лазерного нагріву та теплового випромінювання плоскої та шорсткої вуглецевої поверхні, а також приповерхневих шарів, що містять пори, базувалось на використанні рівняння теплопровідності. Теплове випромінювання моделювалось функцією Планка для абсолютно чорного тіла. Лазерний імпульс задавався як функція Гауса за часом. За розрахунками було

отримано спектральну залежність теплового випромінювання, оцінено ефективну температуру розігрітої лазером поверхні, досліджено розподіл температур всередині нерівностей на поверхні, а також розподіл температур та випромінювання вздовж шорсткої поверхні, визначено параметри нелінійності відгуку теплового випромінювання за зміни потужності лазерних імпульсів, досліджено залежність характеристик теплового випромінювання від висоти нерівностей та розміру пор у приповерхневому шарі вуглецевої поверхні.

## РОЗДІЛ 3

### **ВЛАСТИВОСТІ ІНДУКОВАНОГО ЛАЗЕРОМ ТЕПЛОВОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ ПОВЕРХОНЬ**

У даному розділі для дослідження властивостей індукованого лазером теплового випромінювання вуглецевих поверхонь вимірювання проводились за умов практичної відсутності випаровування матеріалу зразка. Метою було встановити спектральний склад теплового випромінювання, тривалість та форму його імпульсу, а також залежність інтенсивності світіння від незначної варіації потужності лазерного випромінювання. Крім того, на меті було визначити з розрахунків розподіл температурного поля шорсткої поверхні всередині виступу та вздовж поверхні. Вимірювання проводились після опромінення вуглецевої поверхні 100-200 лазерними імпульсами, коли інтенсивність теплового випромінювання досягала постійного значення та не змінювалась при збільшенні дози опромінення. Під дозою лазерного опромінення мається на увазі кількість лазерних імпульсів, що послідовно подіяли на одну й ту саму область поверхні.

#### **3.1. Тривалість імпульсу та спектральний склад індукованого лазером теплового випромінювання вуглецевих поверхонь**

Досліджуване індуковане лазером теплове випромінювання вуглецевої поверхні має широкий спектральний склад у видимій області спектру електромагнітного випромінювання. Фрагмент типового експериментального спектру теплового випромінювання шорсткої вуглецевої поверхні на проміжку (400, 700) нм наведено на рис. 3.1, чорна крива. Вимірювання проводились на шорсткій вуглецевій поверхні за схемою, наведеною у розділі 2 на рис. 2.3.

Спектральна залежність може бути апроксимована функцією Планка, що описує випромінювання абсолютно чорного тіла. Апроксимація експериментального спектру функцією Планка здійснювалась шляхом варіації значення деякої ефективної температури,  $T_{\text{еф}}$ , що входить у формулу Планка

$$i_{\lambda} = \frac{\text{const} \cdot \lambda^{-5}}{\frac{\xi}{e^{\lambda T_{\text{еф}}} - 1}}. \quad (3.1)$$

Оскільки протягом опромінення поверхні лазерними імпульсами її температура змінюється у значних межах і може з кімнатної температури досягати значень в кілька тисяч Кельвін, то неможливо строго ставити у відповідність до випромінювання конкретне значення температури. Тим не менше, розрахунки свідчать, що завдяки сильній (надлінійній) залежності світимості абсолютно чорного тіла на фіксованій довжині хвилі від температури, основний внесок в інтегральний за часом сигнал індукованого лазером теплового випромінювання дає інтервал, на якому температура близька до свого максимального значення. Тому в даній роботі вводиться ефективна температура  $T_{\text{еф}}$ , яка наближено відповідає максимальному значенню температури поверхні при опроміненні зразка лазерними імпульсами.

Наближення експериментального спектру функцією Планка з температурою  $T_{\text{еф}} = 2313 \text{ K}$  показано червоною кривою на рис. 3.1. Таким чином, вуглецеву поверхню можна розглядати як абсолютно чорне тіло, а спостережуване індуковане лазером теплове випромінювання можна характеризувати деякою ефективною температурою  $T_{\text{еф}}$ , яка близька до максимального значення температури поверхні. Задовільний збіг експериментального спектру випромінювання розігрітої лазерними імпульсами вуглецевої поверхні з функцією Планка дає підставу для моделювання

індукованого лазером теплового випромінювання як випромінювання абсолютно чорного тіла.

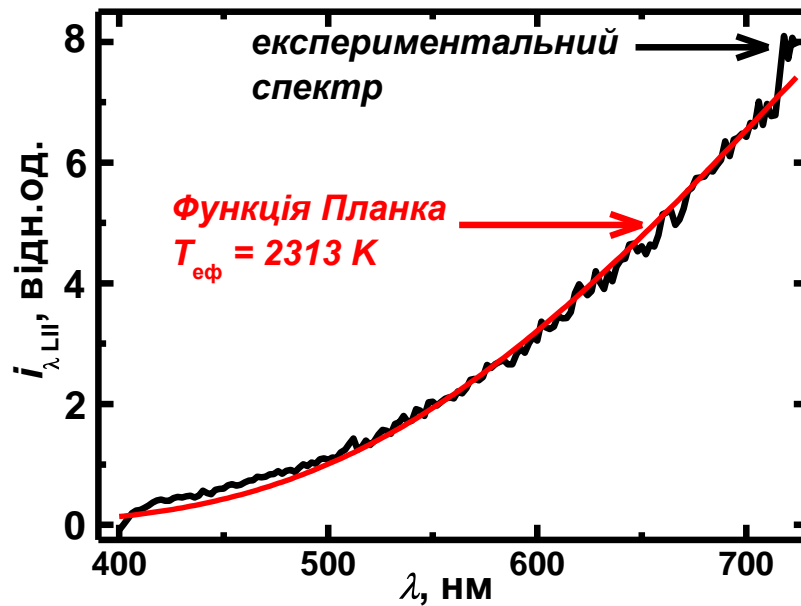


Рис. 3.1. Фрагмент спектру індукованого лазером теплового випромінювання шорсткої вуглецевої поверхні у видимому діапазоні довжин хвиль. Густина потужності лазерного випромінювання  $F = 11 \text{ МВт/см}^2$ .

Спектр індукованого лазером теплового випромінювання вуглецевої поверхні з конусоподібними виступами був розрахований згідно з моделлю, описаною у розділі 2. Отримані в результаті розрахунків спектри індукованого лазером теплового випромінювання елементів шорстких вуглецевих поверхонь з конусоподібними виступами з лінійними параметрами  $a = 5 \text{ нм}$ ,  $c = 10 \text{ нм}$ ,  $b = 0,5 \text{ мкм}$ ,  $h_0 = 2 \text{ мкм}$  (а) та  $a = 5 \text{ нм}$ ,  $c = 10 \text{ нм}$ ,  $b = 20 \text{ мкм}$ ,  $h_0 = 40 \text{ мкм}$  (б), наведені на рис. 3.2. Густина потужності лазерних імпульсів  $F = 7 \text{ МВт/см}^2$ . Отримані відповідні значення ефективної температури  $T_{\text{еф}}$  за порядком величини збігаються зі значенням, одержаним в експерименті.

Як показали вимірювання, тривалість імпульсів теплового випромінювання  $\tau_{\text{LI}}$  вуглецевих поверхонь становить десятки наносекунд, що за порядком величин відповідає тривалості збуджувального лазерного імпульсу. Осцилографічні дослідження імпульсів індукованого лазером

теплового випромінювання вуглецевих поверхонь проводились за схемою, наведеною у розділі 2 на рис. 2.4.

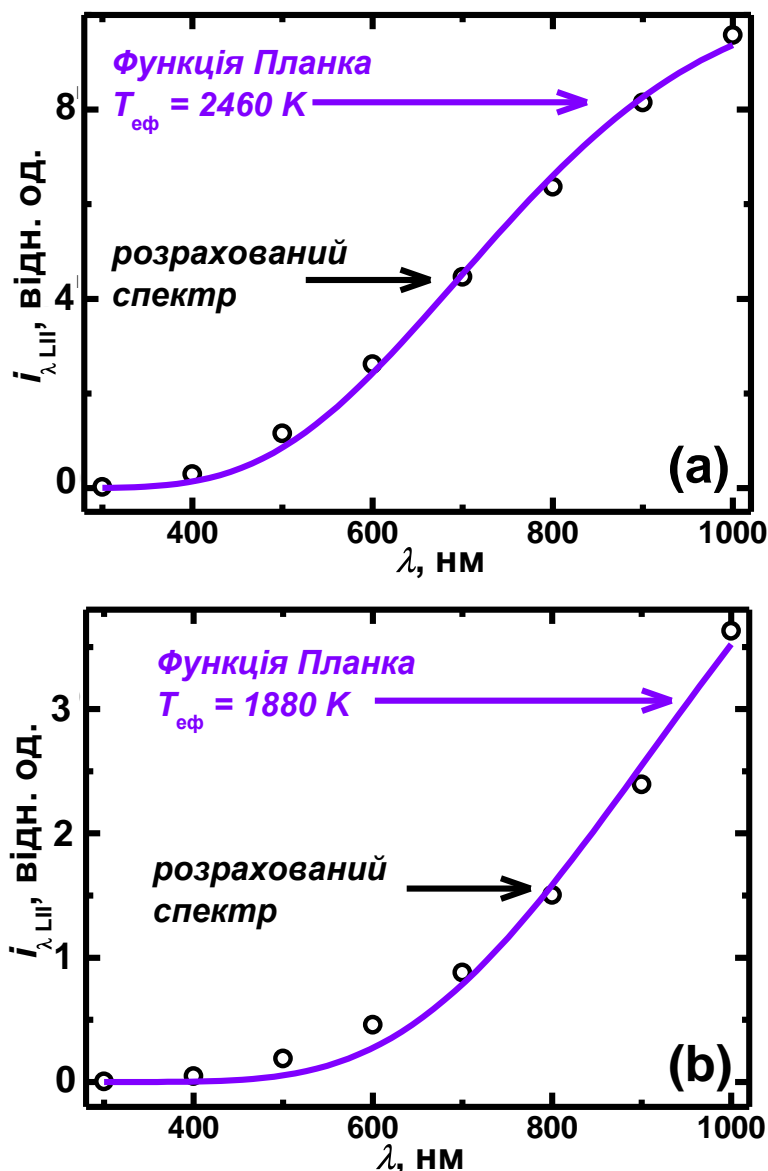


Рис. 3.2. Розраховані спектри (точки) теплового випромінювання шорсткої вуглецевої поверхні з конусоподібними виступами з висотою  $h_0 = 2$  (а) та 40 (б) мкм, та наближення функцією Планка (суцільні криві).

Врахування впливу на вимірювання поодиноких (без накопичення) імпульсів наносекундної тривалості роздільної здатності приладів здійснювалось згідно з міркуваннями, викладеними у розділі 2. На рис. 3.3 наведено типову осцилограму індукованого лазером теплового випромінювання полірованої вуглецевої поверхні під час дії 100-го лазерного

імпульсу. Тривалість імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання за даних умов збудження становить  $\tau_{LII} = 16$  нс.

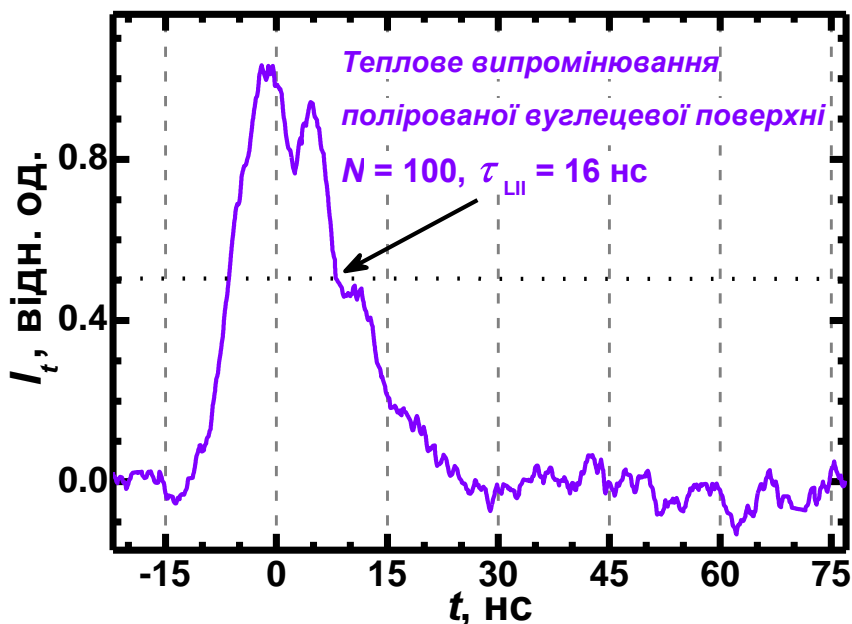


Рис. 3.3. Типова осцилограма імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання полірованої вуглецевої поверхні під дією  $N$ -го ( $N = 100$ ) імпульсу лазерного випромінювання з густиною потужності  $F = 8$  МВт/см<sup>2</sup>.

На рис. 3.4 представлена типова осцилограма імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання поверхні сколу вуглецевого зразка.

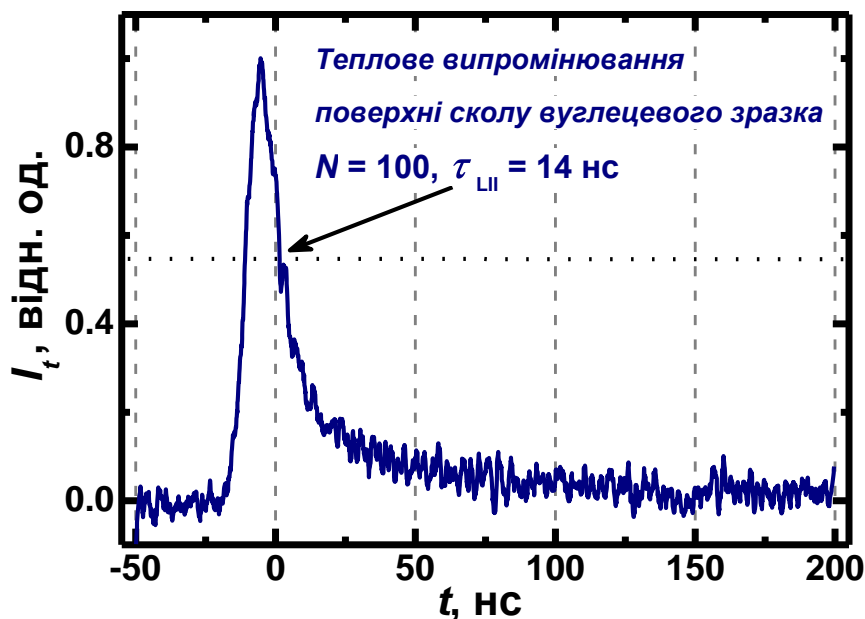


Рис. 3.4. Типова осцилограма імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання поверхні сколу вуглецевого зразка під дією  $N$ -го ( $N = 100$ ) імпульсу лазерного випромінювання з густиною потужності  $F = 8 \text{ МВт/см}^2$ .

Тривалість імпульсу становить  $\tau_{\text{III}} = 14 \text{ нс}$ . Відмінність у тривалості імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання поверхні сколу та полірованої поверхні може бути зумовлена різними значеннями теплопровідності приповерхневих шарів.

Для перевірки впливу значення теплопровідності на тривалість імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання вуглецевих поверхонь були проведені відповідні розрахунки для різних значень теплопровідності. Отримані з розрахунків осцилограми наведені на рис. 3.5.

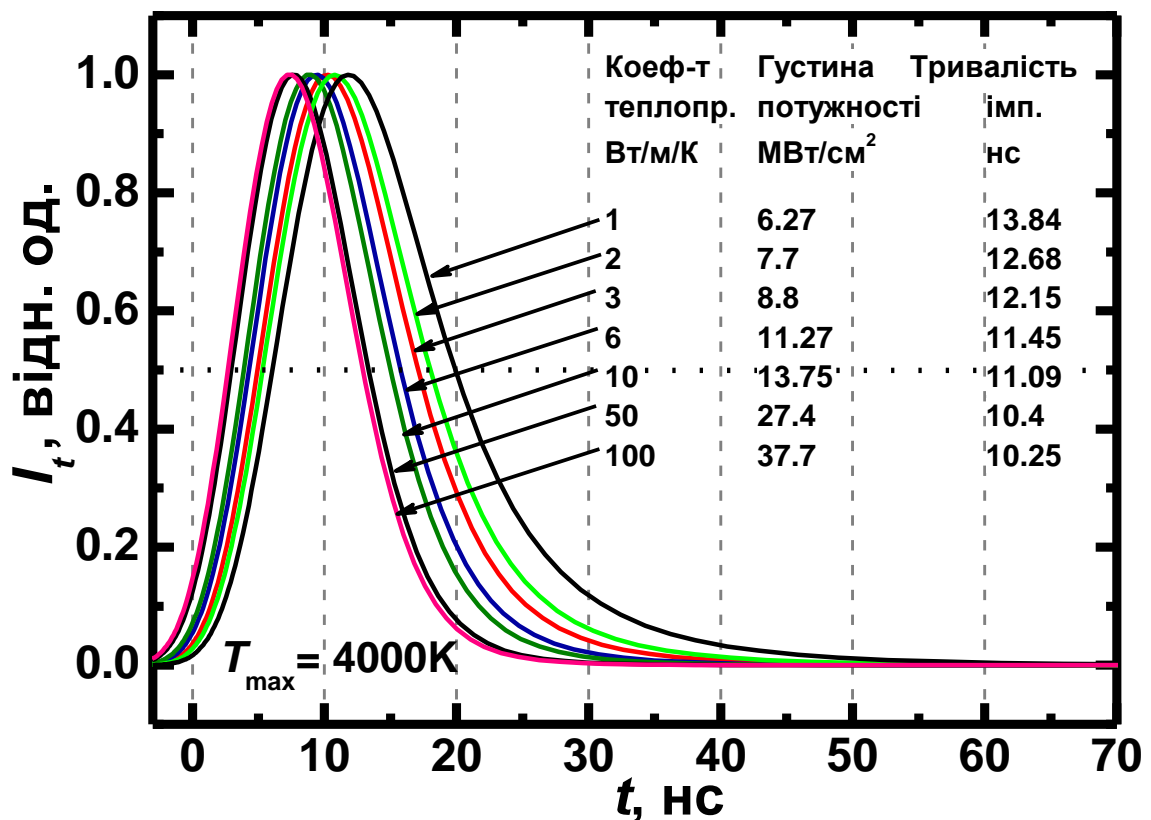


Рис. 3.5. Розраховані осцилограми імпульсів індукованого лазером теплового випромінювання плоскої вуглецевої поверхні для різних значень коефіцієнту теплопровідності.

Осцилограми імпульсів індукованого лазером теплового випромінювання розраховувались для значень коефіцієнту теплопровідності 1, 2, 3, 6, 10, 50 та 100 Вт/м/К. Максимальна температура поверхні зразка при опроміненні лазерним імпульсом становила 4000 К. Дане значення температури досягалось відповідним вибором густини потужності лазерного імпульсу. Як видно з рис. 3.5, тривалість імпульсу теплового випромінювання зменшується зі збільшенням значення коефіцієнту теплопровідності. Можна зробити висновок (спираючись на дані розрахунків та значення, наведені у табл. 2.1), що для пористих вуглецевих поверхневих шарів є характерною більша тривалість імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання, в той час, як для вуглецевих матеріалів з низькою пористістю притаманні коротші імпульси світіння. Отримані з розрахунків дані пояснюють результати експериментів, наведені на рис. 3.3 та 3.4.

### **3.2. Відгук теплового випромінювання вуглецевих поверхонь на зміни густини потужності лазерних імпульсів**

Було досліджено залежність інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу теплового випромінювання вуглецевої поверхні від густини потужності лазерного збудження. Вимірювання проводились за схемою, наведеною на рис. 2.3 у розділі 2. На рис. 3.6 наведено залежність інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання  $I_{\text{ЛП}}$  від густини потужності лазерних імпульсів  $F$  у лінійному та подвійному логарифмічному масштабах. З рис. 3.6 (а) видно, що має місце суттєва нелінійність відгуку індукованого лазером теплового випромінювання по відношенню до змін густини потужності збудження. Перебудова залежності  $I_{\text{ЛП}}$  від  $F$  (рис. 3.6 (а)) у логарифмічному масштабі (рис. 3.6 (б)) дозволяє помітити, що при збільшенні логарифма густини потужності лазерного опромінення на 0,1, логарифм інтенсивності індукованого лазером теплового

випромінювання вуглецевої поверхні збільшується на 1, тобто можна говорити про нелінійність відгуку 10 степеня.

Для характеристики нелінійності відгуку індукованого лазером теплового випромінювання на варіації густини потужності лазерного збудження введемо безрозмірний показник нелінійності, який будемо називати  $\gamma$ -параметр та визначати за співвідношенням (аналогічно [82, 86]):

$$\gamma = \frac{d(\ln I_{LII})}{d(\ln F)} \quad (3.2)$$

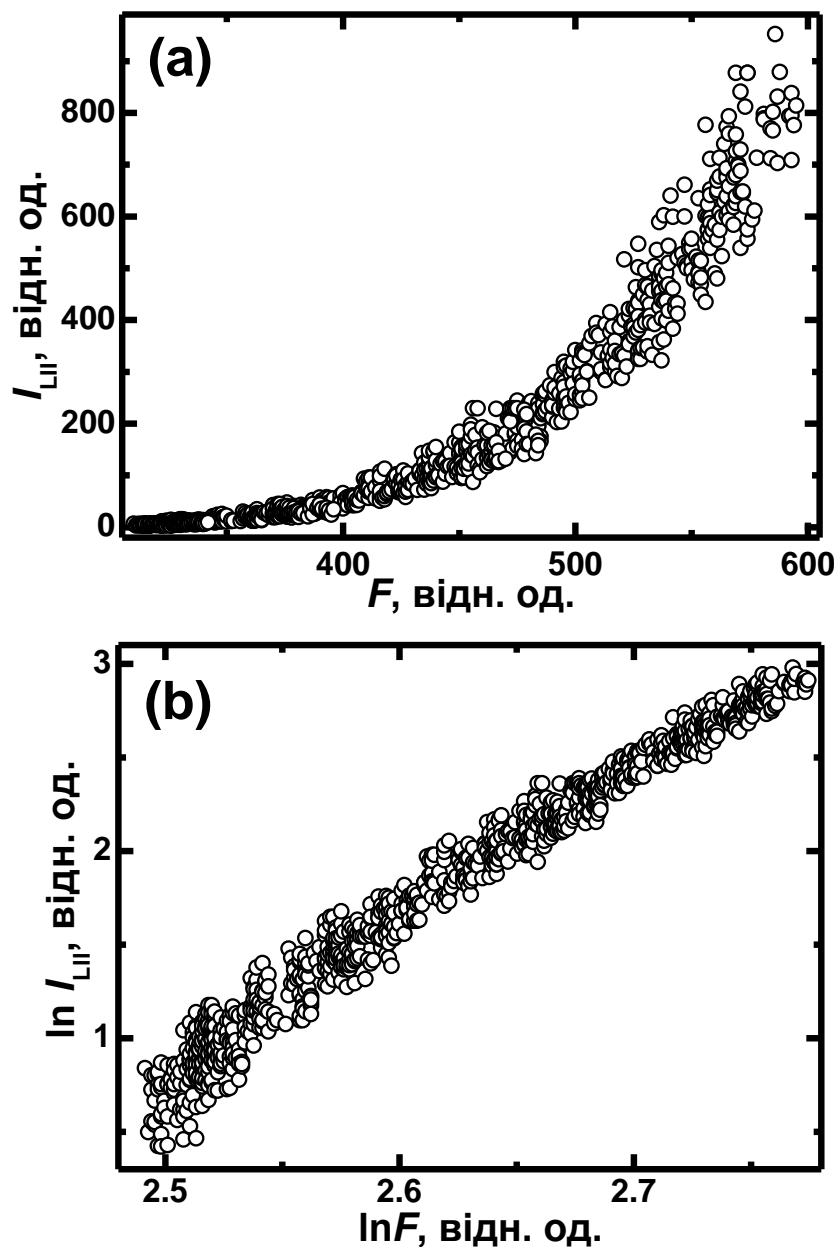


Рис. 3.6. Залежність інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання вуглецевої поверхні  $I_{\text{ЛП}}$  від густини потужності лазерних імпульсів  $F$  у лінійному (а) та подвійному логарифмічному (b) масштабах.

На рис. 3.7 наведено залежність експериментальних значень  $\gamma$ -параметра від густини потужності лазерного випромінювання  $F$ . Розрахунок проведено за формулою (3.2) за залежністю, представленою на рис. 3.6 (b), використовуючи метод найменших квадратів. За експериментальними точками була виконана апроксимація поліномом (суцільна крива на рис. 3.7).

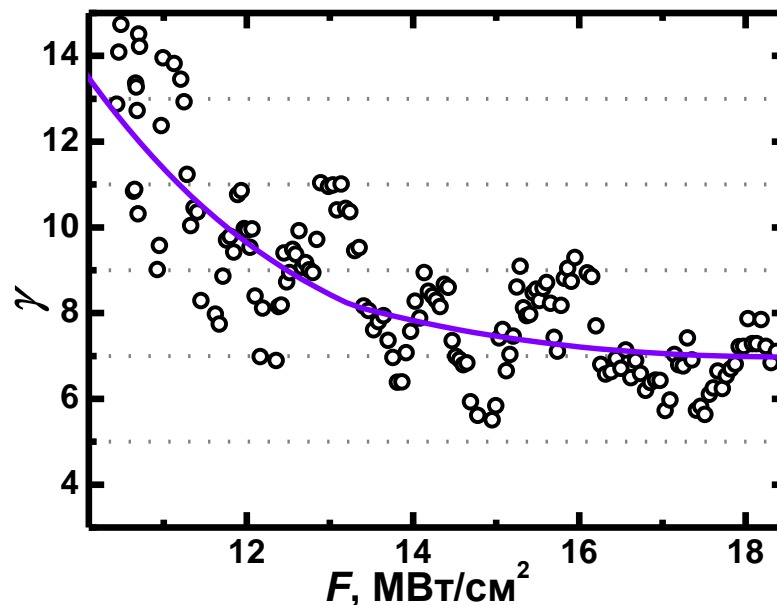


Рис. 3.7. Залежність  $\gamma$ -параметра від густини потужності лазерних імпульсів  $F$ .

За розрахунками, проведеними згідно з моделлю, описаною у розділі 2, було отримано значення  $\gamma$ -параметра і відповідних значень ефективних температур розігрітої лазером плоскої вуглецевої поверхні при різних значеннях потужності лазерних імпульсів (рис. 3.8).

Порівняємо отримані у даній роботі значення  $\gamma$ -параметра з типовими спостережуваними його значеннями на інших об'єктах. Для цього порівняння візьмемо ті значення  $\gamma$ -параметра, що були встановлені для об'єктів, поведінка теплового випромінювання яких вивчена більш докладно [82, 86]. Наприклад,

значення  $\gamma$ -параметра для боратних стекл, активованих вуглецевими частинками, становлять порядку 2-3, для суспензій вуглецю у воді – 1-7, і у жодному випадку не зареєстровано ступінь нелінійності  $\gamma$  порядку 10. Тобто у даній роботі на експериментах з індукованим лазером тепловим випромінюванням вуглецевих поверхонь вперше отримані такі високі значення  $\gamma$ -параметра, що є передумовою для подальшого більш детального дослідження розподілу температур всередині виступів на шорсткій поверхні, а також температур та сигналу індукованого лазером теплового випромінювання на поверхні.

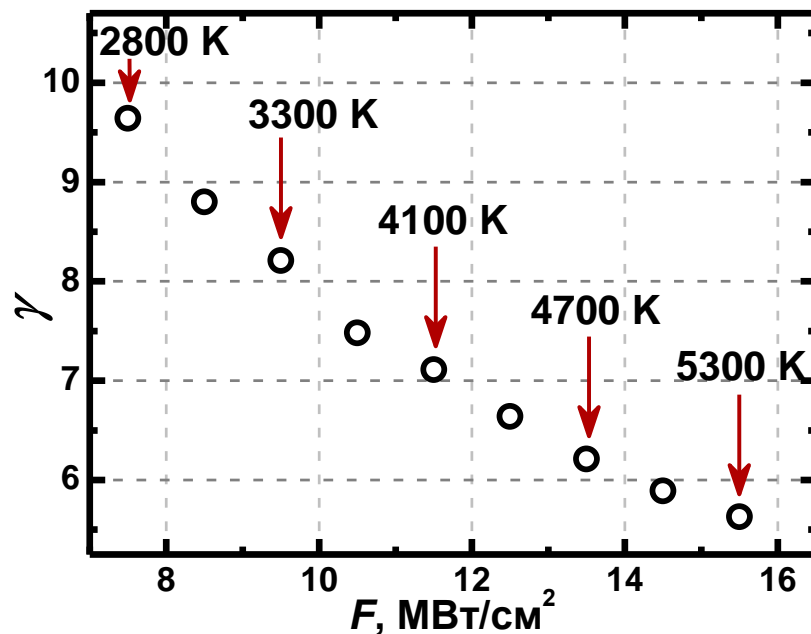


Рис. 3.8. Розраховані значення  $\gamma$ -параметра при різних значеннях густини потужності лазерного випромінювання  $F$ . Відповідні розраховані значення ефективних температур  $T_{\text{эф}}$  наведено над стрілками.

### 3.3. Розподіл температур при лазерному опроміненні шорсткої вуглецевої поверхні

Комп'ютерне моделювання лазерного нагрівання шорсткої вуглецевої поверхні з конусоподібними виступами (рис. 2.9, 2) показало, що розподіл температур є дуже неоднорідним усередині та вздовж поверхні виступу. На

рис. 3.9 зображено розподіл температур всередині конусоподібного виступу на вуглецевій поверхні при опроміненні лазерним імпульсом з густиною потужності  $F = 7 \text{ МВт/см}^2$  в момент часу, який відповідає максимальному значенню температури на вершині виступу. Розрахунки проводились для висоти виступу  $h = 2 \text{ мкм}$ .

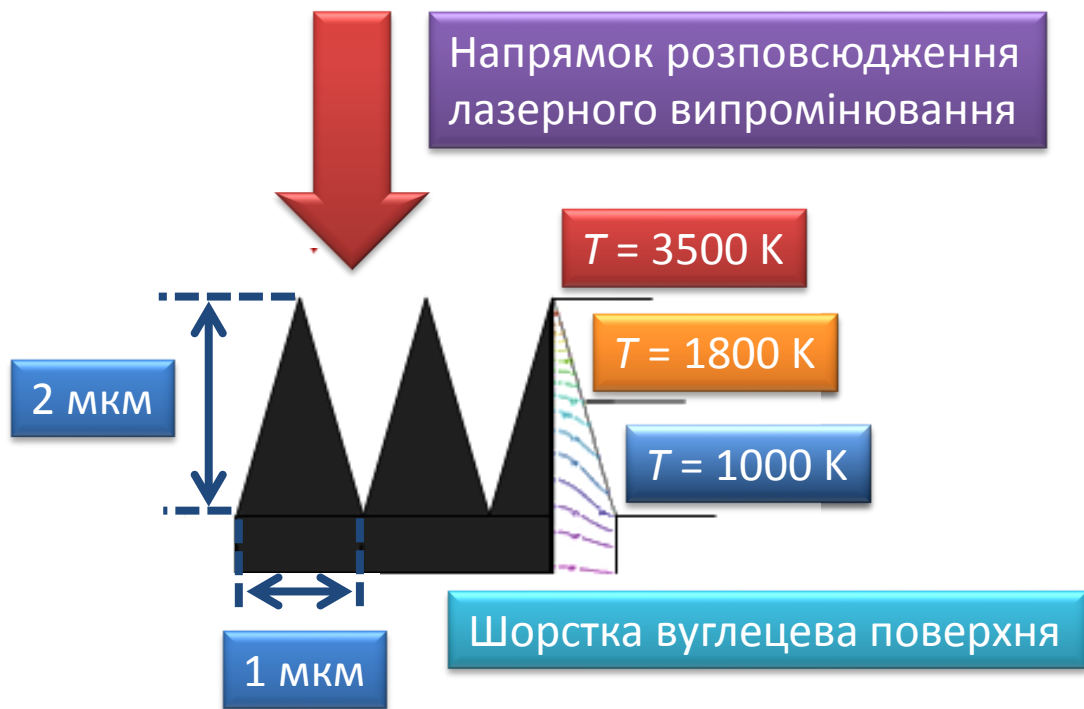


Рис. 3.9. Розрахований розподіл максимальної температури всередині конусоподібної нерівності на вуглецевій поверхні під дією лазерного імпульсу з густиною потужності  $F = 7 \text{ МВт/см}^2$ .

Як показано на рис. 3.9, максимальна температура вершини виступу досягає значення 3500 К, в той час як температура на нижній частині стінки виступу в той же момент часу становить лише 1000 К.

За розрахунковими даними побудуємо графік залежності максимальної температури  $T$  від відстані вздовж координатної осі, напрямленої по поверхні зразка,  $x$  (рис. 3.10). Як видно з рис. 3.10, проміжок 1-2, температура на бічній поверхні конусоподібного виступу змінюється немонотонно, так само, як і на проміжку 2-3 (долини між виступами).

З наведених вище даних розрахунків можна зробити висновки, що нерівномірне нагрівання виступів на шорсткій поверхні призведе до (1) переважного випаровування вуглецю з вершин виступів та до (2) нерівномірного розподілу світимості по поверхні зразка.

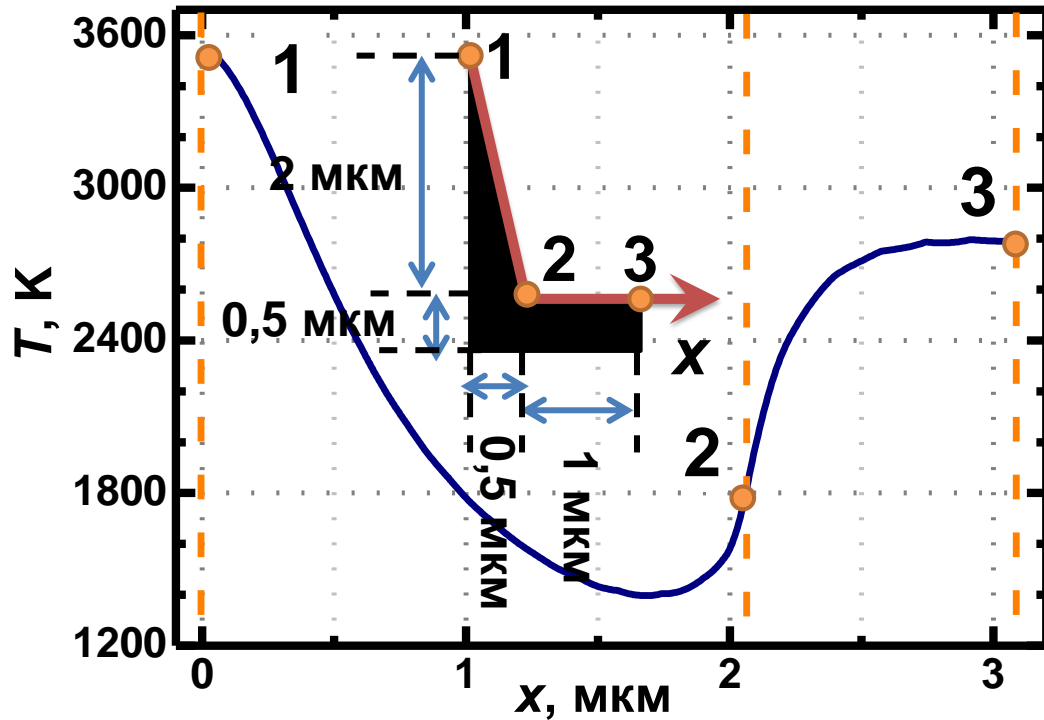


Рис. 3.10. Розрахована максимальна температура  $T$  вздовж вуглецевої поверхні з конусоподібним виступом з висотою  $h = 2$  мкм під дією лазерного імпульсу з густиною потужності  $F = 7$  МВт/см<sup>2</sup>.

Враховуючи переважне випаровування вуглецю саме з вершин виступів на поверхні, а також те, що результати розрахунків за даних порядків розмірів виступів на поверхні не мають суттєвих відмінностей при використанні моделі конусоподібної та циліндричної форми нерівності, можна спростити подальші розрахунки. Для цього будемо використовувати замість конусів (рис. 2.9, 2) виступ циліндричної форми, як показано на рис. 2.9, 3. Висота циліндричної нерівності буде зменшуватись при зростанні дози опромінення поверхні лазерними імпульсами внаслідок випаровування.

### ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

1. Встановлено, що спектр індукованого лазером теплового випромінювання шорсткої вуглецевої поверхні є суцільним, займає весь видимий діапазон довжин хвиль і може бути наближено описаний функцією Планка. Це дозволяє при моделюванні лазерного нагрівання описувати теплове випромінювання вуглецевої поверхні функцією Планка.
2. Визначено, що тривалість імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання полірованої вуглецевої поверхні перевищує тривалість імпульсу світіння поверхні сколу вуглецевого зразка, що пояснюється меншим значенням теплопровідності пористих вуглецевих шарів на полірованій поверхні.
3. Виявлена суттєво нелінійна залежність енергії імпульсу теплового випромінювання вуглецевої поверхні на фіксованій довжині хвилі від густини потужності лазерного збудження, яка характеризується параметром нелінійності порядку 10, що значно перевищує відомі значення для аналогічних досліджень мікрочастинок, та відповідає за порядком величини типовим значенням для індукованого лазером теплового випромінювання світлопоглинальних поверхневих шарів.
4. Розраховані значення ефективних (максимальних) температур та розподілу температурних полів по шорсткій вуглецевій поверхні призводять до висновків, що (1) на інтенсивність теплового випромінювання буде впливати шорсткість поверхні та що (2) при опроміненні лазерними імпульсами шорсткої поверхні переважне випаровування буде відбуватись з вершин виступів.

З метою дослідити вплив шорсткості на параметри індукованого лазером теплового випромінювання, а також приповерхневої структури світлопоглинального шару, необхідно провести аналіз змін характеристик теплового випромінювання при збільшенні дози опромінення зразків

послідовністю лазерних імпульсів, чому і присвячено наступний розділ.

## РОЗДІЛ 4

### ІНДУКОВАНІ ЛАЗЕРОМ ТРАНСФОРМАЦІЇ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ЇХ ВПЛИВ НА ТЕПЛОВЕ ВИПРОМІНЮВАННЯ

#### 4.1. Залежність інтегральної (по поверхні зразка) енергії та тривалості імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання від дози лазерного опромінення

Враховуючи той факт, що за температур в кілька тисяч Кельвін вуглець починає випаровуватись, та зважаючи на оцінене з експериментального спектру значення ефективної (максимальної) температури, отримані з розрахунків значення ефективних (максимальних) температур та розподілу температури всередині виступу на поверхні, можна припустити, що при лазерному опроміненні вуглецевої поверхні буде відбуватись випаровування матеріалу зразка та зменшення шорсткості. Це припущення підтверджується результатами сканувальної тунельної мікроскопії, які наведені у розділі 2 на рис. 2.2.

Як видно з типових осцилограм імпульсів теплового випромінювання, наведених на рис. 4.1, їх тривалість зменшується з набором дози лазерного опромінення  $N$ . Дійсно, тривалість імпульсу теплового випромінювання, збудженого, наприклад, 2-м лазерним імпульсом, становить  $\tau_{\text{ЛП}} = 23$  нс, в той час, як під дією 100-го лазерного імпульсу майже на 30 % менша і дорівнює  $\tau_{\text{ЛП}} = 16$  нс. Також слід зазначити, що зменшення тривалості імпульсу теплового випромінювання  $\tau_{\text{ЛП}}$  відбувається переважно за рахунок скорочення його заднього фронту. Така поведінка імпульсів теплового випромінювання з набором дози лазерного опромінення може бути пояснена зменшенням

розмірів виступів на поверхні від імпульсу до імпульсу через випаровування і, як наслідок, зменшенням часу охолодження виступів. Інша модель, що може бути застосована до пояснення спостережуваного ефекту, пов'язана з випаровуванням пористого вуглецевого шару на полірованій поверхні, внаслідок чого збільшується коефіцієнт теплопровідності поверхневого шару, що і призводить до скорочення тривалості імпульсів світіння (аналогічно до рис. 3.5).

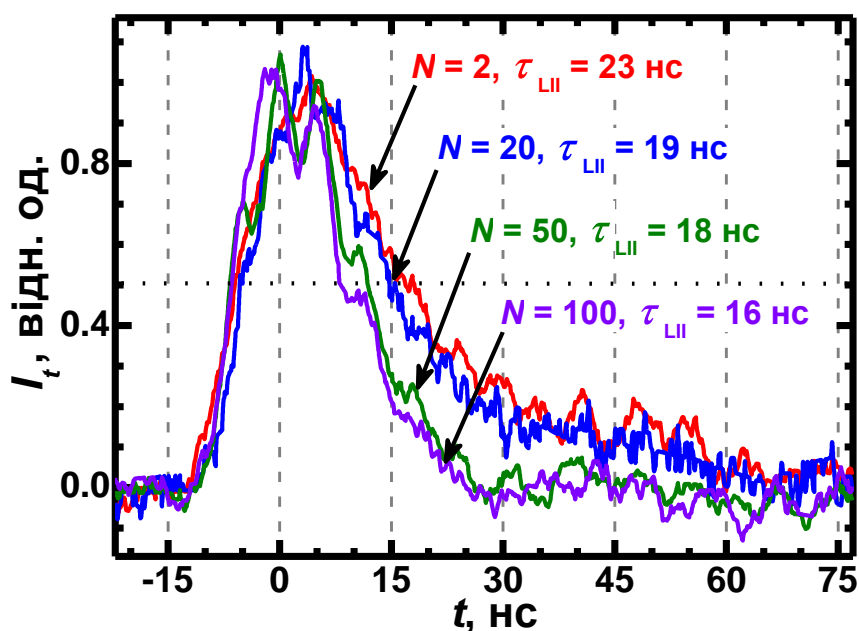


Рис. 4.1. Типові осцилограми імпульсів індукованого лазером теплового випромінювання полірованої вуглецевої поверхні під дією  $N$ -го імпульсу лазерного випромінювання з густиною потужності  $F = 8 \text{ МВт/см}^2$ . Стрілками над осцилограмами позначені номер імпульсу  $N$  лазерного опромінення та тривалість імпульсу  $\tau_{\text{ЛІІ}}$  індукованого лазером теплового випромінювання.

З метою дослідити дозову залежність теплового випромінювання вуглецевих поверхонь було проведено вимірювання інтегральної (по опроміненій поверхні зразка) енергії імпульсу теплового випромінювання  $I_{\text{ЛІІ}}$  при опроміненні зразка послідовністю  $N$  лазерних імпульсів.

На рис. 4.2 наведено нормовану залежність інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу теплового випромінювання полірованої вуглецевої

поверхні  $I_{\text{ЛП}}$  від дози лазерного опромінення  $N$ . Густина потужності лазерних імпульсів становила  $F = 7 \text{ МВт/см}^2$ .

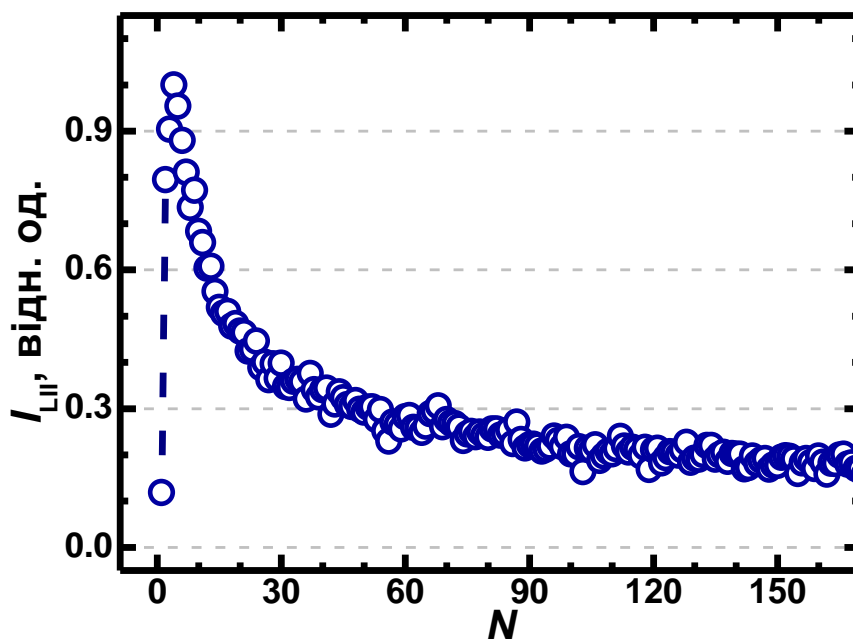


Рис. 4.2. Інтегральна (по поверхні зразка) енергія імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання полірованої вуглецевої поверхні  $I_{\text{ЛП}}$  як функція номеру лазерного імпульсу  $N$  з густиною потужності  $F = 7 \text{ МВт/см}^2$ .

В експерименті виявлено зростання сигналу теплового випромінювання протягом дії перших кількох лазерних імпульсів ( $N = 1 \dots 4$ ), що в певний момент змінюється на тривале вигорання ( $N > 4$ ). У наведеному на рис. 4.2 прикладі максимальне значення інтегральної інтенсивності теплового випромінювання (при  $N = 4$ ) перевищує початкове значення (при  $N = 1$ ) в 9 разів.

Для пояснення спостережуваного зростання (розгорання) та наступного спадання сигналу індукованого лазером теплового випромінювання була запропонована модель, яка заснована на (1) нерівномірному розподілі тепла всередині виступу (рис. 3.9 та 3.10) та (2) на переважному випаровуванні вуглецю з вершин виступів на поверхні при опроміненні зразка послідовністю лазерних імпульсів. Як видно з рис. 4.2, після дії близько 100 лазерних імпульсів виступи на поверхні досягають настільки малих розмірів, що

інтенсивність теплового випромінювання виявляється майже незмінною, і впливом подальшого випаровування матеріалу зразку можна знехтувати.

Слід зазначити, що інтервал значень  $N$ , на якому спостерігається розгорання, залежить від густини потужності лазерних імпульсів. На рис. 4.3 показано для порівняння залежність нормованої інтегральної енергії імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання полірованої вуглецевої поверхні  $I_{\text{ЛП}}$  від номеру лазерного імпульсу  $N$  за різних значень густини потужності  $F = 5 \text{ МВт/см}^2$  та  $F = 7 \text{ МВт/см}^2$ .

Для порівняння початкової області залежності на рис. 4.3 частина графіку до розриву представлена у логарифмічній шкалі по  $F$ .

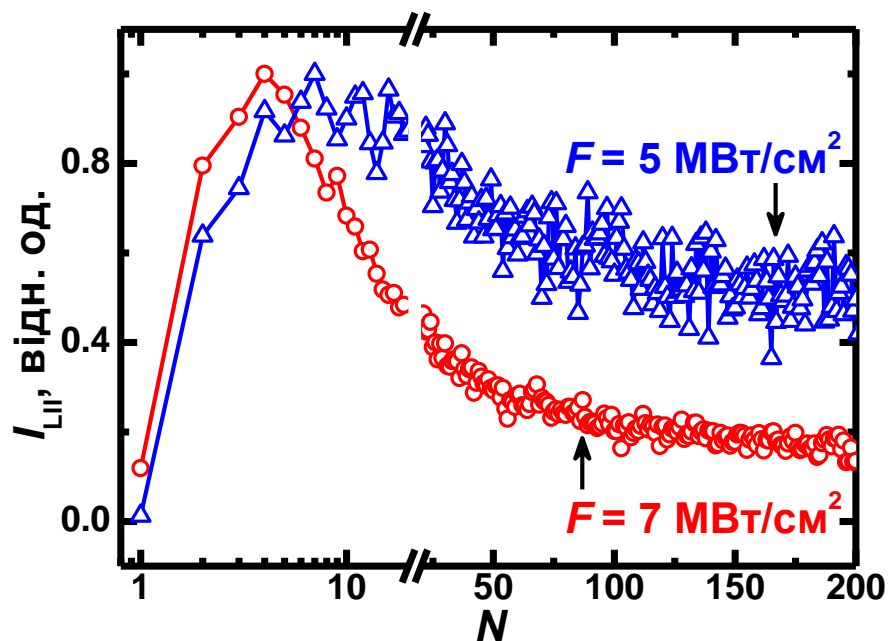


Рис. 4.3. Залежність інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання полірованої вуглецевої поверхні  $I_{\text{ЛП}}$  від номеру лазерного імпульсу  $N$  з густиною потужності  $F = 5 \text{ МВт/см}^2$  та  $F = 7 \text{ МВт/см}^2$ . Початкова область залежності до розриву на графіку представлена у логарифмічній шкалі.

Як видно з рис. 4.3, за нижчих значень потужності лазерного випромінювання  $F$  спостерігається більш тривале зростання інтенсивності

теплового випромінювання  $I_{\text{ЛП}}$ , що може бути пов'язане із меншою кількістю випаруваного вуглецю з вершини виступу на поверхні під дією менш потужного імпульсу.

#### **4.2. Залежність інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання від випаровування нерівностей на вуглецевій поверхні при наборі дози лазерного опромінення**

За даними розрахунків розподілу температур, які представлені на рис. 3.9 та 3.10, температура вершин виступів і проміжків між ними може відрізнитись на тисячі Кельвін. Як наслідок, при лазерному опроміненні випаровується у першу чергу саме вершина. Таким чином, можна очікувати, що в процесі набору дози лазерного опромінення буде зменшуватись висота виступу. Для дослідження залежності інтенсивності теплового випромінювання від висоти виступу на шорсткій поверхні нерівність на була задана у формі циліндру (рис. 2.9, 3). Змінюючи висоту нерівності  $h$ , було розраховано відповідні значення інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання шорсткої вуглецевої поверхні.

Отримана в результаті розрахунків типова залежність енергії імпульсу теплового випромінювання фрагменту шорсткої вуглецевої поверхні  $I_{\text{ЛП}}$  від висоти циліндричного виступу  $h$  наведено на рис. 4.4. Діаметр виступу під час розрахунків становив  $d = 300$  нм.

Як видно з рис. 4.4, інтегральна (по поверхні зразка) енергія імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання є нелінійною функцією висоти виступу, досягаючи найбільшого значення при  $h = \sqrt{D\tau_i} = 270$  нм, де  $D$  – температуропровідність вуглецю,  $\sqrt{D\tau_i}$  – глибина проходження тепла у вуглеці за час дії лазерного імпульсу.

Для роз'яснення фізичних механізмів спостережуваної залежності інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу індукованого лазером

теплового випромінювання вуглецевих поверхонь зі зменшенням висоти виступів, розглянемо розраховані залежності максимальної температури поверхні,  $T$ , та інтегральної (за часом) світимості поверхні,  $I_S$ , на фіксованій довжині хвилі від відстані від осі циліндричного виступу вздовж опроміненої поверхні  $x$  (рис. 4.5).

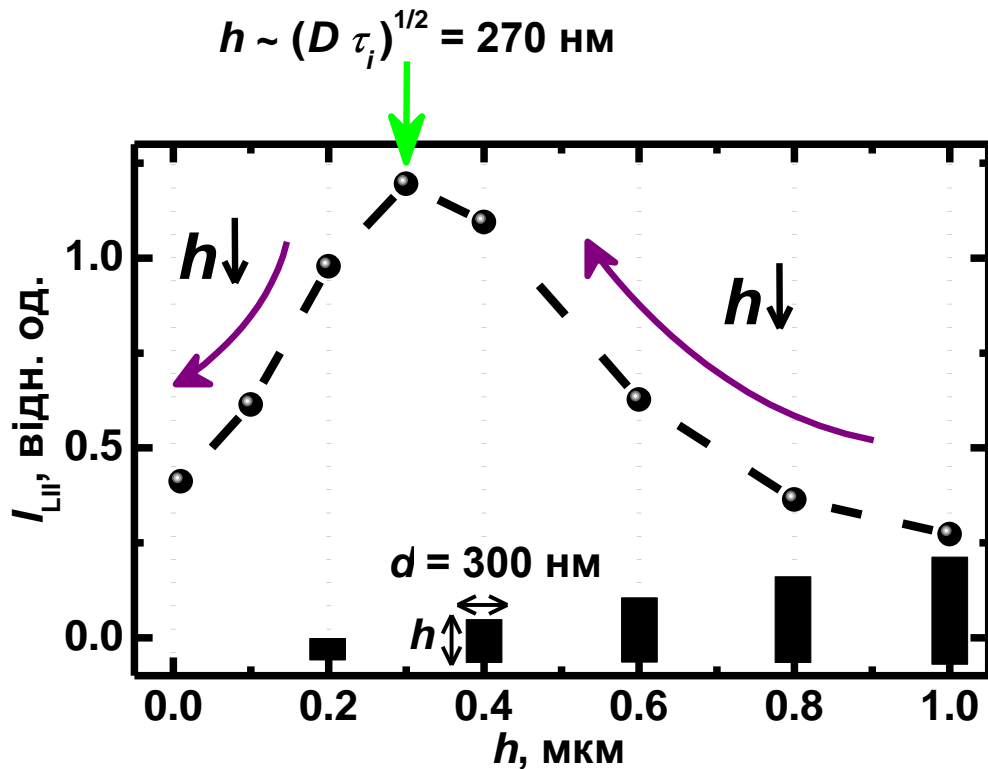


Рис. 4.4. Розрахована інтегральна (по поверхні зразка) енергія імпульсу теплового випромінювання вуглецевої поверхні  $I_{LII}$  як функція висоти виступу  $h$ . Густина потужності лазерного випромінювання  $F = 10 \text{ МВт/см}^2$ , діаметр циліндричного виступу на поверхні  $d = 300 \text{ нм}$ .

Розрахунки проводились для густини потужності лазерного випромінювання  $F = 10 \text{ МВт/см}^2$  та висоти виступів  $h = 0,1, 0,25$  та  $0,5 \text{ мкм}$ . Залежності (1a), (2a), (3a) на рис. 4.5 відповідають моменту часу  $t = 10 \text{ нс}$ , коли температура, згідно з розрахунками, досягає максимального значення. Залежності (1b), (2b), (3b) на рис. 4.5 є інтегрованими за часом сигналами теплового випромінювання за формулою (2.10). Як видно з рис. 4.5,

температурне поле на опроміненій поверхні суттєво залежить від висоти виступу.

Коли висота виступу досягає значення довжини теплової дифузії за час дії лазерного імпульсу, температура зменшується на значній площі опроміненої поверхні ( $x = 300 \dots 700$  нм на рис. 4.5, крива 1 (a)), а відповідний внесок цієї області в інтегральне за поверхнею значення енергії імпульсу теплового випромінювання є незначним (рис. 4.5, крива 1 (b)).

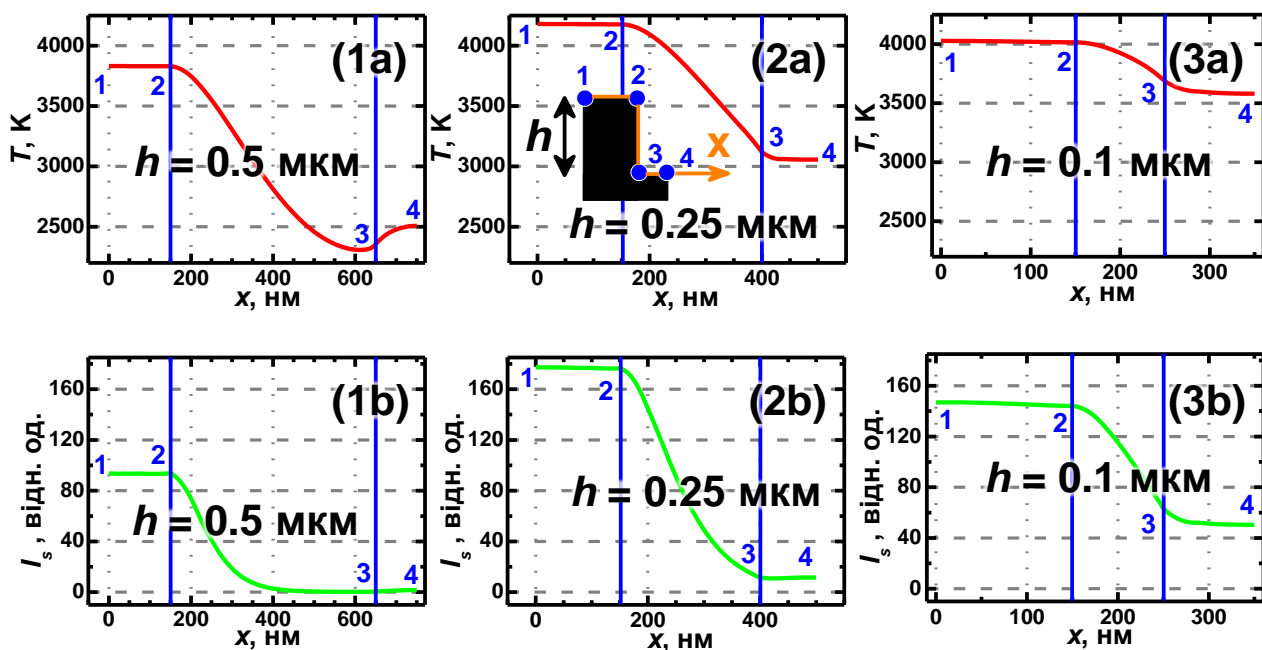


Рис. 4.5. Розрахована максимальна температура  $T$  та інтегральна (за часом) світимість  $I_s$  на опромінюваній вуглецевій поверхні з циліндричним виступом.

Як наслідок, спостерігаються нижчі за максимальне значення інтегральні (по поверхні зразка) енергії імпульсу теплового випромінювання при  $N = 1 \dots 3$  (рис. 4.2). Крім того, коли висота виступу досягає значення довжини теплової дифузії, локальна температура на вершині виступу ( $x = 0 \dots 150$  нм, рис. 4.5, (2a)) і відповідна світимість поверхні (рис. 4.5, (2b)) збільшуються у порівнянні з залежностями (1a), (1b) та (3a), (3b) (рис. 4.5), внаслідок чого значення інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу теплового випромінювання досягають максимуму при  $N \sim 5$  (рис. 4.2).

Слід зазначити, як видно з рис. 4.4, інтегральна (по поверхні зразка) енергія імпульсу теплового випромінювання може збільшуватись у 3 рази при лазерному опроміненні, в той час, як на експерименті отримано збільшення в 9 разів (рис. 4.2). Ця обставина вказує на обмеженість запропонованої спрощеної моделі для спостережуваного ефекту. Тим не менше, запропонована модель демонструє важливу тенденцію впливу висоти виступів на поверхні на інтенсивність теплового випромінювання.

### **4.3. Залежність характеристик індукованого лазером теплового випромінювання від трансформацій пористої структури вуглецевих матеріалів при лазерному опроміненні**

Для пояснення нелінійної залежності інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання  $I_{\text{ЛП}}$  при дії серії лазерних імпульсів  $N$  може бути запропонована ще одна модель, яка враховує приповерхневу пористу структуру вуглецевих матеріалів. Логічно припустити, що лазерне випромінювання здатне змінювати розміри та глибину приповерхневих мікропорожнин у вуглецевих матеріалах. Індуковане лазером розширення пор внаслідок нагріву, а також випаровування верхньої стінки пори, і у кінцевому рахунку розрив пор, можуть вплинути на інтегральну (по поверхні) енергію імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання вуглецевих поверхонь  $I_{\text{ЛП}}$  з набором дози лазерного опромінення  $N$ .

На рис. 4.6 наведено експериментальні залежності інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу теплового випромінювання  $I_{\text{ЛП}}$  поверхні сколу вуглецевого зразка (1), полірованої вуглецевої поверхні (2) та високопористого зразка деревного вугілля (3) від номеру лазерного імпульсу  $N$  з густиною потужності  $F = 9 \text{ МВт/см}^2$ . Справа від графіків наведено спрощене схематичне зображення структури відповідних вуглецевих матеріалів.

При опроміненні серією лазерних імпульсів  $N$  поверхні сколу вуглецевого зразка спостерігається спадання величини детектованого на експерименті

сигналу теплового випромінювання  $I_{\text{ЛП}}$ , як це видно з рис. 4.6 (1). Початкове зростання сигналу теплового випромінювання, яке змінюється на спадання після дії кількох лазерних імпульсів при подальшому опроміненні, є характерним для полірованих вуглецевих поверхонь (рис. 4.3 та 4.6 (2)). На відміну від шорсткої та полірованої вуглецевої поверхні, при опроміненні високопористого зразка деревного вугілля спад інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу теплового випромінювання взагалі не спостерігається (в межах обраного для експериментів інтервалу зміни  $N$ ), і відбувається поступове зростання від імпульсу до імпульсу (рис. 4.6 (3)).

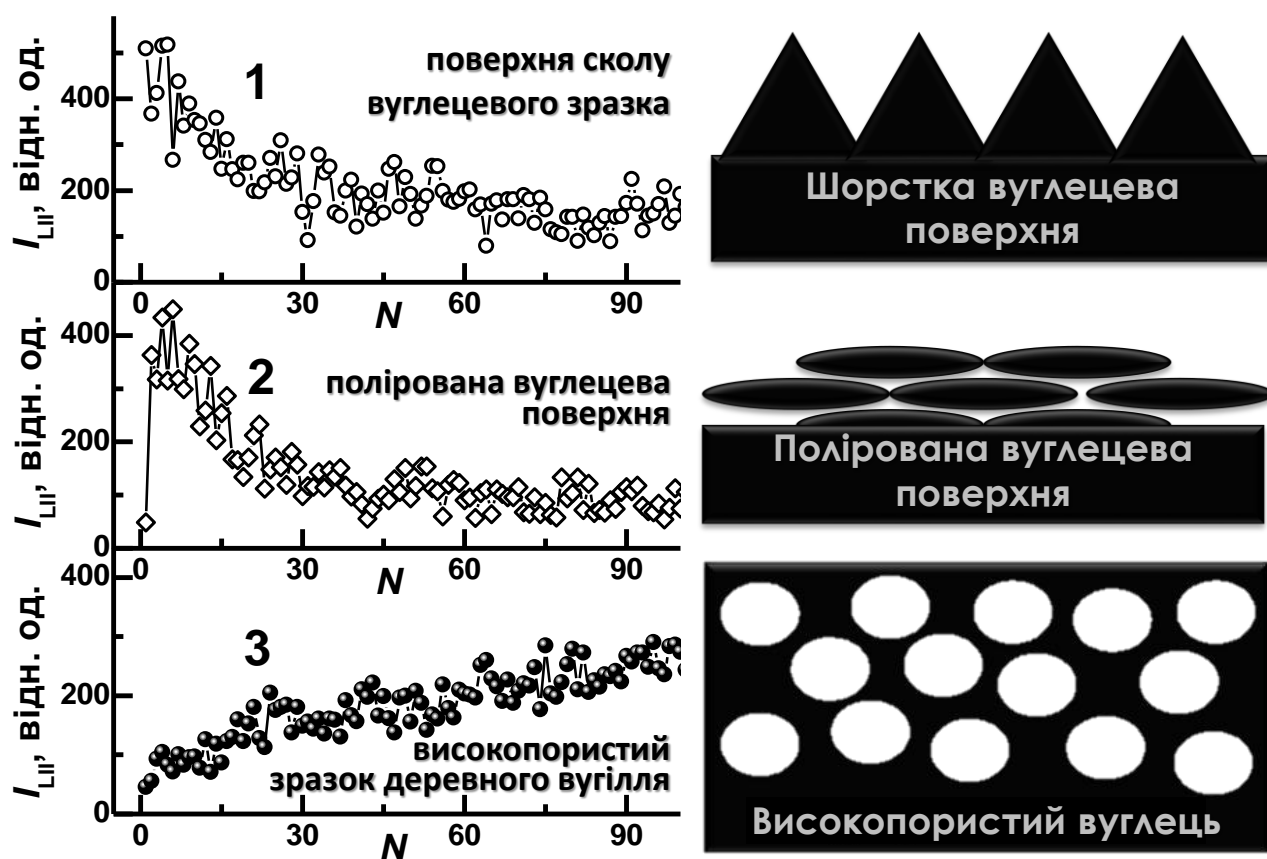


Рис. 4.6. Інтегральна (по поверхні зразка) енергія імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання  $I_{\text{ЛП}}$  різних вуглецевих поверхонь як функція номеру лазерного імпульсу опромінення  $N$  з густиною потужності  $F = 9 \text{ МВт/см}^2$ . 1 – шорстка поверхня сколу вуглецевого зразка, 2 – полірована вуглецева поверхня з лускоподібною структурою поверхневого шару, 3 – високопористий зразок деревного вугілля.

Результати експериментів, наведені на рис. 4.6, дозволяють зробити припущення, що у відмінних за морфологією та структурою вуглецевих матеріалах переважають різні механізми впливу лазерного нагрівання на характер спостережуваного світіння.

Шорстка поверхня, отримана сколом графітового стержня, містить нерівності розмірами порядку сотень мікрометрів, які в свою чергу вкриті виступами різної висоти, в тому числі десятків-сотень нанометрів. Беручи до уваги результати розрахунків залежності інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу теплового випромінювання  $I_{\text{ЛП}}$  від висоти виступу  $h$ , наведені на рис. 4.4, тривале спадання інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу теплового випромінювання поверхні сколу  $I_{\text{ЛП}}$  при опроміненні зразка  $N$  лазерними імпульсами можна пояснити переважним впливом на інтенсивність світіння процесів випаровування саме нанометрових виступів, розміри яких менші за розміри теплової дифузії у вуглеці (відповідно до розрахунків, наведених на рис. 4.4).

Полірування вуглецевої поверхні призводить до утворення тонкого шару зі зміщених фрагментів графіту, які, находячи одна на одну, формують лускоподібну структуру. Між окремими лусками у приповерхневому шарі формуються зазори і пори. Перший механізм, що може бути застосований до пояснення початкового зростання інтегральної (по поверхні зразка) енергії індукованого лазером теплового випромінювання  $I_{\text{ЛП}}$  полірованої вуглецевої поверхні при опроміненні  $N$  лазерними імпульсами, пов'язаний із випаровуванням виступів на поверхні лускового шару. Спираючись на розраховану залежність інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання  $I_{\text{ЛП}}$  від висоти виступу  $h$  (рис. 4.4), можна припустити, що виступи на полірованій поверхні нагріваються і випаровуються, причому інтегральна (по поверхні зразка) енергія імпульсу світіння за розмірів виступів порядку довжини теплової дифузії (порядку 270 нм) досягає свого максимального значення, після чого починає спадати.

Також слід звернути увагу на наявність зазорів між лусками на поверхні. Лазерне опромінення поверхні внаслідок нагрівання буде призводити до (1) розширення приповерхневих пор та до (2) випаровування шару матеріалу над порою (рис. 4.7 (а)).

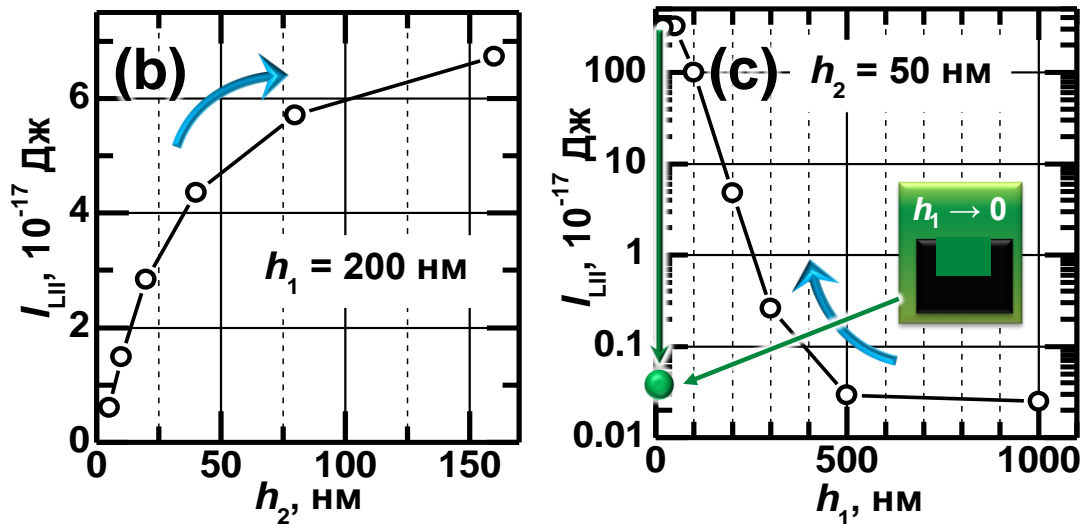
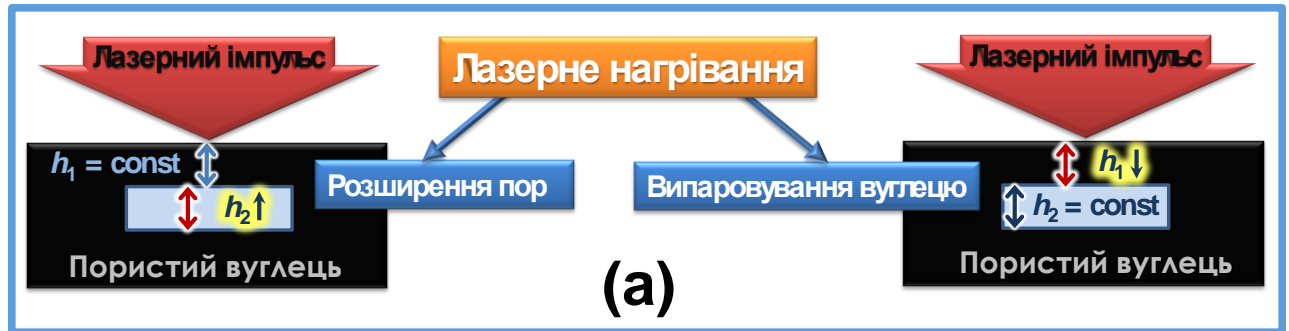


Рис. 4.7. Схематичне зображення процесів, що відбуваються при лазерне опроміненні поверхневого шару, у якому міститься пора, наповнена повітрям, та розрахована залежність інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу теплового випромінювання вуглецевої поверхні  $I_{LII}$  від висоти приповерхневої порожнини  $h_2$  (b) та від висоти поверхневого шару над приповерхневою порожниною  $h_1$  (c).

Тому можна розглянути другий механізм для пояснення спостережуваного зростання та спадання інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу світіння  $I_{LII}$  полірованої вуглецевої поверхні. Було розраховано залежність інтенсивності теплового випромінювання плоскої вуглецевої поверхні з

приповерхневою циліндричною порожниною від висоти порожнини  $h_2$  та від висоти поверхневого шару над приповерхневою порожниною  $h_1$  за процедурою, описаною у розділі 2. Як видно з рис. 4.7 (b), збільшення висоти приповерхневої порожнини  $h_2$  призводить до збільшення сигналу теплового випромінювання  $I_{\text{ЛП}}$ .

На рис. 4.7 (c) показано розраховану залежність інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу теплового випромінювання вуглецевої поверхні  $I_{\text{ЛП}}$  від висоти поверхневого шару над приповерхневою порожниною  $h_1$ .

При зменшенні товщини стінки пори  $h_1$ , що покриває її з боку лазерного опромінення, сигнал теплового випромінювання  $I_{\text{ЛП}}$  зростає. Моделюючи розрив пори, як  $h_1 \rightarrow 0$ , було виявлено, що інтегральна (по поверхні зразка) енергія імпульсу теплового випромінювання при цьому зменшується на 4-5 порядків. Таким чином, результати розрахунків дозволяють якісно пояснити спостережуване в експерименті зростання інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання полірованої вуглецевої поверхні при збільшенні дози лазерного опромінення.

Для пояснення тенденції щодо постійного зростання сигналу індукованого лазером теплового випромінювання високопористого зразка деревного вугілля  $I_{\text{ЛП}}$  з набором дози лазерного опромінення  $N$  (рис. 4.6, 3) може бути застосована модель з комбінації процесів (1) розширення пор, (2) випаровування поверхневого шару над порами та (3) розриву пор; після чого знову розширення пор, що лежать у нижньому шарі, і т.д. Таке послідовне пошарове розширення та розрив пор може призводити до спостережуваного тривалого зростання інтенсивності світіння.

Розрахунки показують, що розширення пор та випаровування поверхневого шару вуглецю, який покриває пору, призводить до змін тривалості імпульсів індукованого лазером теплового випромінювання. Однакові умови випромінювання (однакова максимальна температура розігрітої лазером поверхні) забезпечувались вибором відповідних значень густини потужності лазерних імпульсів. Радіус порожнини становив 1 мкм,

радіус зразка – 2 мкм. Як видно з рис. 4.8, тривалість імпульсів світіння  $\tau_{\text{ЛІ}}$  зростає при моделюванні розширення пори.

Так, тривалість імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання становила  $\tau_{\text{ЛІ}} = 11,3$  нс за умов відсутності пори у приповерхневому шарі, в той час, як за умови наявності пори висотою  $h_2 = 320$  нм тривалість імпульсу досягала значення  $\tau_{\text{ЛІ}} = 21,6$  нс.

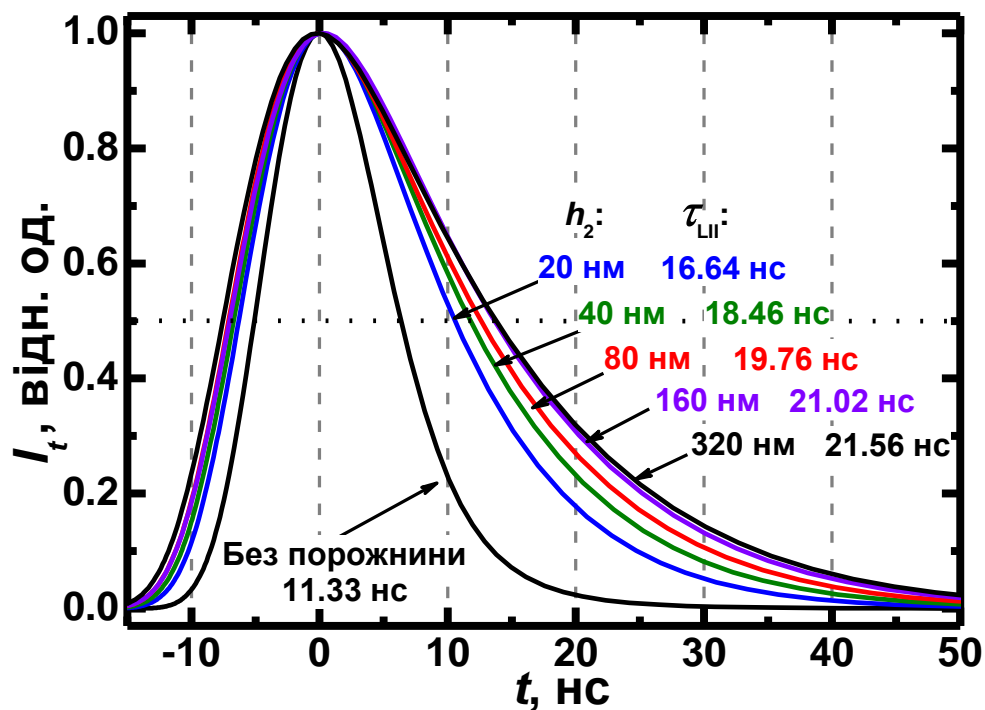


Рис. 4.8. Розраховані осцилограми імпульсів індукованого лазером теплового випромінювання плоскої вуглецевої поверхні для різних значень висоти приповерхневої порожнини  $h_2$ . Висота поверхневого шару над порожниною становила  $h_1 = 200$  нм.

Змодельуємо випаровування поверхневого шару над порожниною, зменшуючи висоту шару  $h_1$ . Як показано на рис. 4.9, при зменшенні товщини шару над порожниною  $h_1$  відбувається зростання тривалості імпульсу теплового випромінювання  $\tau_{\text{ЛІ}}$  до моменту, коли товщина  $h_1$  досягає близьких значень до довжини теплової дифузії (270 нм). Так, при  $h_1 = 500$  нм тривалість імпульсу становить  $\tau_{\text{ЛІ}} = 11,7$  нс, а при зменшенні висоти до значення  $h_1 = 200$

нм тривалість імпульсу зростає до  $\tau_{\text{ЛП}} = 20,6$  нс. При подальшому зменшенні висоти  $h_1$  спостерігається скорочення тривалості імпульсу світіння (при  $h_1 = 100$  нм тривалість імпульсу складає  $\tau_{\text{ЛП}} = 18,5$  нс, рис. 4.9).

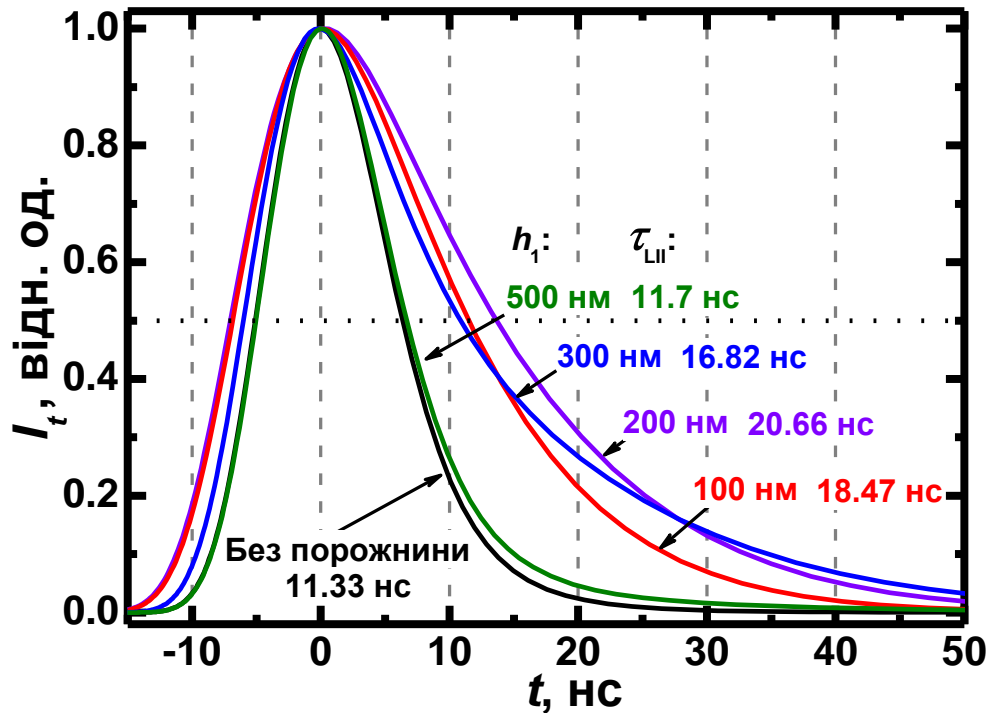


Рис. 4.9. Розраховані осцилограми імпульсів індукованого лазером теплового випромінювання плоскої вуглецевої поверхні для різних значень висоти поверхневого шару над порожниною  $h_1$ . Висота приповерхневої порожнини становила  $h_2 = 160$  нм.

#### 4.4. Залежність характеристик індукованого лазером теплового випромінювання полірованої вуглецевої поверхні від тиску навколишнього повітря

Було встановлено, що зниження тиску навколишнього повітря призводить до підвищення інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання полірованої вуглецевої поверхні, а також до збільшення його тривалості.

Як видно з експериментальної залежності інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання полірованої вуглецевої поверхні  $I_{\text{ЛП}}$  від номеру лазерного імпульсу  $N$  за тиску навколишнього повітря 1 атм (область 1) та 0,01 атм (область 2), наведеної на рис. 4.10, значення інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу світіння збільшилось у 1,5 рази при зниженні тиску навколишнього повітря у 100 разів. Вимірювання проводились за методикою, описаною у розділі 2, за схемою, наведеною на рис. 2.6. Опромінення зразка здійснювалось послідовно в одну й ту саму точку на ньому, не зміщуючи зразок, до та після відкачування повітря. Для уникнення впливу випаровування вуглецю, досліджувана область зразка попередньо була опромінена послідовністю  $N = 300$  лазерних імпульсів до встановлення постійного значення  $I_{\text{ЛП}}$  (область 1, рис. 4.10).

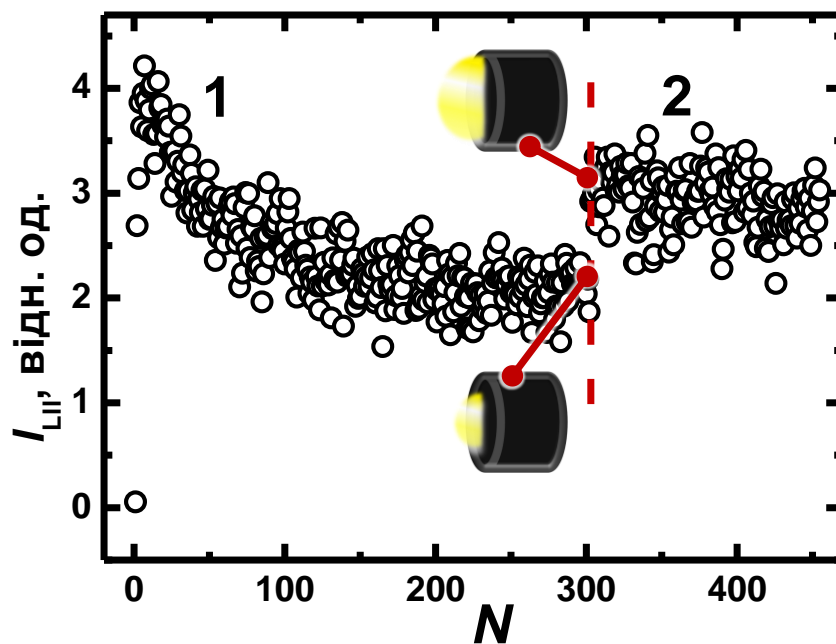


Рис. 4.10. Залежність інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання  $I_{\text{ЛП}}$  полірованої вуглецевої поверхні від номеру лазерного імпульсу  $N$  з густиною потужності  $F = 5 \text{ МВт/см}^2$  за тиску повітря 1 атм (область 1,  $N = 1 \dots 300$ ) та 0,01 атм (область 2,  $N = 300 \dots 450$ ).

Спостережуваний ефект збільшення інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання може бути пов'язаний зі зміною умов тепловідводу при зміні тиску за двома механізмами: зниження відводу тепла (1) в навколишнє середовище (повітря) та (2) всередину матеріалу зразка за рахунок зниження теплопровідності поверхневого шару полірованого вуглецю, що має лускоподібну структуру.

Як відомо з курсу молекулярної фізики, коефіцієнт теплопровідності газів не залежить від тиску:

$$\kappa = \frac{1}{3} n m \bar{u} \bar{\lambda} c_v, \quad (4.1)$$

де  $\kappa$  – коефіцієнт теплопровідності газу,

$n$  – концентрація газу,

$m$  – маса молекули,

$\bar{u}$  – середня швидкість теплового руху молекул,

$\bar{\lambda}$  – довжина вільного пробігу молекули,

$c_v$  – питома теплоємність газу за сталого об'єму.

Тому припустимо, що основним чинником зростання енергії світіння відбувається за рахунок змін у теплопровідності матеріалу поверхневого шару зразка.

Відомо, що вуглецеві матеріали можуть містити 3 типи пор за розмірами: мікропори (< 2 нм), мезопори (2-50 нм) та макропори (> 50 нм) [98, 99], наявність яких та теплопровідність речовини, якою вони заповнені, будуть впливати на теплопровідність зразків. Для пояснення спостережуваного в експерименті підвищення сигналу теплового випромінювання при відкачуванні повітря можна запропонувати модель лускоподібної структури поверхневого шару полірованої поверхні із сполученими із зовнішнім середовищем порожнинами між лусками мікрометрових розмірів. Відомо, що довжина

вільного пробігу молекул повітря за тиску 1 атм становить близько  $\bar{\lambda} = 62$  нм. Значення довжини вільного пробігу молекул повітря за тиску 0,01 атм можна оцінити за обернено пропорційним співвідношенням довжини вільного пробігу та тиску, відомого із загального курсу фізики, що складає близько  $\bar{\lambda} = 6$  мкм. Таким чином, за низького значення тиску довжина вільного пробігу молекул повітря перевищує характерний розмір пор у приповерхневому шарі зразка. Внаслідок цього всередині пор та зазорів реалізується умова вакууму та відбувається зменшення теплопровідності повітря, яке наповнює пори. Зниження значення теплопровідності призводить до збільшення ефективності нагріву поверхні і, відповідно, до зростання сигналу теплового випромінювання.

Також слід зазначити, що ефект підвищення інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання при зниженні тиску навколишнього середовища відсутній за умов відсутності відкритих сполучених пор у поверхневому шарі. Експерименти показали, що при опроміненні поверхонь сколу вуглецевого зразка, які мають низький ступінь пористості, даний ефект зростання світіння при відкачуванні повітря не спостерігається, що підтверджує наведені вище міркування стосовно суттєвого вкладу у спостережуваний ефект саме лускоподібної структури поверхневих шарів полірованої вуглецевої поверхні.

Впливом зміни питомої теплоємності на одиницю об'єму за сталого тиску для різних значень тиску навколишнього повітря можна знехтувати. Згідно з розрахунками, зміна значення теплоємності навіть на порядки призводить до змін у сигналі теплового випромінювання менше ніж на 1 %.

Осцилографічні дослідження імпульсів індукованого лазером теплового випромінювання полірованої вуглецевої поверхні при різних значеннях тиску повітря показали, що тривалість імпульсу світіння залежить від тиску.

Типові нормовані осцилограми імпульсів індукованого лазером теплового випромінювання полірованої вуглецевої поверхні за тиску навколишнього повітря 1 атм (крива 1) та 0,01 атм (крива 2) та за умов збудження світіння

лазерними імпульсами з густиною потужності  $F = 5 \text{ МВт/см}^2$  наведені на рис. 4.11.

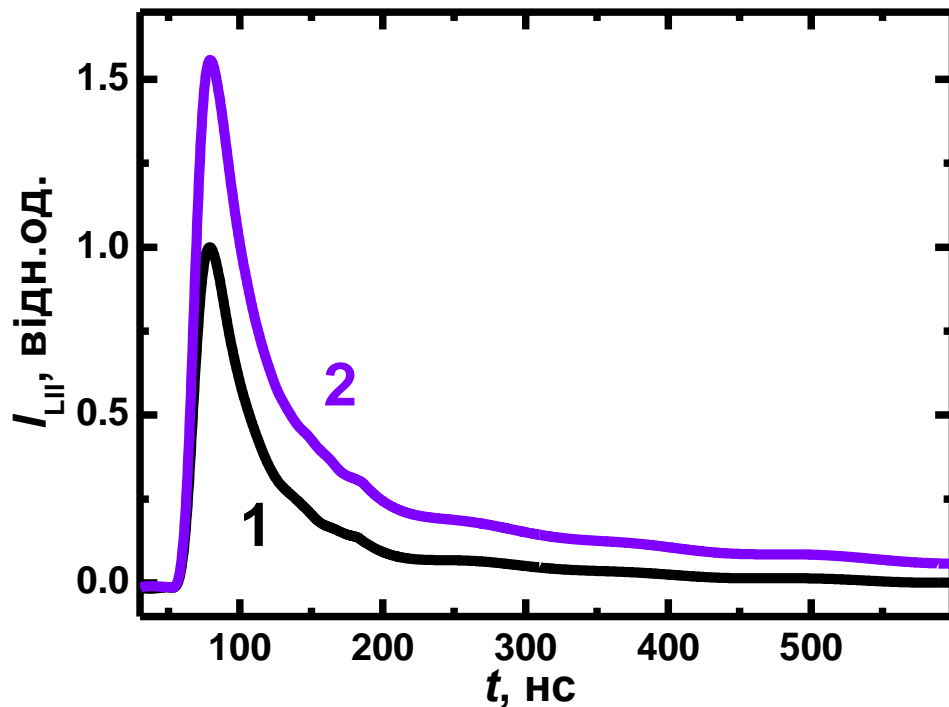


Рис. 4.11. Типові нормовані осцилограми імпульсів індукованого лазером теплового випромінювання полірованої вуглецевої поверхні за тиску навколишнього повітря 1 атм (1) та 0,01 атм (2). Густина потужності лазерного випромінювання  $F = 5 \text{ МВт/см}^2$ .

Параметри імпульсів індукованого лазером теплового випромінювання полірованої вуглецевої поверхні за тиску 1 атм та 0,01 атм, які показані на рис. 4.11, наведені у табл. 4.1. Значення амплітуд імпульсів (до нормування) становили 3,52 В та 5,36 В при тиску 1 атм та 0,01 атм, відповідно. Тобто, амплітуда імпульсів світіння зросла на 50 %. При цьому тривалість імпульсу, виміряна на його напіввисоті, також збільшилася: якщо при тиску 1 атм тривалість імпульсу світіння становила 36 нс, то при відкачуванні повітря до значень тиску 0,01 атм тривалість досягала величини 42 нс, що на 15 % більше початкового (до відкачки) значення.

Час згасання індукованого лазером теплового випромінювання визначався на проміжку від  $0,9 I_{LII}$  до  $0,1 I_{LII}$  і становив 108 нс та 182 нс для тиску 1 атм та

0,01 атм, відповідно. При зменшенні тиску час згасання сигналу теплового випромінювання збільшувався на 70 %.

*Таблиця 4.1*

**Параметри осцилограм індукованого лазером теплового випромінювання полірованої вуглецевої поверхні за тиску навколишнього повітря 1 атм та 0,01 атм.**

Параметри осцилограм теплового випромінювання	Тиск навколишнього повітря	
	1 атм	0,01 атм
Амплітуда, В	3,52	5,36
Тривалість імпульсу, нс	36	42
Передній фронт, нс	12	12
Згасання, нс	108	182

Спостережуване збільшення амплітуди та тривалості імпульсу, а також часу згасання індукованого лазером теплового випромінювання підтверджують зменшення теплопровідності приповерхневого шару полірованої вуглецевої поверхні за низького значення тиску внаслідок реалізації умов вакууму для молекул повітря у порожнинах, утворених лускоподібною структурою полірованого поверхневого шару вуглецю.

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

1. Визначено, що при опроміненні вуглецевої поверхні послідовністю лазерних імпульсів тривалість імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання скорочується на 30 % переважно за рахунок скорочення заднього фронту.
2. Виявлено зростання інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання при дії послідовності лазерних імпульсів на поліровану вуглецеву поверхню та на високопористий зразок деревного вугілля.
3. Встановлено, що зміна тиску навколишнього повітря призводить до зростання сигналу індукованого лазером теплового випромінювання у 1,5 рази внаслідок зниження тиску у 100 разів.
4. Для пояснення спостережуваних ефектів запропонована модель, яка враховує (1) нерівномірний розподіл температур та світимості поверхні, (2) випаровування матеріалу шорсткої поверхні переважно з вершин виступів, (3) розширення та розрив пор у приповерхневому шарі з пористою структурою та (4) реалізацію умови вакууму для молекул повітря у зазорах між лусками на полірованій вуглецевій поверхні.

## РОЗДІЛ 5

### ПРИКЛАДИ ЗАСТОСУВАННЯ ОТРИМАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

#### **5.1. Застосування методу оцінювання температури розігрітої лазером поверхні вимірюванням інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання на фіксованій довжині хвилі**

Багато оптичних методів застосовують у пірометрії для оцінки температур розжарених об'єктів [82, 100-102]. У минулих роботах [82] був запропонований метод для оцінки температури світло поглинальних мікрочастинок, розігрітих потужними лазерними імпульсами. Метод базувався на суттєвій нелінійності у залежності індукованого лазером теплового випромінювання від потужності лазерних імпульсів. Інший метод, який дозволяє оцінити температуру нитки розжарення у вакуумі, описаний у роботі [100]. Метод полягає в вимірюванні на одній довжині хвилі відхилень у тепловому випромінюванні при варіації електричного струму розжарення. Ще один метод був запропонований для оцінки температури протягом охолодження розжареного об'єкту у роботі [101]. В основі методу лежить аналіз форми загасання теплового випромінювання, виміряного на фіксованій довжині хвилі.

Дослідження теплового випромінювання розігрітих лазером поверхонь показали, що максимальна температура розігрітої поверхні може бути оцінена за допомогою вимірювань інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання на одній довжині хвилі при різних початкових (до лазерного опромінення) температурах поверхні [8].

Вимірювання проводились після опромінення зразка 200 лазерними імпульсами, коли подальше опромінення не викликало змін у величині

сигналів теплового випромінювання, за схемою, описаною у розділі 2, і зображеною на рис. 2.5. Для дослідження використовувався зразок полірованої вуглецевої поверхні. Оцінка максимальної температури розігрітої лазерним імпульсом поверхні проводилась за моделлю, наведеною у розділі 2.

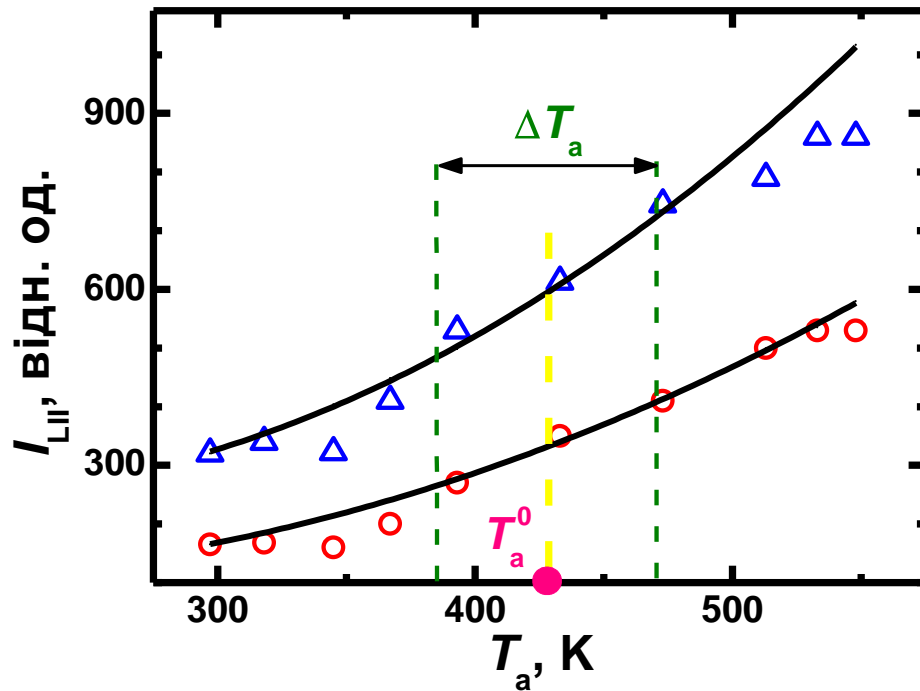


Рис. 5.1. Інтегральна (по поверхні зразка) енергія імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання полірованої вуглецевої поверхні  $I_{LI}$  як функція початкової температури зразка  $T_a$  для значень густини потужності лазерного випромінювання  $F = 3,5$  МВт/см<sup>2</sup> (кола) та  $F = 3,9$  МВт/см<sup>2</sup> (трикутники). Суцільні криві відповідають розрахункам. Стрілками позначено інтервал  $T_a$  для розрахунків за формулою (2.26).

На рис. 5.1 наведено залежність інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання полірованої вуглецевої поверхні  $I_{LI}$  від початкової температури зразка  $T_a$  для значень густини потужності лазерного випромінювання  $F = 3,5$  МВт/см<sup>2</sup> (кола) та  $F = 3,9$  МВт/см<sup>2</sup> (трикутники). Стрілками позначено інтервал  $T_a$  для розрахунків за формулою (2.26).

Як видно з рис. 5.1, зміна початкової температури  $T_a$  у межах 300-550 К за сталого значення густини потужності лазерних імпульсів призводить до значних (вдвічі і більше) змін інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання. Крім того, збільшення на 10 % густини потужності лазерних імпульсів за фіксованої початкової температури  $T_a$  спричинює збільшення сигналу теплового випромінювання майже вдвічі.

Суцільні криві на рис. 5.1 відповідають розрахункам  $I_{\text{ЛП}}$  за моделлю, описаною у розділі 2. Обидві розраховані залежності отримані з використанням відповідних значень густини потужності лазерного випромінювання, що підтверджує нелінійну залежність інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу теплового випромінювання від густини потужності лазерного випромінювання. Як можна помітити з рис. 5.1, отримано добре узгодження експериментальних та розрахованих даних, що може бути інтерпретовано як підтвердження припущень, введених у розділі 2.

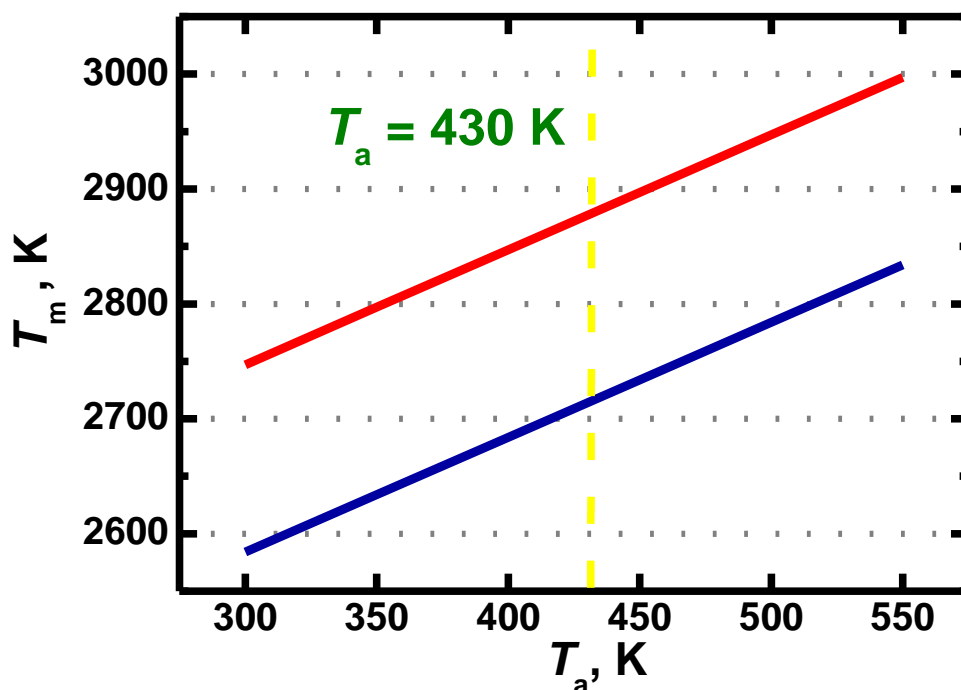


Рис. 5.2. Розраховані значення максимальної температури поверхні  $T_m$  як функція початкової температури  $T_a$  для  $F = 3,5 \text{ МВт/см}^2$  (1) та  $F = 3,9 \text{ МВт/см}^2$  (2).

Розраховані криві, наведені на рис. 5.1, відповідають максимальній температурі поверхні  $T_m$ , яка залежить від початкової температури зразка  $T_a$ , як показано на рис. 5.2. Дані на рис. 5.2 забезпечують підстави для правильності виразу (2.23).

За експериментальними даними, наведеними на рис. 5.1, може бути оцінена максимальна температура поверхні  $T_m$ , використовуючи вираз (2.26). Для показаного на рис. 5.1 значення різниці температур  $\Delta T_a$  і відповідного значення початкової температури  $T_a = 430$  К отримана максимальна температура  $T_m \approx 2250$  К при  $F_0 = 3,5$  МВт/см<sup>2</sup> та  $T_m \approx 2450$  К при  $F_0 = 3,9$  МВт/см<sup>2</sup>.

Оцінки, одержані зі співвідношення (2.26), приблизно на 15 % менші за значення, що були визначені з розрахунків. Для пояснення цього розходження у значеннях було проведено додаткові розрахунки, у яких враховувався неоднорідний розподіл густини потужності лазерного випромінювання у поперечному перерізі пучка. Лазерний імпульс було представлено функцією Гауса

$$F = (1 - R)F_0 \exp\left[-\alpha z - \frac{x^2 + y^2}{R_0^2} - 2.77\left(\frac{t}{\tau_i}\right)^2\right], \quad (5.1)$$

де  $R$  – коефіцієнт відбивання,

$\tau_i$  – тривалість лазерного імпульсу,

$R_0$  – радіус лазерного пучка (зазвичай 0,5...1 мм в експериментах, які розглядаються у даному параграфі).

Вісь лазерного пучка (z-вісь) спрямована перпендикулярно до поверхні зразка. Згідно з виразом (5.1), локальна температура поверхні виявляється функцією координат (x, y), так само, як і локальна інтенсивність теплового випромінювання (світимість поверхні). Використовуючи для розрахунків

співвідношення (5.1), було виявлено, що наближені розрахунки за формулою (2.26) призводять до заниження результатів приблизно на 10-15 %. Тому для експериментальних даних, отриманих з використанням дзвоноподібних лазерних імпульсів, температура, оцінена за співвідношенням (2.26), потребує введення додаткових поправок.

Також слід зазначити, що похибку в оцінках буде викликати шорсткість поверхні та приповерхнева структура, вплив яких на досліджуване теплове випромінювання детально розглядалось у розділі 4.

## **5.2. Розрахунок розподілу температур всередині тришарової структури напівпровідник-метал-вода при імпульсному лазерному опроміненні**

Підхід до моделювання лазерного нагрівання світлопоглинальних поверхневих шарів, описаний у розділі 2, був застосований для визначення оптимального режиму лазерного легування напівпровідника атомами металів.

Відомо, що для утворення *p-n* переходу у напівпровідникових кристалах CdTe широко застосовують метод лазерного легування [103-105]. На попередньо підготовлений кристал напівпровідника (після промивки та травлення) напилюють плівку індію у вакуумі за тиску порядку  $10^{-4}$  Па. Опромінення потужними лазерними імпульсами (лазер ІАГ:Nd<sup>3+</sup>, довжина хвилі 532 нм, тривалість імпульсу 7 нс) індієвої плівки, напиленої на кристал CdTe, призводить до генерації механічних напружень, уданих хвиль та масопереносу у приповерхневому шарі на межі метал-напівпровідник, і як наслідок, формується *p-n* перехід [106, 107]. Для компенсації механічних хвиль віддачі під час опромінення структура поміщується у скляну чашку Петрі з дистильованою водою. Утворені структури використовуються для створення детекторів рентгенівського та гамма-випромінювання. Слід зауважити, що лазерне випромінювання з довжиною хвилі 532 нм поглинається як індієм, так і

напівпровідником, в той час, як за довжини хвилі 1064 нм поглинання відбувається тільки в плівці металу, а напівпровідник виявляється прозорим.

Цей факт дозволяє легувати напівпровідник атомами індію чи іншого відповідного металу безпосередньо діючи на інтерфейс шляхом опромінення структури CdTe-метал крізь кристал CdTe.

З метою визначення особливостей методу легування з опроміненням крізь напівпровідниковий кристал, та вибору оптимальних умов для легування (товщини металевої плівки та потужності лазерних імпульсів), було змодельовано лазерний нагрів індієвої та алюмінієвої плівки. Розглядалася тришарова структура CdTe-метал-вода. Розрахунок проводився за моделлю, описаною у розділі 2, яка ґрунтується на рівнянні теплопровідності (2.5). Вода та кристал CdTe вважалися прозорими для обраної довжини хвилі лазерного випромінювання (1064 нм). Для розрахунків використовувались типові термічні та оптичні параметри індію, алюмінію, телуриду кадмію та води [108-111].

Розподіл температур всередині тришарової структури розраховувався для різних значень густини потужності лазерних імпульсів та товщин металевих плівок. Типовий розрахунок розподілу температур всередині такої структури при лазерному опроміненні у різні моменти часу наведено на рис. 5.3. Товщина плівки індію для даного розрахунку становила 500 нм, густина потужності лазерного імпульсу –  $1.8 \text{ МВт/см}^2$ . Нумеровані криві відповідають розподілу температури в різні моменти часу після досягнення 8-наносекундним лазерним імпульсом його максимального значення. Як видно з рис. 5.3, температура плівки індію на вхідній та вихідній грані відрізняється на 10-30 К і зростає протягом перших 6 нс після досягнення лазерним імпульсом його максимального значення (криві 1-3). Після проходження 8 нс розподіл температур всередині індієвої плівки стає однорідним і температура всієї плівки зменшується (криві 4-6).

Виготовлені для експерименту структури з використанням відповідних розрахунків товщин плівок та потужностей лазерного випромінювання перевірялись електричними та спектральними вимірюваннями.

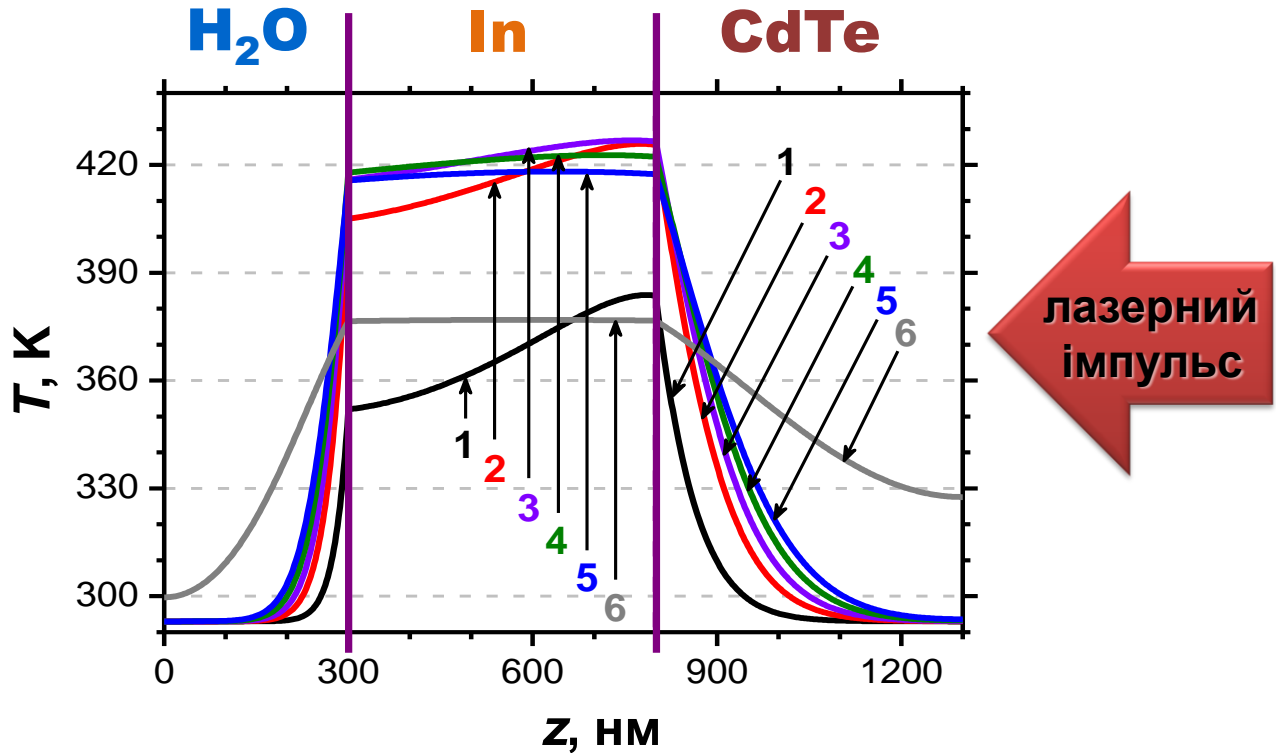


Рис. 5.3. Розрахований розподіл температур всередині структури CdTe-In-H<sub>2</sub>O при опроміненні межі поділу CdTe-In через кристал CdTe одним лазерним імпульсом ( $\lambda = 1064$  нм,  $\tau = 8$  нс,  $F = 1,8$  МВт/см<sup>2</sup>) в різні моменти часу після досягнення лазерним імпульсом максимального значення: 0 нс (1), 4 нс (2), 6 нс (3), 8 нс (4), 10 нс (5), 56 нс (6). Вісь z напрямлена вздовж осі лазерного пучка.

Виявлено, що найкращі електричні характеристики та спектральну роздільну здатність виявляють ті структури, у яких металева плівка при легуванні була розігріта до температур, близьких до температури плавлення. Отримані з розрахунків залежності розподілу температур від часу на границі поділу CdTe-In, CdTe-Al, In-вода та Al-вода за умов досягнення температур, близьких до плавлення, наведені на рис. 5.4.

Встановлено, що оптимальна потужність для досягнення температури металу на межі поділу метал-напівпровідник за умов опромінення металевої

плівки товщиною 500 нм лазерними імпульсами крізь напівпровідник для індію складає  $1,8 \text{ МВт/см}^2$ , а для алюмінію –  $11 \text{ МВт/см}^2$ .

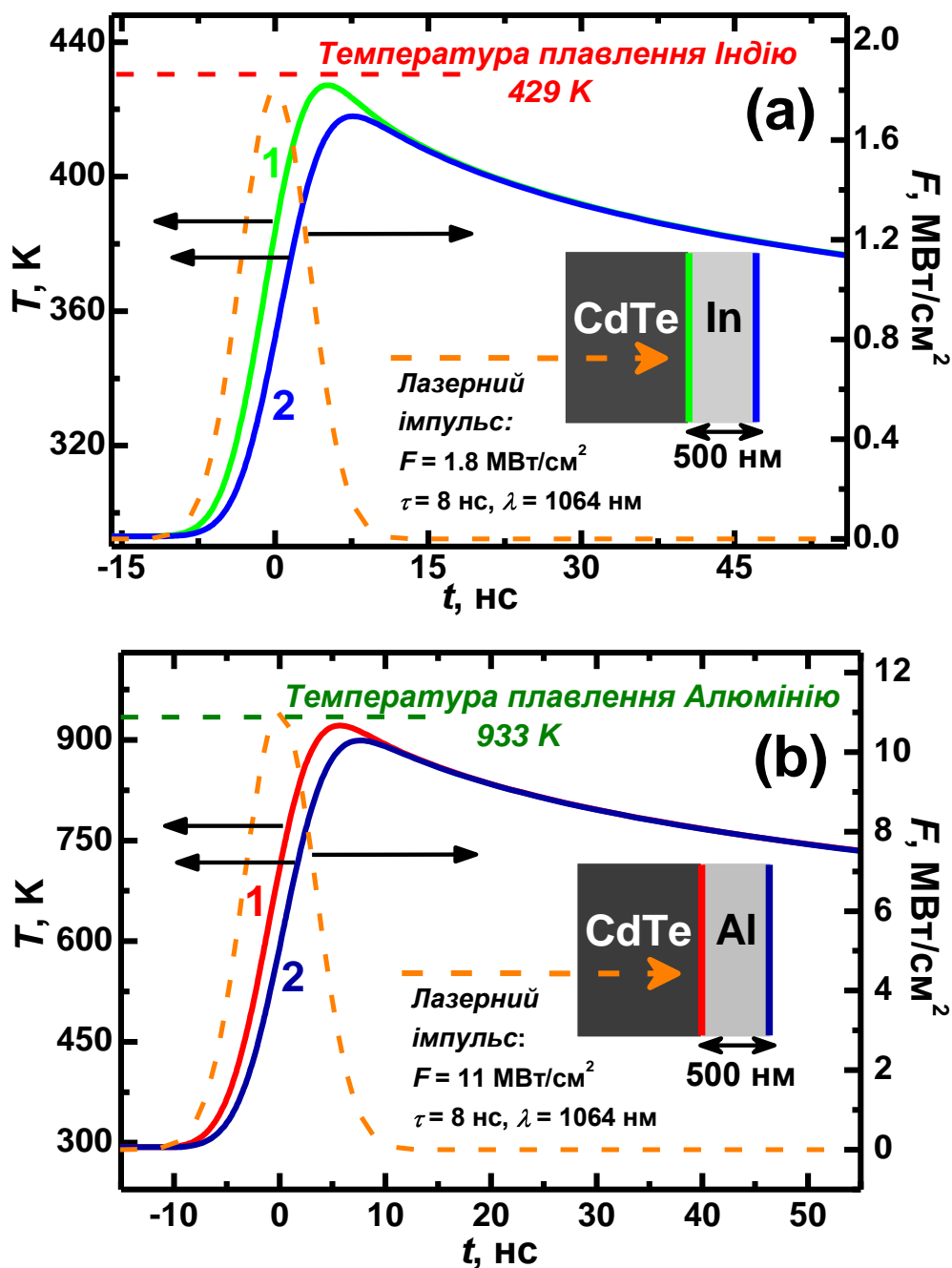


Рис. 5.4. Розраховані залежності температур  $T$  від часу  $t$  на входній (1) та вихідній (2) поверхні металевої плівки індію (а) та алюмінію (б), осадженої на кристал CdTe. Температура плавлення позначена штрихованою лінією червоного кольору для індію (а) та зеленого кольору для алюмінію (б). Змодельований функцією Гауса лазерний імпульс показаний оранжевою пунктирною кривою.

Відомо, що метали, зокрема індій, здатні до розчинення та дифузії у кристалі CdTe [112]. Оскільки на межах поділу CdTe-метал та метал-вода не спостерігається суттєва різниця у температурі згідно з розрахунками, то механізмом формування переходу за таких умов виявляється переважно властивість розчинюватись один в одному напівпровідника та метала, внаслідок чого атоми металу дифундують у напівпровідник, утворюючи легований шар.

### **5.3. Термічні механізми лазерного маркування у полістиролі, активованому світлопоглинальними мікрочастинками**

Дослідження взаємодії лазерного випромінювання з різними матеріалами відкривають нові можливості для науково-технічних досягнень в області нанесення міток на матеріали (гравіювання поверхонь, маркування в об'ємі матеріалу, запис цифрової інформації) [113-116]. У прозорих полімерах опромінення потужним лазерним імпульсом призводить до локального потемніння полімеру в фокусній плямі. Такий вид лазерної обробки зазвичай називають лазерне маркування. Лазерне маркування прозорих полімерів здійснюється з використанням лазерних імпульсів наносекундної тривалості з типовими значеннями густини потужності лазерного випромінювання порядку  $100 \text{ МВт/см}^2$  [113, 114]. Припускається, що чорні мітки у полімерах отримуються внаслідок локальної карбонізації полімеру при лазерному опроміненні [115-116], і, отже, можуть бути утворені мітки чорного кольору, але фізичні механізми лазерного маркування у прозорих полімерах потребують більш детального вивчення.

У даній роботі було досліджено взаємодію імпульсного випромінювання ІАГ:Nd<sup>3+</sup> лазера з суспензіями світлопоглинальних мікрочастинок у в'язкому полістиролі. Поглинання лазерних імпульсів мікрочастинами, поміщеними у полімер, призводить до термічного розкладу матриці полімеру (піролізу)

поблизу розігрітих мікрочастинок. Також нагрів мікрочастинок супроводжується тепловим випромінюванням. Внаслідок піролізу у полімері, активованому мікрочастинами, утворюються світлопоглинальні або розсіювальні центри за рахунок накопичення твердих продуктів розкладу матриці полімеру, що містять вуглець (карбонізація), а також внаслідок виділення газів та утворення бульбашок.

Аналогічна залежність до наведеної на рис. 4.2 з аномальним зростанням інтенсивності теплового випромінювання на початку опромінення послідовністю лазерних імпульсів була отримана в експерименті для суспензій мікрочастинок (вуглецевих частинок, розмірами 100-200 нм, та частинок шліфувальних порошків розмірами кілька мікрометрів, що містять як домішку вуглець) в полімерах. На рис. 5.5 наведено залежність інтенсивності теплового випромінювання суспензії вуглецевих мікрочастинок у полістиролі  $I_{\text{ЛІ}}$  від номеру лазерного імпульсу  $N$  з густиною потужності  $F = 50 \text{ МВт/см}^2$ .

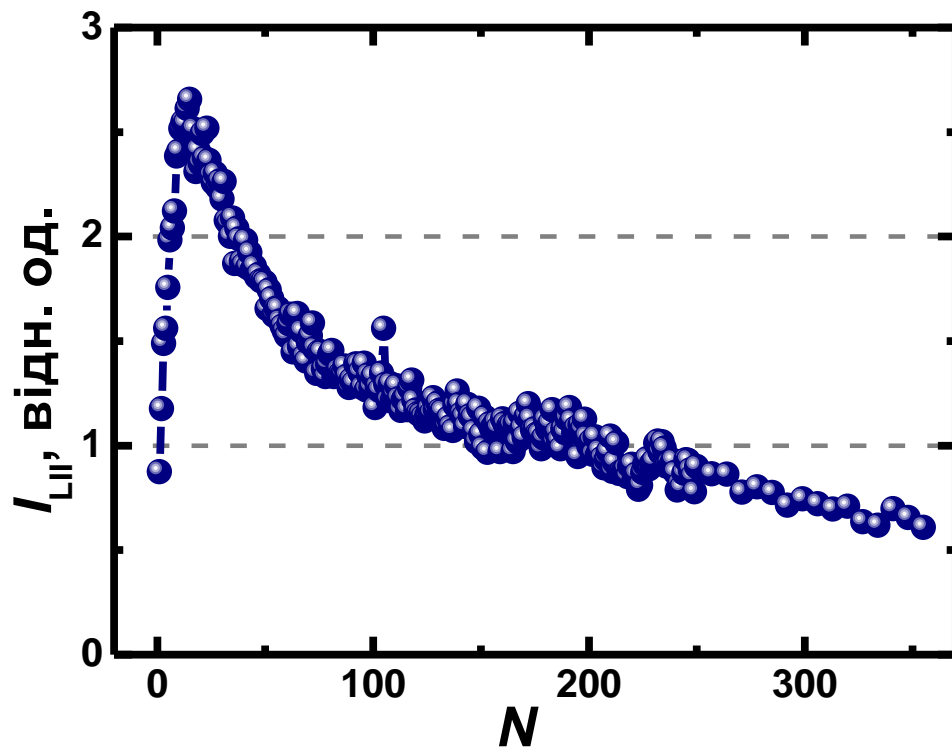


Рис. 5.5. Залежність інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу теплового випромінювання суспензії вуглецевих мікрочастинок у полістиролі від номеру лазерного імпульсу з густиною потужності  $F = 50 \text{ МВт/см}^2$ .

Однак, хоча й залежності інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання від дози лазерного опромінення для вуглецевих поверхонь (рис. 4.2) та суспензій світлопоглинальних мікрочастинок у полімерній матриці (рис. 5.5) подібні, механізми, що призводять до спостережуваного в обох випадках зростання, різні за обумовлюючими фізичними процесами.

Зростання сигналу теплового випромінювання суспензій світлопоглинальних мікрочастинок у полістиролі зумовлене піролізом матриці полімеру навколо розігрітої частинки, внаслідок чого розміри останньої зростають, і як наслідок, збільшується розмір центру поглинання та випромінювання. Як відомо, сигнал випромінювання пропорційний площі випромінюючого об'єкту, отже, при збільшенні розміру частинки спостерігається підвищення інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу.

Збільшення розміру частинки спостерігали за допомогою оптичного мікроскопу. На рис. 5.6 наведені кадри з відеозапису, на яких можна побачити початкові розміри частинки, а також після опромінення потужними лазерними імпульсами.

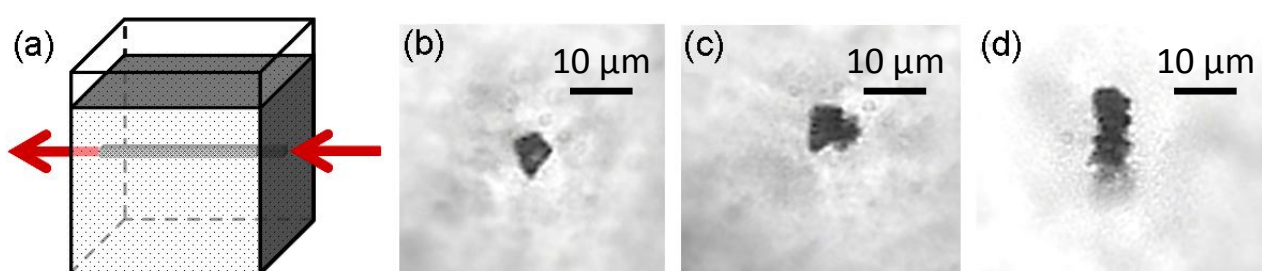


Рис. 5.6. Мікрофотографії окремої світлопоглинальної мікрочастинки в полістиролі до (b) та після опромінення  $N = 4$  (c) та  $N = 9$  (d) лазерними імпульсами з густиною потужності  $F = 50 \text{ МВт/см}^2$ . Напрямок розповсюдження лазерного випромінювання крізь шар полімеру з частинками наведено на (a). Мікроскопічні спостереження проводились у

перпендикулярному напрямку до осі лазерного пучка через скляну грань кювети.

Площа перерізу частинки на рис. 5.6 (b) становить близько  $49 \text{ мкм}^2$ , у той час, як після дії 9-ти лазерних імпульсів розміри центру поглинання збільшуються більше ніж вдвічі за рахунок утворення продуктів карбонізації полімерної матриці навколо частинки. Збільшення розмірів частинок призводить до формування темних індукованих лазером міток, які можуть бути зареєстровані оптичними методами, або навіть помітні неозброєним оком.

На рис. 5.7 наведено мікрофотографію темних міток у твердій полістирольній плівці (товщина плівки близько 0,2 мм), активованій вуглецевими мікрочастинками, отриманими абляцією вуглецевого стержня у ксилолі. Як видно з рис. 5.7, при опроміненні плівки різною кількістю лазерних імпульсів розміри області потемніння збільшуються при збільшенні дози опромінення, що дозволяє отримати мітки необхідного розміру.



Рис. 5.7. Мікрофотографія індукованих лазером міток у плівці полістиролу, активованій вуглецевими мікрочастинками, отримані під дією різної кількості лазерних імпульсів з густиною потужності  $F = 30 \text{ МВт/см}^2$ . Номери на рисунку відповідають кількості лазерних імпульсів.

Як видно з рис. 5.5, в певний момент зростання сигналу теплового випромінювання змінюється на тривале спадання, аналогічно до випадку з вуглецевими поверхнями, наведеному на рис. 4.2. Але зменшення інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання суспензій світлопоглинальних мікрочастинок у полімерах

пояснюється іншими двома факторами: (1) розмір мікрочастинок суттєво збільшується внаслідок піролізу, і тоді за час дії лазерного імпульсу температура частинки набуває все меншого значення; (2) внаслідок виділення газів під час піролізу полімерної матриці поряд з частинкою може утворитись мікробульбашка, на якій буде розсіюватись лазерне випромінювання, що заважатиме нагріву частинок.

Дійсно, продукти піролізу по мірі опромінення зразка призводять до збільшення розміру частинки та появи бульбашок, і як наслідок до збільшення поглинання та перерізу розсіяння. В результаті цього відбувається зменшення пропускання зразка, як це видно з рис. 5.8, на якому наведено коефіцієнт оптичного пропускання суспензії вуглецевих мікрочастинок у полістиролі.

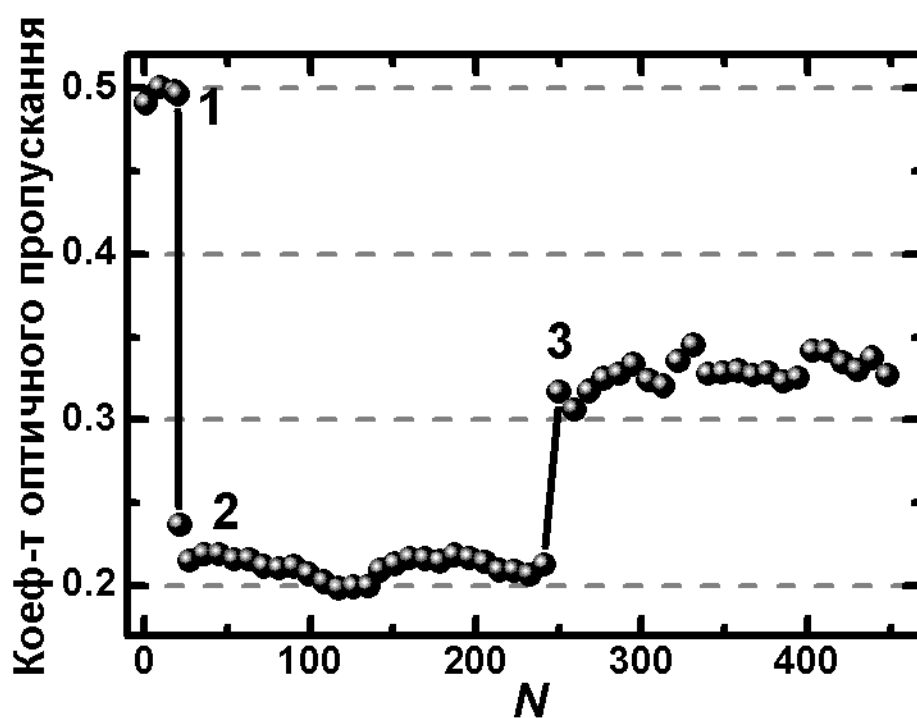


Рис. 5.8. Коефіцієнт оптичного пропускання суспензії вуглецевих мікрочастинок у полістиролі, яку послідовно опромінювали серіями лазерних імпульсів  $N$  з низькою ( $F = 5$  МВт/см<sup>2</sup>) (області 1 та 3) та високою ( $F = 30$  МВт/см<sup>2</sup>) (область 2) густиною потужності.

Суспензію послідовно опромінювали серіями лазерних імпульсів  $N$  з низьким ( $F = 5$  МВт/см<sup>2</sup>) (рис. 5.8, області 1 та 3) та високим ( $F = 30$  МВт/см<sup>2</sup>)

(область 2) значенням густини потужності. Область 1 рис. 5.8 ( $N = 1 \dots 20$ ) відповідає відносно низьким значенням густини потужності лазерного випромінювання, коли лазерні імпульси не чинять впливу на властивості зразка. Область 2 рис. 5.8 ( $N = 21 \dots 250$ ) відповідає опроміненню зразка потужними лазерними імпульсами, які викликають вище описані зміни внаслідок піролізу. В цей момент значення оптичного пропускання суттєво зменшується. Крім того, після закінчення опромінення зразка потужними лазерними імпульсами, слабосигнальне пропускання суспензії в області 3 (пропускання при малій потужності лазерного випромінювання, яке просвічує зразок, виміряне в кінці серії імпульсів) рис. 5.8 ( $N = 251 \dots 450$ ) не відновлюється до початкового рівня, який становив 50 %.

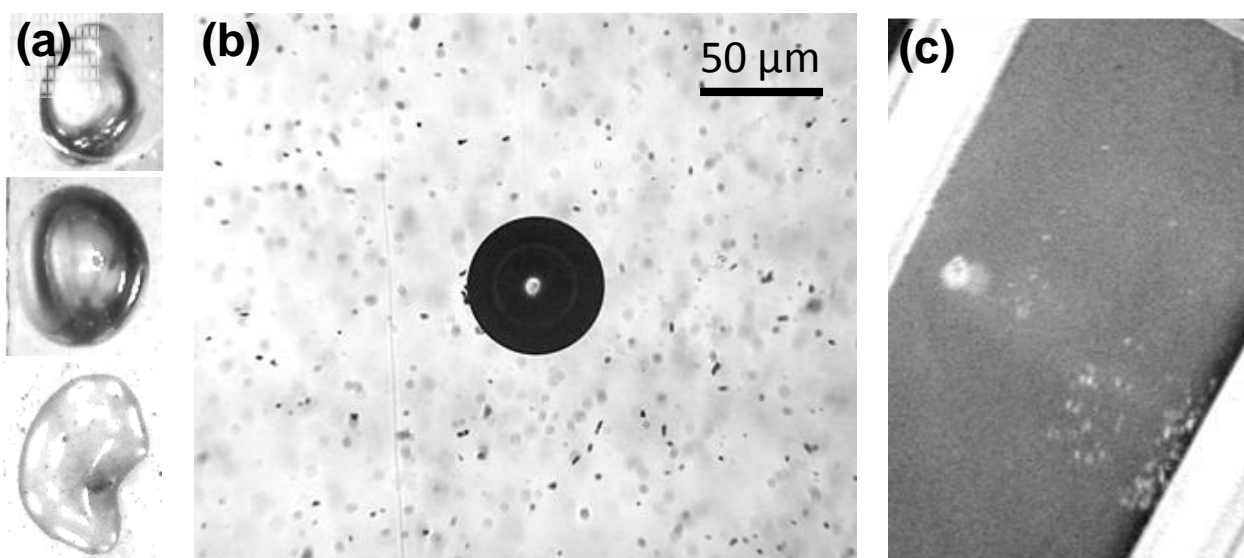


Рис. 5.9. Мікрофотографії індукованих лазером бульбашок у суспензіях мікрочастинок у полістиролі після опромінення сфокусованим лазерним пучком з вихідною густиною потужності у імпульсі  $F = 50 \text{ МВт/см}^2$ . (a) – фронтальне освітлення зразка; (b) – освітлення знизу при спостереженні зразка; (c) – “білі” світлорозсіювальні мітки у суспензії мікрочастинок в полістиролі, яка міститься у скляній кюветі.

Гази, що виділяються під час термічного розкладу полімерної матриці, також відіграють важливу роль у механізмі взаємодії потужного лазерного

випромінювання з суспензіями мікрочастинок у полістиролі. Під дією потужних лазерних імпульсів внаслідок виділення піролітичних газів поряд з мікрочастинками утворюються мікробульбашки, які призводять до розсіювання лазерного випромінювання. Утворені мікробульбашки добре помітні при мікроскопічних дослідженнях, а також при спостереженні неозброєним оком. Мікрофотографії індукованих лазером мікробульбашок наведені на рис. 5.9. Світлорозсіювальні мікробульбашки можна розглядати як індуковані лазером світлі мітки (рис. 5.9, (с)).

Слід зазначити, що на процес формування та на час життя бульбашок впливає в'язкість полімеру. Наприклад, у рідких епоксидних смолах, активованих світлопоглинальними мікрочастинками, за кімнатної температури мікробульбашки зникають за секунди, але якщо полімер охолодити, внаслідок чого його в'язкість збільшиться, час життя стає довшим на порядки [3]. У твердому полістиролі, активованому світлопоглинальними мікрочастинками, переважно утворюються темні мітки, в той час, як опромінюючи полімер у в'язкому стані, отримують переважно світлі мітки у вигляді мікробульбашок.

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

1. Запропоновано метод оцінювання температури вуглецевої поверхні при опроміненні лазерними імпульсами шляхом вимірювання сигналів індукованого лазером теплового випромінювання за незначної варіації початкової температури зразка.
2. Застосовано модель лазерного нагрівання для розрахунку кінетики температури на границях поділу напівпровідник-метал та метал-вода при лазерному опроміненні тришарової структури напівпровідник-метал-вода з метою вибору оптимальних режимів лазерного легування.
3. З'ясовано характерні особливості термічних механізмів лазерного маркування пластиків, активованих світлопоглинальними мікрочастинками, з утворенням темних та світлих міток внаслідок піролізу навколишньої полімерної матриці, яка оточує частинки.

## ВИСНОВКИ

1. Залежність енергії імпульсу теплового випромінювання (на фіксованій довжині хвилі) вуглецевої поверхні від густини потужності імпульсів лазерного збудження є суттєво нелінійною і характеризується параметром нелінійності порядку 10, що значно перевищує відповідні значення для дрібнодисперсного вуглецю в аерозолях і суспензіях, що зумовлено кінетикою процесів теплообміну у поверхневому шарі при поглинанні лазерного випромінювання.
2. Результати комп'ютерного моделювання кінетики температурного поля у приповерхневому шарі при імпульсному лазерному опроміненні показують, що (1) шорсткість поверхні (висота виступів на поверхні) впливає на інтегральну (по поверхні зразка) енергію імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання, а також, що (2) при опроміненні шорсткої поверхні лазерними імпульсами переважно випаровування матеріалу відбувається з вершин виступів.
3. На тривалість імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання впливають теплопровідність поверхневого шару і шорсткість поверхні. Зокрема, при вищих значеннях теплопровідності, а також при меншій шорсткості поверхні, відбувається скорочення тривалості імпульсу світіння.
4. Інтегральна (по поверхні зразка) енергія імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання (на фіксованій довжині хвилі) при зростанні дози лазерного опромінення змінюється внаслідок процесів випаровування виступів на шорсткій поверхні, розширення порожнин у приповерхневому шарі та випаровування шару речовини над порожнинами. Зокрема, для поверхні сколу вуглецевого зразка при зростанні дози лазерного опромінення енергія імпульсу світіння зменшується; для поверхні полірованого вуглецевого зразка – спочатку

- зростає, а потім спадає; для поверхні деревного вугілля – монотонно зростає.
5. Залежність коефіцієнта теплопровідності повітря від тиску у порожнинах між лусками на полірованій вуглецевій поверхні призводить до підвищення інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання при зменшенні тиску навколишнього повітря.
  6. Запропоновано новий оптичний метод експрес-оцінювання максимальної температури поверхневого шару, нагрітого імпульсним лазерним випромінюванням, який ґрунтується на залежності інтегральної (по поверхні зразка) енергії імпульсу індукованого лазером теплового випромінювання (на фіксованій довжині хвилі і при фіксованій густині потужності лазерного випромінювання) від початкової температури поверхні.
  7. У прозорих полімерах, активованих світлопоглинальними мікрочастинками, можливе утворення світлих (бульбашки, наповнені піролітичними газами) та темних (продукти карбонізації) індукованих лазером міток залежно від густини потужності лазерних імпульсів та в'язкості полімеру.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Thermal emission of carbon microparticles in polymer matrixes under pulsed laser excitation / S. Zelensky, A. Kolesnik, A. Kopyshinsky, V. Garashchenko, K. Zelenska, V. Stadnytsky, E. Shinkarenko // Ukr. J. Phys. – 2009. – Vol.54, N.10 – P. 983-988.
2. Optical transmittance of carbon suspensions in polymer matrixes under powerful pulsed laser irradiation / S. Zelensky, O. Kopyshinsky, V. Garashchenko, A. Kolesnik, V. Stadnytskyi, K. Zelenska, Ye. Shynkarenko // Semicond. Phys., Quant. Electron. and Opto-Electron. – 2010. – Vol. 13, N. 1. – P. 070-073.
3. Kinetics of light scattering in carbon microparticles suspension in epoxy resin / S. Zelensky, O. Kopyshinsky, V. Garashchenko, A. Kolesnik, K. Zelenska, V. Stadnytskyi, E. Shinkarenko // J. Appl. Spectrosc. – 2011. – Vol. 78, N 3. – P. 389-395.
4. Thermal mechanisms of laser marking in transparent polymers with light-absorbing microparticles / K. Zelenska, S. Zelensky, L. Poperenko, K. Kanev, V. Mizeikis, V. Gnatyuk // Optics & Laser Technology. – 2016. – Vol. 76. – P. 96-100.
5. Laser-induced incandescence of rough carbon surfaces / K. Zelenska, S. Zelensky, A. Kopyshinsky, S. Rozouvan, T. Aoki // Japanese Journal of Applied Physics. – 2016. – Vol. 4. – P. 011106-1-6.
6. Modification of the CdTe-In interface by irradiation with nanosecond laser pulses through the CdTe crystal / K. Zelenska, D. Gnatyuk, T. Aoki // Journal of Laser Micro/Nanoengineering. – 2015. – Vol. 10, N. 3. – P. 298-303.
7. Nonlinear characteristics of laser-induced incandescence of rough carbon surfaces / S. Zelensky, L. Poperenko, A. Kopyshinsky, K. Zelenska // Nonlinear Optics and Applications VI, Proceedings of SPIE. – 2012. – Vol. 8434. – 84341H-1-6.

8. Laser-induced incandescence of carbon surface: a method for temperature estimation / S. Zelensky, K. Zelenska // Nonlinear Optics and Applications VII, Proceedings of SPIE. – 2013. – Vol. 8772. – 87721P-1-8.
9. Laser-induced incandescence of carbon surface at various values of ambient air pressure / K. Zelenska, A. Kopyshinsky, L. Poperenko // Photonics Technologies, 2014 Fotonica AEIT It. Conf.– 2014. – P. 1-3.
10. Laser marking in transparent materials and mechanisms of laser-induced defect formation / V. Gnatyuk, O. Vlasenko, S. Levytskyi, S. Gagarsky; K. Zelenska, L. Poperenko, T. Aoki // Photonics Technologies, 2014 Fotonica AEIT It. Conf. – 2014. – P. 1-4.
11. Kinetics of laser-induced microbubbles in viscous suspensions of carbon particles / K. Zelenska, E. Shinkarenko // 9<sup>th</sup> Kharkiv Young Scientists Conference on Electromagnetic, Photonics and Biophysics, Book of Abstracts, 1-3 December, Kharkiv (Ukraine). – 2009. – P. 85.
12. Laser induced incandescence of carbon surface / S. Zelensky, K. Zelenska // 11<sup>th</sup> Int. Young Scientists Conference “Optics and High Technology Material Science” SPO 2010, Scientific Works, 21-24 October, Kyiv (Ukraine). – 2010. – Abstract No BP.11. – P. 137.
13. Laser-induced incandescence of rough carbon surfaces / K. Zelenska, O. Kopyshynsky, S. Zelensky // 12<sup>th</sup> Int. Young Scientists Conference “Optics and High Technology Material Science” SPO 2011, Scientific Works, 27-30 October, Kyiv (Ukraine). – 2011. – Abstract No BP.13. – P. 183.
14. Thermal emission of carbon surface under nanosecond laser excitation / S. Zelensky, O. Kopyshynsky, K. Zelenska // 10<sup>th</sup> Kharkiv Young Scientists Conference on Electromagnetic, Photonics and Biophysics, Book of Abstracts, 28 November - 2 December, Kharkiv (Ukraine). – 2011. – P. 79.
15. Nonlinear characteristics of laser-induced incandescence of rough carbon surfaces / S. Zelensky, L. Poperenko, A. Kopyshinsky, K. Zelenska // SPIE Photonics Europe 2012, Technical Summaries, 16-19 April, Brussels (Belgium). – 2012. – Abstract No 8434-51. – P. 276.

16. Effect of thermal conductivity of environment in the laser-induced incandescence of carbon surface / S. Zelensky, L. Poperenko, O. Kopyshinsky, M. Galushchak, K. Zelenska // 15<sup>th</sup> Int. Conference on Laser Optics "LO - 2012", Technical Program, 26-30 June, St. Petersburg (Russia). – 2012. – Abstract No ThR7-20. – P. 52.
17. Laser-induced incandescence of carbon surface: a method for temperature estimation / S. Zelensky, K. Zelenska // SPIE Optics and Optoelectronics 2013, Technical Summaries, 15-18 April, Prague (Czech Republic). – 2013. – Abstract No 8772-63. – P. 35.
18. Carbon surface temperature estimation by single-wavelength laser-induced incandescence measurements / S. Zelensky, K. Zelenska // XXI Int. School-Seminar of Galyna Puchkovska "Spectroscopy of Molecules and Crystals", Book of Abstracts, 22-29 September, village Beregove, Bakhchisaray region, the Crimea (Ukraine). – 2013. – P. 286.
19. Thermal mechanisms of laser marking in transparent polymers with light-absorbing microparticles / K. Zelenska, S. Zelensky, L. Poperenko, S. Rozouvan, K. Kanev, V. Mizeikis, V. Gnatyuk // 12<sup>th</sup> Int. Conference on Global Research and Education: Inter-Academia 2013, Programme and Abstracts, 23-27 September, Sofia (Bulgaria). – 2013. – P. 37-38.
20. Features of laser-induced damage and creation of marking centers in digital material processing / V. Gnatyuk, O. Vlasenko, S. Levytskyi, K. Kanev, V. Mizeikis, T. Aoki, S. Gagarsky, L. Poperenko, K. Zelenska, A. Statsenko // 12<sup>th</sup> Int. Conference on Global Research and Education: Inter-Academia 2013, Programme and Abstracts, 23-27 September, Sofia (Bulgaria). – 2013. – P. 48.
21. Laser-induced incandescence of carbon surface: nonlinear properties and applications / K. Zelenska, S. Zelensky, S. Rozouvan, L. Poperenko // 14<sup>th</sup> Int. Young Scientists Conference "Optics and High Technology Material Science" SPO 2013, Scientific Works, 24-27 October, Kyiv (Ukraine). – 2013. – Abstract No BP.10. – P. 168-169.

22. Laser-induced incandescence of carbon surface at various values of ambient air pressure / K. Zelenska, A. Kopyshinsky, L. Poperenko // FOTONICA 2014 Convegno Italiano delle Tecnologie Fotoniche 16a edizione, Programma tecnico, 12-14 May, Naples (Italy). – 2014. – Abstract No P1\_34.
23. Laser marking in transparent materials and mechanisms of laser-induced defect formation / V. Gnatyuk, O. Vlasenko, S. Levytskyi, K. Zelenska, L. Poperenko, S. Gagarsky // FOTONICA 2014 Convegno Italiano delle Tecnologie Fotoniche 16a edizione, Programma tecnico, 12-14 May, Naples (Italy). – 2014. – Abstract No P1\_35.
24. Effect of ambient air pressure and initial temperature of carbon surface on laser-induced incandescence / K. Zelenska, S. Zelensky, A. Kopyshinsky, T. Aoki // The 7<sup>th</sup> International Symposium on Surface Science ISSS-7, Abstract Book, 2-6 November, Matsue, Shimane (Japan). – 2014. – Abstract No 3PA-65. – P. 10.
25. Modification of the CdTe-In interface by irradiation with nanosecond laser pulses through the CdTe crystal / K. Zelenska, D. Gnatyuk, T. Aoki // The 7<sup>th</sup> International Congress on Laser Advanced Materials Processing LAMP 2015, Technical digest, 26-29 May, Kitakyushu, Fukuoka (Japan). – 2015. – Abstract No Th2-LO-16.
26. Laser-induced creation of marks as information carriers for digital recording / V. Gnatyuk, O. Vlasenko, S. Levytskyi, T. Aoki, V. Mizeikis, S. Gagarsky, K. Zelenska, D. Gnatyuk // The 7<sup>th</sup> International Congress on Laser Advanced Materials Processing LAMP 2015, Technical digest, 26-29 May, Kitakyushu, Fukuoka (Japan). – 2015. – Abstract No Th2-LO-17.
27. Laser-induced incandescence of rough carbon surfaces / K. Zelenska, S. Zelensky, A. Kopyshinsky, T. Aoki // The 14<sup>th</sup> International Conference on Global Research and Education: Inter-Academia 2015, Abstracts, 28-30 September, Hamamatsu (Japan). – 2015. – P. 140-141.
28. Formation of diode detectors by laser irradiation of CdTe-In interface from the semiconductor side / K. Zelenska, D. Gnatyuk, T. Aoki // The 22<sup>nd</sup> International Symposium on Room-Temperature Semiconductor X-Ray and Gamma-Ray

- Detectors (RTSD 2015), 2015 IEEE Nuclear Science Symposium & Medical Imaging Conference (2015 NSS/MIC), Conference Program Book, 31 October – 7 November, San Diego, CA (USA). – 2015. – Abstract No R3A-40.
29. Bond T. C. Light absorption by carbonaceous particles: An investigative review / T. C. Bond, R. W. Bergstrom // *Aerosol Sci. Technol.* – 2006. – Vol. 40, is. 1. – P. 27-67.
  30. Pierson H. O. Handbook of carbon, graphite, diamonds and fullerenes: processing, properties and applications // William Andrew. – 2012. – P. 25-42.
  31. Frondel C. Lonsdaleite, a Hexagonal Polymorph of Diamond / C. Frondel, U. B. Marvin // *Nature.* – 1967. – Vol. 214. – P. 587-589.
  32. Pan Z. Harder than diamond: superior indentation strength of wurtzite BN and lonsdaleite / Pan, Z., Sun, H., Zhang, Y., Chen, C. // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – Vol. 102, N. 5. – P. 055503-1-4.
  33. Dresselhaus M. S. Relation of carbon nanotubes to other carbon materials / M. S. Dresselhaus, M. Endo // *Carbon Nanotubes, Topics Appl. Phys.* – 2001. – Vol. 80. – P. 11-28.
  34. Carbyne from first principles: chain of C atoms, a nanorod or a nanorope. / M. Liu, V. I. Artyukhov, H. Lee [et al.] // *Acs. Nano.* – 2013. – Vol. 7, is. 11. – P. 10075-10082.
  35. Minutolo P. The optical band gap model in the interpretation of the UV-visible absorption spectra of rich premixed flames / P. Minutolo, G. Gambi, A. D'alessio // *Symposium (International) on Combustion.* – Elsevier, 1996. – Vol. 26, N. 1. – P. 951-957.
  36. Properties and structure of amorphous hydrogenated carbon films / D. R. McKenzie, R. C. McPhedran, N. Savvides [et al.] // *Philos. Mag. B.* – 1983. – Vol. 48, is. 4. – P. 341-364.
  37. Robertson J. Hard amorphous (diamond-like) carbons / J. Robertson // *Prog. Solid State Chem.* – 1991. – Vol. 21, N. 4. – P. 199-333.
  38. Robertson J. Properties of diamond-like carbon / J. Robertson // *Surf. Coat. Technol.* – 1992. – Vol. 50, N. 3. – P. 185-203.

39. Bond T. C. Spectral dependence of visible light absorption by carbonaceous particles emitted from coal combustion / T. C. Bond // *Geophys. Res. Lett.* – 2001. – Vol. 28, N. 21. – P. 4075-4078.
40. Platt J. R. Classification of Spectra of Cata-Condensed Hydrocarbons / J. R. Platt // *J. Chem. Phys.* – 1949. – Vol. 17, N. 5. – P. 484-495.
41. Dresselhaus M. S. Electronic Band Structure of Graphites / M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito // *Graphite and Precursors.* – 2000. – Vol. 1. – P. 25.
42. Evolution of  $sp^2$  bonding with deposition temperature in tetrahedral amorphous carbon studies by Raman spectroscopy / M. Chhowalla, A. C. Ferrari, J. Robertson [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 76, is. 11. – P. 1419-1421.
43. Chen Z. Y. Optical Constants of Tetrahedral Amorphous Films in the Infrared Region and at a Wavelength of 633 nm / Z. Y. Chen, J. P. Zhao // *J. Appl. Phys.* – 2000. – Vol. 87, is. 9. – P. 4268-4273.
44. Wide Wavelength-Range Optical Studies of Hydrogenated Amorphous Carbon Films: from 700 nm to 10  $\mu\text{m}$  / S. Choi, K.-R. Lee, S.-B. Oh [et al.] // *Appl. Surf. Sci.* – 2001. – Vol. 169. – P. 217-222.
45. Optical Properties of Amorphous Hydrogenated Carbon Thin Films / R. Bouzerar, C. Amory, A. Zeinert [et al.] // *J. Non-Cryst. Solid.* – 2001. – Vol. 281. – P. 171-180.
46. Spectral properties of carbon black. / C. Jäger, T. Henning, R. Schlögl [et al.] // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1999. – Vol. 258, is. 1. – P. 161-179.
47. Hagemann H. J. Optical constants from the far infrared to the x-ray region: Mg, Al, Cu, Ag, Au, Bi, C, and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  / H. J. Hagemann, W. Gudat, C. Kunz // *JOSA.* – 1975. – Vol. 65, N. 6. – P. 742-744.
48. Stull V. R. Emissivity of dispersed carbon particles / V. R. Stull, G. N. Plass // *JOSA.* – 1960. – Vol. 50, N. 2. – P. 121-125.
49. Vander Wal R. L. Laser-induced incandescence: detection issues / R. L. Vander Wal // *Appl. Opt.* – 1996. – Vol. 35, N. 33. – P. 6548-6559.

50. Vander Wal R. L. Laser-induced incandescence: development and characterization towards a measurement of soot-volume fraction / R. L. Vander Wal, K. J. Weiland // *Appl. Phys. B.* – 1994. – Vol. 59. – P. 445-452.
51. Vander Wal R. L. The effects of rapid heating of soot: implications when using laser-induced incandescence for soot diagnostics / R. L. Vander Wal, M. Y. Choi, K.-O. Lee // *Combust. Flame.* – 1995. – Vol. 102. – P. 200-204.
52. Yoder G. D. Assessment of soot particle vaporization effects during laser-induced incandescence with time-resolved light scattering / G. D. Yoder, P. K. Diwakar, D. W. Hahn // *Appl. Opt.* – 2005. – Vol. 44, N. 20. – P. 4211-4219.
53. Melton L. A. Soot diagnostics based on laser heating / L. A. Melton // *Appl. Opt.* – 1984. – Vol. 23. – P. 2201-2208.
54. Mewes B. Soot volume fraction and particle size measurements with laser-induced incandescence / B. Mewes, J. M. Seitzman // *Appl. Opt.* – 1997. – Vol. 36. – P. 709-717.
55. Vander Wal R. L. Can soot primary particle size be determined using laser-induced incandescence? / R. L. Vander Wal, T. M. Ticich, A. B. Stephens // *Combust. Flame.* – 1999. – Vol. 116, N. 1. – P. 291-296.
56. Michelsen H. A. Development of detection techniques and diagnostics for airborne carbon nanoparticles / H. A. Michelsen, P. O. Witze, T. B. Settersten // Sandia National Laboratories. – 2003. – № SAND2003-8666.
57. Application of Laser-Induced Incandescence for the Determination of Primary Particle Sizes of Nanoparticles Demonstrated Using Carbon Blacks / S. Dankers, S. Schraml, S. Will [et al.] // *Chem. Eng. Technol.* – 2002. – Vol. 25. – P. 1160-1164.
58. Hofeldt D. L. Real-Time Soot Concentration Measurement Technique for Engine Exhaust Streams, Society of Automotive Engineers / D. L. Hofeldt // SAE Paper No. 930079. – 1993. – P. 33-45.
59. Will S. Comprehensive Two-Dimensional Soot Diagnostics Based on Laser-Induced Incandescence (LII) / S. Will, S. Schraml, A. Leipertz // *Proc. Combust. Inst.* – 1996. – Vol. 26. – P. 2277-2284.

60. Evaluation and improvement of laser-induced incandescence for nanoparticle sizing / S. A. Kuhlmann, J. Schumacher, J. Reimann [et al.] // Proc. PARTEC. – 2004. – P. 16-18.
61. Consistency and traceability of black carbon measurements made by laser-induced incandescence, thermal-optical transmittance, and filter-based photo-absorption techniques / Y. Kondo, L. Sahu, N. Moteki [et al.] // Aerosol Sci. Technol. – 2011. – Vol. 45, is. 2. – P. 295-312.
62. Sensitivity of the Single Particle Soot Photometer to different black carbon types / M. Laborde, P. Mertes, P. Zieger [et al.] // Atmos. Meas. Tech. – 2012. – Vol. 5, is. 5. – P. 1031-1043.
63. Single particle characterization of black carbon aerosols at a tropospheric alpine site in Switzerland / D. Liu, M. Flynn, M. Gysel [et al.] // Atmos. Chem. Phys. – 2010. – Vol. 10. – P. 7389-7407.
64. Seasonal variation of the transport of black carbon aerosol from the Asian continent to the Arctic during the ARCTAS aircraft campaign / H. Matsui, Y. Kondo, N. Moteki [et al.] // J. Geophys. Res. – 2011. – Vol. 116. – P. D05202-1-19.
65. Stephens M. Particle identification by laser-induced incandescence in a solid-state laser cavity / M. Stephens, N. Turner, J. Sandberg // Appl. Opt. – 2003. – Vol. 42. – P. 3726-3736.
66. Single-particle measurements of midlatitude black carbon and light-scattering aerosols from the boundary layer to the lower stratosphere / J. P. Schwarz, R. S. Gao, D. W. Fahey [et al.] // J. Geophys. Res. – 2006. – Vol. 111. – P. D16207-1-15.
67. Measurement of the mixing state, mass, and optical size of individual black carbon particles in urban and biomass burning emissions / J. P. Schwarz, R. S. Gao, J. R. Spackman [et al.] // Geophys. Res. Lett. – 2008. – Vol. 35, N. 13. – P. L13810-1-5.
68. Kafalas P. Fog droplet vaporization and fragmentation by a 10.6- $\mu\text{m}$  laser pulse / P. Kafalas, A. P. Ferdinand // Appl. Opt. – 1973. – Vol. 12, N. 1. – P. 29-33.

69. Prishivalko A. P. Radiative heating and evaporation of droplets / A. P. Prishivalko, S. T. Leiko // *J. Appl. Spectrosc.* – 1980. – Vol. 33, N. 4. – P. 1137-1143.
70. Prishivalko A. P. Heating and destruction of water drops on exposure to radiation with inhomogeneous internal heat evolution / A. P. Prishivalko // *Sov. Phys. J.* – 1983. – Vol. 26, N. 2. – P. 142-148.
71. Pendleton J. D. Water droplets irradiated by a pulsed CO<sub>2</sub> laser: comparison of computed temperature contours with explosive vaporization patterns / J. D. Pendleton // *Appl. Opt.* – 1985. – Vol. 24, is. 11. – P. 1631-1637.
72. Park B. S. Laser droplet heating: fast and slow heating regimes / B. S. Park, R. L. Armstrong // *Appl. Opt.* – 1989. – Vol. 28, is. 17. – P. 3671-3680.
73. Explosive vaporization of a large transparent droplet irradiated by a high intensity laser / J. Z. Zhang, J. K. Lam, C. F. Wood [et al.] // *Appl. Opt.* – 1987. – Vol. 26, is. 22. – P. 4731-4737.
74. Mansour K. Nonlinear optical properties of carbon-black suspensions (ink) / K. Mansour, M. J. Soileau, E. W. Van Stryland // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 1992. – Vol. 9, N. 7. – P. 1100-1109.
75. Optical limiting in single-walled carbon nanotube suspensions / S. R. Mishra, H. S. Rawat, S. C. Mehendale [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 317. – P. 510-514.
76. Size-dependent optical limiting behavior of multi-walled carbon nanotubes / Z. Jin, L. Huang, S.H Goh [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – Vol. 352. – P. 328-333.
77. Salt-induced aggregation and enhanced optical limiting in carbon-black suspensions / S. K. Tiwari, M. P. Joshi, S. Nath [et al.] // *J. Nonlinear Optic. Phys. Mat.* – 2003. – Vol. 12, N. 3. – P. 335-339.
78. Sommer R. Application of laser-induced incandescence to suspended carbon black particles / R. Sommer, A. Leipertz // *Opt. Lett.* – 2007. – Vol. 32, is. 13. – P. 1947-1949.

79. Michelsen, H. A., Schulz, C., Smallwood, G. J., & Will, S. (2015). Laser-induced incandescence: Particulate diagnostics for combustion, atmospheric, and industrial applications. *Prog. Energy Combust. Sci.* – 2015. – Vol. 51. – P. 2-48.
80. Role of host liquid in optical limiting in ink suspensions / S. K. Tiwari, M. P. Joshi, M. Laghate [et al.] // *Opt. & Laser Tech.* – 2002. – Vol.34. – P.487-491.
81. Зеленський С. Є. Випаровування вуглецю у водних суспензіях при імпульсному лазерному опроміненні / С. Є. Зеленський, О. С. Колесник, О. В. Копишинський // *Укр. фіз. журн.* – 2007. – Т. 52, N. 10. – С. 946-951.
82. Zelensky S. Laser-induced heat radiation of suspended particles: a method for temperature estimation / S. Zelensky // *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* – 1999. – Vol.1. – P.454-458.
83. Videnichev D. A. Optical limiting of high-repetition-rate laser pulses by carbon nanofibers suspended in polydimethylsiloxane / D. A. Videnichev, I. M. Belousova // *Appl. Phys. B.* – 2014. – Vol. 115, N. 3. – P. 401-406.
84. Zelensky S. E. Self-induced attenuation of pulsed laser radiation in an aqueous suspension of submicron light-absorbing particles / S. E. Zelensky // *J. Phys: Condens. Matter.* – 2003. – Vol. 15, N. 40. – P. 6647.
85. Optical properties of the fullerene-doped polyimide in the near infrared / N. V. Kamanina, Y. M. Voronin, A. V. Varnaev [et al.] // *Synt. Met.* – 2003. – Vol. 138, N. 1. – P. 317-322.
86. Zelensky S. Laser-induced heat radiation in borate glass / S. Zelensky // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 1998. – Vol.10. – P. 7267-7272.
87. Kopyshinsky A. V. Laser induced incandescence of borate glass doped with carbon microparticles / A. V. Kopyshinsky, Y. P. Lazorenko, S. E. Zelensky // *Funct. Mater.* – 2011. – Vol. 18, N. 1. – P. 116-120.
88. Farberov I. L. Thermal and Oxidative Pyrolyses of Fuels and High-Polymer Materials // Nauka, Moscow. – 1966. (in Russian).

89. Laser-induced incandescence of silicon surface under 1064-nm excitation / A. V. Kopyshinsky, S. E. Zelensky, E. A. Gomon [et al] // *Semiconductor physics quantum electronics & optoelectronics*. – 2012. – V.15, N 4. – P. 376-381.
90. Lopez-Gonzalez J. D. Preparation and characterization of active carbons from olive stones / J. D. Lopez-Gonzalez, F. Martinez-Vilchez, F. Rodriguez-Reinoso // *Carbon*. – 1980. – Vol. 18, N. 6. – P. 413-418.
91. Activated carbon produced from waste wood pallets: adsorption of three classes of dyes / D. C. Tsang, J. Hu, M. Y. Liu [et al.] // *Water, Air, Soil Pollut.* – 2007. – Vol. 184. – P. 141-155.
92. Zhang F. S. Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge / F. S. Zhang, J. O. Nriagu, H. Itoh // *Water res.* – 2005. – Vol. 39, N. 2. – P. 389-395.
93. Pandolfo A. G. Carbon properties and their role in supercapacitors / A. G. Pandolfo, A. F. Hollenkamp // *J. Power Sources*. – 2006. – Vol. 157, N.1. – P. 11-27.
94. Frackowiak E. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors / E. Frackowiak, F. Beguin // *Carbon*. – 2001. – Vol. 39, N. 6. – P. 937-950.
95. Anomalous increase in carbon capacitance at pore sizes less than 1 nanometer / J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi [et al] // *Science*. – 2006. – Vol. 313, N. 5794. – P. 1760-1763.
96. Рогайлин М. И., Чалых Е. Ф. Справочник по углеграфитовым материалам // Л., Химия. – 1974. – С. 21.
97. Porous graphite matrix for chemical heat pumps / J. H. Han, K. W. Cho, K. H. Lee [et al] // *Carbon*. – 1998. – Vol. 36, N. 12. – P. 1801-1810.
98. Lee J. Recent progress in the synthesis of porous carbon materials / J. Lee, J. Kim, T. Hyeon // *Adv. Mater.* – 2006. – Vol. 18, N. 16. – P. 2073-2094.
99. 3D aperiodic hierarchical porous graphitic carbon material for high-rate electrochemical capacitive energy storage / D. W. Wang, F. Li, M. Liu [et al] // *Angewandte Chemie*. – 2008. – Vol. 120, N. 2. – P. 379-382.

100. Zelensky S. Simple optical method for measuring the temperature of an incandescent filament under vacuum / S. Zelensky // *J. Appl. Spectrosc.* – 2006. – Vol.73, N. 3 – P. 470-472.
101. Zelensky S. Simple optical method for estimation of temperature using the emission decay curve / S. Zelensky, A. Kolesnik, A. Kopyshinsky // *Bulletin of University of Kyiv, Series: Physics & Mathematics.* – 2007. – N. 2. – P. 321-323.
102. Broadband two-color laser-induced incandescence pyrometry approach for nanoparticle characterization with improved sensitivity / A. Flügel, J. Kiefer, S. Will [et al] // *Appl. Spectrosc.* – 2013. – Vol. 67, N. 9 – P. 1098-1100.
103. CdTe diode detectors with a p-n junction formed by laser-induced doping / V. A. Gnatyuk, T. Aoki, O. I. Vlasenko [et al] // *In Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS/MIC), IEEE.* – 2011. – P. 4506-4509
104. High resolution CdTe X-and gamma-ray detectors with a laser-formed p-n junction / V. A. Gnatyuk, T. Aoki, E. V. Grushko [et al] // *In SPIE Optical Engineering and Applications.* – 2011. – Vol. 8142. – P. 81420B-1-7.
105. Laser-Induced Doping of CdTe Crystals in Different Environments / V. A. Gnatyuk, S. N. Levytskyi, O. I. Vlasenko [et al] // *Adv. Mater. Res.* – 2011. – Vol. 222. – P. 32-35.
106. Gnatyuk V. A. Laser-induced shock wave stimulated doping of CdTe crystals / V. A. Gnatyuk, T. Aoki, Y. Hatanaka // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 88, N. 24. – P. 242111-1-3.
107. Mass transfer of indium in the In-CdTe structure under nanosecond laser irradiation / V. P. Veleshchuk, A. Baïdullaeva, A. I. Vlasenko [et al] // *Phys. Solid State.* – 2010. – Vol. 52, N. 3. – P. 469-476.
108. Koyama R. Y. Optical properties of indium / R. Y. Koyama, N. V. Smith, W. E. Spicer // *Phys. Rev. B.* – 1973. – Vol. 8, N. 6. – P. 2426-2432.
109. Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity / W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler [et al] // *J. Appl. Phys.* – 1961. – Vol. 32, N. 9. – P. 1679-1684.

110. Zanio K. "Cadmium telluride", in "Semiconductors and Semimetals" / ed. by K. Willardson, A. C. Beer // Academic Press, New York. – 1978. – P. 235.
111. Adachi S. Properties of Semiconductor Alloys: Group-IV, III–V and II–VI Semiconductors / ed. by P. Capper, S. Kasap, A. Willoughby // Wiley, Chippenhams. – 2009. – P. 422.
112. Watson E. The solubility and diffusivity of In in CdTe / E. Watson, D. Shaw // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1983. – Vol. 16, N. 3. – P. 515-537.
113. Novotny V. Laser marking in dye-polymer systems / V. Novotny, L. Alexandru // J. Appl. Polym. Sci. – 1979. – Vol. 24, N. 5. – P. 1321-1328.
114. A review of the Nd: YAG laser marking of plastic and ceramic IC packages / Y. M. Noor, S. C. Tam, L. E. N. Lim [et al] // J. Mater. Process. Technol. – 1994. – Vol. 42, N. 1. – P. 95-133.
115. Kanev K. D. Laser marking in digital encoding of surfaces / K. D. Kanev, P. V. Gnatyuk, V. A. Gnatyuk // Adv. Mater. Res. – 2011. – Vol. 222. – P. 78-81.
116. Gnatyuk V. Features of Transparent Material Marking with Nano- and Subnanosecond Laser Pulses / V. Gnatyuk, K. Kanev, S. Gagarsky // J. Adv. Res. Phys. – 2012. – Vol. 2, N. 2. – P. 021102-1-5.