UO‘K 621.373.8

NANOSEKUNDLI IMPULSLI LAZER ABLATSIYASI YORDAMIDA METALL SIRTLARINI QORAYTIRISH

Shamuratov Shuhrat Baxtiyar o‘g‘li,
Abu Rayhon Beruniy nomidagi Urganch davlat universiteti
“Elektrotexnika va energetika” kafedrasi o‘qituvchisi
Shuhratbek7434@gmail.com
O‘rinov Bog‘ibek G‘ayrat o‘g‘li,
Abu Rayhon Beruniy nomidagi Urganch davlat universiteti
“Elektrotexnika va energetika” kafedrasi doktoranti
bogibek.o@urdu.uz

Annotatsiya. *Biz metall sirtlarining qaytaruvchanligini (reflektivligini) kamaytirish uchun nanosekundli impulsli lazer ablatsiyasidan foydalandik. Qaytaruvchanlikning o‘zgarishi turli lazer skanerlash qadamlarida (ya’ni turli impuls zichligi darajalarida) o‘rganildi, olingan tendensiyalar esa ablatsiya tufayli yuzaga kelgan morfologik va tarkibiy o‘zgarishlar bilan taqqoslandi. Mis namunalarida shu narsa aniqlandiki, sirtning qorayishiga lazer bilan bevosita o‘yish emas, balki sovuyotgan ablatsiya bulutida hosil bo‘lib, keyin sirtga qayta tushib qolgan nanoklasterlar va nanozarrachalar sabab bo‘lgan. Model hisob-kitoblarimiz mikro va nano-strukturalarning, shuningdek, mis oksidlarining ablatsiyalangan mis sirtining qaytaruvchanligini kamaytirishdagi rolini tasdiqladi.*

Kalit so‘zlar: *lazer ablatsiyasi, sirt modifikatsiyasi, lazer yordamida qoraytirish, nanostrukturalar, past qaytaruvchanlik, mis (II)-oksidi (CuO), nanozarrachalar, Nd:YAG lazer, sirt morfologiyasi, qaytaruvchanlik spektri.*

DARKENING OF METAL SURFACES BY NANOSECOND PULSED LASER ABLATION

Abstract. *Nanosecond pulsed laser ablation was applied to reduce the reflectivity of metal surfaces. Changes in reflectivity were studied for different laser scanning pitches (i.e., different pulse-density levels), and the observed trends were compared with the morphological and compositional changes induced by ablation. For copper samples, it was found that surface darkening was not caused by direct laser etching, but by nanoclusters and nanoparticles formed in the cooling ablation plume, which subsequently redeposited onto the surface. Model calculations confirmed the role of micro- and nanostructures, as well as copper oxides, in reducing the reflectivity of the ablated copper surface.*

Keywords: *laser ablation, surface modification, laser darkening, nanostructures, low reflectivity, copper (II) oxide (CuO), nanoparticles, Nd:YAG laser, surface morphology, reflectivity spectrum.*

ПОТЕМНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПОМОЩИ НАНОСЕКУНДНОЙ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

Аннотация*. Для снижения отражательной способности металлических поверхностей была применена наносекундная импульсная лазерная абляция. Изменение отражательной способности изучалось при различных шагах лазерного сканирования (то есть при разных уровнях плотности импульсов), а полученные закономерности сопоставлялись с морфологическими и структурными изменениями, вызванными абляцией. Установлено, что на образцах меди потемнение поверхности вызвано не непосредственным лазерным травлением, а наночастицами и нанокластерами, образующимися в остывающем абляционном облаке и впоследствии оседающими на поверхность. Модельные расчёты подтвердили роль микро и наноструктур, а также оксидов меди, в снижении отражательной способности абляционной поверхности меди.*

Ключевые слова: *лазерная абляция, модификация поверхности, лазерное потемнение, наноструктуры, низкая отражательная способность, оксид меди (II) (CuO), наночастицы, Nd:YAG лазер, морфология поверхности, спектр отражения.*

Kirish. So‘nggi yillarda yorug‘lik yutilishini maksimal darajaga yetkazadigan sirt-modifikatsiyalangan materiallarga bo‘lgan talab sezilarli darajada oshdi. Bunday yuqori yutuvchanlikka ega, qoraytirilgan materiallar detektorlar samaradorligini oshirishdan tortib, quyosh batareyalari samaradorligini

yaxshilashgacha, harbiy kamuflyaj va hashamatli mahsulotlarda estetik maqsadlarda foydalanishgacha bo‘lgan turli sohalarda qo‘llanilmoqda. Talabning bunday o‘sishi sirtni qoraytirish texnikalari bo‘yicha keng qamrovli tadqiqotlarni va bu xususiyatlarga erishishning innovatsion usullarini ishlab chiqishni rag‘batlantirdi. Bundan tashqari, lazer ablatsiyasi orqali sirtni modifikatsiya qilish nafaqat aniq material olib tashlash uchun, balki issiqlik o‘tkazuvchanligi, optik va morfologik xususiyatlarni nozik sozlash uchun ham istiqbolli yondashuv bo‘lishi mumkin, xususan, tibbiy qurilmalar, energiya saqlash tizimlari va mikrostrukturalangan optik komponentlarni ishlab chiqishda ko’rish mumkin [1].

Bunday yondashuvlardan biri anodli oksidlash jarayoni bo‘lib, u po‘lat sirtlarini qoraytirish uchun qo‘llanilgan va natijada korroziyaga qarshi xususiyatlar hamda tashqi ko‘rinish yaxshilangan. Titan va uning qotishmalarini qoraytirishga ham e'tibor qaratilgan bo‘lib, bunda kerakli sirt xususiyatlariga erishish uchun kimyoviy usullar qo‘llanilgan [2]. Lazer aniqlik texnikalaridan foydalanish materiallar chidamliligini oshirishga yordam berishini ko‘rsatilgan, bu esa nanostrukturalarning qoplamalar shakllanishiga ta’sirini tushunish uchun ham dolzarbdir [8]. Plazma asosidagi texnikalardagi yutuqlar ham titan dioksidi plyonkalarini qoraytirish usullarini rivojlantirishga hissa qo‘shdi [3]. Bundan tashqari, alyuminiy plastinkalar ustidagi bir va ikki qatlamli interferensiya qoplamalaridan foydalanish yuqori yutuvchanlikka ega rangli bo‘yoq qoplamalarini yaratishga olib keldi [4]. Mis substrati ustida yuqori yutuvchanlikka ega CuO qatlamini o‘stirish uchun kimyoviy usulni ishlab chiqilgan, bu esa samarali qoraytirilishi mumkin bo‘lgan materiallar doirasini yanada kengaytirdi [5].

Yuqoridagi usullarning kamchiligi shundaki, ularning ko‘pchiligi material uchun o‘ziga xos bo‘lib, ekologik jihatdan har doim ham qulay emas. Lazerlar o‘zining ko‘p qirraliligi, foydalanishning qulayligi va kontaktsiz ishlash xususiyatlari tufayli sirtni qoraytirish uchun, ayniqsa, istiqbolli vosita sifatida qo‘llanilmoqda. Femtosekundli mikroishlov berish yuqori yutuvchanlikka ega sirt strukturalarini yaratish uchun qo‘llanilgan [9], nanosekundli lazer ablatsiya texnikasi esa nikel va zanglamaydigan po‘lat sirtlarida yutilishni kuchaytiruvchi strukturalar hosil qilish uchun ishlatilgan [6, 7]. Titan qotishmasini femtosekundli lazer bilan teksturalash uning mexanik yaxlitligini saqlagan holda, mikro-nano gibrid sirt strukturalarini hosil qilish orqali antirefleksion xususiyatlarini yaxshilashi mumkinligini ko‘rsatishgan [8]. Materiallar mikrostrukturasini nozik sozlash mexanik xususiyatlarga sezilarli ta’sir ko‘rsatishini, xuddi sirtni qoraytirish kabi ko‘rsatishgan. Tadqiqotlar dinamik sharoitlarda material xatti-harakatini modellashtirish misollar keltirib o‘tgan, bu esa lazer ablatsiyasi natijasida yuzaga keladigan mikrostruktura o‘zgarishlarini tahlil qilish uchun ahamiyatlidir.

Biroq nanosekundli impulslar yordamida metallarni qoraytirish hali dastlabki bosqichda bo‘lib, bu borada qaytaruvchanlikning kamayish mexanizmi va sirtdagi struktura shakllanish jarayoni haqida ochiq savollar mavjud. Femtosekundli lazer nurlanishi holatida optik xususiyatlarning o‘zgarishi va sirt morfologiyasining modifikatsiyasi o‘rtasidagi bog‘liqlikni tavsiflashga qaratilgan bir qator tadqiqotlar chop etilgan bo‘lsa-da, bu jarayonlar nanosekundli rejimda batafsil o‘rganilmagan. Nanosekundli lazer impulslarining sirt qaytaruvchanligiga qanday ta’sir qilishini tushunish tegishli mikro- va nanostrukturalarning rivojlanishi hamda qaytaruvchanlik kamayishi mexanizmiga oid ochiq savollarga javob berishga yordam beradi. Ushbu tadqiqotda biz nanosekundli lazer impulslarining metallar (mis, titan va alyuminiy) sirt optik xususiyatlarini qanday modifikatsiya qilishi haqidagi ba’zi dolzarb savollarga javob berishga harakat qilamiz [1].

Tadqiqot obyekti va qo‘llanilgan metodlar. Tadqiqot obyekti sifatida duralyumin, titan va mis plastinkalari tanlandi. Namunalarning lazer bilan nurlantirilishi Nd:YAG lazer tizimi (Q-smart450, Quantel, to‘lqin uzunligi: 1064 nm, takrorlanish chastotasi: 10 Hz, impuls davomiyligi: 10 ns) impulslari yordamida amalga oshirildi. Impuls energiyasi 35 dan 196 mJ gacha o‘zgartirildi. Lazer nuri diametri 900 mkm bo‘lgan nuqtaga fokuslandi va 3, 6, 12 va 24 J/sm² lazer fluenslari (energiya zichliklari) qo‘llanildi. 10 mm × 13 mm o‘lchamli to‘rtburchak maydon ikkita qadamli dvigatel yordamida namuna metall plastinkalarni x va y yo‘nalishlarida siljitish orqali nurlantirildi. Siljish tezligini 9 mm/s dan 0,6 mm/s gacha o‘zgartirish orqali birlik yuzaga to‘g‘ri keladigan o‘rtacha lazer impulslari soni o‘zgartirildi. X va y yo‘nalishlarida 900, 450, 180, 90 va 60 mkm skanerlash qadamlari (ya’ni ketma-ket nurlantirilgan nuqtalar orasidagi masofalar) qo‘llanildi, bu esa mos ravishda 0%, 50%, 80%, 90% va 93% lateral (yon) qoplanish darajalarini beradi.

Perpendikulyar tushayotgan yorug‘lik uchun qayta ishlangan maydonlarning umumiy qaytaruvchanligi (spekulyar va sochilgan) integrallovchi sfera bilan jihozlangan UB-ko‘rinadigan skanerlovchi spektrofotometr (Shimadzu UV-2101PC) yordamida 250–800 nm to‘lqin uzunligi diapazonida o‘lchandi. Namunalar morfologiyasi Hitachi-S4700 skanerlovchi elektron mikroskopi (SEM) va Thermo Scientific Scios 2 DualBeam fokuslangan ion nurli skanerlovchi elektron mikroskopi (FIB-SEM) yordamida o‘rganildi. Morfologik tadqiqotlar uchun elektron nur qo‘zg‘atishi natijasida chiqarilgan ikkilamchi elektronlar (Vacc.=10 kV, Ie=10 μA) Everhart–Thornley detektori bilan qayd etildi. Elementlar tahlili uchun Rontec

XFlash silikon dreyf detektori va QuanTax 1.6 dasturiy ta'minotiga ega signal qayta ishlash bloki bilan energodispersion rentgen spektroskopiyasi (EDX) qo'llanildi. Lazer bilan qayta ishlangan sirtlarning kimyoviy holati XR50 ikki anodli rentgen manbayi va Phoibos 150 yarim sferik analizatorga ega Specs XPS asbobi yordamida ham o'rganildi. Namunalar Al Kα nurlanishi bilan qo'zg'atildi. O'lchov davomida kamera bosimi $1 \cdot 10^{-8}$ mbardan past bo'ldi. Lazer bilan qayta ishlangan namunalar sirtining zaryadlanishini bartaraf etish uchun (mis namunalaridan tashqari) o'lchov paytida elektron neytrallovchi qurilma (flood gun) ishlatildi.

Natijalar va ularning tahlili. Nurlanish uchala metall plastinkaning ham sirtida ko'rinadigan o'zgarishlarga sabab bo'ldi. Biroq qorayish faqat mis plastinkalarida kuzatildi. Duralyumin kulrang tusga, titan esa och ko'k-yashil tusga kirdi.

Duralyumin

Elektron-mikroskopik tadqiqotlar shuni ko'rsatdiki, nuqtalar qoplanmagan va yarim qoplangan skanerlashlarda (450 mkm skanerlash qadami) lazer bilan ishlov berish nurlantirilgan nuqtalarning markaziy qismidagi sirt mikro-notekisligini silliqlagan. Skanerlash qadamini kamaytirish (ya'ni sirt impuls zichligini oshirish) orqali dastlab mikrostrukturali sirt hosil bo'lgan, keyin esa eng kichik qadamlarda mikrostrukturalar ustida nozik nanostrukturalar ham shakllangan. Qaytaruvchanlikdagi o'zgarishlar va sirt strukturasini taqqoslasak, silliqlangan sirtning qaytaruvchanligi ortishini, mikrostrukturali hamda mikro va nanostrukturali sirtlarning qaytaruvchanligi esa kamayishini ko'rish mumkin.

Titan

Titan namunalarida qaytaruvchanlikning ancha murakkab o'zgarishi kuzatildi. Lazer nuqtalari bir-biriga ustma-ust tushmagan holatda, nurlantirilgan maydonning qaytaruvchanligi asl sirt notekisligining silliqlanishi tufayli oshgan, xuddi duralyuminda kuzatilganidek. Skanerlash qadamini (450, 180 va 90 mkm gacha) kamaytirganimizda qaytaruvchanlik kamaydi, biroq eng yuqori impuls zichligida (ya'ni 60 mkm skanerlash qadamida) u yana oshdi. Qaytaruvchanlik spektrida 180, 90 va 60 mkm skanerlash qadamlari uchun 350–600 nm to'lqin uzunligi diapazonida ba'zi xarakterli cho'qqilar ham paydo bo'ldi. XPS va EDX o'lchovlariga asoslanib, biz bu cho'qqilar nurlantirilgan sirt qatlamida turli titan oksidlari (TiO_2, Ti_2O_3)) shakllanganligidan dalolat berishini aniqladik, bu esa avvalgi kuzatuvlar bilan mos keladi [2]. Cho'qqilarning joylashuvi va nisbatlari qo'llanilgan fluensga bog'liq bo'lib, bu turli titan oksidlarining miqdori qo'llanilgan fluensga bog'liqligini bildiradi.

Mis

Mis holatida nurlantirilgan sirtning qaytaruvchanligi o'rganilgan to'lqin uzunligi diapazonida keskin kamaydi. Elektron-mikroskopik tasvirlar qorayishga uchragan maydonlarda mikrostrukturalar ustida juda nozik nanostruktura hosil bo'lganini tasdiqladi. Bizning XPS va EDX o'lchovlarimiz sirtning yuqori qatlami (<1 mkm) deyarli faqat CuO dan iborat ekanligini isbotladi [5].

Misdagi qora qatlam shakllanishini o'rganish

Qora sirt qatlami shakllanishida qanday jarayonlar ishtirok etishini aniqlash uchun keyingi tajribada namuna plastinka nurlantirish davomida siljitilmadi, ya'ni faqat kichik, aniq bir maydon ablatsiyaga uchratildi. Qo'llanilgan fluens 24 J/sm² bo'lib, impulslar soni 1000 taga teng edi. Optik mikroskop tasviri shuni ko'rsatadiki, ablatsiyaga uchragan maydonning qaytaruvchanligi aslida oshgan, qorongi qism esa lazer nurlantirgan nuqta emas, balki uni o'rab turgan hudud ekan. Silliq va yaltiroq ablatsiya kraterini keng qora tasma bilan o'ralgan tor yorqin halqa qurshab olgan. SEM tasvirlari ablatsiya chuqurchasining markazi silliq ekanligini, yorqin halqa esa faqat mikrostrukturalashganligini ko'rsatadi, keng qora tasmada esa mikrostrukturalar to'liq nanostrukturalangan material bilan qoplangan.

52° burchak ostida olingan SEM tasvirlari qorongi hududda nanostrukturalangan sirtga ega tuxumsimon mikrostrukturalar borligini yanada aniqroq ko'rsatadi. Fokuslangan ion nuri (FIB) kesish usuli bilan olingan ko'ndalang kesim (FIB: Ga ion toki: 300 pA, kesim o'lchami: 5 mkm × 10 mkm × 5 mkm) tuxumsimon shakllanishlarning shoxlangan-g'ovaksimon strukturasini yanada yaqqolroq ochib berdi. Ushbu struktura xususiyatlarining qorongi sirtga sabab bo'lishi haqiqatan ham qayta tushib qolgan ablatsiyalangan zarrachalar tufayli ekanligini bilish uchun biz nurlantirishni namuna vertikal holatda turgan holda takrorladik. Bu holatda optik tasvirlarda sirtning qorayishi umuman kuzatilmadi. Faqat markazda o'yilgan chuqurcha, uni yorqin halqa va yorqin tasma o'rab turganligining kuzatilishi shuni ko'rsatadiki, ablatsiyalangan nanozarrachalar - bu holatda ular sirtga qaytib tusha olmagani sababli - sirtning qorayishida muhim rol o'ynaydi. SEM tadqiqotlari bu keng yorqin halqada faqat sachragan va qotib qolgan eritilgan sachramalar va tomchilarni ko'rsatdi, nanostrukturalar esa umuman topilmadi. Bu keng yorqin halqada qorayish va nanostrukturalarning yo'qligi sirtning qorayishi va nanostruktura qoplamasi bir-biri bilan bog'liq hodisalar ekanligini va ular ablatsiyalangan zarrachalarning qayta tushib qolishi bilan bog'liqligini ko'rsatadi.

Ta’sirlangan hududlardagi mis va kislorodning atom nisbati gorizontal holatda ablatsiyaga uchratilgan namunaning EDX tahlili orqali aniqlandi. Biz ablatsiya chuqurchasi va unga yaqin joydagi sirt asosan sof misdan iborat ekanligini, keng qora hududdagi sirt qatlami esa oksidlanganligini aniqladik. Olingan taxminan 1:1 bo‘lgan $Cu{:}O$ atom nisbati qorongi hududda qora birikma bo‘lgan CuO mavjudligidan dalolat beradi. Vertikal nurlantirilgan namuna uchun oksidlangan hudud torroq bo‘ldi, $Cu{:}O \approx 1{:}1$ nisbati esa faqat ablatsiya chuqurchasidan uzoqroqda aniqlandi.

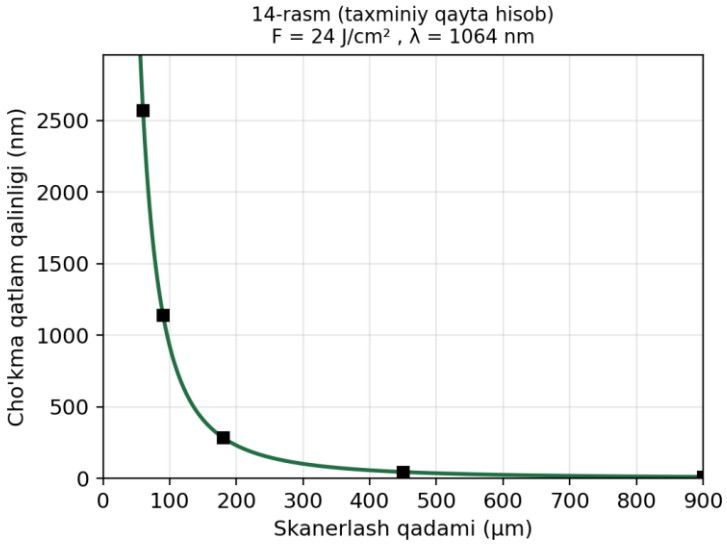
Dastlabki natijalar qorayish qayta tushib qolayotgan ablatsiyalangan zarrachalar tufayli ekanligini ko‘rsatgani sababli, biz ushbu zarrachalarni o‘rganishga qaror qildik. Mis namunasi bir nuqtada uzluksiz lazer impulslari bilan nurlantirildi, ablatsiyalangan zarrachalar esa Skanerlovchi Mobillik Zarracha Separatoriga (SMPS) yo‘naltirildi va ablatsiyalangan zarrachalarning o‘lchami taqsimoti o‘lchandi. Qo‘llanilgan energiya zichligi 24 J/sm² bo‘lib, oqim tezligi 0,32 L/min ni tashkil etdi. Zarrachalarning katta qismi taxminan 100 nm o‘lchamda edi. Biroq o‘lchov taqsimoti egri chizig‘ining boshlang‘ich qismidagi ozgina o‘sish shuni ko‘rsatadiki, ablatsiyalangan bulutda asbobning o‘lchash chegarasi (15 nm) tufayli aniqlanmagan sezilarli miqdordagi kichikroq zarrachalar. Klasterlar bo‘lgan bo‘lishi mumkin.

Muhokama. Yuqoridagi bir nuqtali lazer ablatsiya tajribalari shuni ko‘rsatdiki, lazer bilan ablatsiyalangan sirtda uchta konsentrik hudud ajratib ko‘rsatilishi mumkin: yorqin va silliq ablatsiya krateri, mikrostrukturalangan o‘tish hududi va nozik nanostrukturalarga ega keng va qora atrofdagi hudud. Shunday qilib, biz mis sirtining qorayishi bevosita lazer bilan o‘yish natijasi emas, balki olib tashlangan materialning qaytib tushishi natijasi ekanligini aniqladik. Bu hududlarning shakllanishini lazer ablatsiya jarayoni orqali tushuntirish mumkin. Ablatsiya davomida lazer ta’siri nishon sirtida mahalliy va tez harorat ko‘tarilishiga hamda bug‘lanuvchi atomlar va issiq nanozarrachalardan iborat ablatsiya bulutining portlashiga olib keladi. Nurlantirilgan hajmning bir qismi keyin eriydi va eritilgan tomchilarning ba’zilari fotomexanik effektlar tufayli sachrab chiqadi. Sovigan va qotgan tomchilarni ablatsiya krateri chetida va uning atrofida topish mumkin, ular mikrostrukturalangan hudud hosil qiladi. Ablatsiya plazmasi sovigan sari, atom klasterlari va nanozarrachalari agregatsiya orqali hosil bo‘ladi. Bu nanoklasterlar yoki nanozarrachalar oxir-oqibat sirtga tushadi va unga yopishib qoladi, mikrostrukturalarga nanostrukturali qoplama qo‘shadi. Nanozarrachalar eritilgan tomchilarga qaraganda ancha uzoqroq hududlarni ham qoplashi mumkin.

Nishon sirtini lazer nuri bilan skanerlashimizda ketma-ket lazer nuqtalari qisman ustma-ust tushishi mumkin, skanerlash yo‘nalishida esa keyingi zarba avvalgi hosil bo‘lgan strukturani yo‘q qiladi. Biroq boshqa yo‘nalishda (skanerlash orqasida) hosil bo‘lgan mikro va nanostruktura doimo saqlanib qoladi va nanostruktura qoplamasi kuchayib boradi. Ana shu tarzda sirt tobora qorayadi va qaytaruvchanligi kamayadi.

Hodisani modellashtirish uchun biz orqaga tushgan material tomonidan hosil qilingan qora qatlam qalinligini aniqlashga kirishdik. Misda lazer nurining kirish chuqurligini bilgan holda, Ber-Lambert qonuni va $E = c * m * dT$ tenglamasidan foydalanib hamda nishonning issiqlik o‘tkazuvchanligini hisobga olmagan holda, biz 24 J/sm² fluensda nurlantirilgan materialning harorati 34 nm chuqurlikkacha qaynash nuqtasidan (Tb, Cu =2835 K), 34–40 nm chuqurlikkacha esa erish nuqtasidan (Tm, Cu =1358 K) oshib ketishini hisobladik. Bu shuni anglatadiki, bir zarbada olib tashlangan materialning 85% bug‘lanadi, 25% esa eritilgan material sifatida sachraydi. Umuman olganda, bitta nurlantirish materialni 40 nm chuqurlikkacha olib tashlaydi. Hisoblangan 40 nm ablatsiya chuqurligi kraterlarning profilometriya o‘lchovlaridan chiqarilishi mumkin bo‘lgan natijadan 20–30 nm kamroq bo‘lib, bu 60–70 nm/impuls ablatsiya tezligini ko‘rsatgan edi. Bu farqni hisob-kitoblarda issiqlik o‘tkazuvchanligi hisobga olinmagani bilan tushuntirish mumkin. Bug‘dan metall ionlari, atomlari va nanozarrachalarining kichik klasterlari hosil bo‘ladi, ular sirtga qaytib tushadi va kuzatilgan nanostrukturalarni hosil qiladi. Erigan holda chiqarilgan material (tomchilar, sachramalar) kraterning atrofida joylashadi va qotadi. Ko‘p zarrachali modeli koalessensiya kinetikasini o‘rganildi, bu esa zarrachalarni qaytarib olish uchun ham qiziqarli hodisadir [12].

Olib tashlangan material hajmi profilometriya bilan o‘lchangan ablatsiya krateri o‘lchamlaridan aniqlandi. Qora hudud maydonini bilgan holda, biz orqaga tushgan zarrachalar tomonidan hosil qilingan qatlam qalinligi har bir lazer impulsi uchun taxminan 2,9 nm ekanligini aniqladik. Bu, albatta, yuqori baho hisoblanadi, chunki biz bug‘langan materialning barchasi nishon sirtiga qaytib tushadi va uning ustida bir tekis taqsimlanadi deb faraz qilamiz. Turli skanerlash qadamlarida berilgan sirt elementini ablatsiyaga uchratadigan lazer zarbalari sonini aniqlash uchun biz namunaning lazer bilan skanerlanishini raqamli modellashtirdik. Keyin biz qo‘llanilgan skanerlash qadamlari (ya’ni qo‘llanilgan impuls zichliklari) uchun cho‘kma qatlam qalinligini hisobladik (1-rasm).



1-rasm. Cho‘kma qatlam qalinligining skanerlash qadamiga bog‘liqligi, F=24 J/sm²

Xona haroratidan 900 °C gacha bo‘lgan havoda misning oksidlanishiga oid tadqiqotlarga e'tibor qaratilgan [11]. Ular 100–500 °C da korroziya mahsulotlari parda-parda bo‘lib, qalinligi 100 °C da 50 dan 500 °C da mikrometrlargacha o‘zgarishini aniqlashgan. 800 °C da to‘r-tola shaklidagi g‘ovak to‘qimalar hosil bo‘lgan. Oksidlanish mahsulotlari Cu_2O va CuO bo‘lgan. 800 °C da mis sirtida ikki qatlam rivojlangan: ichki Cu_2O qatlami va Cu_2O hamda CuO dan iborat tashqi qatlam. Shunga muvofiq va harorat hisob-kitoblarimiz hamda zarracha o‘lchami taqsimoti o‘lchovlarimizga asoslanib, ablatsiya bulutida bug‘langan mis atomlari va atom guruhlari yuqori harorat va atrofdagi havoning kislorod tarkibi tufayli yuqori darajada oksidlangan deb taxmin qilish mumkin. Birlik hajmdagi mis va kislorod atomlarining nisbati Cu_2O ustidan CuO ning ustunligiga olib keladi. Bu bizning EDX va XPS o‘lchovlarimiz bilan ham tasdiqlandi.

Shularga asoslanib, biz orqaga tushgan zarracha qatlamining shakllanishi va mis uchun kuzatilgan qaytaruvchanlik kamayishi o‘rtasidagi bog‘liqlikni tavsiflovchi ikkita model ishlab chiqdik. Birinchi modelda biz qorayishga javobgar sirt qatlamining nanostrukturalangan tabiatini emas, faqat uning qalinligini hisobga oldik. Qatlam shakllanishi uchun quyidagi farazlarni qabul qildik: Agar tushayotgan lazer impulsi allaqachon bir yoki bir necha qatlam qayta tushgan zarrachalar bilan qoplangan hududga tushsa, bu qatlam olib tashlanadi va atrofdagi halqasimon hududga qayta cho‘kadi. Bu shuni anglatadiki, skanerlash davomida ketma-ketlikdagi keyingi zarbadan kelayotgan zarrachalar avvalgi zarba joyidagi qoplanmagan hududga to‘planadi. Har bir lazer impulsidan so‘ng, ablatsiyalangan zarrachalar atrofdagi halqaga bir tekis cho‘kadi. Olib tashlangan material miqdorini hisoblashda sirt tarkibi mis (ya’ni asl holat) yoki mis (II)-oksidi (ya’ni allaqachon qoplangan) ekanligi farqlanmaydi, chunki qo‘llanilgan lazer to‘lqin uzunliklarida kirish chuqurligi ikkalasida ham taxminan bir xil. Olib tashlangan materialning 100% halqasimon hududga bir tekis qayta cho‘kadi va bir jinsli, zich qatlam hosil qiladi. Cho‘kma qatlam butun qalinligi bo‘yicha sof CuO dan iborat bo‘lib, mis substratni qoplaydi.

Qaytaruvchanlik hisob-kitoblari CuO qatlami yorug‘lik tutqichi (light trap) sifatida ishlaydi deb faraz qildi. Buni tasdiqlash uchun o‘lchangan qaytaruvchanlik egri chiziqlari model hisob-kitoblari bilan taqqoslandi. Hisob-kitoblar uchun biz qaytarish jarayonini quyidagi farazlar bilan to‘rtta bosqichga bo‘ldik: Perpendikulyar tushayotgan yorug‘likning CuO qatlamidan qaytishi nolga teng. CuO qatlami orqali o‘tgan yorug‘lik intensivligi Ber-Lambert qonuni yordamida hisoblanishi mumkin:

$$T_{layer} = e^{-\alpha * l}$$

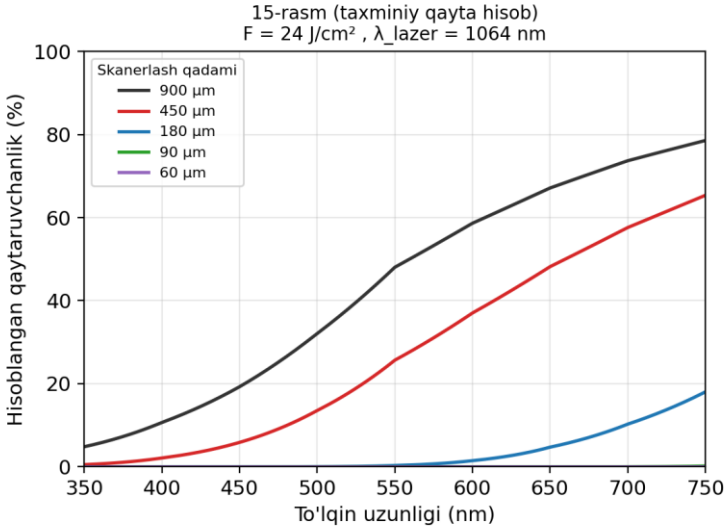
CuO qatlamining optik koeffitsiyentlari CuO qatlami/ Cu substrat interfeysida Frenel qaytishi sodir bo‘ladi:

$$R_{Cu-CuO} = \left|\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}\right|^2$$

Keyin qaytgan yorug‘lik yana CuO qatlamidan o‘tadi. Shunday qilib, nishondan olingan umumiy qaytish quyidagicha bo‘ladi:

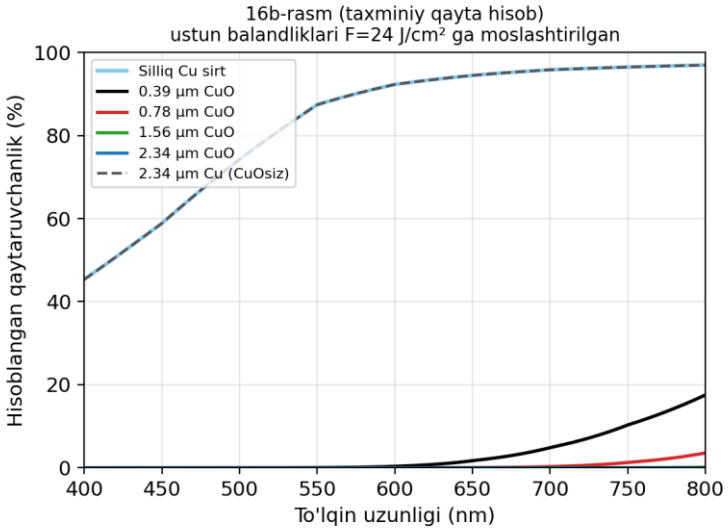
$$R_{umumiy} = e^{-\alpha * l} * \left|\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}\right|^2$$

Biz CuO – Cu tizimining qaytaruvchanligini turli skanerlash qadamlari (demak, turli CuO qatlam qalinliklari) uchun to‘lqin uzunligi funksiyasi sifatida hisobladik (2-rasm).



2-rasm. CuO– Cu tizimining hisoblangan qaytaruvchanlik spektri, λ(lazer)=1064 nm

Model va tajriba natijalari o‘rtasidagi juda yaxshi mos kelish mikro va nanostrukturalangan CuO sirtidan qaytish haqiqatan ham nolga yaqinligini tasdiqlaydi. Ikkinchi modelda biz qorayishga javobgar sirt qatlamining nanostrukturalangan tabiatini alohida hisobga oldik. Biz qaytaruvchanlikdagi o‘zgarishni Lumerical dasturiy ta’minotiga asoslangan chekli farqlar vaqt sohasi (FDTD) hisob-kitoblarini bajarish orqali kuzatdik; bu dastur materiallarning optik xususiyatlariga (sindirish ko‘rsatkichi, so‘nish koeffitsiyenti) asoslanib, strukturalangan sirtlarning qaytarish, yutish va sochilish parametrlarini aniqlashga mo‘ljallangan. FDTD usulida simulyatsiya hajmi kichik hajmlarga, ya’ni tarmoq hujayralariga (mesh cells) bo‘linadi. Simulyatsiya davomida qisqa yorug‘lik impulsining tarqalishi elektromagnit to‘lqinning vaqt evolyutsiyasini tarmoq hujayrasidan tarmoq hujayrasiga hisoblash orqali kuzatiladi. Buning uchun Maksvell tenglamalari har bir hujayrada yechiladi. Bu usul silliq sirtlarning qaytarish xususiyatlarini hisoblashga imkon beradi, natija Frenel qaytishiga mos keladi, biroq – agar simulyatsiya hududiga plazmonik xususiyatlarga ega metall struktura qo‘shilsa – usul tabiiy ravishda sirt plazmon rezonansini tavsiflaydi. Nurlantirilgan sirt Cu sirtida tasodifiy joylashtirilgan silindrlar bilan modellashtirildi. Silindrlar o‘rtacha diametri 200 nm bo‘lib, ikki qismdan iborat edi: o‘rtacha balandligi ~300 nm bo‘lgan pastki Cu qismi va balandligi 1–3 mkm oralig‘ida o‘zgaruvchan bo‘lgan yuqori CuO qismi. Simulyatsiya hajmi 10×10×7 mkm qilib saqlandi, va 45° chiziqli qutblanishga ega, nur beli radiusi 2 mkm bo‘lgan Gauss yorug‘lik manbayi qo‘llanildi. 400–800 nm spektral diapazon o‘rganildi. 3-rasm 0,5, 1, 2 va 3 mkm balandlikdagi CuO ustunlari uchun qaytaruvchanlikni to‘lqin uzunligi funksiyasi sifatida ko‘rsatadi.



3-rasm. CuO ustun balandligi bo‘yicha qaytaruvchanlik, F=24 J/sm²

Simulyatsiya natijalari mis sirtini CuO bilan qoplangan Cu silindrlar bilan qoplash sirt qaytaruvchanligini samarali kamaytirishini ko‘rsatadi. Bundan tashqari, tajriba kuzatuvlariga mos ravishda, natijalar taxminan 1 mkm qatlam qalinligida qaytaruvchanlik allaqachon nolga yaqin bo‘lib, qatlam qalinligi

ortishi bilan deyarli o‘zgarmasligini ko‘rsatadi. Nanostruktura tabiati va qora qatlamni hosil qiluvchi nanozarrachalarning kimyoviy tabiati (CuO qoplamasi) rolini ajratish maqsadida, biz sirtni faqat 3 mkm balandlikdagi sof mis ustunlari qoplagan holatni ham modellashtirdik. Bu holatda ham sirt qaytaruvchanligi sezilarli darajada kamaydi, biroq CuO ustunlarni qoplaganda kamayish yanada kattaroq bo‘ldi. Bu shuni ko‘rsatadiki, sirtni qoplovchi nanostruktura qaytaruvchanlikni kamaytirishda, shuningdek, nanostrukturani tashkil etuvchi materialning kimyoviy tarkibi ham muhim rol o‘ynaydi.

O‘lchangan va hisoblangan qaytarish spektrlarini (2 va 3-rasm) taqqoslaganda ular o‘rtasidagi moslik juda yaxshi bo‘lib, bu modellarning to‘g‘riligini isbotlaydi. Biroq har ikkala modelning cheklovi shundaki, ular SEM tasvirlarida ko‘ringan iyerarxik mikro va nanostrukturalar o‘rniga faraz qilingan geometriyadan foydalanadi (birinchi model silliq qattiq CuO dan, ikkinchisi CuO / Cu silindrlaridan foydalanadi).

Ikkita simulyatsiya modelining xulosasi shuni tasdiqlaydiki, qaytaruvchanlik kamayishining asosiy manbayi lazer bulutida hosil bo‘lgan va sirtga qayta tushib qolgan nano/mikrostrukturali CuO dir. Bizning natijalarimiz sirtning morfologiyasi (hosil bo‘lgan mikro- va nanostrukturalar) hamda kimyoviy tarkibi ikkalasi ham lazer bilan ishlov berilgan sirt qaytaruvchanligining kamayishida muhim rol o‘ynashi haqidagi umumiy kuzatuvni tasdiqlaydi. Bu, shuningdek, duralyumin va titanning qorayishi nima uchun kamroq sezilarli ekanligini ham tushuntiradi. SEM va XPS tadqiqotlari duralyumin va titan holatida hosil bo‘lgan sirt strukturasi, shuningdek, hosil bo‘lgan oksidlarning (TiO_2, Al_2O_3) optik xususiyatlari yorug‘likni tutib qolishga (light trapping) yordam bermasligini ko‘rsatdi. Ablatsiyaga uchragan, Ti va Al sirtlarida morfologik o‘zgarishlar kamroq sezilarli bo‘lib, bu metall sirtlarida ustida nanostrukturalarga ega mikrostrukturalar bilan qoplangan qorayib ketgan mis sirtida shu qadar aniq ko‘rinadigan narsani topa olmaymiz [9]. Iyerarxik mikro va nanostrukturalarning shakllanishi sirtning yorug‘likni tutib qolish xususiyatiga katta ta’sir ko‘rsatishi yaxshi ma’lum. Boshqa tomondan, Ti va Al sirtlarining kamroq sezilarli qorayishi bu metallarning ko‘zga ko‘rinadigan diapazondagi sirt oksidlarining (TiO_2, Al_2O_3) past yutish koeffitsiyentlari bilan ham bog‘liq. Kelajakda biz titan va alyuminiy sirtlarini qoraytirish uchun ishlatilishi mumkin bo‘lgan lazer tizimi va parametrlar to‘plamini izlashni davom ettirmoqchimiz.

Bizning kuzatuvlarimiz lazer nurlanishi ba’zi metallarning qaytaruvchanligini kamaytirish uchun (boshqa kimyoviy moddalar yoki qo‘shimcha ishlov berishsiz) tez va bevosita texnika bo‘lishi mumkinligini tasdiqladi. Sirtni qoraytirishga javobgar mikro va nanostrukturalar bu metall sirtlariga qo‘shimcha foydali xususiyatlarni ham berishi mumkin, masalan, suvni itarish (gidrofobiklik) va korroziyaga chidamlilik [10]. Sirt oksid qatlamining hosil bo‘lishi ham bu sirtlarning umumiy chidamliligini yaxshilashi mumkin. Quyosh kollektorlarini yoki lazer nur to‘sqichlarini ishlab chiqarish qoraytirilgan metall sirtlar uchun potensial qo‘llanilish sohalaridir. Biroq bu texnikaning bir qiyinchiligi shundaki, u barcha metallarga tatbiq etilmasligi yoki turli metallar sirtida turli strukturalar, demak turli xususiyatlar hosil qilishi mumkin.

Xulosa. Biz uchala metall sirtining (duralyumin, titan va mis) qaytaruvchanligini kamaytirish uchun nanosekundli lazer ablatsiyasini muvaffaqiyatli qo‘lladik, ammo qaytaruvchanlikning eng sezilarli kamayishiga misda erishildi. Biz qaytaruvchanlikning kamayishi lazer skanerlash parametrlariga qattiq bog‘liq ekanligini ko‘rsatdik. Ablatsiya davomida hosil bo‘lgan va sirtga qayta cho‘kkan atom, ion klasterlari va nanozarrachalari sirtning qorayishida asosiy rol o‘ynashi tasdiqlandi. Mis uchun, morfologik o‘zgarishlardan tashqari, sirtda mis (II)-oksidi hosil bo‘lishining ahamiyati ham ko‘rsatildi. Sirtning qorayish jarayoni bo‘yicha model hisob-kitoblarimiz tajriba kuzatuvlari bilan yaxshi mos keldi.

ADABIYOTLAR:

1. Hopp B., Mándity L., Homik Zs., Sámi M., Gera T., Kopniczky J., Budai J., Kondász B., Szamosvölgyi Á., Ajtai T., Hodovány Sz., Smausz T. Darkening of metal surfaces by nanosecond pulsed laser ablation // Applied Physics A. – 2025. – Vol. 131. – Art. 207. – DOI: 10.1007/s00339-025-08285-5.

2. Xie B., Gao K. Research progress of surface treatment technologies on titanium alloys: a mini review // Coatings. – 2023. – Vol. 13. – DOI: 10.3390/coatings13091486.

3. Chen X., Liu L., Liu Z., Marcus M.A., Wang W.C., Oyler N.A., Grass M.E., Mao B., Glans P.A., Yu P.Y., Guo J., Mao S.S. Properties of disorder-engineered black titanium dioxide nanoparticles through hydrogenation // Scientific Reports. – 2013. – Vol. 3. – P. 1–7. – DOI: 10.1038/srep01510.

4. Smith G.B., Gentle A., Swift P.D., Earp A., Mronga N. Coloured paints based on iron oxide and silicon oxide coated flakes of aluminium as the pigment, for energy efficient paint: optical and thermal experiments // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2003. – Vol. 79. – P. 179–197. – DOI: 10.1016/S0927-0248(02)00410-5.

5. Norrgard E.B., Sitaraman N., Barry J.F., McCarron D.J., Steinecker M.H., DeMille D. In-vacuum scattered light reduction with black cupric oxide surfaces for sensitive fluorescence detection // Review of Scientific Instruments. – 2016. – Vol. 87. – DOI: 10.1063/1.4949503.

6. Fu J., Zhang J., Liang H., Wang Y., Zhang Z., Liu Y., Lin X. High speed fabrication of absorbance-enhanced micro-nanostructures on nickel surface using hundred-nanosecond pulsed laser // Japanese Journal of Applied Physics. – 2017. – Vol. 56. – DOI: 10.7567/JJAP.56.010305.

7. Taher M.A., Naraharisetty S.R.G., Narayana Rao D. Super black stainless steel surface fabricated by nanosecond laser irradiation // CLEO: Applications and Technology, OSA Technical Digest. – 2020. – Paper JW2B.21. – DOI: 10.1364/CLEO_AT.2020.JW2B.21.

8. Zhou Y., Zhang Q., Li X., Wang Y., Guan Y. Mechanical performance of laser-textured metallic surface // Journal of Materials Research and Technology. – 2024. – Vol. 33. – P. 6084–6089. – DOI: 10.1016/j.jmrt.2024.10.224.

9. Du M., Sun Q., Jiao W., Shen L., Chen X., Xiao J., Xu J. Fabrication of antireflection micro/nanostructures on the surface of aluminum alloy by femtosecond laser // Micromachines. – 2021. – Vol. 12. – DOI: 10.3390/mi12111406.

10. Zhao Z., Luo G., Cheng M., Song L. Water-repellent coatings on corrosion resistance by femtosecond laser processing // Coatings. – 2022. – Vol. 12. – P. 1–14. – DOI: 10.3390/coatings12111736.

11. Wan Y., Wang X., Sun H., Li Y., Zhang K., Wu Y. Corrosion behavior of copper at elevated temperature // International Journal of Electrochemical Science. – 2012. – Vol. 7. – P. 7902–7914. – DOI: 10.1016/s1452-3981(23)17963-6.

12. Guo Q., Hou H., Wang K., Li M., Liaw P.K., Zhao Y. Coalescence of Al0.3CoCrFeNi polycrystalline high-entropy alloy in hot-pressed sintering: a molecular dynamics and phase-field study // npj Computational Materials. – 2023. – Vol. 9. – DOI: 10.1038/s41524-023-01139-9.