

Шифр: Лазерне наноструктурування

Тема: Фемтосекундні лазерно-індуковані періодичні поверхневі структури на
2D багат шаровій системі металів Ti-Fe

АНОТАЦІЯ

НР: 30 сторінок, 12 рисунків, 3 таблиці, 38 джерел літератури.

Об'єкт дослідження: вплив сканування поверхні фемтосекундними лазерними імпульсами на багат шарову 2D систему металів Ti / Fe.

Мета роботи: дослідити нюанси та переваги обробки 2D матеріалів фемтосекундними лазерними імпульсами на прикладі багат шарової 2D системи металів Ti / Fe.

Метод дослідження: створення та обробка поверхні фемтосекундними лазерними імпульсами багат шарової 2D системи металів Ti / Fe, створення ЛППС на поверхні матеріалу, дослідження зміни властивостей та покращення які надала лазерна обробка, розрахунок ППП та дво-температурне моделювання.

Завдання роботи:

1. Огляд літератури щодо актуальності обробки 2D матеріалів ультракороткими лазерними імпульсами;
2. Створення 2D наночарової системи металів Ti / Fe;
3. Утворення лазерно індукованих поверхнево періодичних структур на поверхні отриманого матеріалу;
4. Проведення досліджень необроблених та оброблених лазером зразків, таких як: аналіз твердості методом Вікерса, аналіз поверхні рентгенівським фотоелектронним спектроскопом, рентгено-фазовий аналіз поверхні, аналіз поверхні за допомогою мікроскопів: атомно-силовим мікроскопом, скануючим електронним мікроскопом і сфокусованим іонним променем, вимірювання дисперсії кута орієнтації ЛППС;
5. Розрахунок поверхневих плазмон поляритонів при лазерній обробці матеріалу та дво-температурне моделювання.
6. Аналіз та оформлення результатів.

Ключові слова: ЛППС, УЛЬТРАКОРОТКИЙ ЛАЗЕРНИЙ ІМПУЛЬС, 2D МАТЕРІАЛИ, ППП, ДВО-ТЕМПЕРАТУРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ.

ЗМІСТ

ВСТУП	3
РОЗДІЛ 1. АКТУАЛЬНІСТЬ ОБРОБКИ 2D-МАТЕРІАЛІВ УЛЬТРАКОРОТКИМИ ЛАЗЕРНИМИ ІМПУЛЬСАМИ	5
1.1. Актуальність 2D матеріалів	5
1.2. Актуальність лазерно індукованих періодичних поверхневих структур	6
1.3. Утворення ЛППС.	8
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ, ОБЛАДНАННЯ ТА РОЗРАХУНКИ ВИКОРИСТАНІ В ДАНІЙ РОБОТІ	9
2.1. Вироблення 2D багат шарової системи Ti-Fe в вакуумно-дуговій установці «Булат 3Т».....	9
2.2. Схема та параметри експериментальної фемтосекундна лазерної установки для утворення лазерно індукованих періодично поверхневих структур	10
2.3. Аналіз поверхні рентгенівським фотоелектронним спектроскопом (РФС).	11
2.4. Рентгено-фазовий аналіз поверхні (XRD).	12
2.5. Аналіз поверхні за допомогою мікроскопів.	12
2.6. Вимірювання дисперсії кута орієнтації ЛППС.	12
2.7. Двох-температурна модель.	13
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ І ДВО-ТЕМПЕРАТУРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ	16
3.1. Дослідження мікроскопами СЕМ, ФІП та АФМ.	16
3.2. Результати вимірювання дисперсії кута орієнтації ЛППС.	18
3.3. Результати аналізу поверхні рентгенівським фотоелектронним спектроскопом ...	19
3.4. Результати рентгено-фазового аналізу поверхні.	20
3.5. Результати двух-температурного моделювання.	21
ВИСНОВКИ	25
СПИСКИ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	27

ВСТУП

На даний момент перенаселення планети призводить до потреби все більшого виготовлення енергії, що завдає непомірної шкоди екології. Ось чому видобуток екологічної енергії, та її екологічне використання займає важливу нішу в розвитку науки. Одним з екологічних методів видобування енергії та її використання, є водневі системи, але зберігання водню є досить проблематичним та небезпечним, а для контролю водневих систем потрібна велика кількість водневих сенсорів.

Двовимірною багатошаровою системою металів Ti/Fe викликає підвищений інтерес завдяки здатності утворювати інтерметалічні сполуки між тонкими шарами титану та заліза. Зокрема, інтерметаліт TiFe може поглинати газоподібний водень. Ми застосовували фемтосекундні лазерні імпульси для нагрівання багатошарових структур Ti-Fe, щоб сприяти появі нових інтерметалічних сполук та генерувати поверхневу наноструктуру. Утворені на поверхні ЛППС, можуть прискорити кінетику хімічної взаємодії між твердим TiFe та газоподібним воднем.

В даній науковій роботі було запропоновано використовувати багатошарову 2D систему металів Ti/Fe з обробленою поверхнею фемтосекундними лазерними імпульсами, за рахунок яких на поверхні утворюються лазерно-індуковані поверхневі періодичні структури (ЛППС). Зразки з немодифікованою та модифікованою поверхнею досліджувались скануючим електронним мікроскопом, атомно-силовим мікроскопом та двопрменевою системою з фокусуєчим іонним променем. Та було проведено аналіз поверхні рентгенівським фотоелектронним спектроскопом і рентгено-фазовий аналіз. Також було проведено дослідження твердості 2D системи металів Ti / Fe з різною товщиною шару.

Для теоретичного вивчення взаємодії фемтосекундного лазера з даним зразком було проведено розрахунок поверхневих плазмон поляритонів (ППП), що в одній з електромагнітних теорій формування ЛППС описує їхнє утворення.

Для вивчення теплової реакції створеної багатошарової структури з лазерним імпульсом, що ведуть до поверхневої наноструктуризації після опромінення сполуки одиничними лазерними імпульсами, було проведено теоретичне дво-температурне моделювання.

2D система металів Ti / Fe, з обробленою поверхнею фемтосекундними лазерними імпульсами, є перспективною для використання його як активного елемента дешевих сенсорів водню. Ідея створення доступної та недорогої багатошарової 2D системи металів Ti / Fe, а потім покращення її завдяки обробки поверхні фемтосекундними лазерними імпульсами для створення активного елемента сенсора водню є новою. Вперше її було запропоновано для написання диплому, тому поглинання водню сенсорами з таким активним елементом не є дослідженими на практиці. Однак дослідження в даній науковій роботі показали позитивний вплив обробки фемтосекундними лазерними імпульсами на зразок багатошарової 2D системи металів Ti / Fe для збільшення інтерметалічних сполук TiFe в об'ємі, що в теорії повинно збільшити поглинання водню, відповідно і чутливість водневого сенсора.

По даній науковій роботі було написано та подано наукову статтю в міжнародний журнал «Nanomaterials» MDPI (Швейцарія), що має імпакт фактор 4.1.

РОЗДІЛ 1. АКТУАЛЬНІСТЬ ОБРОБКИ 2D-МАТЕРІАЛІВ УЛЬТРАКОРОТКИМИ ЛАЗЕРНИМИ ІМПУЛЬСАМИ

1.1. Актуальність 2D матеріалів

2D матеріалами називають як тонкі одноатомні структури (рис.1а), так і матеріали, які складаються з багат шарових тонких мікро-наношарів різних матеріалів (рис.1б).

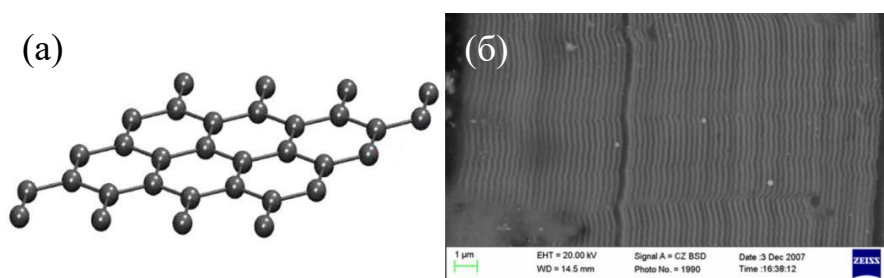


Рис. 1.1. Структури 2D матеріалів: (а) одноатомна структура Графену [1]; (б) багат шарові тонкі шари алюмінію та титану [2].

Тонкошарові 2D структури металів з одно- або кільк шаровою атомною товщиною є важливим класом матеріалів, вони демонструють значні переваги в порівнянні з об'ємними аналогами у багатьох додатках, включаючи каталітичні реакції, зондування, поверхнево-розсіяне раманівське розсіювання, ближню інфрачервону фототермічну терапію та магнітні носії запису [3].

Крім одно-двоатомних 2D матеріалів, паралельно розвивались 2D системи матеріалів. Дослідження властивостей та наноструктури багат шарових 2D систем різних матеріалів можуть представляти все більше і більше інтересу, оскільки їхні властивості можуть бути високо диференційованими і значно кращими за типові характеристики окремих матеріалів. При їхньому виготовленні можуть бути отримані нові сплави з металів, які не розчиняються один в одному утворюючи інтерметалічні сполуки [2]. Для експериментальної частини цієї роботи було вибрано 2D наноматеріал з шарів Ti і Fe через його дешевизну виготовлення та перспективу, оскільки інтерметалічні сполуки TiFe та TiFe₂, що утворюються на межі Ti та Fe добре поглинають водень.

Інтерметалічна сполука TiFe має структуру типу CsCl, де під час гідрування розширення та скорочення міжатомних відстаней між атомами Ti становлять відповідно 0,092 і 0,014 нм, в той час як змін між атомами Ti та Fe не спостерігається. Таким чином, Атом Н може займати місце проміжку, яке є октаедрами Ti_2Fe_4 , в результаті чого формула гідриду має вигляд $TiFeH_{1,94}$ з розрахунковим вмістом водню як 1,9 мас.% H_2 [4].

Через низьку ціну виробництва та активації TiFe його можна використовувати в резервуарі для зберігання водню, паливних елементах та вторинних батареях. Тонка плівка чистого TiFe може використовуватися як сенсор водню при кімнатній температурі. Нещодавно на практиці було перевірено роботу стаціонарної водневої енергетичної системи, що включає фотоелектричні панелі, водяний електролізер та резервуар на основі TiFe [5].

1.2. Актуальність лазерно індукованих періодичних поверхневих структур

Розвиток розвинутої поверхні може відбуватися через універсальний феномен лазерно індукованих періодичних поверхневих структур (ЛІППС). Це самоорганізуюча структура яка утворюється під дією сфокусованого на поверхні поляризованого лазерного променя при тривалості імпульсу в діапазоні від фемтосекунд до пікосекунд.

На сьогодні ЛІППС було отримано на поверхнях різних твердих матеріалів, таких як: метали [6], напівпровідники [7], діелектричні поверхні [8], полімери [9] та кераміці [10]. Такий метод наноструктурування поверхні має ряд важливих переваг над методами на основі напилення, нанодруку, хімічного та плазмового травлення, хімічного осадження з парової фази, оптичної і фізичної літографії, так як це менш затратний швидкий одноступеневий процес обробки поверхні матеріалу з промислово прийнятою швидкістю виробництва. З допомогою методу лазерного наноструктурування поверхні ультракороткими лазерними імпульсами можна добитись близьких до ідеалу рівних періодичних 1D

наноструктур рівної висоти та ширини, що неможливо досягти жодним іншим методом (Рис.1.2).

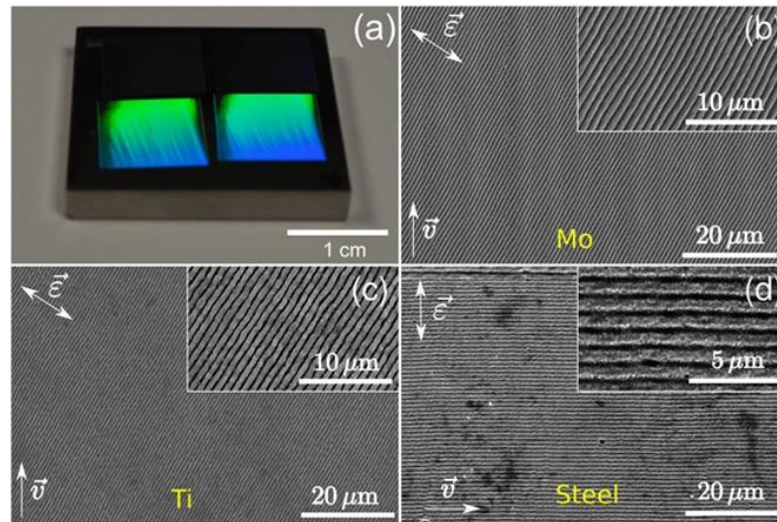


Рис.1.2. Утворені лазерно індуковані поверхневі періодичні структури (ЛППС) на поверхні різних металів: нержавіючої сталі (a, d), молібдену (b) і титану (c). (a) Вигляд зразка нержавіючої сталі AISI 316 L покритого високорегулярним ЛППС в умовах кімнатного освітлення лабораторії (колір виникає внаслідок дифракції навколишнього світла на наноструктурованому матеріалі) [6].

Вже на практиці було показано ефективність та переваги ЛППС наноструктур в різних сферах застосування, включаючи сонячні елементи [11], забарвлюючі метали [6,12-14], плазмоніки [15], трибологія [16,17] та змочуваність [18,19].

З допомогою ЛППС за рахунок дифракції падаючого світла на поверхневих наноструктурах можливо змінювати колір матеріалу та створювати різні оригінальні візерунки, які будуть переливатись кольорами при перегляді під різними кутами, це може слугувати для підтвердження оригінальності та ідентифікації різних продуктів на світовому ринку. Також, можливо зменшити тертя з допомогою лазерно індукованих наноструктур аж до 85% [17]. Важливим фактором є можливість досягти гідрофобності, гідрофільності та збільшення

адгезії поверхні, що показує значні результати в медицині – жива тканина краще приживається до матеріалів з утвореними ЛППС на поверхні.

1.3. Утворення ЛППС.

Утворення ЛППС на поверхнях різних матеріалів є дуже складним процесом на який впливає велика кількість факторів, через це існує велика кількість теорій формування ЛППС [20]. Основною і найбільш поширеною теорією формування ЛППС є взаємодія електромагнітних хвиль з утвореними поверхневими плазмон поляритонами (ППП) (рис.1.3).

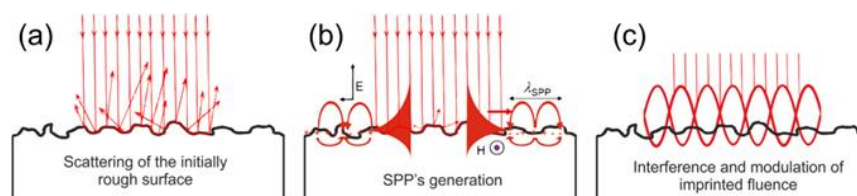


Рис.1.3. Схема електромагнітних механізмів формування LIPSS. Лазерне випромінювання (червоне) впливає на зразок зверху. Його початкова шорсткість поверхні призводить до оптичного розсіювання (а), що може призвести до збудження поверхневих плазмон поляритонів (b), які взаємодіють з падаючим світлом і модулюють поглинуту структуру флюенсу, в результаті чого модульована абляція (c) призводить до періодичних поверхневих структур[20].

При взаємодії ультра короткого лазерного імпульсу з поверхнею матеріалу відбувається не тільки поглинання та відбивання деякої кількості енергії, а й розсіювання лазерних променів на поверхні за рахунок її шорсткості (рис.1.14.a), що призводить до збудження ППП хвилі (рис.1.14.b). Внаслідок взаємодії падаючого електромагнітного випромінювання з раніше розсіяним та з ППП хвилею відбувається просторова модуляція поглинання енергії (рис.1.14.c). При достатньо сильному лазерному збудженні відбувається формування остаточного періодичного рельєфу поверхні (ЛППС) шляхом просторового модульованого видалення матеріалу з поверхні (абляції).

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ, ОБЛАДНАННЯ ТА РОЗРАХУНКИ ВИКОРИСТАНІ В ДАНІЙ РОБОТІ

2.1. Вироблення 2D багат шарової системи Ti-Fe в вакуумно-дуговій установці «Булат 3Т».

Створення матеріалу відбувалось в модифікованій провідним науковим співробітником інституту матеріалознавства ім. І.Н. Францевича НАНУ д.т.н. Демчишином А.В вакуумно-дуговій установці [21,22].

Модифікована установка «Булат 3Т» використана для наукової роботи складається з вакуумної камери (рис.2.1.1), обладнання для відкачування повітря (створення вакууму) (рис.2.1.2), пульта управління (рис.2.1.3), блоку живлення (рис.2.1.4), планарних катодів Ti і Fe (рис.2.1.5), підкладок з від'ємним потенціалом (рис.2.1.6) та моторчика за допомогою якого підкладки міняються місцями для осадження наступного шару металів.

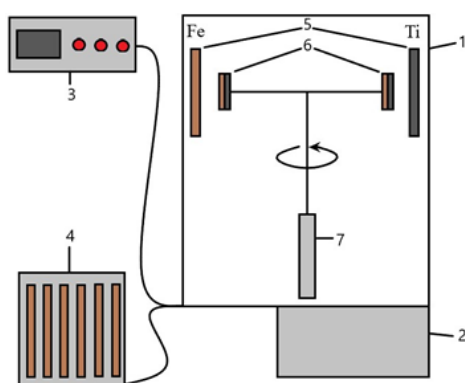


Рис. 2.1. Спрощена схема модифікованої установки «Булат 3ТМ». 1 – вакуумна камера; 2 – обладнання для відкачування повітря (створення вакууму); 3 – пульт управління; 4 – блок живлення; 5 – планарні катоди Ti (темно-сірий колір) і Fe (коричневий колір); 6 – підкладка з від'ємним потенціалом на які пошарово конденсуються шари Ti і Fe; 7 – моторчик за допомогою якого підкладки міняються місцями для осадження наступного шару металів.

Відстань між планарними катодами (рис. 2.1.6) та підкладками (рис. 2.1.5) становила 125 мм. В якості підкладки використовували сталеві пластини

X12Cr17 розміром 100x100x0,3 мм. Катоди діаметром 64 мм були отримані механічною обробкою злитків Ø70 мм із чистого Ti і Fe, розплавленого електронно-променевим переплавленням у вакуумі $1 \times 89 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. Тривалість конденсації кожного підшару становила 10, 20, 30, 40, 50 секунд, що дозволило отримати конденсати з модуляцією багат шарової структури в діапазоні 125–620 нм. Загальна товщина багат шарових композицій становила 60–80 мкм. До підкладок було застосовано негативний потенціал 180 В. Швидкість осадження металу становила 0,6–1,2 мкм / хв. Загальна тривалість осадження багат шарових композицій становить 60 хвилин. Струм дуги становив 100 А та 80 А для катодів Ti та Fe відповідно. Величина робочого тиску в установчій камері становила $3-4 \times 10^{-3}$ мм. рт. ст. Вакуумний відпал конденсатів без відділення від підкладок проводився в цьому агрегаті при температурі 650–700 °С шляхом бомбардування протягом 30 хвилин їх поверхонь іонами аргону, за рахунок прикладання до підкладок негативного потенціалу 1 кВ і тиску $3-4 \times 10^{-3}$ мм. рт. ст. в камері.

2.2. Схема та параметри експериментальної фемтосекундна лазерної установки для утворення лазерно індукованих періодично поверхневих структур

Отримані зразки 2D системи Ti / Fe з товщиною шарів 100 мкм опромінювали 20 ватним фемтосекундним лазером легованим ітербієм Yb: KGW «Pharos» компанії LightConversion з довжиною хвилі 1030 нм, часом імпульсу 213 фс, шириною спектра 15 нм та частотою повторень імпульсів 600 кГц. Діаметр сфокусованої плями на поверхні зразка дорівнював 10,4 мкм, середня вихідна потужність становила 20 Вт, а щільність потоку енергії (флюенс) знаходився в межах 0,5 Дж / см². Лазерна обробка відбувалась з швидкістю сканування над поверхнею зразків 3 м / с та еквівалентною продуктивністю близько 900 мм² / хв. Обробка проводилась на повітрі при кімнатній температурі.

В схемі для досліджень показана на рис. 2.2:

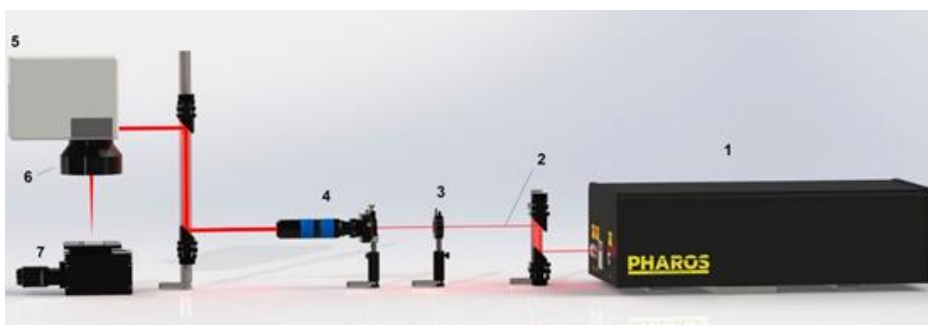


Рис.2.2. Налаштування лазера: 1 – фемтосекундний лазер "Фарос", 2 – лазерний промінь, 3 – поляризатор (напівхвильова пластина), 4 – розширювач, 5 – гальваносканер, 6 – F-тета-лінза, 7 – моторизований столик по осі z.

Для покриття поверхні 2D системи металів Ti/Fe лазерно індукованими періодичними поверхневими структурами використовувався лазер «PHAROS».

PHAROS – це інтегрована твердотільна лазерна системи з активним середовищем Yb (ітербієм), для накачки використовуються твердотільні лазерні діоди що знижує витрати на технічне обслуговування та забезпечує довготривалість роботи лазера. Найбільшою перевагою цієї лазерної системи це можливість швидко та легко змінювати основні параметри через персональний комп'ютер, такі як: зміна частоти повторень – від одиничного імпульсу до 100 МГц; зміна часу імпульсу – від 190 фс до 10 пс; зміна енергії імпульсу – до 2 мДж та зміну середньої потужності – до 20 Вт.

2.3. Аналіз поверхні рентгенівським фотоелектронним спектроскопом (РФС).

Дані РФС реєстрували за допомогою спектрометра SPECS з напівсферичним енергетичним аналізатором RHOIBOS та монохроматичним рентгенівським опроміненням Al K α ($h\nu = 1486,74$ eV, 350 Вт). Всі спектри були відкалібровані за допомогою основного піку C 1s, розташованого при енергії зв'язку (BE) 284,6 eV. Атомні концентрації елементів розраховували з урахуванням відповідних відносних коефіцієнтів чутливості в програмі CasaXPS.

2.4. Рентгено-фазовий аналіз поверхні (XRD).

Рентгенограми реєстрували за допомогою дифрактометра Рігаку, оснащеного кутоміром Miniflex та джерелом рентгенівського випромінювання з випромінюванням $\text{Cu K}\alpha$, при $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, 30 кВ та 15 мА. Зразки сканували в діапазоні $1\text{-}80^\circ$, зі швидкістю сканування $0,02^\circ/\text{с}$. Структури дифракції були призначені за допомогою карток Спільного комітету зі стандартів дифракції порошків (JCPDS), що надаються Міжнародним центром бази даних дифракції (ICDD).

2.5. Аналіз поверхні за допомогою мікроскопів.

Морфологія поверхні необроблених та оброблених зразків ультракороткими лазерними імпульсами з утвориними на поверхні ЛППС було досліджено за допомогою атомно-силового мікроскопа (АСМ) та скануючого електронного мікроскопа (СЕМ) FEI Nova Nano SEM 450 з Bruker QUANTAX-200 X-EDS. Також було досліджено поперечні перерізи отриманого матеріалу з необробленою та обробленою лазером поверхнею зразків за допомогою двопрменевої системи FEI Strata 235 M. Результати АСМ досліджувались в безкоштовній програмі Gwyddion.

2.6. Вимірювання дисперсії кута орієнтації ЛППС.

Якість отриманих ЛППС на поверхні матеріалів прийнято описувати дисперсією кута орієнтації ЛППС – DLOA ($\delta\theta$) [6]. Це значення близьке до кутового розкриття двовимірного перетворення Фур'є СЕМ зображення площі з отриманими наноструктурами на поверхні матеріалів. Крім цього визначення DLOA є більш точним та надійнішим ніж оцінка кутового діаметра перетворення Фур'є, яка є приблизною.

Розрахувати DLOA можна в програмному забезпеченні «ImageJ» [23] з встановленим розширенням, яке знаходиться у вільному доступі «OrientationJ». Дане програмне забезпечення є безкоштовним та з відкритим кодом. Вектори направленості структур було визначено за допомогою фільтра Райса,

заснованим на тензорному аналізі структури поверхонь. З отриманим графіком направленості структур було виділено половину максимуму що і є кутом DLOA.

2.7. Двох-температурна модель.

В даній науковій роботі моделювання температури потрібне для визначення впливу потужного ультракороткого лазерного імпульсу на структуру 2D наночарової системи металів Ti/Fe та для пояснення збільшення інтерметалічної сполуки TiFe в об'ємі.

Утворення ЛППС на поверхні твердих матеріалів відбувається за рахунок модуляції поглинання лазерного імпульсу (див. розд. 1.3) та абляції. Взаємодія потужного короткого лазерного імпульсу з поверхнею твердого матеріалу є складним процесом де відбуваються різні механізми взаємодії речовини з отриманою енергією в залежності від діапазону часів лазерних імпульсів [15]. Наприклад при дії коротких лазерних імпульсів в діапазоні часу мікро-наносекунд переважає утворення плазми, плавлення, та випаровування, а в діапазоні часу піко-фемтосекунд переважає абляція. Тому температурне моделювання має важливу роль в описі лазерної взаємодії з зразком.

В твердих тілах є два способи передачі теплоти: швидка за рахунок руху вільних електронів та значно повільніша за рахунок коливань атомів в кристалічній решітці. В температурному моделюванні з кроком по часі більшим за декілька наносекунд можливо використовувати звичайні рівняння теплопровідності. Але так як лазерна взаємодія з зразками, та утворення ЛППС на поверхні твердих матеріалів, відбувається в надкоротких діапазонах часу (фемто-наносекунд), припускається, що вся енергія фемтосекундного лазерного імпульсу буде поглинатись моментально електронами [26], а тільки згодом передавати енергію кристалічній решітці. Отже, в цьому випадку, потрібно розраховувати передачу температури в матеріалі окремо, як за рахунок гармонічних коливань кристалічної решітки, так і за рахунок руху плазми електронів. Цей процес описується двох-температурною моделлю [26-30].

Двох-температурна модель використовується для опису процесу релаксації після збудження електронів внаслідок лазерного нагрівання за допомогою наступних рівнянь[27-30]:

$$C_e^{(i)} \frac{\partial T_e^{(i)}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(k_e^{(i)} \frac{\partial T_e^{(i)}}{\partial z} \right) - G_{eL}^{(i)} (T_e^{(i)} - T_L^{(i)}) + S^{(i)}(z, t) \quad (1.1)$$

$$C_L^{(i)} \frac{\partial T_L^{(i)}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(k_L^{(i)} \frac{\partial T_L^{(i)}}{\partial z} \right) + G_{eL}^{(i)} (T_e^{(i)} - T_L^{(i)}) \quad (1.2)$$

Де $T_e^{(i)}$ і $T_L^{(i)}$ означають температури електронів і кристалічної решітки відповідно, $C_e^{(i)}$ і $C_L^{(i)}$ – теплоємності електронів і кристалічної решітки, $G_{eL}^{(i)}$ – сила електронно-фотонного зв'язку, $k_e^{(i)}$ і $k_L^{(i)}$ – теплопровідності електронної хмари і кристалічної решітки, $S^{(i)}$ – джерело нагрівання (енергія лазерного імпульсу).

Лазерний імпульс описує рівняння 2 [30], воно враховує поглинання α , коефіцієнти відбивання R і пропускання T , флюенс F , крок по часі t , час імпульсу лазера τ_p .

$$S^{(1)}(z, t) = \frac{\alpha(1-R-T)F\sqrt{4 \log 2}}{\tau_p \sqrt{\pi}} \exp(-\alpha z) \exp\left(-4 \log 2 \left(\frac{t-3\tau_p}{\tau_p}\right)^2\right) \quad (2)$$

$$[S^{(i)} = 0, \text{ при } i > 1]$$

В задачі моделювання враховувалось послідовні шари Ti і Fe товщинами по 100 нм, також було враховано абляцію. Межею абляції враховувалась температура кипіння матеріалу [31].

Так як в задачі є два матеріали було враховано що для Ti і Fe є різні константи. На відміну від теплоємності та теплопровідності кристалічної решітки, які є константами, теплопровідність і теплоємність хмари електронів потрібно розраховувати. Електронна теплопровідність рахується за формулою [30]:

$$k_e^{(i)} = k_{e0}^{(i)} \left(B^{(i)} T_L^{(i)} / \left(A^{(i)} (T_e^{(i)})^2 + B^{(i)} T_L^{(i)} \right) \right),$$

де A і B коефіцієнти які враховують частоту електрон-електрон і електрон-фонон взаємодій відповідно.

Через складність розрахунків сили електронно-фотонного зв'язку $G_{eL}(T_e)$ і теплоємності хмари електронів $C_e(T_e)$ їхнє значення величин було взято з таблиці Жигілея представленої на його сайті [32]. Для початкової температури матеріалу було взято кімнатну температуру – 300 К. В таблиці 2.3 показано параметри моделювання для Ti і Fe:

Таблиця 2.1. Параметри моделювання для Ti і Fe.

Параметр	Ti	Fe
G_{eL} [Вт м ⁻³ К ⁻¹]	Взято з таблиці [32]	Взято з таблиці [32]
C_e [Дж м ⁻³ К ⁻¹]	Взято з таблиці [32]	Взято з таблиці [32]
C_L [Дж м ⁻³ К ⁻²]	$2,3521 \times 10^6$ [33]	$3,675 \times 10^6$ [31]
k_{e0} [Дж м ⁻¹ с ⁻¹ К ⁻¹]	21,9 [33]	46,6 [31]
Плавка [К]	1941 [33]	1811 [31]
Температура кипіння [К]	3560 [33]	2750 [31]
Критична температура [К]	15500 [33]	8500 [31]
A [с ⁻¹ К ⁻²]	$6,16 \times 10^4$ [27]	$0,98 \times 10^7$ [31]
B [с ⁻¹ К ⁻¹]	$1,21 \times 10^{13}$ [27]	$2,8 \times 10^{11}$ [31]
α [см ⁻¹] (для $\lambda=1030$ нм)	4×10^5 [34]	4×10^5 [34]
T (для $\lambda=1030$ нм)	≈ 0	
R (для $\lambda=1030$ нм)	0,54	0,6173
τ_p [с]	213×10^{-15}	
F [мДж / см ²]	0,5	

РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ І ДВО-ТЕМПЕРАТУРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ

3.1. Дослідження мікроскопами СЕМ, ФІП та АФМ.

Для обробки та подальших досліджень було вибрано зразок з часом конденсації кожного шару 10 с, що мав товщину близько 100 нм, так як в його об'ємі повинна була утворитись найбільша частка інтерметаліду TiFe, саме яка і поглинає водень. Також не потрібно товстих шарів металів який може ускладнити потрапляння водню в глибину матеріалу.

Дослідження скануючим електронним мікроскопом і фокусуєчим іонним пучком, показало поверхню та поперечні перерізи необроблених та оброблених лазером зразків.

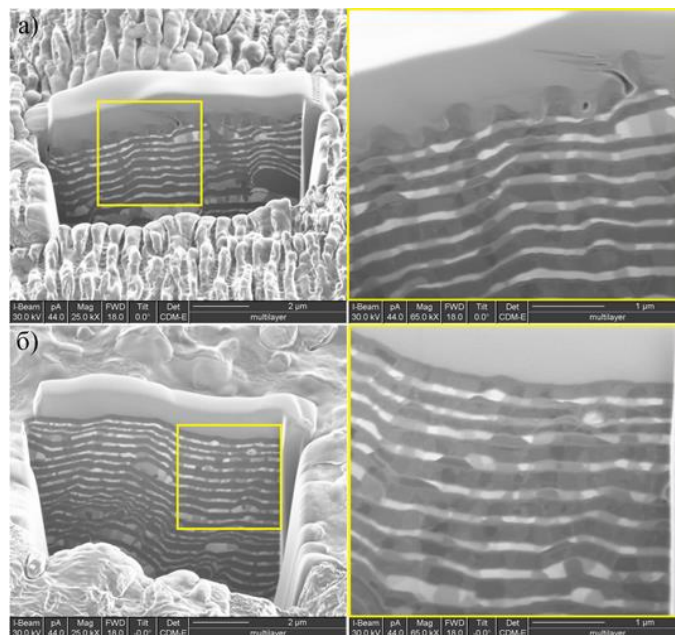


Рис.3.1. ФІП зображення поперечних перерізів зразків 2D системи конденсованих в вакуумно-дуговій установці наночарів Ti (світлий шар) / Fe (темний шар) з необробленою (б) й обробленою лазером поверхнею з утвореними на поверхні ЛППС наноструктурами (а).

На фотографіях ФІП показано поперечні перерізи зразків 2D системи Ti / Fe з необробленою й обробленою лазером поверхнею з утвореними на поверхні ЛППС наноструктурами (рис.3.1). На них добре видно періодичність утворених

металів Ti та Fe, товщина яких є в приблизно межах 90-100 нм. Також добре видно, що періодичні шари металів є не повністю однорідними, тобто крім світлих (титану) і темних (заліза) шарів металів показано ще і змішані відтінки – у вузьких областях двох компонентів можуть існувати дві інтерметалічні сполуки Fe_2Ti та $FeTi$. Це можливо пояснити тим, що через бінарну діаграму Ti-Fe може відбутись сплавлення двох тонких металічних шарів навіть за нижчих температур, ніж у масивних металів [35].

На знімках СЕМ було показано морфологію поверхні шарів Ti та Fe після конденсації в вакуумно-дуговій установці, та поверхню з утвореними на титані ЛППС наноструктурами (рис.3.2). На фото необроблених поверхонь (рис.3.2.а і б) видно що вони покриті великою кількістю неоднорідних частинок, що залишилось після плавлення. Обробка фемтосекундним лазерним променем призвела до утворення досить якісних і паралельних ЛППС (рис.3.2.в і в'), якщо взяти до уваги те, що зразок не був відполірованим та було багато нерівностей, які є побічним ефектом вакуумно-дугового осадження. З рис. 3.3 було визначено що період наноструктур становить 650-750 нм, напрям періодичних структур перпендикулярний поляризації лазера.

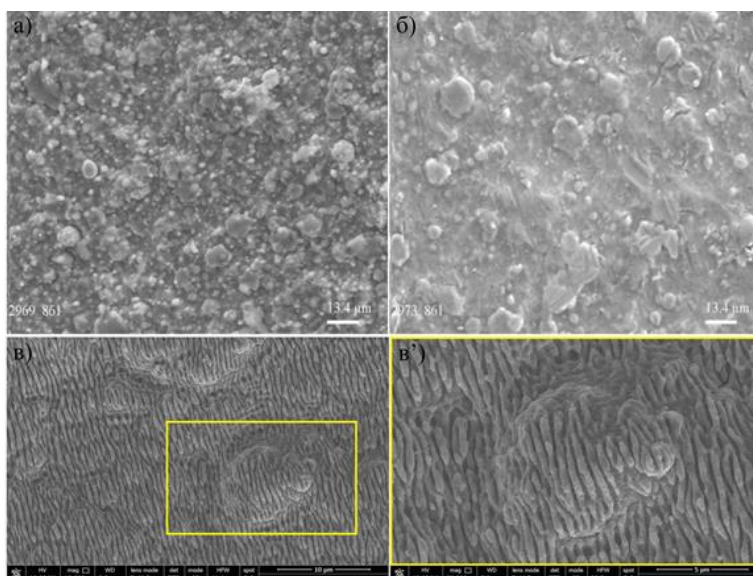


Рис.3.2. СЕМ фотографії поверхонь чистого заліза (а) та чистого титану (б) після конденсації вакуумної дуги, й обробленого титану фемтосекундними лазерними імпульсами з утвореними, в результаті обробки, на поверхні наноструктурами (в і в').

За результатами знятими АСМ було проведено аналіз шорсткості для п'яти випадково вибраних оброблених та необроблених частин поверхні однакової площі проекції 95,36 мкм². Всі визначені експериментальні дані значення площі поверхні обробленої лазером з утвореними наноструктурами були вищі ніж необробленої. Це свідчить про те що ЛППС розробляє поверхню. Всі дані занесені в таблицю 3.1.

Таблиця 3.1. Значення площі поверхні та їхні зображення, отримані АСМ, відносно площі проекції 95,36 мкм².

Зразок	Площа поверхні для п'яти випадково вибраних частин зразків, мкм ² .					
	1	2	3	4	5	Середнє значення
Ti-Fe оброблений лазером	136.691	134,578	132,351	132,057	136,347	134,405
Ti-Fe необролений лазером	123,707	123,836	123,513	122,829	122,577	123,292

Дослідження АСМ показали що фемтосекундна лазерна обробка з утворенням ЛППС збільшила площу поверхні в середньому на 9%.

3.2. Результати вимірювання дисперсії кута орієнтації ЛППС.

Для визначення дисперсії кута орієнтації ЛППС – DLOA ($\delta\theta$), що в свою чергу описує якість утворених наноструктур, було вибрано СЕМ зображення з досить великою площею 25 x 25 мкм² для достатнього аналізу направленості наноструктур. По векторах орієнтації наноструктур було складено графік та визначено кут DLOA, також було зроблено двовимірне перетворення Фур'є досліджуваної частини СЕМ зображення та оцінено кут діаметра, що повинен дорівнювати $2\delta\theta$. В обох дослідженнях дисперсії кута орієнтації $\delta\theta \approx 26^\circ$ (рис.3.3). Таке велике значення спровоковане тим, що зразок є невідполірованим та нерівномірним.

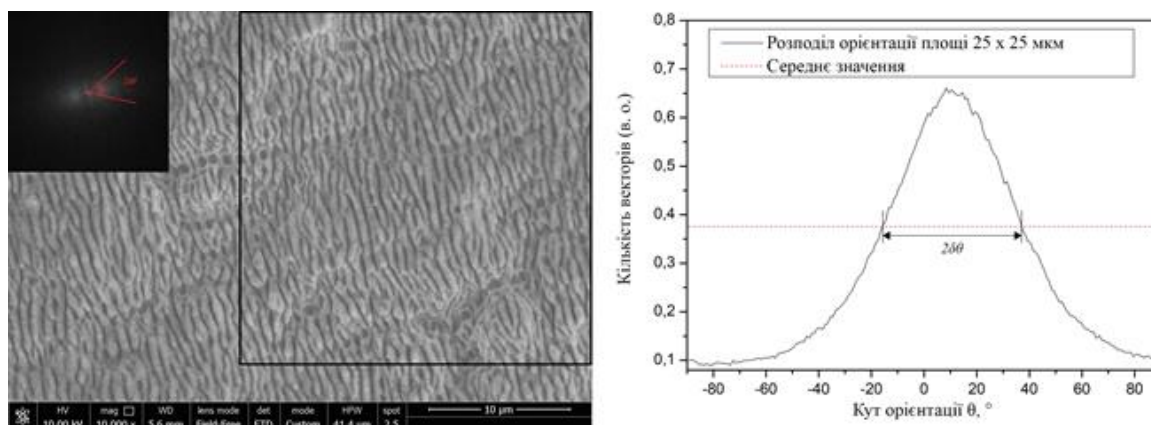


Рис.3.3. Утворені ЛППС на поверхні 2D системи металів Тi / Fe, графік розподілу кутів орієнтації наноструктур та двовимірне перетворення Фур'є досліджуваної частини даного СЕМ зображення (виділено чорним квадратом).

3.3. Результати аналізу поверхні рентгенівським фотоелектронним спектроскопом

При проведенні моніторингу спектрів поверхні зразка рентгенівським фотоелектронним спектроскопом було виявлено такі елементи: С 1s, Fe 2p, O 1s, Ti 2p, N 1s та Ca 2p. На поверхні зразка було виявлено аморфний вуглець та кілька карбонатів (С 1s при $\sim 288,2$ eВ). Всього було виявлено 43,5 % та 34,6 % вуглецю на поверхні необроблених та оброблених лазером зразках 2D наночастинкової системи Тi / Fe. Ці значення можливо розглядати як забруднення поверхні, що є нормальним для вакуумно-дугового осадження та лазерної обробки зі створенням ЛППС на відкритому повітрі. Сигнал O 1s продемонстрував два інтенсивні піки при 529,7 eВ, який передбачає поверхневі оксиди TiO₂ та Fe₂O₃, і 531,4 eВ, який пов'язаний з киснем у поверхневих карбонатах. Рівень ядра Fe 2p_{3/2} у спектрах РФС показує два піки 706,4 і 710,4 eВ, які пов'язані з хімічними станами Fe⁰ і Fe³⁺ відповідно. Подібно до заліза Ti 2p_{3/2} також знаходився у двох хімічних станах Ti⁰ і Ti⁴⁺ при піках 453,5 eВ і 458,4 eВ відповідно. Сполуки як заліза (Fe₂O₃) так і титану (TiO₂) з киснем переважають ніж метал в одному порядку. Також на поверхнях як обробленого лазером так і необробленого зразків було знайдено невелику кількість кальцію Ca²⁺ (пік Ca

2p_{3/2} при 347,2 eV), найімовірніше через забруднення поверхні, і азоту. Отримані результати РФС приведені в таблиці 3.2:

Таблиця 3.1. Результати РФС представлені у вигляді атомних відсотків окремих елементів та утворених сполук необробленої та обробленої лазером з утвореними ЛППС поверхонь.

Елемент	Ti / Fe необроблений		Ti / Fe оброблений лазером	
	Загальна кількість	Сполука та її кількість	Загальна кількість	Сполука та її кількість
Ti	2,3 %	2,0 % - TiO ₂	14,6 %	11,9 % - TiO ₂
		0,3 % - Ti ⁰		2,7 % - Ti ⁰
Fe	8,2 %	7,7 % - Fe ₂ O ₃	4,5 %	4,0 % - Fe ₂ O ₃
		0,5 % - Fe ⁰		0,5 % - Fe ⁰
C	43,5 %	11,9 % - CO ₃ ²⁻	34,6 %	11,9 % - CO ₃ ²⁻
		31,6 % - інші C		2,1 % - карбід 31,6 % - інші C
O	44,4 %	23,2 % - оксид	44,9 %	25,5 % - оксид
		21,2 % - CO ₃ ²⁻		19,4 % - CO ₃ ²⁻
Ca	0,3 % - Ca ²⁺		0,2 % - Ca ²⁺	
N	2,9 % - CN		1,2 %	1,1 % - CN
				0,1 % - нітрид

3.4. Результати рентгено-фазового аналізу поверхні.

При дослідженні обробленої та необробленої поверхні зразків багат шарової 2D системи металів Ti / Fe рентгено-фазовим аналізом обидва зразки мали аморфний галоген в діапазоні 20-35 °, і була виявлена лише одна різниця в піковій інтенсивності інтерметалічної сполуки TiFe. Після термічної обробки лазером з шарів Ti і Fe було синтезовано інтерметалічну сполуку TiFe, значно збільшився пік її фази та з'явився новий. Термічна обробка не є єдиною причиною збільшення вираженості піків, лазерна обробка також призвела до часткового видалення матеріалу з поверхні та утворились канавки (ЛППС). Так

як видно на рис. 3.1.а утворені канавки можуть досягати до межі між шарами Ті та Fe, що може відкрити доступ до інтерметалічної сполуки TiFe. Діаграми РФА необробленого та обробленого лазером з утвореними ЛППС на поверхні зразках показано на рис. 3.4.

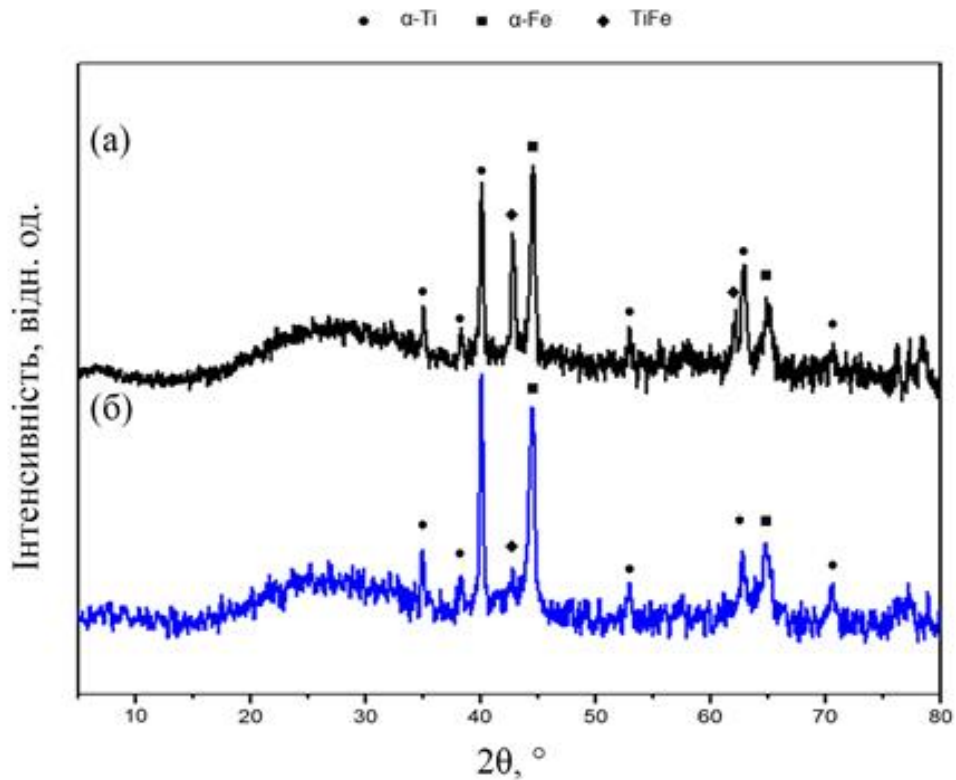


Рис. 3.4. Діаграми РФА обробленої лазером з утвореними на поверхні ЛППС (а) та необробленої (б) поверхонь.

3.5. Результати двох-температурного моделювання.

Розрахунок двох-температурної моделі проводився по матеріалу в глибину (в центрі Гауссового розподілу лазерної енергії) та по часі, також було враховано абляцію та шари матеріалів Ti і Fe (див. розд. 2.7). Моделювання проводилось за методом скінченних різниць, отже рівняння прогонки мають наступний вигляд:

$$T_{e_z}^{t+1} = \frac{\Delta t}{C_e^t} \left(k_e \frac{(T_{e_{z+1}}^t - 2T_{e_z}^t + T_{e_{z-1}}^t)}{\Delta z^2} - G_{eL}^{(i)} (T_{e_z}^t - T_{Lz}^t) + S_z^t \right) + T_{e_z}^t$$

$$T_{Lz}^{t+1} = \frac{\Delta t}{C_L} \left(k_L \frac{(T_{L_{z+1}}^t - 2T_{Lz}^t + T_{L_{z-1}}^t)}{\Delta z^2} + G_{eL}^{(i)} (T_{e_z}^t - T_{Lz}^t) \right) + T_{Lz}^t$$

Моделювання показало що вже через $\approx 0,75$ пс межа між шарами Ti і Fe де саме і повинна знаходитись інтерметалічна структура TiFe, починає нагріватись та її температура досягає 500 К (рис.3.5). Так як на поверхні при лазерній взаємодії температура досягає 3000 К, зрозуміло що через деякий проміжок часу температура межі між Ti і Fe значно збільшиться та спровокує створенню інтерметалічних зв'язків TiFe, що підтверджує результати отримані при рентгено-фазовому аналізі.

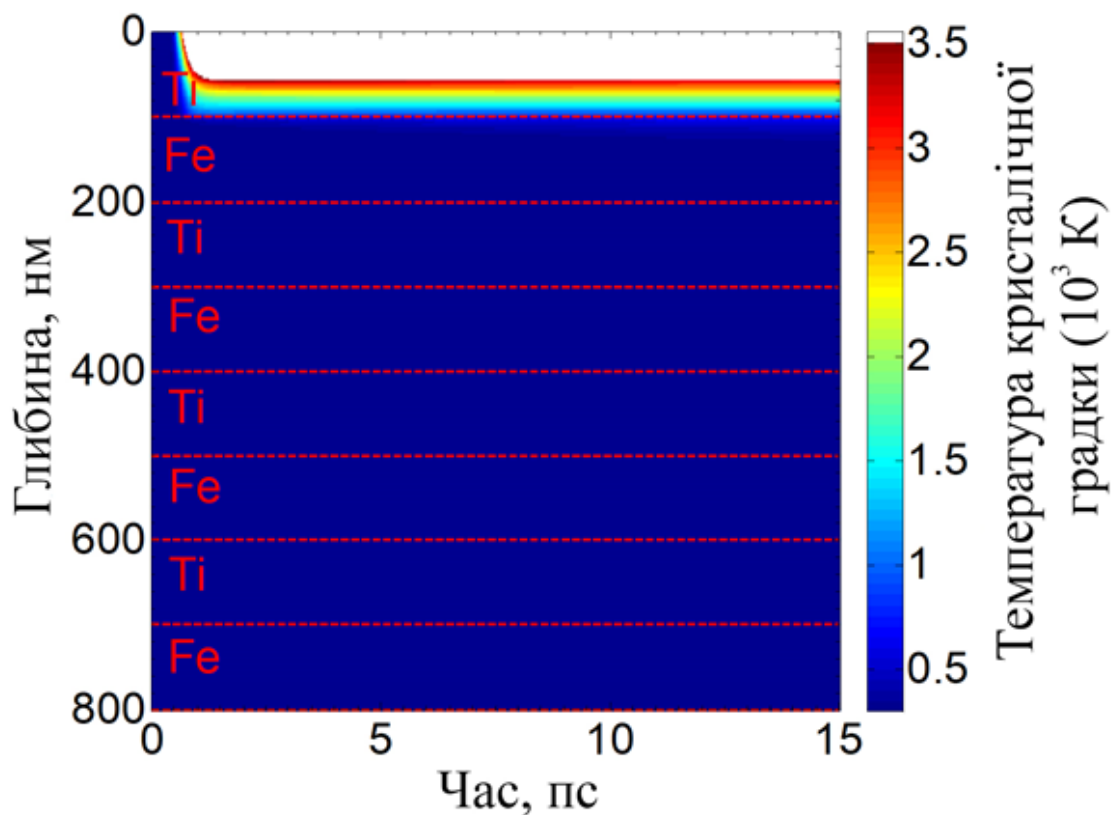


Рис.3.5. Температура кристалічної решітки після фемтосекундного лазерного імпульсу з флюенсом $F = 0,5$ мДж / см², білим кольором позначено матеріал який аблювався.

Також було змодельовано взаємодію другого лазерного імпульсу з матеріалом. Через те, що температура решітки титану досягає більшого значення за температуру кипіння заліза потрібно було прописати в програмі, що залізо не

може аблювати поки не відбудеться абляція верхнього шару титану. Результати показані на рис. 3.6.

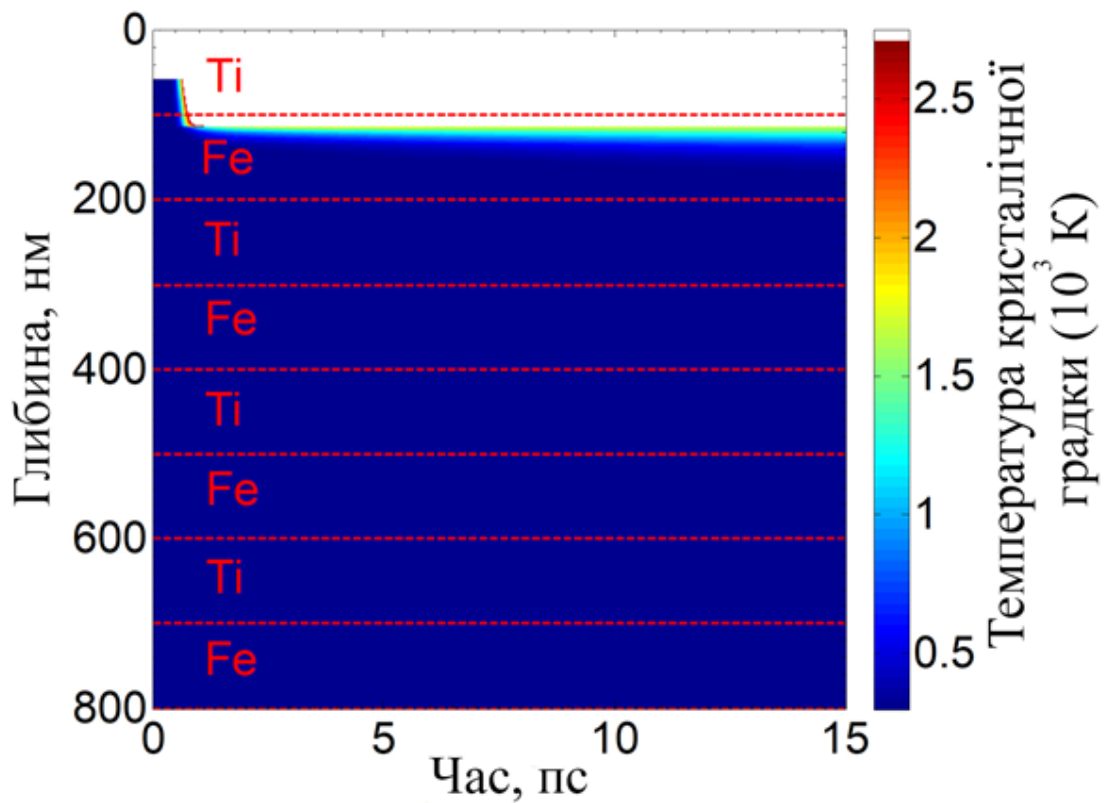


Рис.3.6. Температура кристалічної решітки після другого фемтосекундного лазерного імпульсу з флюенсом $F = 0,5 \text{ мДж} / \text{см}^2$, білим кольором позначено матеріал який аблювався.

На рис. 3.7. показано температуру кристалічної решітки після третього фемтосекундного лазерного імпульсу. Через малу теплоємність і високу теплопровідність заліза температура в матеріалі передається значно швидше та краще прогріває матеріал в глибину.

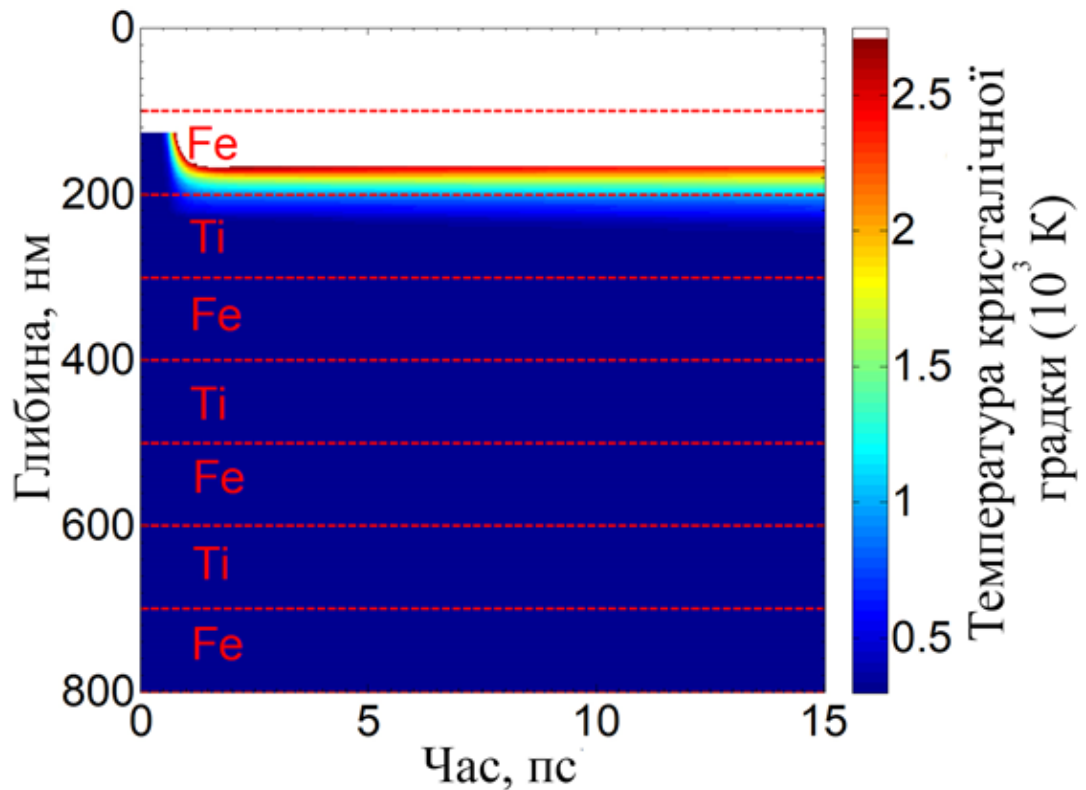


Рис.3.7. Температура кристалічної решітки після третього фемтосекундного лазерного імпульсу з флюенсом $F = 0,5 \text{ мДж} / \text{см}^2$, білим кольором позначено матеріал який аблювався.

Дво-температурне моделювання показало що в двох випадках, незалежно від верхнього шару матеріалу, чи це титан, чи залізо, межа між Ti і Fe, де саме і утворюються інтерметалічні зерна TiFe, з часом повинна значно нагрітись, тим самим спровокувати утворення нових сполук TiFe в об'ємі.

Дане дво-температурне моделювання є достатнім для дослідження передачі температури до межі між металами, але не може описати температурний вплив на утворення на поверхні ЛППС. Для більш точного опису потрібне включення в моделювання рівнянь Нав'є-Стокса для опису рідини та рівняння що описують випаровування [37]. Також потрібно вказати розміщення інтерметалічних сполук TiFe між шарами Ti та Fe, що є складним процесом, так як попередньо невідомо де вони утворяться при вакуумно дуговому осадженні.

ВИСНОВКИ

В цій науковій роботі було розглянуто актуальність використання 2D матеріалів, актуальність багат шарової 2D системи металів Ti / Fe, актуальність створення на поверхні ЛППС та їх основні переваги. Було описано електромагнітну теорію формування ЛППС, принцип роботи модифікованої вакуумно-дугової установки «Булат 3Т» в якій створювалась багат шарова структура. Також, окремо була описана фемтосекундна лазерна система, яка використовувалась для обробки цієї багат шарової структури Ti/Fe.

В експериментальній роботі було проведено підбір оптимальних параметрів для створення 2D шаруватої системи металів Ti/Fe в модифікованій вакуумно-дуговій установці «Булат 3Т», що включало підбір струму дуги для катодів Ti і Fe та часу осадження шарів металів. Для якісної лазерної обробки отриманого матеріалу було проведено підбір оптимальних лазерних параметрів на 20 Вт піко-фемтосекундному лазері «Pharos», що включало підбір потужності, часу тривалості лазерного імпульсу, частоти імпульсів, крок між лініями сканування та швидкості лазерного сканування поверхні матеріалу. Також було проведено велику кількість досліджень, що показали хороші результати, та моделювання, які їх описують.

Як РФС, так і РФА показали наявність інтерметалічної сполуки TiFe між шарами з титану та заліза, але після обробки фемтосекундними лазерними імпульсами з утворенням ЛППС, інтерметалічні сполуки TiFe стали більш вираженими. Застосований метод утворення ЛППС згенерував однорідні структури досить високої якості на великій площі навіть на неполірованій поверхні, щільно покритій численними дефектами та наплавленнями. Через це було створено більш розвинену поверхню багат шарової системи Ti/Fe, що прискорить поглинання / десорбцію газоподібного водню. Теплові ефекти, що виникають в результаті опромінення сполуки, були змодельовані для прогнозування області нагрівання, що допомогло описати збільшення об'єму утворених інтерметалічних сполук TiFe на практиці. Також було пораховано

ППП хвилю, середнього вільний пробіг якої при ідеальних умовах повинен дорівнювати періоду утворених ЛППС.

Результати цієї роботи мають високу перспективність, так як на даний момент все більше розвивається екологічна воднева енергетика. Дослідження покращення поверхні за допомогою лазерно індукованих періодичних поверхневих структур на 2D системі металів Ti / Fe, в цій роботі показали, що є можливість виготовляти з цього матеріалу дешеві і якісні чутливі елементи сенсорів водню, та ефективні і безпечні контейнери для його зберігання.

Недоліком даного методу створення активного елемента для сенсорів водню є серійне виробництво яке можливе тільки з втручанням людини оператора. При виготовленні матеріалу потрібно змінювати підкладки і катоди, та герметично закривати установку для створення вакууму, лазер для якісної обробки повинен бути добре налаштований, зразок повинен бути правильно виставлений в фокусі ф-тета лінзи гальвосканера, що важко зробити без втручання людини. Для того щоб матеріал був виготовлений виключно роботами, потрібно винаходити повністю нову покращену лінію виробництва і роботизовану вакуумно-дугову установку.

Утворена 2D шарувата система наночарів металів Ti / Fe оброблена ультракороткими лазерними імпульсами дозволяє створення, як значно дешевшого чутливого елемента для сенсора водню так і безпечного та стабільного використання матеріалу для систем зберігання та транспортування водню. Дані водневі сенсори будуть значно дешевші за свої аналоги на ринку, тим самим дозволять значно здешевити екологічні водневі системи. Орієнтована ціна виготовлення даного чутливого елемента для сенсора буде в районі 5 грн: 4 грн для створення 2D шаруватої системи Ti / Fe та 1 грн для лазерної обробки матеріалу.

По даній науковій роботі було написано та подано статтю в інтернаціональний журнал «Nanomaterials» компанії MDPI [38].

СПИСКИ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Garcia, Joelson C., et al. "Group IV graphene-and graphane-like nanosheets." *The Journal of Physical Chemistry C* 115.27 (2011): 13242-13246.
2. Demchishin, A. V., et al. "Structure, phase composition and microhardness of vacuum-arc multilayered Ti/Al, Ti/Cu, Ti/Fe, Ti/Zr nano-structures with different periods." *Applied Surface Science* 342 (2015): 127-135.
3. Liu, Hanwen, et al. "2D metals by repeated size reduction." *Advanced Materials* 28.37 (2016): 8170-8176.
4. Nambu, T., et al. "Electronic structure and hydriding property of titanium compounds with CsCl-type structure." *Journal of alloys and compounds* 293 (1999): 213-216.
5. Endo, N., Shimoda, E., Goshome, K., Yamane, T., Nozu, T., & Maeda, T. Operation of a stationary hydrogen energy system using TiFe-based alloy tanks under various weather conditions. *International Journal of Hydrogen Energy* **2020**, 45(1), 207-215.
6. Gnilitzkyi, Iaroslav, et al. "High-speed manufacturing of highly regular femtosecond laser-induced periodic surface structures: physical origin of regularity." *Scientific reports* 7.1 (2017): 1-11.
7. Derrien, Thibault J-Y., et al. "Possible surface plasmon polariton excitation under femtosecond laser irradiation of silicon." *Journal of Applied Physics* 114.8 (2013): 083104.
8. Temple, P., and M. Soileau. "Polarization charge model for laser-induced ripple patterns in dielectric materials." *IEEE Journal of Quantum Electronics* 17.10 (1981): 2067- 2072.
9. Rebollar, Esther, Marta Castillejo, and Tiberio A. Ezquerro. "Laser induced periodic surface structures on polymer films: From fundamentals to applications." *European Polymer Journal* 73 (2015): 162-174.
10. Yasumaru, N., K. Miyazaki, and J. Kiuchi. "Femtosecond-laser-induced nanostructure formed on hard thin films of TiN and DLC." *Applied Physics A* 76.6 (2003): 983-985.

11. Rotella, Giovanna, et al. "Innovative high-speed femtosecond laser nano-patterning for improved adhesive bonding of Ti6Al4V titanium alloy." *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology* 18 (2017): 101-106.
12. Koch, J., et al. "Nanotexturing of gold films by femtosecond laser-induced melt dynamics." *Applied Physics A* 81.2 (2005): 325-328.
13. Antończak, Arkadiusz J., et al. "The influence of process parameters on the laser-induced coloring of titanium." *Applied Physics A* 115.3 (2014): 1003-1013.
14. Gnilitzkyi, Iaroslav, et al. "Cell and tissue response to nanotextured Ti6Al4V and Zr implants using high-speed femtosecond laser-induced periodic surface structures." *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* 21 (2019): 102036.
15. Vorobyev, A. Y., and Chunlei Guo. "Multifunctional surfaces produced by femtosecond laser pulses." *Journal of Applied Physics* 117.3 (2015): 033103.
16. Yasumaru, Naoki, Kenzo Miyazaki, and Junsuke Kiuchi. "Control of tribological properties of diamond-like carbon films with femtosecond-laser-induced nanostructuring." *Applied Surface Science* 254.8 (2008): 2364-2368.
17. Gnilitzkyi, Iaroslav, et al. "Nano patterning of AISI 316L stainless steel with nonlinear laser lithography: Sliding under dry and oil-lubricated conditions." *Tribology International* 99 (2016): 67-76.
18. Long, Jiangyou, et al. "Superhydrophobic surfaces fabricated by femtosecond laser with tunable water adhesion: from lotus leaf to rose petal." *ACS applied materials & interfaces* 7.18 (2015): 9858-9865.
19. Xing, Wei, et al. "Anti-icing aluminum alloy surface with multi-level micro-nano textures constructed by picosecond laser." *Materials & Design* 183 (2019): 108156.
20. Bonse, Jörn, and Stephan Gräf. "Maxwell Meets Marangoni—A Review of Theories on Laser-Induced Periodic Surface Structures." *Laser & Photonics Reviews* 14.10 (2020): 2000215.
21. Демчишин, А. В., et al. "Модифицированная вакуумно-дуговая установка Булат-3Т." *Современная электрометаллургия* 3 (2009): 40-42.

22. Саблев, Л. П., et al. "Электродуговой испаритель металлов с магнитным удержанием катодного пятна." *Приборы и техника эксперимента* 4 (1976): 247-249.
23. Püspöki, Zsuzsanna, et al. "Transforms and operators for directional bioimage analysis: a survey." *Focus on Bio-Image Informatics*. Springer, Cham, 2016. 69-93.
24. Bonse, J., Rosenfeld, A., & Krüger, J. On the role of surface plasmon polaritons in the formation of laser-induced periodic surface structures upon irradiation of silicon by femtosecond-laser pulses. *Journal of Applied Physics* **2009**, 106(10), 104910.
25. Derrien, T. Y., Koter, R., Krüger, J., Höhm, S., Rosenfeld, A., & Bonse, J. Plasmonic formation mechanism of periodic 100-nm-structures upon femtosecond laser irradiation of silicon in water. *Journal of Applied Physics* **2014**, 116(7), 074902.
26. Eesley, G. L. "Observation of nonequilibrium electron heating in copper." *Physical review letters* 51.23 (1983): 2140.
27. Levy, Yoann, et al. "Relaxation dynamics of femtosecond-laser-induced temperature modulation on the surfaces of metals and semiconductors." *Applied Surface Science* 374 (2016): 157-164.
28. Lin, Zhibin, Leonid V. Zhigilei, and Vittorio Celli. "Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium." *Physical Review B* 77.7 (2008): 075133.
29. Bulgakova, Nadezhda M., et al. "A general continuum approach to describe fast electronic transport in pulsed laser irradiated materials: The problem of Coulomb explosion." *Applied Physics A* 81.2 (2005): 345-356.
30. Gaković, B., et al. "Partial ablation of Ti/Al nano-layer thin film by single femtosecond laser pulse." *Journal of Applied Physics* 122.22 (2017): 223106.
31. Tsibidis, George D., et al. "Modelling periodic structure formation on 100Cr6 steel after irradiation with femtosecond-pulsed laser beams." *Applied Physics A* 124.1 (2018): 27.

32. Zhigilei, L.V. Database on “Electron-Phonon Coupling and Electron Heat Capacity in Metals at High Electron Temperatures”. Электронный ресурс. Режим доступа: <https://faculty.virginia.edu/CompMat/electron-phonon-coupling/>
33. Lide, David R., ed. *CRC handbook of chemistry and physics*. Vol. 85. CRC press, (2004).
34. Johnson, P. B., and R. W. Christy. "Optical constants of transition metals: Ti, v, cr, mn, fe, co, ni, and pd." *Physical review B* 9.12 (1974): 5056.
35. Hong, B. O., et al. "Thermodynamic re-assessment of Fe–Ti binary system." *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 22.9 (2012): 2204-2211.
36. Hosking, M. W., et al. "The dielectric constant of liquid nitrogen over the frequency range 0.5 to 10.4 GHz." *Superconductor Science and Technology* 6.7 (1993): 549.
37. Tsuchiya, Tohru, et al. "Combustion synthesis of TiFe-based hydrogen storage alloy from titanium oxide and iron." *International journal of hydrogen energy* 38.16 (2013): 6681-6686.
38. Kuznietsov, O. V., Tsibidis, G. D., Demchishin, A. V., Demchishin, A. A., Babizhetskyy, V., Saldan, I., ... & Gnilitskyi, I. "Femtosecond Laser-Induced Periodic Surface Structures on 2D Ti-Fe Multilayer Condensates". *Nanomaterials* (2021), 11(2), 316.