

УДК 621.373.8

## ЛАЗЕРНАЯ АБЛЯЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МИШЕНЕЙ В ЖИДКОСТИ ЦУГАМИ НАНОСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ

© 2022 г. А. А. Антипов<sup>1, \*</sup>, А. Г. Путилов<sup>1</sup>, А. В. Осипов<sup>2</sup>, А. Е. Шепелев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН –  
филиал Федерального государственного учреждения “Федеральный научно-исследовательский центр  
“Кристаллография и фотоника” Российской академии наук”, Шатура, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
“Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых”, Владимир, Россия

\*E-mail: antiplit@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.01.2022 г.

После доработки 07.02.2022 г.

Принята к публикации 21.02.2022 г.

Изучен процесс лазерной абляции твердых мишеней в жидкости под действием импульсов микро-секундной длительности специально разработанного твердотельного лазера. Отдельное внимание уделено исследованиям пространственно-временных и энергетических характеристик лазера. Показано, что микросекундный лазерный импульс состоит из цуга импульсов короткой длительности с высокой частотой повторения, при воздействии которого формируются наночастицы различного размера.

DOI: 10.31857/S0367676522060035

### ВВЕДЕНИЕ

Наноматериалы на основе благородных металлов (серебро, золото и т.д.) обладают рядом уникальных комбинаций новых физических и химических свойств [1]. Одним из направлений развития фотовольтаики является возможность использования наночастиц золота и серебра, которые обладают поверхностным плазмонным резонансом [2, 3]. Развитие данного направления может способствовать созданию плазмонных солнечных элементов [4], сенсоров нового поколения основанных на принципе ГКР [5], диагностики и терапии различных заболеваний [6, 7]. Поэтому синтез наночастиц и наноматериалов является перспективной и актуальной задачей, направленной на контроль параметров наночастиц (размер, форма, состав), определяющих дальнейшее использование материалов в различных приложениях.

Одним из перспективных методов формирования наноразмерных материалов является метод лазерной абляции материала в жидкость [8]. Данным методом формируются беспримесные частицы малого размера с возможностью их контроля. Контроль осуществляется путем варьирования параметров и характеристик лазерного излучения (длина волны, энергия импульса, длительность и частота следования импульсов и др.), что способствует формированию наноструктур с требуемыми

ми характеристиками. Результаты синтеза наночастиц в жидкости с применением Nd:YAG или Yb:YAG лазеров представлены в ряде работ (см, например, [9–16] и табл. 1).

Следует отметить, что данный подход, основанный на изменении энергетических и пространственно-временных параметров воздействующего лазерного излучения, неоднократно применялся для повышения эффективности абляции материалов при решении, как правило, технологических задач обработки материалов. Результаты ряда работ показывают, что при определенных параметрах излучения достигается увеличение скорости перфорации и улучшение качества формируемых отверстий, качества реза и сварного шва [17–20].

Однако анализ проведенных работ в области формирования наноразмерных материалов методом лазерной абляции в жидкость показывает, что задача оптимизации параметров воздействующего лазерного излучения и поиск эффективных режимов воздействия для формирования беспримесных частиц различного контролируемого размера остается актуальной до сих пор.

В частности, в одной из недавних работ установлено, что изменение длительности воздействующего лазерного импульса и повышение плотности его энергии приводят как к увеличению среднего

**Таблица 1.** Результаты синтеза наночастиц в жидкости с применением Nd:YAG или Yb:YAG лазеров

Материал	Жидкость	Размер частиц, нм	Длина волны излучения, нм	Ссылка
Au	Вода	18	1064	10
	Вода	4–130	800	11
	Вода	11	532	12
	Расплав неорганических солей (NaNO <sub>3</sub> )	10–30	1060–1070	16
	Вода	10–20	1064	15
Ag	Вода	11.4	532	13
	Вода	18	1064	14

размера, так и к дисперсии распределения и возможной фрагментации частиц [21].

В данной работе представлены первые экспериментальные результаты по формированию частиц методом лазерной абляции материала в жидкость излучением цугами импульсов наносекундной длительности с длиной волны 0.75 мкм [22].

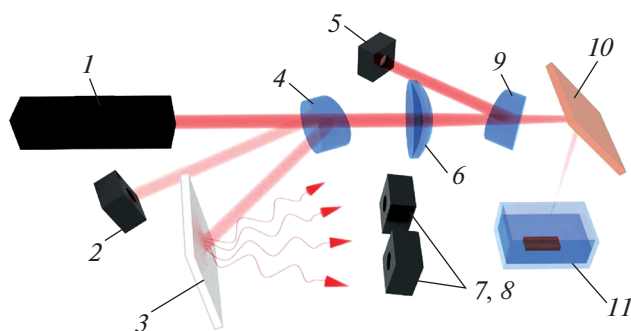
#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для абляции металлических мишеней нами был разработан и создан твердотельный лазер на основе александрита Cr<sup>3+</sup>: BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, представляющим собой лазерный кристалл с хорошими оптическими, термомеханическими и генерационными свойствами [22]. Резонатор лазера был образован системой двух плоских зеркал с оптимальным коэффициентом отражения выходного рλ ≈ 80% на рабочей длине волны. Активный элемент был

выполнен в виде цилиндра Ø6.3 × 100 мм с просветленными торцами на рабочих длинах волн в диапазоне от 700 до 820 нм. Накачка осуществлялась излучением импульсной ксеноновой лампы, помещенной вместе с активным элементом в эллиптический отражатель. При этом была получена генерация излучения на переходе, соответствующим основной длине волны 750 нм. Система охлаждения лазера была реализована путем прокачки дистиллированной воды комнатной температуры.

Схема эксперимента по формированию частиц методом лазерной абляции материала в жидкость приведена на рис. 1, основные характеристики излучения лазера на александрите приведены в табл. 2. В работе экспериментально исследовались три типа материала (медь, золото, серебро) с различными теплофизическими и оптическими свойствами. Выбор указанных материалов обусловлен их широким использованием в различных отраслях науки и техники.

Изменение импульсной энергии излучения осуществлялось за счет изменения энергии накачки импульсных ламп. Формирование на мишени лазерного пучка с определенной площадью поперечного сечения и соответственно с определенной плотностью энергии импульса обеспечивалось путем использования в схеме плосковыпуклой фокусирующей линзы ( $f \approx 250$  мм). Для измерения энергии микросекундного цуга использовался пирозлектрический преобразователь PE-25 со спектральным диапазоном чувствительности 0.15–3 мкм и диапазоном измерений 8 мкДж–10 Дж. Первичная обработка и документирование результатов измерений выполнялись с использованием интерфейса Juno. При этом энергетические параметры воздействующего излучения измерялись косвенно с учетом коэффициентов отражения от граней и пропускания оптического клина и линзы (рис. 1).



**Рис. 1.** Оптическая схема эксперимента, где 1 – лазер на александрите, 2 – пирозлектрический преобразователь PE-25 (Orphir), 3 – диффузный экран, 4, 9 – клин оптический, 5 – анализатор профиля лазерного пучка Ругосам III (Orphir), 6 – линза, 7 – фотоприемник OD-08A (Avesta), 8 – спектрометр HR4000 (Ocean Optics), 10 – поворотное зеркало, 11 – ювета с мишенью.

**Таблица 2.** Основные характеристики лазера на александрите

Параметр	Значение
Длина волны излучения, нм	750
Ширина спектра излучения, нм	1
Длительность импульсов в цуге, нс	400
Длительность цуга, мкс	100–220
Частота следования импульсов в цуге, кГц	170–250
Энергия цуга импульсов, Дж	0.5–3.5
Частота следования цугов, Гц	3–15

**Таблица 3.** Основные характеристики лазерного излучения в зависимости от эксперимента

Параметр	Номер эксперимента				
	1	2	3	4	5
Материал мишени	Ag	Ag	Ag	Cu	Au
Длительность цуга, мкс	210	190	210	120	210
Частота повторения цугов, Гц	5	5	3	30	15
Энергия цуга, Дж	2.8	2	2.5	1.25	3.45

Длина волны и длительность цуга излучения измерялись с помощью спектрометра HR4000 (разрешение не хуже 1 нм) и фотоприемника OD-08A (постоянная времени 0.4 нс) с осциллографом Rigol соответственно путем регистрации излучения, отраженного от диффузного экрана. Распределение плотности энергии и диаметр поперечного сечения пучка лазерного излучения оценивались анализатором профиля лазерного пучка PY-III HR. Для соответствия плотности энергии измеряемого излучения и порогового значения плотности энергии для матричного фотоприемника анализатора PY-III HR в схеме дополнительно использовались ослабляющие светофильтры.

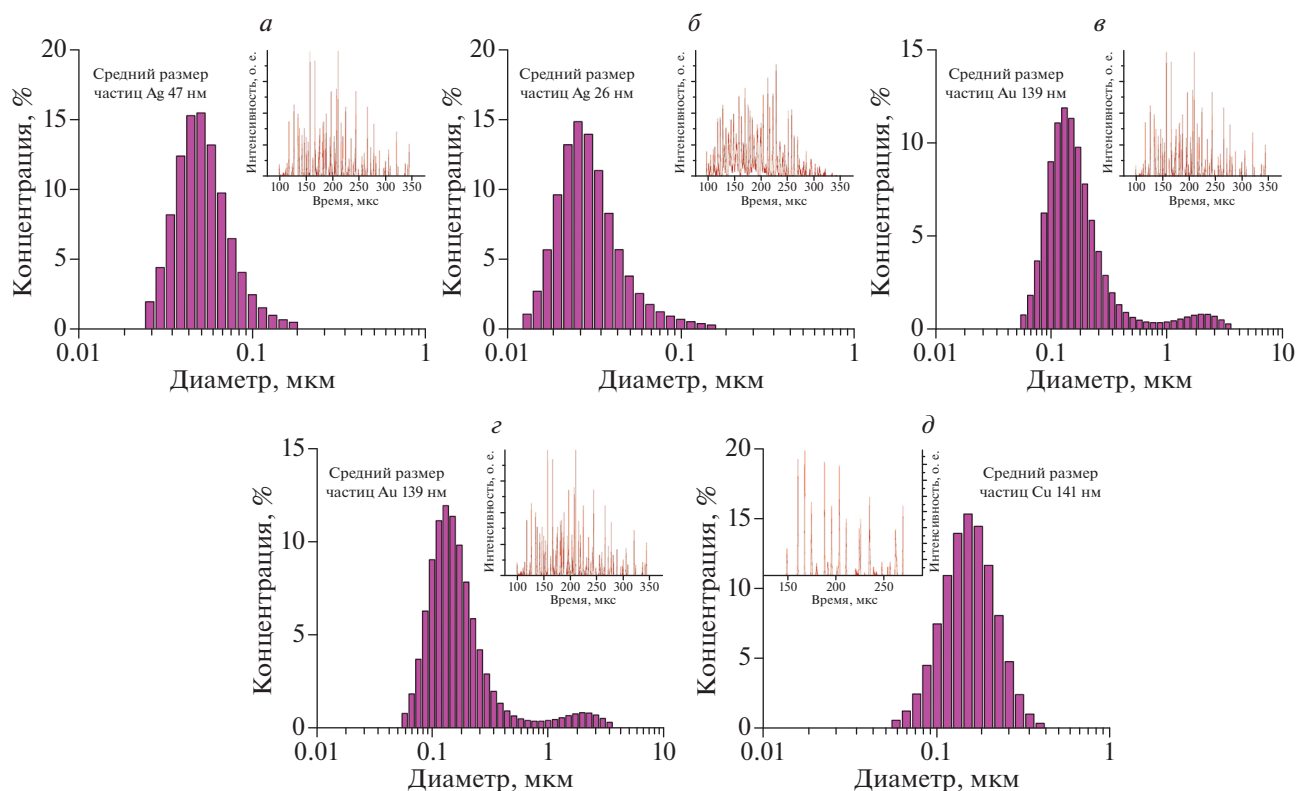
Однокомпонентные коллоидные растворы формировались методом лазерной абляции материала в жидкость. Для различных материалов мишеней нами экспериментально определены параметры воздействующего излучения, способствующие образованию на границе раздела мишень-жидкость плазменного факела. Плотность энергии цуга лазерного излучения составила для Cu – 52; Au – 46; Ag – от 33 до 39 Дж/см<sup>2</sup>. Плазменный факел формировался в воздушном пузыре, так как локальный лазерный нагрев мишени

приводит к повышению ее температуры превышающей температуру кипения жидкости. При локальном воздействии происходило поверхностное плавление мишени и быстрое ее остывание, в зависимости от теплофизических свойств. Варьируя частотой лазерного излучения, образование плазменного факела с различной интенсивностью происходило за разное время облучения от 10 до 20 с. После образования оптического пробоя начинался процесс сканирования мишени со скоростью, не превышающей 2 мм/с. Увеличение скорости приводило к тому, что мишень не успевала нагреться и плазменный факел не возникал. Параметры воздействующего лазерного излучения для различных материалов мишени представлены в табл. 3.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования однокомпонентных растворов с определением среднего размера частиц проводились на лазерном анализаторе размера частиц Horiba LB-550. Гистограммы распределения частиц по размерам приведены на рис. 2.

Полученные гистограммы свидетельствуют о формировании наночастиц в процессе лазерной аб-



**Рис. 2.** Гистограммы распределения размеров частиц и графики временной формы цуга, воздействующего на различные мишень импульса лазерного излучения: эксперимент № 1 (а), № 2 (б), № 3 (в), № 4 (г), № 5 (д).

ляции мишеней при различных параметрах воздействующего лазерного излучения, таких как частота следования, временная форма и энергия цуга. Образование бимодальных распределений можно объяснить режимом лазерного воздействия. Разработанный и используемый нами твердотельный лазер работает в режиме свободной генерации. Временная форма воздействующего высокоэнергетического импульса лазерного излучения представляет собой цуг высокоинтенсивных импульсов короткой длительности, следующих с высокой частотой повторения. Длительность, форма и энергия такого цуга определяются параметрами резонатора и зависят от параметров излучения накачки, таких как энергия и длительность импульса.

Воздействие на мишень такого цуга с одной стороны аналогично воздействию единичного лазерного моноимпульса (оглабающая цуга), с другой — воздействию отдельных лазерных пиков наносекундной длительности. Если усреднить количество импульсов в цуге по амплитуде и длительности, то получается единичный импульс длительностью по уровню 1/2 от максимальной амплитуды ~400 нс. Частота следования импульсов в цуге составляет ~200 кГц. В каждой отдель-

ной серии экспериментов воздействие на мишень происходило при различной энергии и частоте следования импульсов накачки, что влияло на длительность лазерного цуга и количества импульсов в нем. Для каждого эксперимента статистически высчитывалось количество лазерных импульсов в цуге, их интенсивность и длительность. В этом случае импульсную плотность мощности и энергии необходимо пересчитать под параметр каждого отдельного пика, принимая, что площадь воздействия на мишень для каждого отдельного пика остается такая же, как и для цуга в целом. Усредненный по длительности импульс и зависимость импульсной плотности мощности и энергии на мишени изображены на рис. 3.

Анализ результатов, представленных в виде гистограмм на рис. 2, позволяет сделать вывод, что линейные размеры наночастиц зависят от воздействующего цуга лазерных импульсов и составляют от десятков до нескольких сотен нанометров. Размеры наночастиц, сформированных методом абляции в жидкости излучением лазера на александрите, сопоставимы с размерами наночастиц, полученных абляцией излучением других лазерных источников.

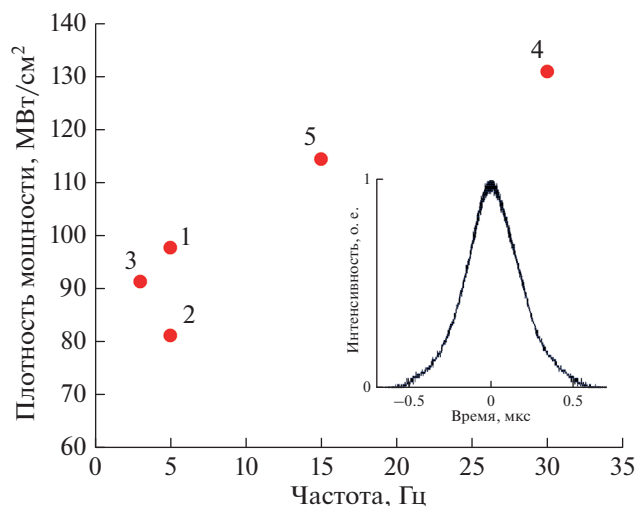


Рис. 3. Усредненный по длительности импульс и зависимость импульсной плотности мощности и энергии на мишени в экспериментах № 1–5.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан и создан твердотельный лазер на базе кристалла александрита, генерирующий импульсы излучения микросекундной длительности для лазерной абляции материала в жидкость. Проведены исследования спектральных, энергетических и пространственно-временных параметров и характеристик излучения лазера. Показано, что лазерный импульс представляет собой пучок импульсов короткой длительности – 400 нс с высокой частотой повторения порядка 200 кГц. Временная форма и количество коротких импульсов в пучке варьируется изменением энергии накачки. Экспериментально показано, что формирование плазменного факела зависит как от времени локального воздействия, так и скорости сканирования, которая в данном случае не должна превышать 2 мм/с. В зависимости от энергетических и временных параметров пучка лазерных импульсов, воздействующего на мишени, формируются коллоидные растворы с наночастицами различного размера без формирования агломератов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 19-29-10022, № 20-02-00515, № 20-32-90052) и Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по теме государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ghosh S.K., Pal T. // Chem. Rev. 2007. V.107. P. 4797.
2. Atwater H.A., Polman A. // Nature Mater. 2010. V. 9. P. 205.
3. Pillai S., Green M.A. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2010. V. 94. P. 1481.
4. Clavero C. // Nature Photon. 2014. V. 8. P. 95.
5. Fleischmann M., Hendra P.J., McQuillan A.J. // Chem. Phys. Lett. 1974. V. 26. P. 163.
6. Conde J., Doria G., Baptista P. // J. Drug. Deliv. 2012. V. 1. Art. No. 751075.
7. Cho S.H. // Phys. Med. Biol. 2005. V. 50. P. 163.
8. Antipov A.A., Arakelian S.M., Kutrovskaya S.V. et al. // Opt. Spectrosc. 2014. V. 116. P. 324.
9. Amendola V., Meneghetti M. // Chem. Phys. 2009. V. 11. P. 3805.
10. Compagnini G., Scalisi A., Puglisi O. // Chem. Phys. 2002. V. 4. P. 2787.
11. Nichols W.T., Sasaki T., Koshizaki N. // Appl. Phys. 2006. V. 100. Art. No. 114913.
12. Compagnini G., Messina E., Puglisi O., Nicolosi V. // Appl. Surf. Sci. 2007. V. 254. P. 1007.
13. Link S., El-Sayed M.A. // Int. Rev. Phys. Chem. 2000. V. 19. P. 409.
14. Tsuji T., Thang D.H., Okazaki Y. et al. // Appl. Surf. Sci. 2008. V. 254. P. 5224.
15. Kucherik A.O., Ryabchikov Y.V., Kutrovskaya S.V. et al. // Chem. Phys. Chem. 2017. V. 18. P. 1185.
16. Жильникова М.И., Раков И.И., Уваров О.В., Шафеев Г.А. // Квант. электрон. 2021. Т. 51. № 4. С. 320.
17. Басиев Т.Т., Гаврилов А.В., Осико В.В. и др. // Квант. электрон. 2007. Т. 37. № 1. С. 99.
18. Chludzinski M., Churiaque C., Fernandez-Vidal S.R. et al. // Opt. Laser Technol. 2021. V. 134. Art. No. 106583.
19. Солохин С.А., Сметанин С.Н., Гаврилов А.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2012. Т. 76. № 10. С. 1242; Solokhin S.A., Smetanin S.N., Gavrilov A.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2012. V. 76. No. 10. P. 1115.

20. *Lehane C., Kwok H.S.* // Appl. Phys. A. 2001. V. 73. No. 1. P. 45.
21. *Imam H., Elsayed K., Ahmed M.A., Ramdan R.* // Opt. Photon. J. 2012. V. 2. P. 73.
22. *Антипов А.А., Путилов А.Г., Осипов А.В., Шенелев А.Е.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. С. 1593; *Antipov A.A., Putilov A.G., Osipov A.V., Shepelev A.E.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 11. P. 1359.

## Laser ablation of metal targets in a liquid by trains of nanosecond pulses

**A. A. Antipov<sup>a,\*</sup>, A. G. Putilov<sup>a</sup>, A. V. Osipov<sup>b</sup>, A. E. Shepelev<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Institute on Laser and Information Technologies of Russian Academy of Sciences—Branch of Federal Scientific Research Center “Crystallography and Photonics” of the Russian Academy of Sciences, Shatura, 140700 Russia*

<sup>b</sup> *Vladimir State University, Vladimir, 600000 Russia*

*\*e-mail: antiplit@yandex.ru*

The process of laser ablation of solid targets in a liquid carried out by a specially designed microsecond solid-state laser is studied. Special attention is paid to studies of the spatial, time domain and energy characteristics of the laser. It is shown that a microsecond laser pulse consists of a train of short-duration pulses with a high repetition rate, under the influence of which nanoparticles of various sizes are formed.