УДК 535.621.373.826.

# ВЛИЯНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЖИДКОСТИ НА ПРОЦЕСС ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ МЕТАЛЛОВ

© 2015 В.С. Казакевич, П.В. Казакевич, П.С. Яресько, Д.А. Камынина

Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева РАН

Статья поступила в редакцию 23.11.2015

Обнаружены различия в осаждении частиц на поверхность мишени при использовании жидкого азота и жидкого аргона в качестве сред для импульсной лазерной абляции металлов. При использовании жидкого аргона процесс осаждения агрегатов частиц меди вблизи области взаимодействия лазерного излучения с веществом носит более выраженный характер, что проявляется в смещении и уширении полосы поглощения поверхности в длинноволновую область спектра относительно спектра поглощения аблированной мишени в среде жидкого азота. Зафиксировано неоднородное осаждение частиц золота на поверхность подложки при использовании жидкого аргона. Получены данные о динамике изменения спектров поглощения медных наночастиц в среде этанола при использовании метода лазерной абляции в жидкости в диапазоне давлений от 1 до 100 атм. *Ключевые слова*: лазерная абляция, наночастицы, криогенная температура, модификация поверхности, осаждение, давление.

Работа поддержана в рамках постановления правительства Самарской области (от 07.05.2015 № 244) об утверждении Порядка назначения денежных выплат молодым ученым и конструкторам, работающим в Самарской области.

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Под «лазерной абляцией» понимают процесс удаления вещества под воздействием лазерного излучения с поверхности твердой мишени. В многочисленных экспериментах была осуществлена лазерная абляция материалов в газовых и жидких средах, а также в вакууме. Данным методом можно получать широкий спектр тонких пленок, микро- и наночастиц, а также производить микронную, субмикронную и нано модификацию поверхности. Морфологию продуктов абляции можно изменять, варьируя различные параметры лазерного излучения (длина волны лазерного излучения, плотность энергии, длительность лазерного импульса), а также температуру подложки и состояние среды, окружающей образец. Разнообразие материалов и покрытий, получаемых методом лазерной абляции, обуславливает их применение в различных приложениях: полупроводниковые приборы, электроды, износостойкие и теплоизоляционные покрытия, катализаторы, сенсорные устройства, биомедицина и др. Лазерная абляция в жидкости является

Казакевич Владимир Станиславович, кандидат физикоматематических наук, заместитель директора по научной работе. E-mail: kazakevich@fian.smr.ru.

Казакевич Павел Владимирович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник.

*E-mail: kazakevich\_pv@fian.smr.ru.* 

Яресько Павел Сергеевич, инженер-исследователь. E-mail: yarepav@gmail.com

Камынина Дарья Александровна, инженер СФ ФИАН. E-mail: kamyninada@gmail.com перспективным методом получения наноматериалов. По сравнению с другими физическими и химическими методами, лазерная абляция имеет ряд преимуществ. Среди них, например, отсутствие необходимости использовать токсичные или взрывоопасные вещества, а также простота получения и химическая чистота конечных продуктов, что позволяет не проводить их дополнительную очистку. К недостаткам метода можно отнести его низкую производительность [1].

На процесс лазерной абляции в жидкости, возможно, оказывает влияние ряд факторов, роль которых в общей теории этого явления однозначно не определена. Одним из таких факторов является наличие лазерно-индуцированных кавитационных пузырей в объёме жидкости. Изменяя параметры жидкой среды, можно управлять зарождением и эволюцией данных пузырей. Так, например, в работах [2, 3] наблюдалось образование оболочечных и полых наночастиц с увеличением времени жизни пузырей. В первом случае время увеличивалось в результате протекания в жидкости химической реакции с выделением водорода, а во втором за счёт изменения времени конденсации паров мишени на границе пар/криогенная жидкость вокруг расплавленного субмикронного ядра частицы. Переход к лазерной абляции в жидкостях, находящихся под давлением, также может влиять на эволюцию лазерно-индуцированных пузырей и, как следствие, на продукты абляции.

Целью данной работы является экспериментальное исследование процесса осаждения наночастиц металлов при лазерной абляции в криогенных жидкостях (жидкий аргон, жидкий азот), а также проведение лазерной абляции в жидкостях при повышенном давлении.

### 2.1 ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Процесс лазерной абляции осуществлялся при использовании импульсно-периодического Nd:YAG лазера с длиной волны излучения λ = 1064 нм, длительностью импульса генерации 250 пс и частотой следования импульсов до 20 Гц. Плотность импульсной энергии на поверхности мишени изменялась от 0,4 Дж/см<sup>2</sup> до 1,95 Дж/см<sup>2</sup>. Сканирование поверхности образца лазерным излучением производилось с использованием моторизированных столиков Standa LT 175-50.

Были проведены две серии экспериментов. В первом случае кювета с мишенью (золото чистотой 99,99% или электролитическая медь чистотой 99,99%), находящаяся в жидком аргоне или азоте (3 на рис.1), помещалась в камеру, изготовленную из теплоизоляционного (пенополистерол) материала (4 на рис. 1), заполненную жидким азотом. При этом наблюдалось активное кипение азота, что обеспечивало термостабилизацию кюветы 3. Мишень аблировалась в течение 60 минут. Часть коллоида Au или Cu осаждалась на титановую подложку, окружающую образец по периметру.

Во втором случае вместо криогенной камеры использовалась камера с поршневой системой, позволяющая варьировать давление в жидкости (этиловый спирт) от 1 до 100 атмосфер (рис. 2).

В качестве мишени использовалась электролитическая медь. Облучение образца производилось в течение 10 минут.

Полученные коллоиды анализировались методом оптической спектрофотометрии. Для регистрации спектров поглощения использовался спектрофотометр «ЛОМО Спектр СФ-56». Анализ продуктов лазерной абляции и получение микрофотографий (СЭМ – изображений) выполнялись на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Carl Zeiss Evo 50.

### 2.2 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На СЭМ-изображении модифицированной поверхности медной подложки в среде жидкого азота зарегистрировано лишь формирование оплавленного слоя мишени рис.За. При этом поверхность мишени, облученной в среде жидкого аргона, содержит не только следы плавления подложки, но и покрыта агрегатами наночастиц меди рис. Зб.

Формирование агрегатов частиц и их дальнейшее осаждение на поверхность модифицированной медной мишени может быть связано с влиянием величины поверхностного натяжения жидкости, а также с наличием дзета-потенциала «ζ», который определяет устойчивость к слипанию (коагуляции) коллоидных частиц.

Анализ диффузного отражения поверхностей медных мишеней, модифицированных в средах жидкого азота и жидкого аргона, выявил различия в спектрах поглощения мишеней рис.4. Наблюдалось уширение полосы поглощения и ее смещение в длинноволновую область спектра (кривая 2), связанное с формированием на поверхности образца в среде жидкого аргона агрегатов частиц. Такой характер спектра поглощения агрегатов наночастиц описывается в оптической теории фрактальных кластеров наличием диполь – дипольного взаимодействия соседних частиц, при котором происходит уширение спектра поглощения и его смещение в длинноволновую область спектра [4].

На рис. 5 представлены микрофотографии поверхности титановой подложки, покрытой наночастицами золота, полученными в среде жидкого аргона. Вблизи зоны воздействия лазерного излучения зафиксировано неравномерное осаждение наночастиц Au.

Наблюдаемые особенности имеют одинаковую структуру в виде концентрических колец с диаметром ~ 45 мкм (рис. 6).

Образование таких структур можно объяснить наличием лазерно-индуцированных пузырей на поверхности подложки. В процессе



Рис. 1. Экспериментальная схема:

1– Nd:YAG лазер; 2 – Фокусирующая система; 3 – Полиэтиленовая кювета с криогенной жидкостью; 4 – Теплоизолированная кювета с жидким азотом; 5 – Мишень (золото, медь); 6 – Полиэтиленовая подставка для кюветы



- Рис. 2. 1 Nd:YAG лазер (1064 нм; 250 пс; частота следования импульсов 20 Гц)
  - 2 фокусирующая система
  - 3 камера высокого давления
  - 4 окно из СаБ
  - 5 жидкость(этиловый спирт)
  - 6 мишень(медь)
  - 7 манометр

абляции полученные наночастицы осаждаются на пузыре, а когда тот схлопывается, часть из них перемещается от периферии к центру. Лазерноиндуцированные пузыри оказывали влияние на морфологию получаемых наночастиц и были зафиксированы в работах [2, 3]. В результате их возникновения были получены оболочечные частицы как в жидкостях при комнатной температуре [2], так и в среде жидкого азота [3]. Важно отметить, что при лазерной абляции золота в среде жидкого азота подобных особенностей в осаждении на подложку не наблюдалось. Это может быть связано с тем, что на процессы осаждения оказывает влияние явление физадсорбции инертных газов на поверхности металлов при низких температурах, благодаря чему газовый пузырь может связываться с металлической подложкой.

На основании полученных экспериментальных данных, а также анализа литературы, можно сделать вывод о том, что на протекание процесса лазерной абляции существенное влияние может оказывать факт образования пузырей в жидкости. Одним из способов влияния на процесс образования пузырей является изменение давления жидкости. Поэтому следующая серия экспериментов по лазерной абляции была выполнена в жидкости при повышенном давлении. Следует, однако, отметить, что, поскольку эксперименты по лазерной абляции в криогенных жидкостях при высоких давлениях являются технически достаточно сложными, первые эксперименты



**Рис. 3.** СЭМ-изображения поверхности меди после взаимодействия с лазерным излучением: а – в жидком азоте; б – в жидком аргоне. Время облучения 60 минут. Плотность энергии J=1,95 Дж/см<sup>2</sup>



**Рис. 4.** Спектры поглощения структурированной поверхности меди: 1 – в жидком азоте; 2 – в жидком аргоне. Плотность энергии J=1,95 Дж/см<sup>2</sup>



**Рис. 5**. Особенности осаждения наночастиц Au в среде жидкого аргона на подложку. Плотность энергии на поверхности образца ~ 0,4 Дж/см<sup>2</sup>. Изображения получены при увеличениях: а – 35 раз б – 550 раз



Рис. 6. Профиль и диаметры областей осаждения наночастиц Аи в среде жидкого аргона на подложку

по влиянию давления на процесс генерации наночастиц были проведены при комнатной температуре. В качестве жидкости для абляции был выбран этиловый спирт.

На рис. 7 представлены спектры поглощения коллоида медных наночастиц в этиловом спирте при изменении начального давления. Спектры поглощения характеризуются наличием полосы поглощения, связанной с плазмонным резонансом [5]. Максимум плазмонного резонанса приходится на длину волны 590 нм, что находится в хорошем согласии с литературными данными. С ростом начального давления жидкости в процессе лазерной абляции (от 1 до 100 атм) в спектрах поглощения коллоида наблюдается тройное увеличение оптической плотности, что свидетельствует об увеличении концентрации наночастиц.

Изменение оптической плотности коллоида может быть связано с зависимостью формы плазменного факела от давления окружающей жидкости [6]. При увеличении давления жидкости плазменный факел прижимается к поверхности мишени, что, очевидно, вносит существенные изменения в формирование ванны расплава мишени, увеличение которой может приводить к более эффективному удалению вещества с поверхности мишени.



Рис. 7. а) Динамика изменения спектра поглощении наночастиц меди при увеличении давления с 1 до 100 атм.
б) Зависимость оптической плотности максимума плазмонного резонанса коллоида медных наночастиц в этаноле от давления жидкости при лазерной абляции

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развитие метода лазерной абляции с использованием жидкого аргона в качестве жидкой среды крайне перспективно, поскольку полностью исключает химическое взаимодействие как с удаленным с поверхности материалом, так и с самой поверхностью мишени. Хотя использование криогенных жидкостей может вносить определенные поправки в конечный результат облучения. Так в работе экспериментально показано, что при использовании жидкого аргона необходимо учитывать осаждение агрегатов частиц на поверхность, приводящее к изменениям спектральных характеристик образца.

Реализованная методика получения коллоидов наночастиц при различных давлениях жидкой среды позволяет повысить производительность лазерной абляции не менее чем в три раза, что может быть актуально для промышленного применения данного метода.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макаров, Г.Н. Применение лазеров в нанотехнологии: получение наночастиц и наноструктур методами лазерной абляции и лазерной нанолитографии / *Г.Н. Макаров*// Успехи физических наук. – 2013. – Том 183, №7 – С. 673 – 718.

- Zijie, Y., Douglas, B. ChriseyPulsed laser ablation in liquid for micro-/nanostructure generation/ Y. Zijie, B. Douglas// Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. – 2012 - №13 – P. 204–223.
- Казакевич, П.В., Яресько, П.С., Казакевич, В.С., Камынина, Д. А. Получение наночастиц золота методом лазерной абляции в среде жидкого азота с последующим замещением криогенной среды на этанол/ П.В. Казакевич, П.С. Яресько, В.С. Казакевич, Д.А. Камынина// Краткие сообщения по физике. – 2014 - №9 – С. 40-49.
- Шалеев, В.М., Штокман, М.И. Оптические свойства фрактальных кластеров (восприимчивость, гигантское комбинационное рассеяние на примесях)/ В.М. Шалеев, М.И Штокман// ЖЭТФ. – 1987 – Том 92 - С. 509-523.
- Карпов, С.В. Оптические и нелинейно-оптические свойства ансамблей металлических наночастиц и органических молекул с делокализованными электронами: дисс....докт. физ.-мат. наук. 01.04.05 «Оптика» / Карпов Сергей Васильевич. – Красноярск, 2003. – 90 с.
- Takada, N., Nakano, T., Sasaki, K. Influence of additional external pressure on optical emission intensity in liquid-phase laser ablation/ N. Takada, T. Nakano, K. Sasaki// Applied Surface Science – 2009 -№255 – C. 9572–9575.

# INFLUENCE OF THE THERMODYNAMICAL CHARACTERISTICS OF LIQUIDS ON THE METAL'S LASER ABLATION PROCESS

© 2015 V.S. Kazakevich, P.V. Kazakevich, P.S. Yaresko, D.A. Kamynina

Samara Branch of P.N. Lebedev Physical Institute of the Russian Academy of Sciences

Using liquid nitrogen and the liquid argon as a medium for pulsed laser ablation of metals, differences in the sedimentation of particles on the target's surface was found. When used liquid argon Cu particles aggregates sedimentation process near the interaction of laser radiation with matter is more pronounced. It's evident as the displacement and the broadening of the absorption band of the surface into red wave region of the spectrum relatively to the absorption spectrum of the ablated target in liquid nitrogen. Also, is detented the non uniform sedimentation of Au particles on a substrate surface in liquid argon. Obtain initial data of the dynamic changes of the absorption spectra of copper nanoparticles in ethanol by using the method of laser ablation in a liquid in the pressure range from 1 to 100 atm.

*Keywords*: laser ablation, nanoparticles, cryogenic temperature, surface modification, sedimentation, pressure.

Vladimir Kazakevich, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Deputy Director for Science SF FIAN. E-mail: kazakevich@fian.smr.ru Pavel Kazakevich, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher SF FIAN. E-mail: kazakevich\_pv@fian.smr.ru Pavel Yaresko, Engineer-Researcher SF FIAN. E-mail: yarepav@gmail.com. Darya Kamynina, Engineer SF FIAN. E-mail: kamyninada@gmail.com.