

Лазерная абляция углеродных мишеней, помещенных в жидкость

А.А.Антипов, С.М.Аракелян, С.В.Гарнов, С.В.Кутровская, А.О.Кучерик, Д.С.Ногтев, А.В.Осипов

Представлены экспериментальные результаты по лазерному формированию углеродных наноструктур при воздействии на мишени, помещенные в воду. Проведены сравнительные эксперименты по лазерному нагреву углеродных мишеней излучением с миллисекундной и фемтосекундной длительностями импульсов. Показано, что при разных условиях лазерного воздействия на мишени из шунгита, стеклоуглерода и пирографита происходит образование различных морфологических типов микро- и наноструктурированного углерода.

Ключевые слова: лазерная абляция, углеродные материалы, наноструктуры.

1. Введение

Исследование процессов модификации углерода при воздействии лазерного излучения – актуальное направление лазерной физики [1–5]. Применение лазерных источников излучения с различной длительностью импульсов позволяет изменять скорость нагрева углерода, реализуя тем самым различные сценарии перехода твердое тело – жидкость – пар [6]. В последнее время активно развиваются методы лазерного воздействия на углеродные мишени в жидкой среде [7]. В этом случае, в зависимости от условий лазерного воздействия, возможно образование кавитационного пузыря, который способен обеспечить дополнительное давление на поверхность мишени с амплитудой до 10 ГПа [7]. При использовании фемтосекундного лазерного излучения вблизи поверхности мишени возможен переход жидкости в состояние «жидкой плазмы» [8], что обуславливает как высокую температуру, так и высокое давление в области воздействия.

В настоящей статье описаны эксперименты по лазерному воздействию на углеродные мишени, помещенные в воду. Для реализации различных режимов лазерной модификации поверхности мишени и формирования микро- и наночастиц в жидкости использовалось лазерное излучение двух источников – Nd:YAG-лазера с длительно-

стью импульса 0.2 мс (энергия в импульсе до 50 Дж) и Ti:сапфирового фемтосекундного лазера с длительностью импульса ~50 фс (энергия в импульсе до 0.8 мДж).

2. Условия эксперимента

В экспериментах для получения углеродных коллоидных систем в качестве мишеней использовались шунгит, пирографит и стеклоуглерод. Выбранные образцы углеродных материалов имеют разные плотность, пористость и степень графитизации, что обеспечивает развитие различных процессов модификации и формирования частиц в объеме жидкости при лазерном воздействии [9]. Жидкой средой служила дистиллированная вода. Как было показано в наших работах по осаждению углеродных микро- и наноструктур при лазерной абляции в воздухе [10], в процессе взаимодействия происходит связывание свободных атомов углерода с кислородом и образование летучих соединений, не влияющих на структуру осажденного слоя. Поэтому при воздействии в воде можно ожидать аналогичных эффектов.

Характеристики используемых источников лазерного излучения приведены в табл.1.

Выбор лазерных источников обусловлен возможностью реализации различных лазерно-индуцированных про-

Табл.1. Характеристики используемых лазеров.

Лазерное излучение	Лазер	Длина волны излучения (мкм)	Средняя энергия в импульсе (Дж)	Длительность импульса (с)	Частота следования импульсов (Гц)	Качество пучка M^2
квазинепрерывное	Nd:YAG	1.06	0.5–50	$(0.2–2) \times 10^{-3}$	2–50	1.2
фемтосекундное	Ti:сапфировый	0.8	$(0.1–0.8) \times 10^{-3}$	$(5–10) \times 10^{-14}$	100 (1000)	1.2

А.А.Антипов, С.М.Аракелян, С.В.Кутровская, А.О.Кучерик, Д.С.Ногтев, А.В.Осипов. Владимирский государственный университет им. Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, Россия, 600000 Владимир, ул. Горького, 87; e-mail: kucherik@vlsu.ru

С.В.Гарнов. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38

Поступила в редакцию 25 сентября 2014 г., после доработки – 29 января 2015 г.

цессов [11–13]. В работах [11, 12] было показано, что при воздействии импульсно-периодического излучения миллисекундной длительности наблюдается плавление углеродной мишени. В этом случае при ее нахождении в жидкости за счет возникающего дополнительного давления возможна реализация новых режимов модификации поверхности мишени при достижении равновесных условий. С другой стороны, при воздействии ультракоротких лазерных импульсов можно получить сверхкритические

значения температуры и давления [7], однако данные процессы будут происходить в неравновесных условиях [6] и требуют более детального анализа. В настоящей работе воздействие лазерного излучения происходило как в стационарном режиме, так и при сканировании лазерного пучка по поверхности мишени со скоростями от 100 мкм/с до 1 мм/с; диаметр лазерного пучка на поверхности мишени в разных экспериментах составлял 50–200 мкм.

3. Результаты и их обсуждение

Полученные результаты относятся к двум компонентам исследуемой системы – самой мишени и коллоидной системе, возникающей при лазерной абляции мишени, помещенной в жидкость.

3.1. Морфология поверхности мишени после лазерного воздействия

После лазерного воздействия поверхность мишени исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) Quanta 200 3D.

При воздействии лазерного излучения с длительностью импульса 2 мс, диаметром пучка на мишени 50 мкм и энергией в импульсе 5 Дж (стационарный режим) на поверхности мишени (пирографит) наблюдается формирование сложной доменной структуры (рис.1,*а*), существенно отличающейся от исходной структуры поверхности пирографита.

В процессе облучения пирографитовой мишени фемтосекундным излучением с длительностью импульса 50 фс, энергией в импульсе 0.4 мДж и диаметром пучка на мишени 50 мкм образуется каверна со сложной структурой (рис.1,*б*). Внешняя область состоит из «террас», которые постепенно спускаются к центральному углублению, образуя внутреннюю область каверны. Видно, что материал мишени удалялся неравномерно; изломанные линии границ позволяют говорить о разрушении мишени за счет взрывного механизма разрушения в порах.

Для сравнения приведем РЭМ-изображения для мишени из стеклоуглерода и шунгита после сканирования по их поверхности излучением фемтосекундного лазера (рис.2). Шунгит является природным аналогом стеклоуглерода и имеет аморфную структуру; особый интерес к шунгиту связан с наличием в его структуре фуллеренов [14–16]. Пористость образцов шунгита может достигать 40% по объему [16], в то время как типичное значение пористости стеклоуглерода составляет не более 1%.

В обоих случаях наблюдается формирование сколов и трещин, однако на поверхности шунгита (рис.2,*б*) об-

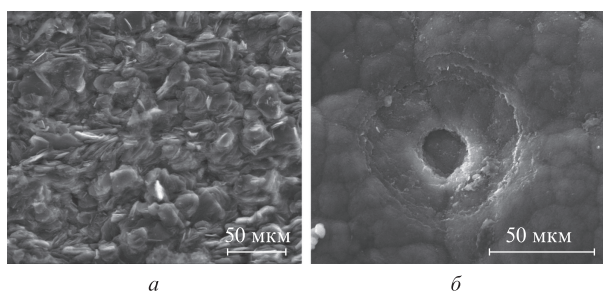


Рис.1. РЭМ-изображения поверхности пирографита после лазерного воздействия импульсов миллисекундной (*а*) и фемтосекундной (*б*) длительностей.

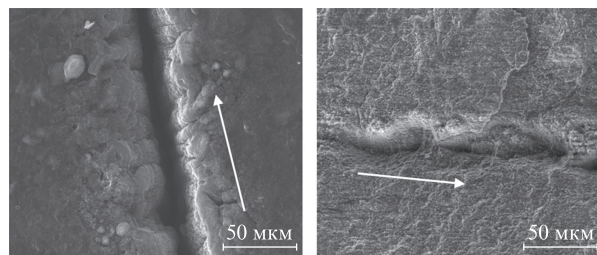


Рис.2. РЭМ-изображения поверхностей мишеней из стеклоуглерода (*а*) и шунгита (*б*) после сканирования со скоростью 100 мкм/с лазерным излучением фемтосекундной длительности. Стрелками показано направление сканирования поверхности мишени.

разуется система каверн с существенным отклонением их границ от направления сканирования лазерного пучка.

3.2. Синтез коллоидных систем при лазерном воздействии

При лазерной абляции мишени, помещенной в жидкость, формируются коллоидные системы, ключевыми характеристиками которых являются размер синтезированных наночастиц и функция их распределения по размерам.

Морфологические свойства получаемых частиц. При взаимодействии лазерного излучения с углеродными мишенями в объеме коллоида формируются как наночастицы и их кластеры, так и частицы субмикронного и микронного размеров. Процесс их образования определяется режимом лазерного воздействия и материалом мишени (табл.2). Измерения функции распределения частиц по размерам были проведены с помощью анализатора частиц по динамическому рассеянию света Horiba LB-550.

Наименьшие размеры частиц в коллоиде удавалось получать для мишени из стеклоуглерода. Поскольку его пористость мала, то развивается традиционный (абляционный) сценарий удаления материала мишени. Для мишени из шунгита достигались максимальные размеры частиц, что можно объяснить объемным взрывом в порах.

Измеренные гистограммы распределения частиц по размерам в полученной коллоидной системе показаны на рис.3. При умеренных интенсивностях лазерного излучения распределение наночастиц узко локализовано вблизи их среднего размера 40 нм (рис.3,*а*); при воздействии фемтосекундного лазерного излучения наблюдается существенная дисперсия размеров получаемых частиц – их среднее значение составляет ~100 нм (рис.3,*б*).

Другие результаты получаются для углеродных частиц, синтезируемых в процессе лазерной абляции мишени из шунгита: гистограмма демонстрирует бимодальное распределение частиц по размерам (рис.4,*а*), типичное

Табл.2. Размеры синтезированных частиц для разных условий.

Лазерное излучение	Интенсивность (Вт/см ²)	Материал мишени	Средний размер синтезированных частиц в коллоиде (нм)
квазинепрерывное	10^6 – 10^8	стеклоуглерод	40–180
		пирографит	130–540
		шунгит	560–1320
фемтосекундное	10^{13} – 10^{15}	стеклоуглерод	120–370
		пирографит	300–660
		шунгит	3000–3700

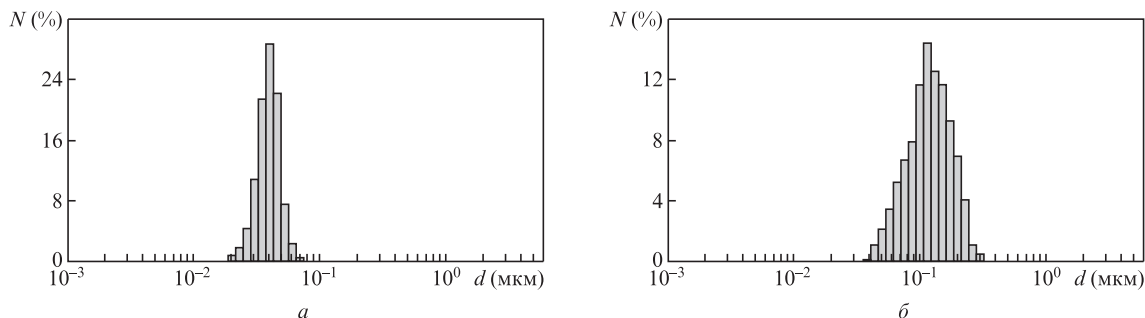


Рис.3. Гистограммы распределения частиц по размерам в коллоиде после воздействия на мишени из стеклоглугерода в воде квази-непрерывным лазерным излучением с интенсивностью $I = 10^6$ Вт/см² (а), а также лазерным излучением с ультракороткими длительностями импульсов и $I = 10^{13}$ Вт/см² (б).

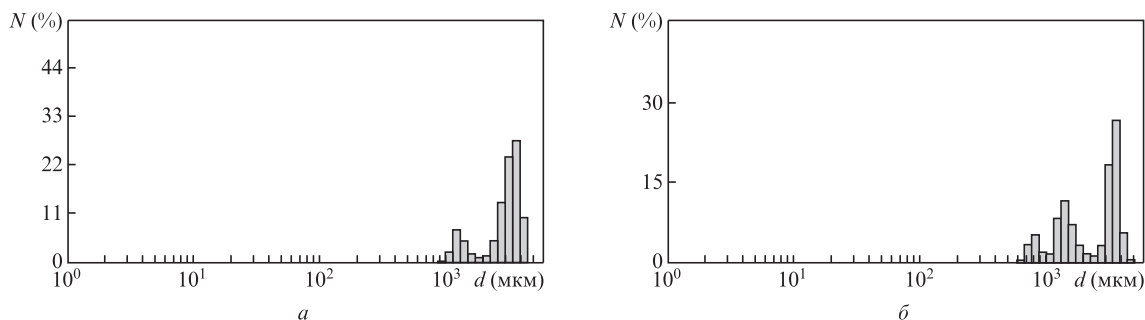


Рис.4. Гистограммы распределения частиц по размерам в коллоиде при воздействии на мишень из шунгита в воде лазерным излучением с длительностью импульса 50 фс при $I = 10^{13}$ (а) и 10^{15} Вт/см² (б).

для высокоинтенсивного лазерного воздействия на мишени [8].

Нами также установлено, что с ростом интенсивности лазерного излучения распределение частиц переходит от бимодального к тримодальному (рис.4,б). Это определяется различными сценариями развития лазерно-индуцированных процессов. Во-первых, в начальный момент времени возможно развитие дефекто-деформационной неустойчивости поверхности, приводящей к образованию в коллоидной системе частиц с бимодальным распределением [17]. В дальнейшем при воздействии лазерных импульсов высокой интенсивности и нагнетании дополнительного давления от кавитационного пузыря может формироваться расплав, капли которого под действием давления паров отдачи тоже выбрасываются в расплав, что и объясняет появление третьего максимума в гистограмме [18].

Наличие третьего максимума также можно связать с увеличением поглощения излучения частицами максимального (микронного) размера и, как следствие, с дальнейшей фрагментацией этих частиц. Эти эффекты определяются как селективным поглощением на используемой длине волны (~800 нм), так и общим увеличением интегрального поглощения из-за генерации суперконтинуума при взаимодействии фемтосекундного лазерного излучения с водой [8].

Для подтверждения такого предположения был проведен расчет сечения поглощения (рис.5) для сферических частиц (с диаметрами 1 – 6 мкм) аморфного углерода с использованием теории Ми [19]. Данные по комплексному показателю преломления $\epsilon = n + ik$ аморфного углерода были взяты для длины волны лазерного излучения 800 нм [20]: $n = 1.9618$, $k = 0.8061$.

Сечение поглощения Q_{abs} определялось как разность сечения экстинкции Q_{ext} и сечения рассеяния Q_{sca} [19]:

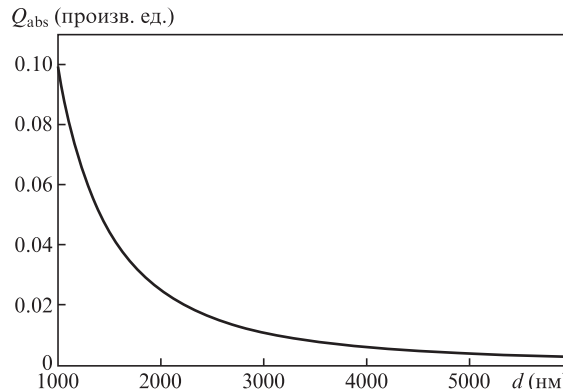


Рис.5. Зависимость сечения поглощения Q_{abs} от диаметра частиц d .

$$Q_{\text{abs}} = Q_{\text{ext}} - Q_{\text{sca}}, \tag{1}$$

где

$$Q_{\text{ext}} = \frac{2}{x^2} \sum_{m=1}^M [(2m + 1) \text{Re}(a_m + b_m)]; \tag{2}$$

$$Q_{\text{sca}} = \frac{2}{x^2} \sum_{m=1}^M [(2m + 1)(|a_m|^2 + |b_m|^2)]; \tag{3}$$

$x = d\pi\epsilon_2/\lambda_{\text{vac}}$; ϵ_2 – диэлектрическая проницаемость среды; a_m и b_m – коэффициенты Ми, рассчитанные для заданного числа парциальных волн m при взаимодействии лазерного излучения с длиной волны λ_{vac} с частицей диаметром d , для которой n и k были указаны выше; предел суммирования $M = x + 4x^{1/3}$.

Затем можно определить поглощаемую частицами (радиусом r) мощность лазерного излучения:

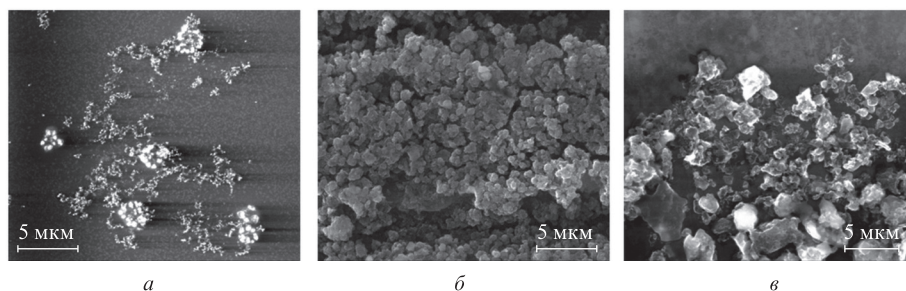


Рис.6. РЭМ-изображения осажденных на стеклянную подложку структур из коллоидных систем, полученных для мишеней из стеклоглуглерода (а), пирографита (б) и шунгита (в) при воздействии на них в воде квазинепрерывным лазерным излучением с интенсивностью $I = 10^6$ Вт/см².

$$P_{\text{abs}} = Q_{\text{abs}}\pi r^2 I_0, \quad (4)$$

где I_0 – интенсивность лазерного излучения. Поглощаемая мощность P_{abs} изменяется от $\sim 10^7$ Вт (для частиц диаметром 1 мкм) до $\sim 10^5$ Вт (для частиц диаметром 6 мкм) при интенсивности воздействия лазерного излучения $I_0 \sim 10^{15}$ Вт/см². Это оказывается достаточным для эффективной фрагментации наночастиц.

Спектроскопия комбинационного рассеяния коллоидных систем. После лазерного воздействия на мишени, помещенные в воду, полученные коллоиды высаживались на поверхность стекла (рис.6) методом капельного осаждения [21]. Исследование структурных особенностей полученных слоев проводилось по спектрам комбинационного рассеяния с помощью зондовой нанолаборатории Ntegra Spectra.

Прежде всего необходимо отметить, что в структуре образцов шунгита даже после их высокотемпературной обработки обычно наблюдаются углеродные глобулы или луковичные структуры, устойчивые к тепловому воздействию при нагреве вплоть до температур 2700 °С [22]. Отсутствие таких структур в нашем эксперименте при осаждении частиц из коллоидов, полученных при лазерном воздействии на мишень из шунгита в воде, позволяет говорить о фазовом превращении материала мишени. В то же время для мишени из стеклоглуглерода после осаждения частиц из коллоидной системы на подложку в осажденном слое наблюдаются в основном частицы сферической формы.

Во всех спектрах фиксируется достаточно интенсивная полоса G, расположенная в области $\nu = 1582$ см⁻¹ (рис.7). Таким образом, полученные нано- и микроструктуры относятся к углероду с sp²-гибридизацией; уширение пиков указывает на наличие в структуре частиц различных углерод-углеродных связей (такое уширение наиболее заметно при воздействии квазинепрерывного лазерного излучения [16]).

Появление полосы в области $\nu = 1620$ см⁻¹, а также низкочастотных ветвей этой полосы и полосы D указывает на наличие углерода с sp³-гибридизацией, обусловленное поверхностными дефектами. Это связано с формированием нанокристаллических алмазов различных размеров [23]. Как следствие, из-за многочисленных искажений решетки на краю этих нанокристаллов в спектре комбинационного рассеяния возникают дополнительные полосы и снижается интенсивность основной полосы регистрируемого спектра.

Широкая полоса в области $\nu = 520$ см⁻¹, наиболее интенсивная для мишени из пирографита после воздействия

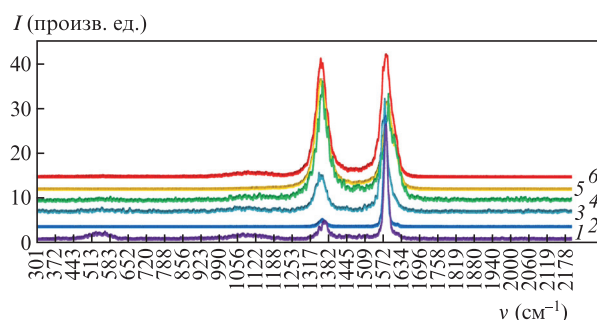


Рис.7. Спектры комбинационного рассеяния для осажденных углеродных структур, полученные при воздействии лазерным излучением с миллисекундной (1, 3, 5) и фемтосекундной (2, 4, 6) длительностями импульсов на мишени из пирографита (1, 2), стеклоглуглерода (3, 4) и шунгита (5, 6).

квазинепрерывного лазерного излучения, соответствует аморфному углероду с sp³-гибридизацией.

Полосы в диапазоне 1350–1580 см⁻¹ для мишеней из шунгита типичны для данного материала; изменение отношения интенсивностей пиков для квазинепрерывного и фемтосекундного излучений позволяет говорить о структурных превращениях материала в зависимости от условий воздействия; сдвиг центра полосы от 1600 см⁻¹ связан с уменьшением размеров пачек графеновых слоев [16].

Таким образом, проведенные эксперименты демонстрируют возможность получения углеродных микро- и наноструктур с различной степенью графитизации, зависящей как от материала мишени, так и от условий лазерного воздействия.

4. Заключение

В настоящей работе представлены результаты экспериментов по лазерному высокоэнергетическому и высокоинтенсивному воздействию на различные углеродные мишени, помещенные в воду. Проведены исследования поверхности мишени после лазерного воздействия, которые позволяют говорить о развитии различных лазерноиндуцированных процессов, зависящих от длительности лазерного импульса и материала мишени. Показана возможность получения углеродных наночастиц с гистограммой их распределения по размерам, в которой наблюдается малое отклонение размеров частиц от среднего значения при воздействии лазерного излучения умеренной интенсивности на мишени, помещенные в воду. Продемонстрировано изменение спектров комбинационного рассеяния в зависимости от условий эксперимента.

Наши результаты могут быть использованы для разработки новых физических принципов получения различных наноструктурированных углеродных материалов с изменяемыми свойствами.

Работа выполнена частично в рамках базовой части государственного задания ВлГУ №2014/13, а также при поддержке гранта Президента РФ по государственной поддержке научных школ РФ №НШ-89.2014.2 и фонда президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых (грант №МК-4321.2014.2).

1. Naumov V.G., Cherkovetch V.E., et al. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **6344**, 63441N (2006). DOI:10.1117/12.694418.
2. Eliezer S., Eliaz N., et al. *Laser Part. Beams*, **23**, 15 (2005).
3. Shafeev G.A., Obraztsova E.D., Pimenov S.M. *Appl. Phys. A*, **65**, 29 (1997).
4. Riascos H., Neidhardt J., Radnoczi G.Z., et al. *Thin Solid Films*, №497, 1 (2006).
5. Гордиенко В.М., Дьяков В.А. и др. *Квантовая электроника*, **37**, 3 (2007).
6. Асиновский Э.И., Кириллин А.В., Костановский А.В. *УФН*, **172**, 8 (2002).
7. Wang C.X., Yang G.W., in *Laser Ablation in Liquids: Principles and Applications in the Preparation of Nanomaterials* (Singapore: Pan Stanford Publishing, 2012, Ch. 3, pp 157–206).
8. Макаров Г.Н. *УФН*, **183**, 7 (2013).
9. Антипов А.А., Аракелян С.М. и др. *Химическая физика и мезоскопия*, **14**, 3 (2012).
10. Аракелян С.М., Герке М.Н., Кутровская С.В., Кучерик А.О., Прокошев В.Г. *Квантовая электроника*, **38**, 73 (2008).
11. Абрамов Д.В., Аракелян С.М., Галкин А.Ф. и др. *Письма в ЖЭТФ*, **84**, 5 (2006).
12. Абрамов Д.В., Аракелян С.М. и др. *Квантовая электроника*, **39** (4), 333 (2009).
13. Arakelian S., Zimin S., et al. *Laser Phys.*, **24**, 074010 (2014).
14. Buseck P.R., Tsipursky S.J., Hettich R. *Science*, **257**, 215 (1992).
15. Rozhkova N.N., Gribanov A.V., Khodorkovskii M.A. *Diamond Relat. Mater.*, **16**, 2104 (2007).
16. Голубев Е.А. *ФТТ*, **55** (5), 995 (2013).
17. Emel'yanov V.I., in *Laser Ablation in Liquids: Principles and Applications in Preparation of Nanomaterials* (Singapore: Pan Stanford Publishing, 2012, Ch. 1, pp 1–110).
18. Serkov A.A., Barmina E.V., Shafeev G.A., Voronov V.V. *Appl. Surf. Sci.*, **348**, 16 (2014); <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.12.139>.
19. Борен К., Хафмен Д. *Поглощение и рассеяние света малыми частицами* (М.: Мир, 1986).
20. <http://refractiveindex.info/?shelf=main&book=C&page=Hagemann>.
21. Антипов А.А., Аракелян С.М. и др. *Оптика и спектроскопия*, **116** (2), 166 (2014).
22. Холодкевич С.В., Березкин В.И., Давыдов В.Ю. *ФТТ*, **41** (8), 1412 (1999).
23. Байдакова М.В., Кукушкина Ю.А., Ситникова А.А. и др. *ФТТ*, **55** (8), 1633 (2013).