

УДК 621.375.826

Лазерная абляция металлов в жидкостях

Сидоровнина Т.Ю., студент

*Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана,
кафедра «Лазерные технологии в машиностроении»*

Тимошенко В.А., студент

*Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана,
кафедра «Лазерные технологии в машиностроении»*

Савкин А.Н., аспирант

*Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана,
кафедра «Лазерные технологии в машиностроении»*

Научный руководитель: Голубенко Ю.В., к.т.н, доцент

Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана

bauman@bmstu.ru

Лазерная абляция является одним из перспективных инструментов управления свойствами синтезируемых наночастиц и наноструктур.

Одним из наиболее распространённых способов получения наночастиц с помощью лазерного излучения является импульсная лазерная абляция (ИЛА) твердых мишеней в жидкости, газе или вакууме. Наночастицы получают в форме порошка, тонких пленок, а также коллоидных растворов [1].

Данным методом можно получать широкий спектр тонких пленок на подложках, выбирая в качестве мишени различные материалы и используя разные газы. Плотность, толщину и однородность пленок также можно изменять, варьируя различные параметры лазерной абляции, такие как длина волны лазерного излучения, плотность энергии и длительность лазерного импульса, расстояния до объектов и температуру подложки [2].

Существует ряд сплавов, чьи коллоидные системы не могут быть получены химическим способом, т.е. в результате протекания химической реакции. Одним из таких сплавов является латунь. Получение наночастиц латуни перспективно для микроэлектроники с целью получения покрытий с заданными свойствами.

Преимуществом метода лазерной абляции в воде является то, что материальный состав мишени полностью отражается в составе получаемых наночастиц, что позволяет получить чистый коллоидный раствор без примесей, который может использоваться в

дальнейшем. Лазерная абляция в воде не требует большого количества времени на протекание химических реакций, высоких температур нагрева или давления [3].

Выделяют три режима взаимодействия лазерного излучения с мишенью, определяющие соотношения временных параметров процесса абляции (длительность импульса, время электронной релаксации, время нагрева решетки мишени): фемто-, пико- и наносекундный режимы. Таким образом, для осуществления фемто-, пико- и наносекундного режима используются фемтосекундные, пикосекундные и наносекундные импульсы лазерного излучения соответственно. В таблице сведены типичные параметры лазеров, используемых для абляции.

На данный момент в области лазерной абляции металлов в жидкостях существует огромное количество работ и статей, проведены разнообразные эксперименты по получению и осаждению металлических наночастиц, формированию протяженных массивов наноструктур, выявлены новые технологии получения функциональных наноматериалов. Проведя анализ широкого диапазона источников, можно сделать вывод, что для абляции металлических мишеней в жидкостях можно использовать все источники лазерного излучения, представленные в таблице. Однако для качественного результата процесса абляции и получения «чистого» коллоидного раствора следует использовать излучение Nd:YAG-лазера [4, 5, 6]. В качестве жидкой среды для абляции следует использовать дистиллированную воду или этанол.

Лазер	Длина волны, мкм	Длительность импульса, нс	Энергия в импульсе, мДж	Частота повторения импульсов, Гц	Материал мишени
CO ₂	10,6; 9,6	80	200	-	Графит, биоткань
Эксимерный	0,308	15	30	5	Графит, биоткань
Гольмиевый	2,91	130	(2,7...4,0) · 10 ³	1	Сапфир, ультрадисперсный алмаз, биоткань
Эрбиевый	2,94	150	500	-	Сапфир, ультрадисперсн

					ый алмаз, биоткань
На алюмо- иттревом гранате	0,532 0,270 1,064	0,3 9	2...5	10	Алмаз, металлы, керамика, биоткань
На свободных электронах	2...10	5000	22	30	Полимеры, биоткань
На кристалле Ti:Sa	0,775	0,170 5	300	10	Cu, Zn, Ag, Au
На парах меди	0,510 0,578	20	0,06...50	$(2...50) \cdot 10^3$	Биоткань, металлы, стекло

В данной работе для осуществления процесса абляции была собрана установка, состоящая из YAG:Nd перестраиваемого лазера (LQ829 фирмы Solar), фокусирующей системы (фокусирующая линза ($f = 95$ мм), отклоняющее зеркало), программируемого двух координатного столика с системой управления, кюветы с металлическим образцом и жидкостью, системы крепежей (рис.1). Таким образом, была успешно осуществлена ранее разработанная схема процесса абляции (рис. 2).



Рис. 1. Установка для абляции металлической мишени в жидкости

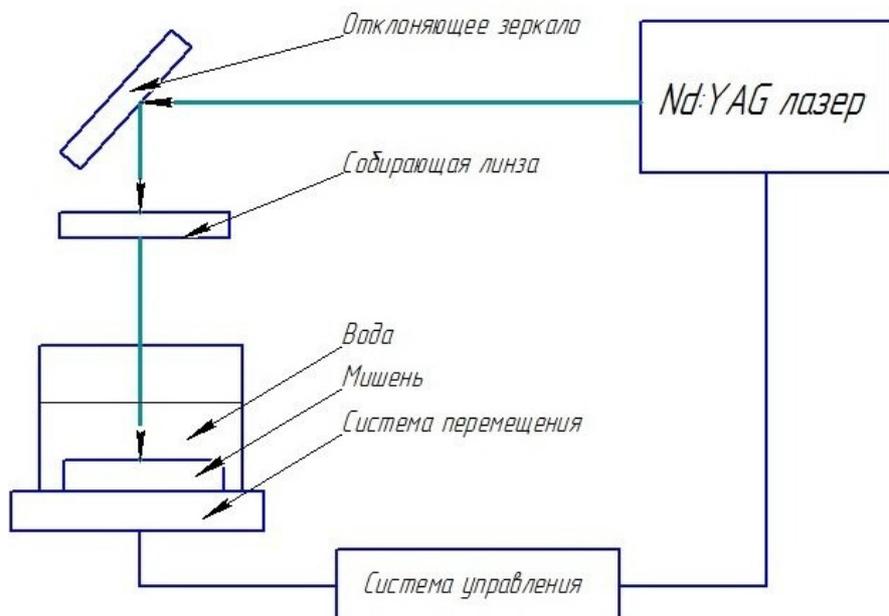


Рис. 2. Схема процесса лазерной абляции металлической мишени в жидкости



Рис. 3. Nd:YAG-лазер, используемый для эксперимента по абляции

Для генерации излучения с длиной волны $\lambda=532$ нм используется генератор второй гармоники. Эффект генерации второй гармоники основан на явлении квадратичной нелинейной поляризуемости среды, в которой при прохождении света высокой интенсивности с частотой ω возникает волна с частотой 2ω . В генераторе второй гармоники используется нелинейный кристалл КТР с угловым синхронизмом. Излучение второй гармоники (532 нм) сепарируется от непретворенного излучения основной гармоники (1064 нм) при помощи дихроичных зеркал.

Целью работы являлось получение коллоидных систем двухкомпонентной латуни, выявление и изучение особенностей протекания процесса лазерной абляции. В качестве мишени использовались пластины размером 20x50x4 мм. Поверхность образцов предварительно полировалась до шероховатости $Rz=3$ мкм. Данная операция проводилась для обеспечения равномерного взаимодействия лазерного излучения с поверхностью мишени.

Частота следования импульсов составляла 10 Гц. Длительность импульса - 10 нс. Энергия импульса – 0,05 Дж. Фокусное расстояние системы было равно 100 мм. Расфокусированное излучение направлялось на зеркально отполированную поверхность мишени. Диаметр пятна составлял 460 мкм.

Процесс абляции проходил в жидкости, объем которой достигал 25 мл. Задавалось определенное количество импульсов в каждой точке мишени в интервале от 1 до 3500.

Плотность энергии на поверхности мишени, при воздействии одно импульса составила [7]:

$$P_{h0} = \frac{P}{S} = 30,98 \times 10^{12} \text{ Вт/м}^2$$

$$P = \frac{E}{\tau} = 5 \times 10^6 \text{ Вт},$$

где P- мощность одного импульса, Вт;

E=0,05 Дж – энергия одного импульса;

S=161,4 x 10⁻⁹ м²- площадь пятна воздействия лазерного излучения;

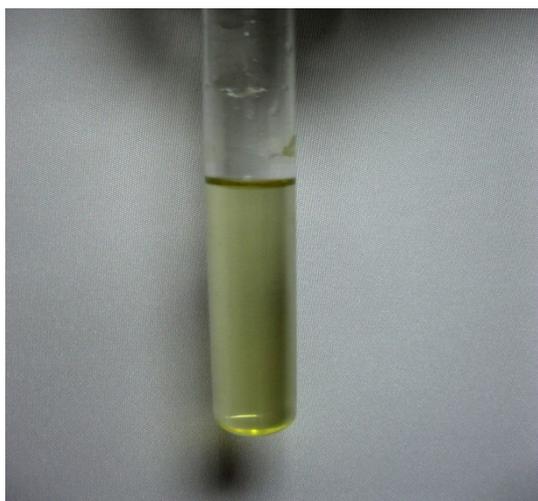
τ=10⁻⁸ с – длительность импульса.

Сдвиг мишени в новое положение после завершения импульсного воздействия в точке осуществлялся при помощи двухкоординатной системы перемещения. Схема обработки представляла собой испарение определенного объема материала в воду, в последствии отводимого потоком на мишень.

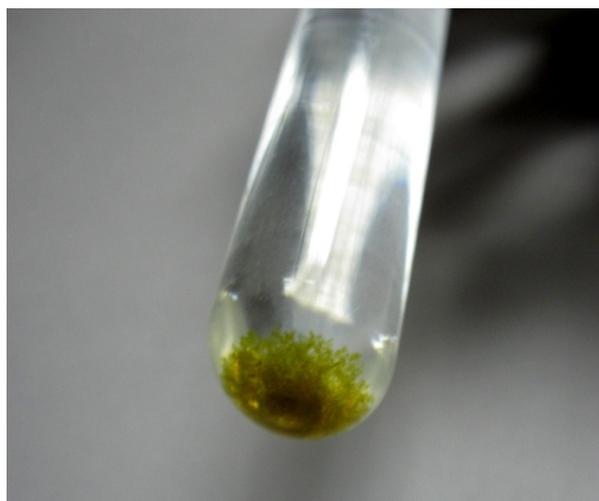
Для исследования топографии поверхности обработанной мишени использовался электронный микроскоп Olympus GX51, имеющий разрешение до 10 мкм. Съёмка процесса производилась на скоростную видео камеру Fastvideo-500M с последующей выборкой кадров. При съемке использовался оранжевый и UG11 фильтры для отсекающего зеленого излучения, которое приводило к засвечиванию кадров.

В ходе эксперимента были получены коллоидные растворы латуни в дистиллированной воде и этаноле. На рис.4 наблюдается цветовое различие данных растворов. При этом коллоидная система латуни в дистиллированной воде имеет более насыщенный оттенок. С течением времени наночастицы стали коагулировать и оседать на дне пробирки в виде гелеобразной субстанции. Данный процесс представлен на рис.4.б) г). Осевшая субстанция называется золь гелем. Это коллоидная система, состоящая из жидкой дисперсионной среды, заключенной в пространственную сетку, образованную соединившимися частицами дисперсной фазы [8, 9, 10]. Причем, часть коагулировавших частиц в этаноле осталась во взвешенном состоянии. Изменение внешних условий приводят к интенсивному образованию контактов между частицами и образованию

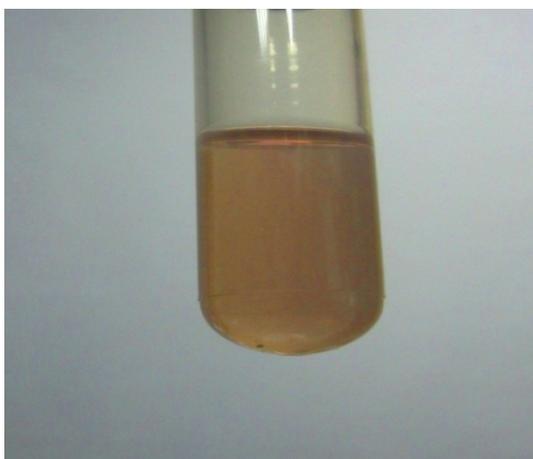
монолитного геля. В нём молекулы растворителя заключены в гибкую, но достаточно устойчивую трехмерную сетку, образованную частицами гидроксидов [11].



а)



б)



в)



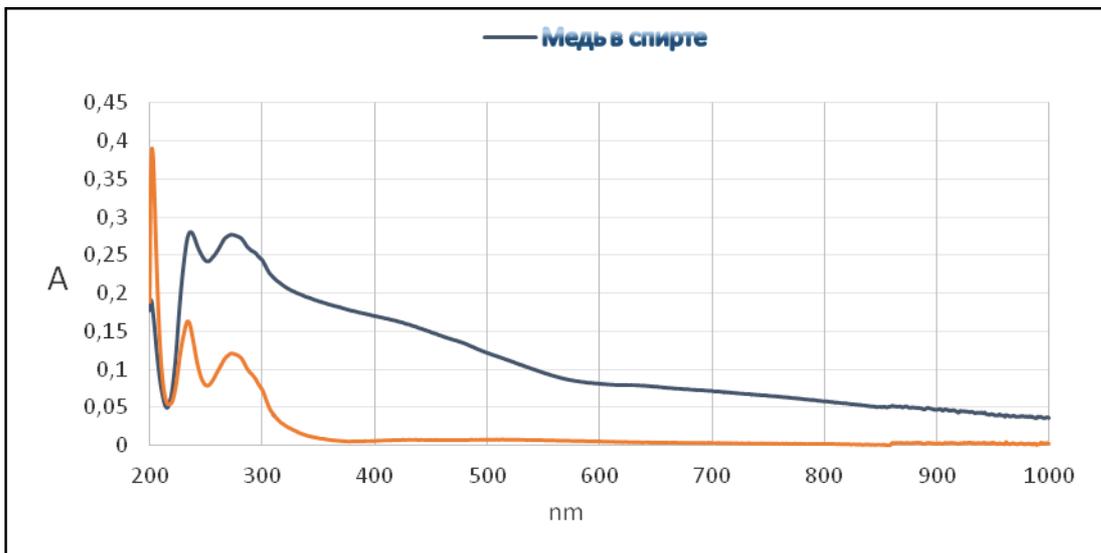
г)

Рис.4. а) коллоидный раствор латуни в дистиллированной воде; б) г) осевшие наночастицы латуни в дистиллированной воде и этаноле соответственно; в) коллоидный раствор латуни в этаноле

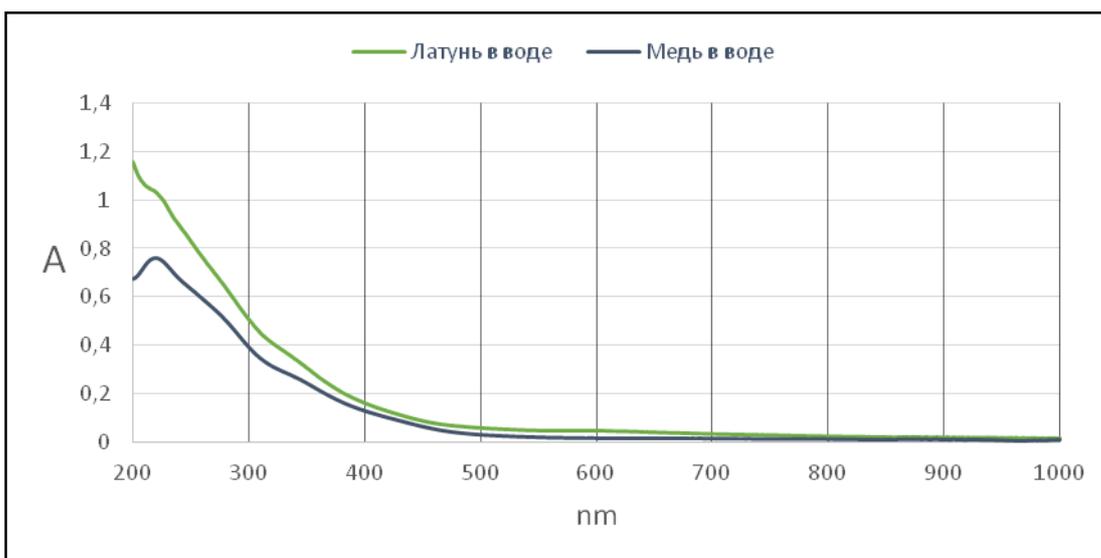
Опытным путем было доказано, что при механическом воздействии (перемешивании) гибкая связь в коллоидном растворе распадается. Происходит растворение геля. При прохождении определенного периода времени связи в коллоидной системе возобновляются.

Так же были сняты спектральные характеристики полученных растворов. И проведено сравнение спектров поглощения частиц латуни и меди в этаноле и дистиллированной воде. В УФ области от 10 до 400 нм наблюдается изменение

коэффициента поглощения систем. Что может быть связано с рассеянием на частицах, образовавшихся при лазерной абляции. Спектры поглощения латуни представлены в сравнении со спектрами поглощения меди в тех же средах на рис.5.



а)

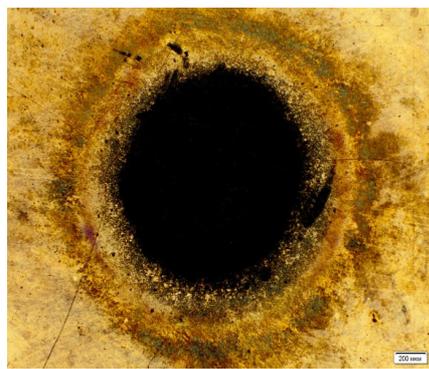


б)

Рис. 5. Спектр поглощения полученных коллоидных растворов: а) вода; б) этанол



а)



б)

Рис. 6. Поверхность мишени после воздействия: а) одного импульса; б) 700 импульсов

При воздействии стационарным лазерным пучком на мишени в жидкой среде образуется глубокий кратер. Периодические структуры возникают лишь при сканировании образца лазерным пучком [12]. Лазерная абляция металлического образца под тонким слоем жидкости приводит к заметному изменению ее спектра поглощения. Это свидетельствует о выносе материала подложки в виде наночастиц в окружающую жидкость [13]. Область облучения становится заметно темнее исходной поверхности, как видно на рис.6, и при большой плотности энергии располагается ниже нее. Типичный вид участка латунной мишени, аблированной излучением лазера в воде, приведен на рис.6.

По границам пятна было зафиксировано образование валика вследствие силового давления слоев жидкости на мишень в момент воздействия лазерного луча, и по причине наличия жидкой фазы. В момент воздействия луча с высокой плотностью мощности происходит сублимация вещества подложки, это сопровождается микровзрывом, запечатленным фотокамерой (рис.7). При этом вблизи поверхности мишени повышается плотность газов, испаряемых лазерным излучением из окружающей среды жидкости (рис.8).

Уже сформированный коллоидный раствор продолжает взаимодействовать с газами, растворенными в жидкости [14, 15]. В случае использования дистиллированной воды одним из таких газов является кислород. Происходит окисление наночастиц. На рис. 9 показана хронология протекания импульса, воздействующего на мишень.

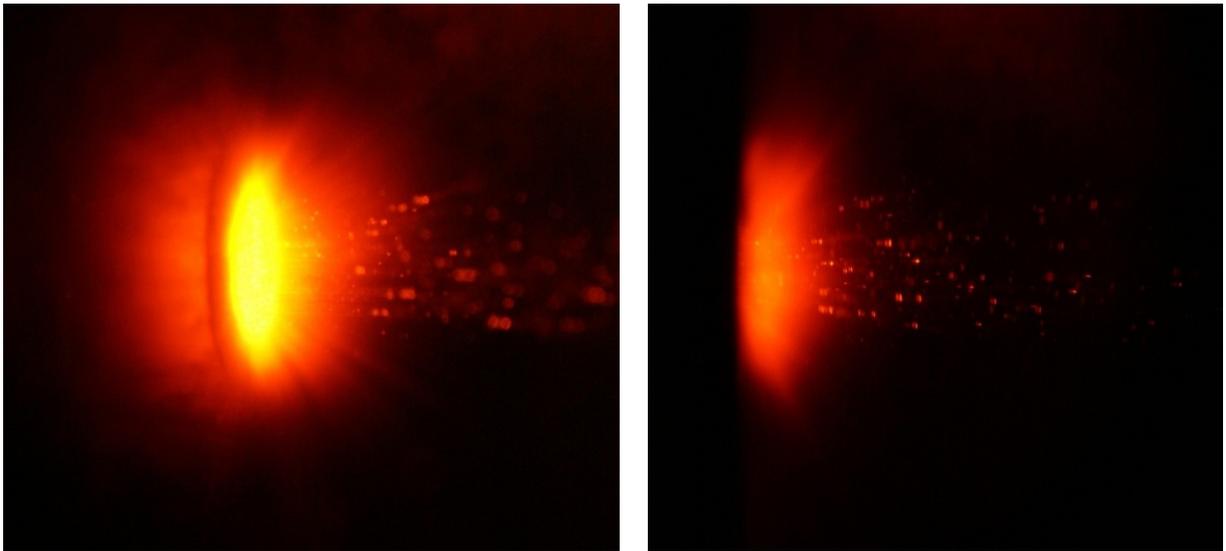


Рис.7. Взаимодействие лазерного пучка с поверхностью мишени. В процессе воздействия идет выделение кислорода воздуха из нагретой жидкости. Съемка производилась с использованием оранжевого фильтра

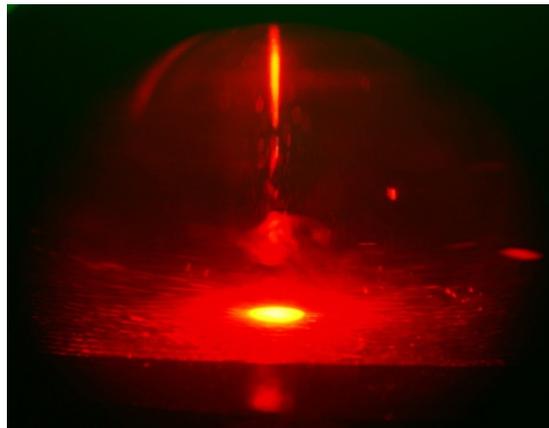


Рис. 8. Образование границы между ванной расплава и образовавшимся газом окружающей среды

На снимках видно, что разлет частиц происходит в жидкость в форме конуса, при маленьком диаметре луча (в фокусе) разлет очень узкий, в результате объем испаренного вещества небольшой. Следовательно, рациональнее подбирать диаметр луча так, чтобы обеспечить максимальный объем сублимированного за один импульс вещества. Этот диаметр обусловлен плотностью мощности на краю диаметра луча, воздействующего на

подложку. Принимаем распределение мощности по пятну равномерным, поскольку поверхность на дне кратера, образованного импульсами испарения, плоская.

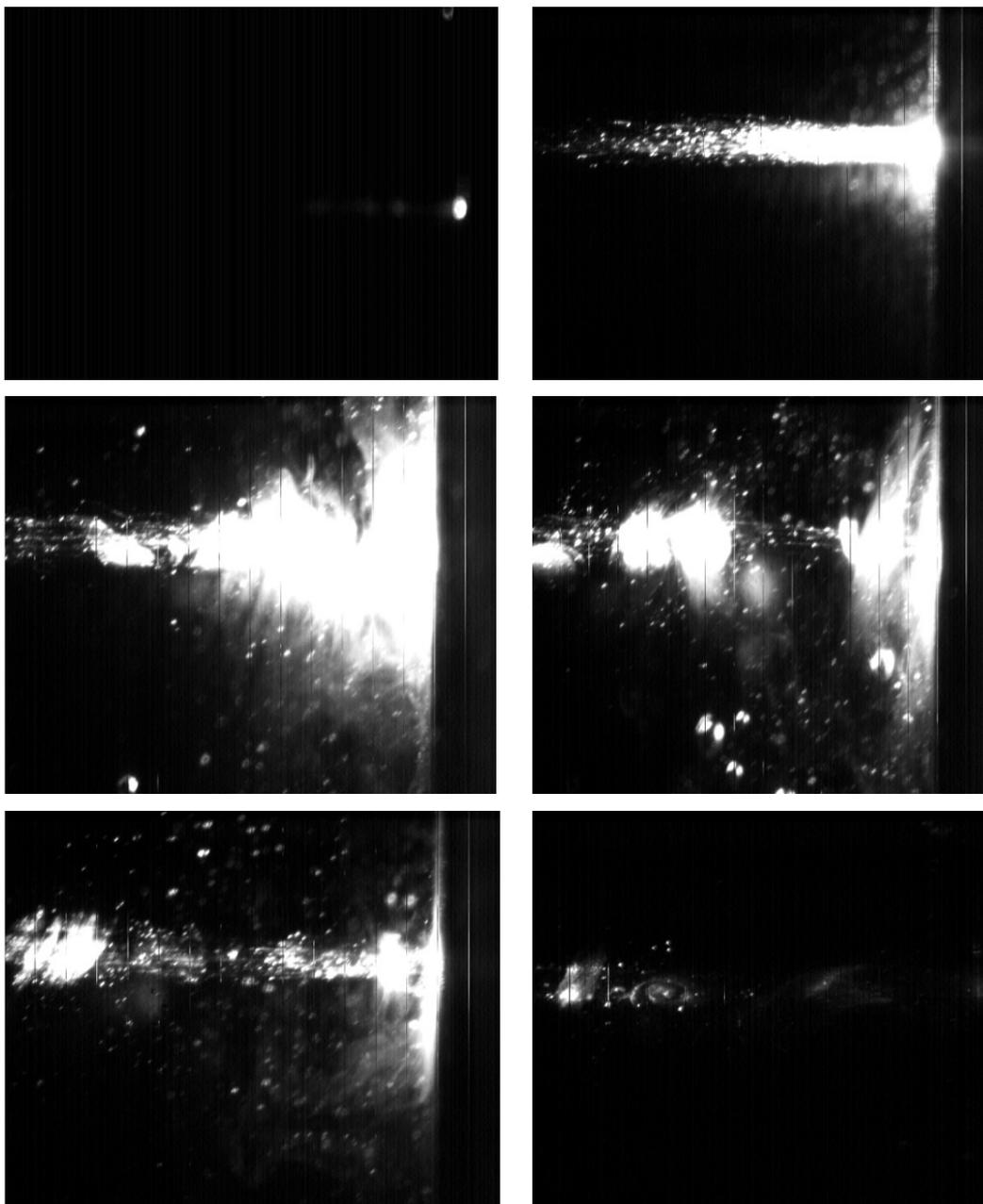


Рис. 9. Процесс возникновения, протекания и затухания одного импульса в процессе лазерной абляции

В ходе экспериментов было установлено, что характер получения коллоидных растворов – взрывоподобный. Так же установлено, что необходимо эффективно отводить коллоид из области вблизи мишени для уменьшения рассеяния излучения, так как согласно литературным данным повторное попадание частиц в пучок лазерного излучения ведет к изменению их формы и уменьшению их размера.

Зафиксировано, что полученные наночастицы достаточно быстро коагулируют. При этом возникает гибкая связь, для разрушения которой хватает простого механического воздействия. Однако скорость осаждения частиц с течением времени непостоянна.

В дальнейшей работе планируется разработка технологической схемы осаждения частиц на керамические подложки и её реализация.

Список литературы

1. Солдатов А.Н., Васильева А.В.. Эффект лазерной резонансной абляции в микро- и нанотехнологиях // Известия Томского политехнического университета. 2007. № 2. С. 81–85.
2. Антипов А.А. Формирование протяжённых массивов наноструктур при лазерном воздействии на коллоидные системы: автореф. дис. ... канд. физ.-экон. наук. М: ИОФ РАН, 2013. 38 с.
3. Симакин А.В., Воронов В.В., Шафеев Г.А. Образование наночастиц при лазерной абляции твердых тел в жидкостях // Труды института общей физики им. А.М. Прохорова. ИОФ РАН. Электрон. журнал. Институт общей физики РАН. 2004. Т. 60. Режим доступа: http://www.gpi.ru/trudiof/Vol_60.php (дата обращения 28.03.14).
4. Макаров Г.Н., Применение лазеров в нанотехнологии: получение наночастиц и наноструктур методами лазерной абляции и лазерной нанолитографии // Успехи физических наук. Электрон. журнал. Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН. 2013. Т. 183. №7. Режим доступа: <http://ufn.ru/ru/articles/2013/7/a/> (дата обращения 25.03.14).
5. Пячин С.А., Пугачевский М.А. Новые технологии получения функциональных наноматериалов. Режим доступа: <http://www.knigi.konflib.ru/8fizika/> (дата обращения 29.03.14)
6. Беликов А.В., Пушкарёва А.Е., Скрипник А.В. Теоретические и экспериментальные основы лазерной абляции биоматериалов. СПб: СПбГУ ИТМО, 2011. 38 с.
7. Григорьянц А.Г., Шиганов И.Н., Мисюров А.И. Технологические процессы лазерной обработки / под ред. А.Г. Григорьянца. 2-е изд. М: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2008. 664 с.
8. Демьяненко А.В., Летохов В.С., Пурецкий А.А., Рябов Е.А. Эмиссионная спектроскопия углеродной плазмы при лазерной абляции. Абляция графита

- CO_2 – лазером, а также (совместно) ХеСl- и CO_2 – лазерами // Квантовая электроника. 1998. Т 25. №1. С. 36-40.
9. Бармина Е.В., Стратакис С., Фотакис К., Шафеев Г.А. Генерация наноструктур при лазерной абляции металлов в жидкостях: новые результаты // Квантовая электроника. 2010. Т. 40. № 11. С.102-1020.
 10. Долгаев С.И., Кириченко Н. А., Кулевский Л. А., Лубнин Е. Н., Симакин А. В., Шафеев Г. А. Лазерная очистка ультрадисперсного алмаза в водном растворе // Квантовая электроника. 2004. Т. 34. № 09. С. 860-864.
 11. Долгаев С.И., Карасев М. Е., Кулевский Л. А., Симакин А. В., Шафеев Г. А. Растворение сапфира в сверхкритической жидкости как механизм лазерной абляции // Квантовая электроника. 2001. Т 31. №7. С. 593-596.
 12. Казакевич П.В. Образование наночастиц при лазерной абляции металлов в жидкостях: дис. ... канд. физ.- мат. наук. М., 2008. 108 с.
 13. Антипов А.А. Лазерные методы получения и осаждения коллоидных систем на поверхность твердых тел: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 2013. 38 с.
 14. Першин С.М., Леднев В.Н., Бункин А.Ф. Лазерная абляция сплавов: физика селективного испарения компонентов. Режим доступа: http://www.gpi.ru/trudiof/Vol_67/page_79-98_67.pdf (дата обращения 29.03.14) .
 15. Заведеев Е.В., Петровская А. В., Симакин А. В., Шафеев Г. А. Образование наноструктур при лазерной абляции серебра в жидкостях // Квантовая электроника. 2006. Т. 36, № 10. С. 978-980.