

Исследование продуктов импульсной лазерной абляции методом оптического зондирования

© М.И. Кулиш,¹ А.В. Карабулин,^{1,2} В.И. Матюшенко^{1,3}

¹ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

² Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва, Россия

³ Филиал федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия
e-mail: avkarabulin@gmail.com

Поступило в Редакцию 10 октября 2024 г.

В окончательной редакции 8 августа 2025 г.

Принято к публикации 25 сентября 2025 г.

Предложен метод исследования продуктов импульсной лазерной абляции по измерению поглощения и рассеяния света малыми частицами, описываемых теорией Ми. Метод позволил получить данные о скорости разлета продуктов, а также сделать оценки количества испаряемого за импульс вещества.

Ключевые слова: регистрация рассеяния Ми, импульсная лазерная абляция, оптическое зондирование, скорость разлета продуктов.

DOI: 10.61011/JTF.2026.01.62049.326-24

Введение

Лазерная абляция нашла широкое применение в самых различных областях науки и техники: резка и сварка металлов [1,2], обработка керамики [3], воздействие на поверхности материалов с целью изменения их свойств [4], коррекция зрения [5] и т. д. Особый интерес в последнее время привлекает использование импульсной лазерной абляции для получения наноматериалов, так как она обладает рядом достоинств по сравнению с химическими методами: относительная простота и универсальность, дающая возможность получать наночастицы практически из любых материалов, и, наверное, самое значимое, — чистота получаемых наноматериалов [6].

Сама по себе лазерная абляция представляет собой чрезвычайно сложный многостадийный процесс, зависящий от множества параметров: используемого лазера (длительность и мощность импульса, плотность энергии, длина волны и т. д.), аблируемого материала (вещество, состояние поверхности), среды, в которой проводится абляция (вакуум, газ, жидкость). Для описания такого сложного явления было предложено более 30 различных моделей и механизмов [7]. И тем не менее основным методом получения информации о процессе и продуктах абляции по-прежнему является эксперимент.

Известно, что при абляции материалов наносекундными и субнаносекундными лазерными импульсами практически одновременно происходят испарение мишени и образование плазменного факела, приводящие к формированию облака паров материала мишени с дальнейшим образованием микро- и наночастиц [8]. В ряде практических приложений важно знать временные параметры различных стадий процесса, в том числе скорости раз-

лета различных компонент и в целом — конфигурацию абляционного факела [9]. Возникающая плазма может экранировать часть импульса или последующие импульсы, резко снижая эффективность абляции. Последующие импульсы также могут воздействовать на образующиеся наночастицы, приводя к нежелательному изменению их свойств.

Основным способом исследования продуктов абляции являются различные методы электронной микроскопии. Для исследования самого процесса абляции (взаимодействие импульса излучения с веществом, различные стадии разлета продуктов абляции) чаще всего используется скоростная фото- и видеосъемка, обычно совмещенная с какой-либо разновидностью шлирен-метода [10]. У этих методов есть ряд недостатков: во-первых, скоростные видеокамеры, обладающие необходимым времененным разрешением, дороги; во-вторых, эти методы очень хорошо подходят для исследования люминесцирующих объектов (плазмы, разогретых до нескольких тысяч кельвинов частиц) и хуже — для неизлучающих в видимом диапазоне; в-третьих, плохо поддаются регистрации объекты размером меньше длины волн видимого света.

В настоящей работе с помощью сравнительно простого метода регистрации рассеяния зондирующего лазерного излучения, ранее успешно примененного для исследования разлета микрочастиц, эжектируемых со свободной поверхности материала при выходе на нее ударной волны [11,12], нами были исследованы скорости движения и плотность числа частиц, получаемых при лазерной абляции различных металлических мишеней в воздухе и вакууме.

1. Описание экспериментальной установки

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Кювета с сапфировыми окнами диаметром 2.5 см и толщиной 2 mm размещалась на подвижной платформе и могла перемещаться в горизонтальной плоскости перпендикулярно направлению зондирующего луча с точностью $\pm 5 \mu\text{m}$ с помощью микрометрического винта. Имелась возможность откачки кюветы до давления $P = 0.2 \text{ Pa}$.

В кювете перпендикулярно лучу аблирующему лазера размещалась плоская металлическая мишень. Для изготовления мишени использовались химически чистые металлы с чистотой не ниже 99.99 %.

Для аблации мишени использовался лазер со следующими параметрами: длина волны $\lambda = 1064 \text{ nm}$, длительность импульса $\tau_p = 0.6 \text{ ns}$, энергия в импульсе $E_p = 0.1 \text{ mJ}$, частота повторений — до 4 kHz . Излучение лазера фокусировалось на поверхность мишени с помощью линзы с фокусным расстоянием 28 см в пятно диаметром $100 \mu\text{m}$. Плотность мощности излучения аблирующего лазера в фокальном пятне составляла $\sim 3.6 \text{ GW/cm}^2$. Чтобы избежать прогорания мишени во время записи сигнала, выполнялось перемещение луча лазера по ее поверхности параллельно направлению

зондирующего луча с помощью моторизированной подвижки со скоростью $\sim 1 \text{ mm/min}$.

Для зондирования применялось непрерывное излучение лазерного диода с длиной волны 660 nm с максимальной мощностью излучения 120 mW . Мощность излучения регулировалась током диода. Для измерения зондирующего излучения использовался кремниевый фотодиод SFH203 с чувствительностью 0.45 A/W на длине волны лазерного излучения и временем нарастания сигнала не более 5 ns . Перед фотодиодом располагалась диафрагма диаметром 1 mm. Триггер осциллографа срабатывал от сигнала синхронизации аблирующего импульсного лазера. Ток лазерного диода устанавливался так, что сигнал детектора не превышал величину 500 mV , безопасную для него по рассеивающей непрерывной мощности. Мощность зондирующего излучения на фотоприемнике при этом не превышала $\sim 20 \text{ mW}$.

Зондирующее лазерное излучение с помощью линзы фокусировалось в области мишени в перетяжку, диаметр которой был измерен с помощью анализатора профиля лазерного пучка Beamage-3.0 производства фирмы Standa. Эффективное значение диаметра перетяжки в самом тонком месте составило $90 \mu\text{m}$, при этом длина перетяжки, на которой ее диаметр меняется не более чем на 10 %, составлял около 1 см.

До начала измерений мишень подводилась к оси зондирующего луча до начала уменьшения сигнала фотодиода из-за частичного перекрытия луча мишенью. После чего мишень отодвигалась в начальное положение, в котором сигнал достигал 100 %, и проводилась серия измерений на ряде увеличивающихся расстояний от мишени до оси зондирующего пучка (диапазон изменения расстояний составлял приблизительно 1 mm).

Сканирующий луч при прохождении через область, в которой находятся продукты аблации, ослабляется за счет рассеяния и поглощения на частицах. По величине этого ослабления можно определить количество рассеивающих частиц.

Образующиеся в процессе аблации продукты оседали на дно ячейки, на котором размещались стандартные медные сеточки, покрытые перфорированной углеродной пленкой, обычно используемые в просвечивающей электронной микроскопии. Далее образцы исследовались в электронном микроскопе JEOL JEM-2100.

2. Результаты и обсуждение

Типичная осциллограмма для эксперимента с вольфрамовой мишенью в воздухе показана на рис. 2. На ней можно выделить несколько характерных областей, обозначенных на рисунке цифрами, которые будут подробно рассмотрены далее.

В начальный момент времени, совпадающий с импульсом аблирующего лазера, интенсивность прошедшего излучения зондирующего лазера I на всех расстояниях

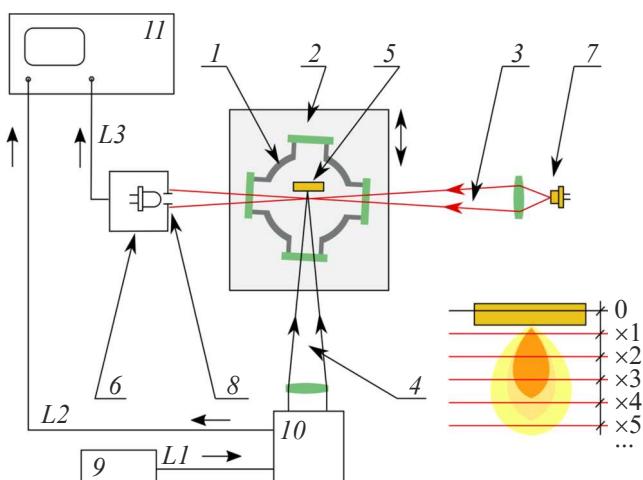


Рис. 1. Оптическая схема эксперимента (вид сверху): 1 — оптическая кювета, 2 — подвижная платформа, 3 — сканирующий лазерный луч, 4 — аблирующий лазерный луч, 5 — мишень, 6 — фотодиод, 7 — лазерный диод, 8 — диафрагма, 9 — генератор, 10 — импульсный лазер; 11 — осциллограф Tektronix 5054; $L1$ — линия запуска импульсного лазера; $L2$ — линия для запуска осциллографа при срабатывании импульсного лазера; $L3$ — линия для подачи сигнала детектора к осциллографу. Справа внизу — условная схема относительного расположения мишени и зондирующего луча, координата X положения луча отсчитывалась не от поверхности мишени, а от начального положения „0“ вблизи поверхности мишени.

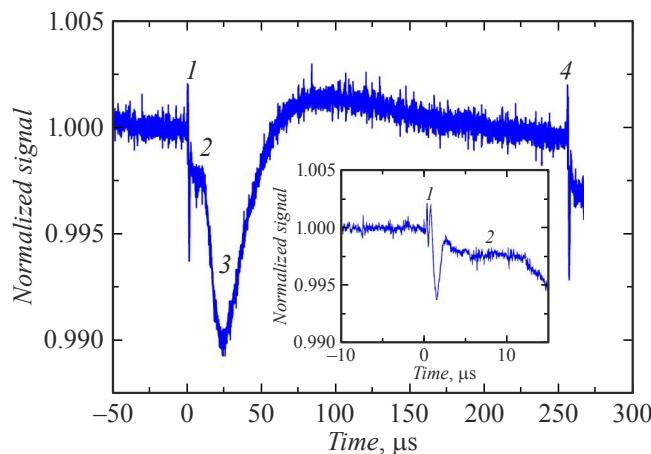


Рис. 2. Нормированный сигнал для позиции мишени $X = 680$. 1 — дифракция луча на переднем фронте, 2 — „быстрый“ максимум поглощения, 3 — „медленный“ максимум поглощения, 4 — следующий лазерный импульс. На вставке показана начальная область сигнала.

от мишени равна I_0 — начальной интенсивности, что говорит о том, что в области зондирующего луча отсутствуют оптические неоднородности, которые могли бы привести к его рассеянию или поглощению.

Через несколько десятых микросекунды на начальном участке 1 наблюдаются колебания, вызванные френелевской дифракцией, при этом интенсивность регистрируемого излучения может быть больше начальной ($I > I_0$). В литературе этот эффект подробно рассматривается при наблюдении покрытия звезд Луной [13], но также может вызываться скачком плотности либо в ударной волне [14,15] при разлете продуктов в воздушной атмосфере, либо в лидирующей части потока вещества при разлете в вакууме.

Далее наблюдается начальное поглощение ($I < I_0$) — участок 2. Это уменьшение интенсивности связано с тем, что часть зондирующего излучения рассеивается или поглощается на продуктах лазерной абляции. На рис. 3, a приведены осциллограммы сигналов, снятых на различных расстояниях от мишени. Величина X на рис. 2–4 — это показания микрометрического винта, где $X = 475$ соответствует ближайшему к мишени положению сканирующего луча. Для наглядности нормированные сигналы последовательно смешены по вертикали на величину 0.05. Кружочками отмечены положения участков 2. Для расчета скорости в координатах $X - t$ нанеслись точки, где X — положение оси зондирующего луча, а t — время максимума поглощения излучения для данного X . Методом наименьших квадратов определялся наклон прямой, которая наилучшим образом приближала зависимость X от времени. Случайная погрешность величины скорости составляет $\sim \pm 10$ m/s. Наклон прямой на $x - t$ диаграмме на рис. 3, b соответствует движению переднего фронта продуктов абляции вольфрама в атмосфере воздуха со скоростью ~ 450 m/s. При

удалении зондирующего луча от поверхности мишени характерные участки сигнала, показанного на рис. 2, растягиваются по оси времени, и участки 2 и 3 все более отстают от участка 1.

Помимо начального поглощения (участок 2), хорошо заметен пик поглощения, обозначенный на рис. 2 цифрой 3. Осциллограммы для этого участка приведены на рис. 4, a. Из $x - t$ диаграммы на рис. 4, b видно, что определенная по приведенной методике скорость, относящаяся к максимуму поглощения зондирующего излучения, для участка 3 составляет ~ 4 m/s. Для медленной компоненты, в которой скорость зависит от времени, зависимость X от времени приближалась полиномом второй степени. Малая величина скорости, зафиксированная по запаздыванию максимума поглощения, отражает медленное изменение коэффициента поглощения в области, относящейся к тыльной части потока.

Стоит отметить, что в вакууме участок 3 отсутствует — после участка с быстрой компонентой поглощения, интенсивность зондирующего луча возвращается к начальному значению I_0 . Это, а также очень медленная скорость распространения и длительность процесса, достигающего нескольких десятков микросекунд, вызывает определенные сложности с интерпретацией полученных данных. Авторам известна только одна работа, в которой исследовалась абляция в воздухе атмосферного давления на достаточно больших временах [16]. В ней показано, что высокое давление в абляционном факеле графита вытесняет окружающий воздух, и в течение по крайней мере нескольких десятков микросекунд вблизи мишени существует область, заполненная исключительно продуктами абляции. Можно предположить, что в нашем случае реализуется похожий сценарий. Вблизи мишени образуется облако продуктов абляции, которое эффективно поглощает и рассеивает сканирующий луч. Это облако медленно дрейфует в направлении от мишени, как целое.

Наконец, к моменту прихода следующего импульса (цифра 4 на рис. 2), интенсивность сканирующего луча 1 вновь становится равной начальной I_0 .

В таблице приведены полученные скорости разлета частиц для разных металлов в воздухе при 1 atm и в вакууме для вольфрама. Скорости V_1 и V_2 — скорости

Скорости разлета частиц различных металлов

| Металл | Ni | W | Sn | Re |
|------------------------------|-----|---------------|-----------|-----|
| Воздух, атмосферное давление | | | | |
| Скорость V_1 , m/s | 470 | 440 | 420 | 350 |
| Скорость V_2 , m/s | 4.5 | 4.4 | 3.5 – 7.3 | 5.9 |
| Вакуум, 0.2 Па | | | | |
| Скорость V_1 , m/s | | ≈ 600 | | |

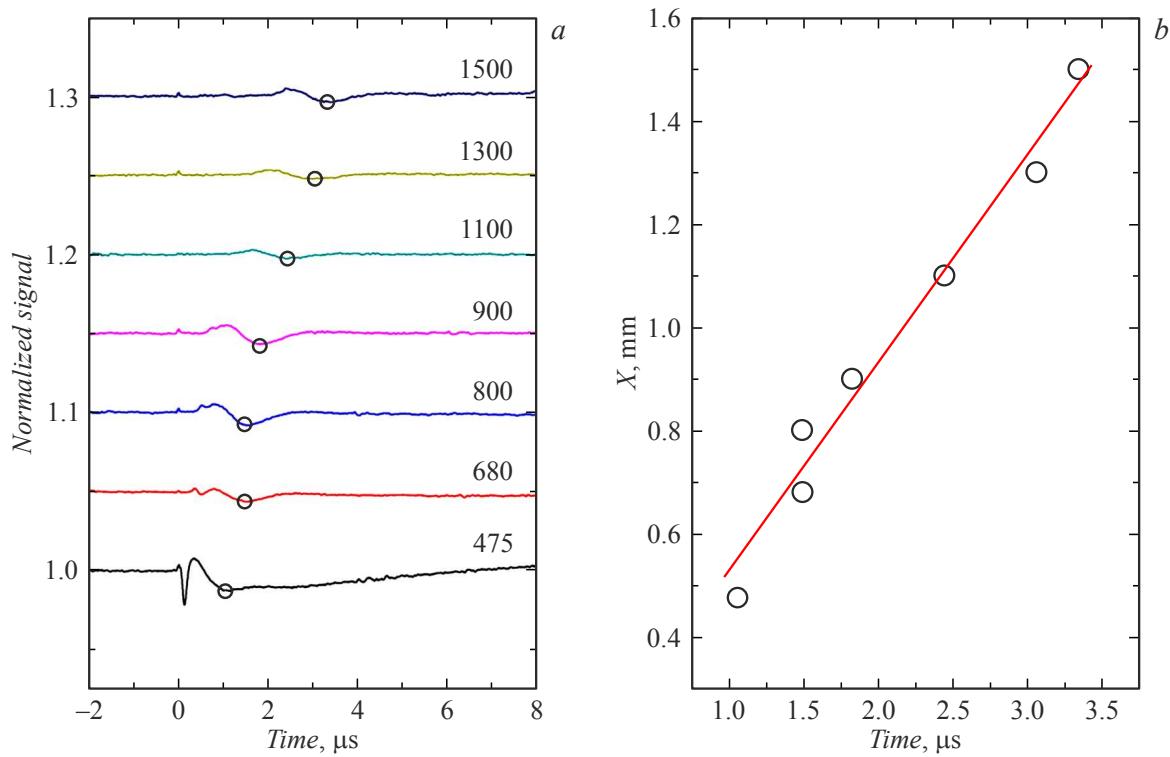


Рис. 3. Осциллограммы нормированных экспериментальных сигналов в зависимости от координаты X для „быстрого“ максимума поглощения сигнала. Справа показана $x - t$ траектория „быстрого“ максимума поглощения 2.

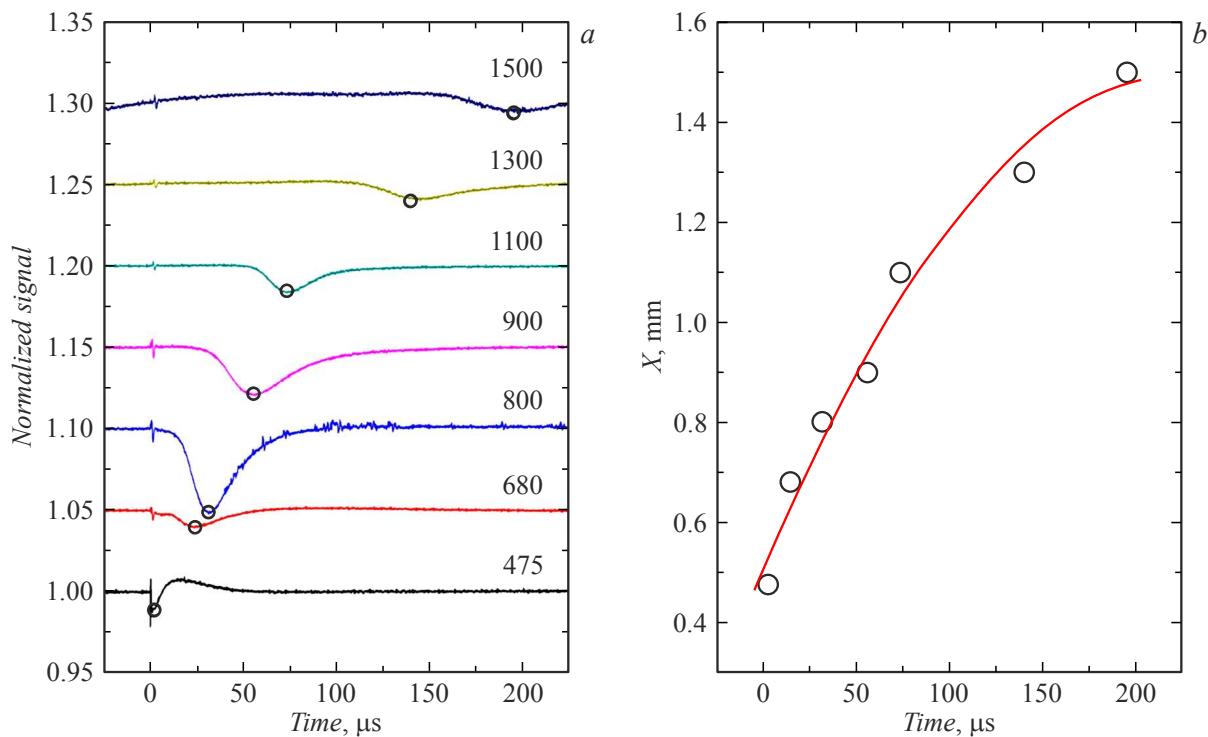


Рис. 4. Осциллограммы нормированных экспериментальных сигналов в зависимости от координаты X . Справа показана $x - t$ траектория „медленного“ максимума поглощения 3.

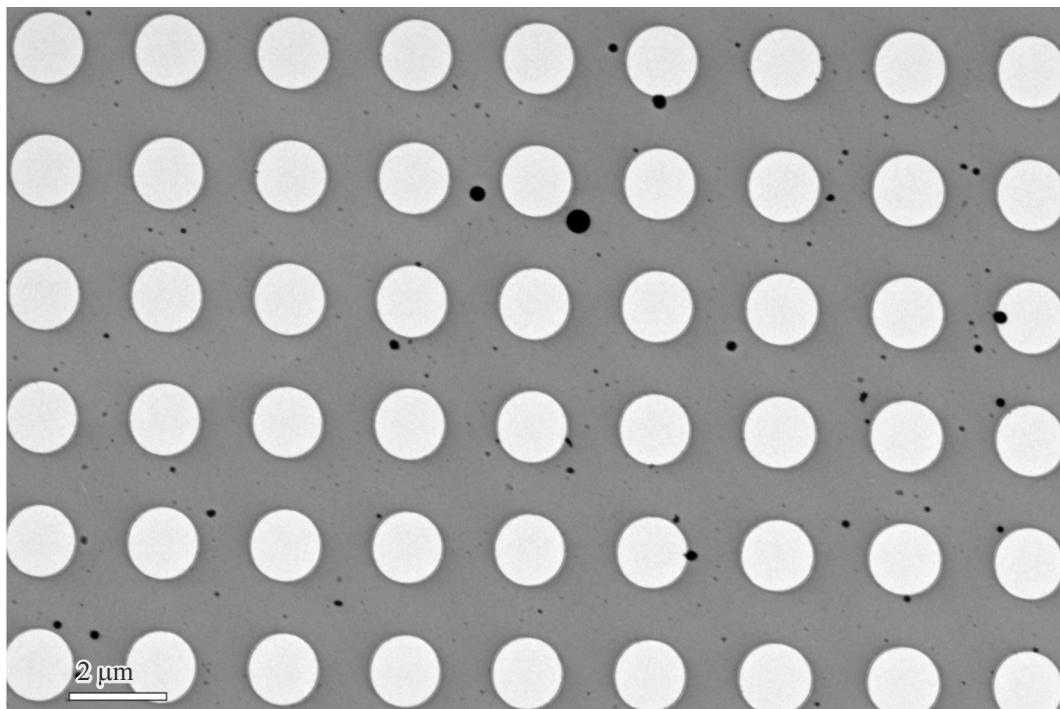


Рис. 5. ПЭМ изображение продуктов аблации вольфрамовой мишени.

движения частиц для „быстрого“ (участок 2) и „медленного“ смещения максимумов поглощения зондирующего излучения (участок 3). Видно, что скорости V_1 для различных металлов оказались примерно одинаковыми и составляют ~ 450 м/с. Скорости, полученные в наших экспериментах, близки к наблюдаемым для расширяющегося в газе аблационного факела, состоящего преимущественно из нейтральных атомов и кластеров [17].

Эксперимент с вольфрамом в вакууме (0.2 Pa) проводился при непрерывной откачке ячейки. Скорость „быстрого“ смещения максимума поглощения была несколько выше, чем в вакууме и составила ~ 600 м/с. „Медленный“ максимум при аблации в вакууме не наблюдался.

Помимо определения скоростей разлета продуктов, методика позволяет оценить и некоторые другие параметры аблации, например, массу вещества, испаряемую одним импульсом, и среднее количество частиц в объеме на различных расстояниях от мишени. Покажем это на примере вольфрама.

Для оценки интенсивности прошедшего излучения I при интенсивности излучения до мишени I_0 применимо выражение

$$I = I_0 \cdot e^{-\tau w}, \quad (1)$$

где w — длина поглощающего слоя, равная эффективному диаметру аблационного потока, в котором ослабляется зондирующий луч ≈ 100 μm , а τ — коэффициент поглощения.

Коэффициент поглощения τ может быть записан [11] в виде

$$\tau = \int_0^\infty N f(r) q_{\text{ext}}(r) \pi r^2 dr = N \int_0^\infty q_{\text{ext}} \pi r^2 f(r) dr = NS. \quad (2)$$

Здесь N — полное число частиц в единице объема, q_{ext} — коэффициент экстинкции сферической частицы, а S — сечение поглощения, приходящееся в среднем на одну частицу.

Формулу (1) можно переписать в виде

$$\tau = 1/w \ln\left(\frac{I_0}{I}\right). \quad (3)$$

Отношение прошедшей доли излучения к начальной составляет $I/I_0 = 0.9987$ для участка 2 (рис. 2).

Для дальнейших расчетов необходимо задать функцию распределения частиц по размерам $f(r)$. Как правило, продуктами лазерной аблации являются сферические кластеры, чье распределение по размерам обычно описывается логнормальной функцией, а размеры варьируются от единиц до сотен нанометров [18]:

$$f(r) = \frac{1}{r\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\left(\ln\left(\frac{r}{m}\right)\right)^2}{2\sigma^2}\right). \quad (4)$$

Для определения коэффициентов σ и m с помощью программного пакета Fiji были проанализированы ПЭМ изображения продуктов лазерной аблации вольфрамовой мишени в воздухе, осевших на ПЭМ сеточку (рис. 5)

в предположении, что распределение по размерам осевших частиц не сильно отличается от такового в области зондирования.

Анализ распределения частиц по размерам дал значения коэффициентов $\sigma = 1.226$ и $m = 0.02023$ при величине радиуса частицы r , измеряемой в микрометрах. Средний диаметр частиц составил 75 нм.

Для функции распределения $f(r)$ выполняется условие нормировки

$$\int_0^\infty f(r)dr = 1.$$

Для расчета поглощения света средой с распределенными в объеме сферическими частицами использовалась теория рассеяния Ми. Коэффициент экстинкции сферической частицы вольфрама в зависимости от размера рассчитан в онлайн калькуляторе [19] с данными оптических констант вольфрама из работы [20]. Расчет проводился для комплексного показателя преломления: $\varepsilon = n + ik$ при $n = 0.91625$ и $k = 7.0381$.

Определив коэффициент экстинкции и функцию распределения частиц по размерам, мы можем рассчитать сечение поглощения, приходящееся в среднем на одну частицу:

$$S = \int_0^\infty q_{\text{ext}} \pi r^2 f(r)dr.$$

Величина $S = 0.06 \mu\text{m}^2$.

Таким образом, экспериментально определив τ и рассчитав S , мы можем найти число частиц в исследуемой области.

Число частиц в луче зондирующего лазера для координат $X = 475$ и 680 показано на рис. 6.

В положении $X = 475$, отвечающем конфигурации, в которой через сканирующий луч, практически касающийся поверхности мишени, проходят все выбрасываемые частицы, данная методика позволяет определить общую массу вещества, аблируемую за импульс. При удалении зондирующего луча от мишени, например, в положении $X = 680$, объем, занятый частицами, увеличивается, число частиц в единице объема уменьшается, и уменьшается поглощение на плоском участке 2 (рис. 2). В этом случае для определения общего числа наночастиц требуются дополнительные сведения о форме абляционного факела. Максимум количества частиц на кривой 2 соответствует „быстрому“ максимуму поглощения сигнала.

После колебаний амплитуды, связанных с дифракцией зондирующего луча на переднем фронте потока, начиная с $\sim 1 \mu\text{s}$ количество регистрируемых частиц в цилиндре диаметром 90 μm и высотой около 100 μm выходит на плато, а затем начинает снижаться, достигая нуля в районе 6 μs . Можно предположить, что за это время пролетают все частицы, образовавшиеся после лазерного импульса. Интегрирование сигнала в диапазоне 1 – 6 μs дает общее число вылетевших частиц. В среднем за один импульс образуется около 15 000 частиц

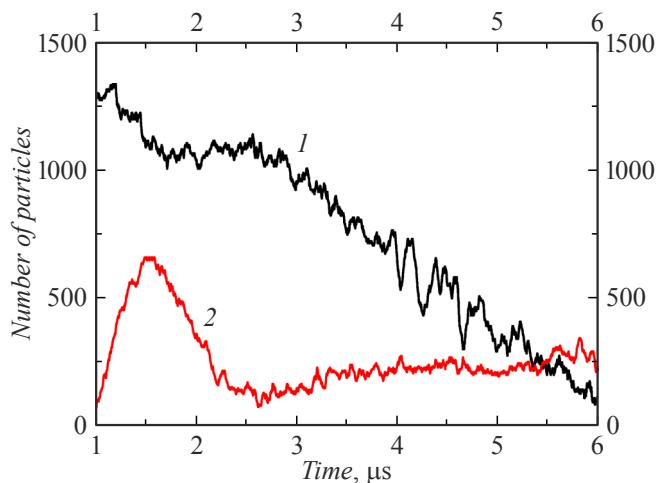


Рис. 6. Число частиц, поглощающих излучение зондирующего лазера для двух координат зондирующего луча X : 1 — 475, 2 — 680.

со средним диаметром 75 нм. Зная плотность вольфрама $\rho = 19.25 \text{ g/cm}^3$, можно оценить массу, аблируемую одним лазерным импульсом: она составляет приблизительно 0.065 ng. Для оценки полученной нами величины мы на прецизионных весах Mettler Toledo ME204T/A00 (точность 0.1 mg) взвесили вольфрамовую мишень до и после абляции в течение 60 min с частотой импульсов 4000 Hz. Масса мишени уменьшилась на $(1.8 \pm 0.1) \text{ mg}$, или на 0.13 ng за один импульс. Можно утверждать, что предложенная в настоящей работе методика позволяет достаточно точно оценивать массу вещества, выбрасываемую за один импульс в виде нано- и микрочастиц.

Заключение

Проведено исследование продуктов импульсной лазерной абляции различных металлических мишеней в воздухе при нормальных условиях и в вакууме методом измерения поглощения и рассеяния зондирующего оптического излучения. Для расчета пропускания света средой с распределенными в объеме сферическими частицами была использована теория Ми. Определены скорости разлета частиц никеля, вольфрама, олова, рения в воздухе и частиц вольфрама в вакууме (0.2 Pa). Определена масса вещества, аблируемого за один импульс.

Финансирование работы

Работа выполнена по темам государственных заданий №124020600049-8, №075-00269-25-00 и №125012200612-2.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Pak, Y. Kim, K.Y. Park, K.D. Lee, M.S. Cheon, H.G. Lee. *Fusion Eng. Design*, **85**, 190 (2010). DOI: 10.1016/j.fusengdes.2009.11.003
- [2] A. Sharma, V. Yadava. *Opt. Laser Technol.*, **98**, 264 (2018). DOI: 10.1016/j.optlastec.2017.08.002
- [3] H.-J. Wang. *J. Europ. Ceramic Society*, **41**, 4997 (2021). DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.04.019
- [4] C.R. Phipps (ed.). *Laser ablation and its applications* (Springer, NY, 2007)
- [5] G.L. Ehlke. *Asia-Pacific J. Ophthalmology*, **5**, 434 (2016). DOI: 10.1097/APO.0000000000000237
- [6] A. Hahn, S. Barcikowski, B. Chichkov. *J. Laser Micro/Nanoengineering*, **3**, 73 (2008). DOI: 10.2961/jlmn.2008.02.0003
- [7] R.E. Russo. *Appl. Phys. A*, **129**, 168 (2023). DOI: 10.1007/s00339-023-06425-3.
- [8] A. Kanitz, M.-R. Kalus, E.L. Gurevich, A. Ostendorf, S. Barcikowski, D. Amans. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **28**, 103001 (2019). DOI: 10.1088/1361-6595/ab3dbe.
- [9] C. Dowding. *Laser ablation. In Advances in Laser Materials Processing* (Elsevier, 2010), p. 575–628. DOI: 10.1533/9781845699819.7.575
- [10] W. Soliman, N. Takada, K. Sasaki. *Appl. Phys. Express*, **3**, 035201 (2010). DOI: 10.1143/APEX.3.035201
- [11] S.K. Monfared, W.T. Buttler, D.K. Frayer, M. Grover, B.M. LaLone, G.D. Stevens, J.B. Stone, W.D. Turley, M.M. Schauer. *J. Appl. Phys.*, **117**, 223105 (2015). DOI: 10.1063/1.4922180
- [12] M.I. Kulish, S.V. Dudin, A.E. Ushnurtsev, V.B. Mintsev. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **1556**, 012023 (2020). DOI: 10.1088/1742-6596/1556/1/012023
- [13] A. Malawi. *Lunar Occultation*. In Y.H. Chemin (ed.), *Lunar Science* (Intech. Open, 2019), DOI: 10.5772/intechopen.86110.
- [14] G.R. Cowan, D.F. Hornig. *J. Chem. Phys.*, **18**, 1008 (1950). DOI: 10.1063/1.1747845
- [15] I. Mursenkova, M. Timokhin, M. Tikhonov, A. Militsina, A. Kuznetsov. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2127**, 012001 (2021). DOI: 10.1088/1742-6596/2127/1/012001
- [16] A.M. Ojeda, C.W. Schneider, T. Lippert, A. Wokaun. *J. Appl. Phys.*, **120**, 225301 (2016). DOI: 10.1063/1.4971251
- [17] K. Sasaki, H. Watarai. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45** (4L), L447 (2006). DOI: 10.1143/JJAP.45.L447
- [18] N.G. Semaltianos. *Critical Rev. Solid State Mater. Sci.*, **35**, 105 (2010). DOI: 10.1080/10408431003788233
- [19] Электронный ресурс. *Mie калькулятор. Новый физтех. Университет ИТМО*. Режим доступа: <https://physics.itmo.ru/ru/mie#/spectrum>
- [20] W.S.M. Werner, K. Glantschnig, C. Ambrosch-Draxl. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **38**, 1013 (2009). DOI: 10.1063/1.3243762