

05.1;05.3;06.5

## Особенности фокусировки лазерного излучения в сверхкритическом $\text{CO}_2$

© Е.О. Епифанов<sup>1</sup>, А.О. Рыбалтовский<sup>1,2</sup>, Н.В. Минаев<sup>1</sup>, В.И. Юсупов<sup>1</sup><sup>1</sup> Институт фотонных технологий ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН, Москва, Троицк, Россия<sup>2</sup> Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: iouss@yandex.ru

Поступило в Редакцию 12 сентября 2022 г.

В окончательной редакции 15 ноября 2022 г.

Принято к публикации 16 ноября 2022 г.

Выявлены особенности фокусировки лазерного наносекундного излучения в сверхкритическом диоксиде углерода. Показано, что наличие сверхкритического флюида приводит к уширению образующихся на мишени структур по сравнению со случаем обычной воздушной среды. Высказано предположение, что полученный эффект уширения связан с расфокусировкой системы, вызванной образованием тепловой линзы. Полученные результаты могут быть полезны для совершенствования различных технологий лазерной абляции и микроструктурирования в сверхкритических флюидах.

**Ключевые слова:** наносекундное лазерное излучение, сверхкритический флюид, металлическая мишень, флуктуации.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.02.54286.19362

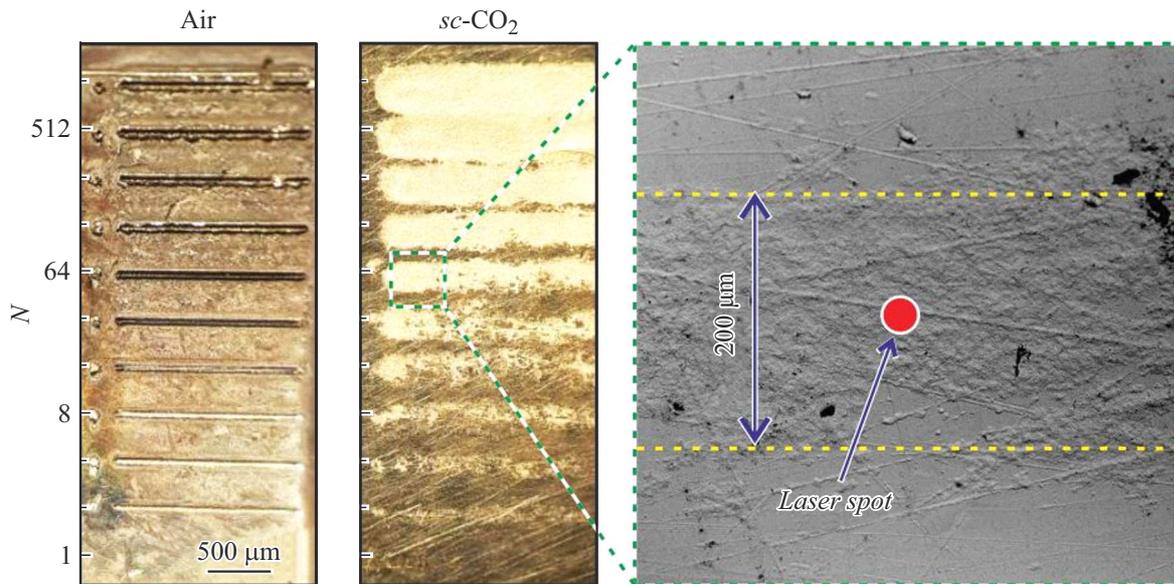
В последнее время в качестве среды для лазерной абляции и микроструктурирования различных мишеней все шире используется сверхкритический диоксид углерода ( $sc\text{-CO}_2$ ) [1–3]. Среда  $sc\text{-CO}_2$ , уникальные свойства которой заключаются в высокой степени экологической чистоты, очень низкой вязкости, большой молекулярной подвижности и возможности оперативно изменять плотность в широких пределах, показала себя перспективной при получении гетерогенных катализаторов [4,5], синтезе наночастиц [6,7], получении уникальных полимерных материалов [3], микронизации лекарственных растений [8,9]. Еще одно неоспоримое преимущество  $sc\text{-CO}_2$  заключается в том, что диоксид углерода переходит в сверхкритическое состояние при довольно низких значениях давления (7.38 МПа) и температуры (31.1°C). Вместе с тем известно, что сверхкритические флюиды, особенно в окрестности критической точки, характеризуются высокими значениями флуктуаций параметров [10,11], которые приводят к значительному увеличению рассеяния света [12]. Такие флуктуации могут привести к значительному ухудшению параметров фокусировки лазерного излучения в  $sc\text{-CO}_2$ , которые являются ключевыми для многих технологических процессов.

Цель настоящей работы заключается в выявлении особенностей фокусировки лазерного наносекундного излучения в сверхкритическом диоксиде углерода.

Исследования проводились в стандартном реакторе высокого давления, который применялся нами в [13]. В работе использовался волоконный лазер YLPP-1-150V-30 (IPG, РФ) с длиной волны излучения  $\lambda = 1064$  nm, длительностью импульса  $\tau = 0.05\text{--}7$  ns и

частотой повторения импульсов  $F = 2\text{--}1000$  kHz. Энергия в импульсе составляла  $E = 0.5$  mJ, средняя мощность достигала 30 W. Для фокусировки применялся объектив F-theta с фокусным расстоянием 63 mm. Радиус перетяжки в плоскости фокусировки составлял  $\omega_0 = 17 \pm 2$   $\mu\text{m}$ . Микроструктурирование лазерных кратеров (точек) осуществлялось с  $\tau = 5$  ns,  $F = 15$  kHz, а лазерных полосок (линий) — с  $\tau = 2$  ns,  $F = 60$  kHz при скорости сканирования 100 mm/s. При формировании кратеров варьировалось число импульсов  $n = 1\text{--}1000$ , а нанесение полосок происходило при различном количестве проходов  $N = 1\text{--}1024$ . Параметры среды  $sc\text{-CO}_2$  в реакторе высокого давления были следующими: давление  $P = 20$  МПа, температура  $T = 50^\circ\text{C}$ . Для визуализации сформированных на поверхности мишени лазерных структур использовались 3D-микроскоп HRM-300 Series (Huvitz, Корея) и сканирующий электронный микроскоп PHENOM ProX (Phenom World, Нидерланды).

На рис. 1 показаны изображения со сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) полученных лазерных полосок на поверхности пластинки серебра при различных количествах лазерных проходов  $N$ . Видно, что их поперечный размер в  $sc\text{-CO}_2$  намного шире, чем в воздушной среде, и значительно превышает диаметр лазерного пятна в плоскости фокусировки. Так, при  $N = 64$  (вставка на рис. 1) ширина структурированной в  $sc\text{-CO}_2$  полоски составила 200  $\mu\text{m}$ , что в  $\sim 6$  раз превышает диаметр лазерного пятна ( $2\omega_0 = 34 \pm 4$   $\mu\text{m}$ ). В случае микроструктурирования в воздушной среде ширина сформированной полоски при  $N = 64$  составляет около 70  $\mu\text{m}$ .



**Рис. 1.** СЭМ-изображения лазерных полосок на поверхности серебра в воздушной среде и  $sc\text{-CO}_2$  при различных количествах лазерных проходов  $N$ . На вставке показан увеличенный фрагмент полоски шириной  $200\ \mu\text{m}$ . Условно показано лазерное пятно.

Аналогичные результаты по уширению микроструктур в  $sc\text{-CO}_2$  были получены при формировании кратеров (рис. 2, *a*). Видно, что с увеличением количества лазерных импульсов поперечный размер образующихся кратеров быстро увеличивается.

На представленной на рис. 2, *b* зависимости глубины кратеров от числа лазерных импульсов в среде  $sc\text{-CO}_2$  видно, что средняя скорость углубления быстро уменьшается с увеличением  $n$  (от  $\sim 2\ \mu\text{m}/\text{pulse}$  при  $n = 1$  до  $\sim 10\ \text{nm}/\text{pulse}$  при  $n = 1000$ ). При этом величина квадрата диаметра кратеров  $D^2$  экспоненциально возрастает с  $\lg n$  (рис. 2, *c*). Отметим, что при формировании подобного кратера лазерным пучком с гауссовым распределением интенсивности в стандартных условиях воздушной среды подобная зависимость  $D^2$  от  $\lg n$  является линейной [14].

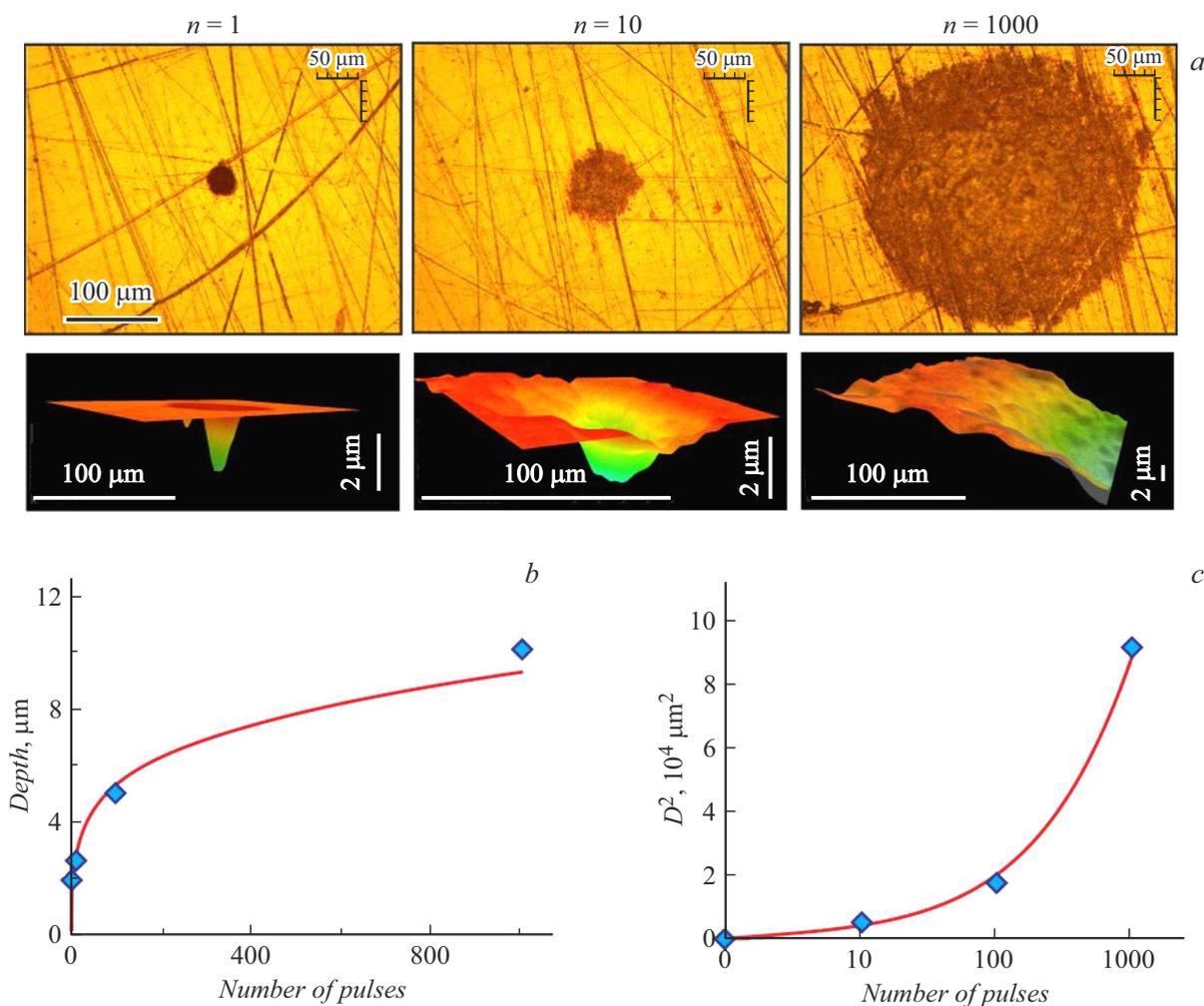
Полученные результаты по уширению микроструктур в среде  $sc\text{-CO}_2$  (рис. 1, 2) можно объяснить формированием в области лазерного воздействия тепловой линзы. В классическом случае эффект тепловой линзы возникает при поглощении лазерного излучения в объеме флюида. При этом создается температурный градиент, связанный с пространственным распределением интенсивности света, который вызывает появление градиента показателя преломления среды [15]. Для решения уравнений дифракции, описывающих влияние градиента показателя преломления на выходящий пучок, используются различные приближения: „параболической линзы“ [16] и „абберантной линзы“ [17].

В наших экспериментах можно считать, что поглощение лазерного излучения происходит не в самой среде  $sc\text{-CO}_2$ , а только в металлической мишени. Это связано с существенным различием коэффициентов поглощения

света для металлов и диэлектриков ( $sc\text{-CO}_2$ ). Кроме того, полосы поглощения диоксида углерода [18] находятся вне диапазона используемых длин волн. В условиях абляции столб флюида над аблируемой поверхностью мишени вблизи нее будет нагреваться абляционным факелом. Помимо этого вся область в реакторе над мишенью вблизи оптической оси будет нагреваться из-за возникающих конвективных потоков, вызывая температурные градиенты. Известно, что критическая область флюида характеризуется значениями изобарного термического коэффициента  $\rho^{-1}(\partial\rho/\partial T)_P$  ( $\rho$  — плотность,  $T$  — температура,  $P$  — давление), которые сильно возрастают по мере приближения к критической точке [15]. Следовательно, в нашем случае температурные градиенты могут вызывать сильные конвективные потоки.

Используя зависимость индекса рефракции среды  $sc\text{-CO}_2$  от температуры [19] и табличные данные [20], можно оценить, что при используемых параметрах температурный коэффициент индекса рефракции в закритической области составляет  $\sim 0.03\ \text{K}^{-1}$ . В результате над областью лазерного воздействия образуется тепловая линза, которая, как мы полагаем, и приводит к расфокусировке и увеличению эффективного поперечного размера лазерных микроструктур.

Поскольку эффект расфокусировки должен зависеть от оптической силы образованной тепловой линзы, эффективный размер пятна должен зависеть от величины нагрева поверхности мишени, а значит, и от времени лазерного воздействия. Именно это наблюдается в экспериментах. При единичных воздействиях ( $n = 1$  на рис. 2, *a*), когда эффект тепловой линзы отсутствует, поперечный размер образующегося кратера сопоставим с диаметром лазерного пятна. При увеличении  $n$  эффект



**Рис. 2.** *a* — 2D- и 3D-изображения лазерных кратеров на поверхности серебра в  $sc\text{-CO}_2$  при различных количествах лазерных импульсов  $n$ . *b* и *c* — зависимости от числа лазерных импульсов  $n$  глубины и квадрата диаметра соответственно.

тепловой линзы возрастает, что приводит к быстрому увеличению диаметра образующихся кратеров (рис. 2).

Таким образом, экспериментально показано, что при заданных параметрах температуры и давления в реакторе, соответствующих сверхкритическому флюиду, во время процесса абляции происходит уширение поперечного размера образующихся на мишени различных микроструктур. Установлено, что этот эффект связан с расфокусировкой из-за образования тепловой линзы. Для того чтобы показать, что этот эффект связан именно со сверхкритическим состоянием диоксида углерода, необходимы дальнейшие исследования в других фазовых состояниях диоксида углерода.

### Благодарности

Авторы выражают благодарность Е.И. Марееву за ценные обсуждения.

### Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках работ по государственному заданию ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] K. Saitow, T. Yamamura, T. Minami, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 18340 (2008). DOI: 10.1021/jp805978g
- [2] D. Sanli, S.E. Bozbag, C. Erkey, *J. Mater. Sci.*, **47**, 2995 (2012). DOI: 10.1007/s10853-011-6054-y
- [3] A. Rybalтовskii, N. Minaev, S. Tsykina, S. Minaeva, V. Yusupov, *Polymers*, **13**, 3525 (2021). DOI: 10.3390/polym13203525

- [4] O. Parenago, A. Rybaltovsky, E. Epifanov, A. Shubnyi, G. Bragina, A. Lazhko, D. Khmelenin, V. Yusupov, N. Minaev, *Molecules*, **25**, 5807 (2020). DOI: 10.3390/molecules25245807
- [5] M. Labusch, S. Puthenkalam, E. Cleve, S. Barcikowski, S. Reichenberger, *J. Supercrit. Fluids*, **169**, 105100 (2021). DOI: 10.1016/j.supflu.2020.105100
- [6] A. Rybaltovsky, E. Epifanov, D. Khmelenin, A. Shubnyi, Y. Zavorotny, V. Yusupov, N. Minaev, *Nanomaterials*, **11**, 1553 (2021). DOI: 10.3390/nano11061553
- [7] S. Nakahara, S. Stauss, T. Kato, T. Sasaki, K. Terashima, *J. Appl. Phys.*, **109**, 123304 (2011). DOI: 10.1063/1.3599887
- [8] R.D. Oparin, Y.A. Vaksler, M.A. Krestyaninov, A. Idrissi, S.V. Shishkina, M.G. Kiselev, *J. Supercrit. Fluids*, **152**, 104547 (2019). DOI: 10.1016/j.supflu.2019.104547
- [9] R.D. Oparin, K.V. Belov, I.A. Khodov, A.A. Dyshin, M.G. Kiselev, *Russ. J. Phys. Chem. B*, **15**, 1157 (2021). DOI: 10.1134/S1990793121070101
- [10] J.A. White, B.S. Maccabee, *Phys. Rev. Lett.*, **26**, 1468 (1971). DOI: 10.1103/PhysRevLett.26.1468
- [11] B. Sedunov, *Am. J. Anal. Chem.*, **3**, 899 (2012). DOI: 10.4236/ajac.2012.312A119
- [12] E. Mareev, V. Aleshkevich, F. Potemkin, V. Bagratashvili, N. Minaev, V. Gordienko, *Opt. Express*, **26**, 13229 (2018). DOI: 10.1364/OE.26.013229
- [13] E.O. Epifanov, A.G. Shubnyi, N.V. Minayev, A.O. Rybaltovskiy, V.I. Yusupov, O.P. Parenago, *Russ. J. Phys. Chem. B*, **14**, 1103 (2020). DOI: 10.1134/S1990793120070052
- [14] V. Zhigarkov, I. Volchkov, V. Yusupov, B. Chichkov, *Nanomaterials*, **11**, 2584 (2021). DOI: 10.3390/nano11102584
- [15] D.E. Wetzler, P.F. Aramendía, M.L. Japas, R. Fernández-Prini, *Int. J. Thermophys.*, **19**, 27 (1998). DOI: 10.1023/A:1021442901002
- [16] C. Hu, J.R. Whinnery, *Appl. Opt.*, **12**, 72 (1973). DOI: 10.1364/AO.12.000072
- [17] S.J. Sheldon, L.V. Knight, J.M. Thorne, *Appl. Opt.*, **21**, 1663 (1982). DOI: 10.1364/AO.21.001663
- [18] G.B. Rieker, J.B. Jeffries, R.K. Hanson, *Appl. Phys. B*, **94**, 51 (2009). DOI: 10.1007/s00340-008-3280-3
- [19] E.I. Mareev, V.A. Aleshkevich, F.V. Potemkin, N.V. Minaev, V.M. Gordienko, *Russ. J. Phys. Chem. B*, **13**, 1214 (2019). DOI: 10.1134/S1990793119070261
- [20] *Search for species data by chemical formula* [Электронный ресурс]. <https://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser/>