

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 керамик [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 временным 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 длин 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 мм 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 аблирующего лазера размещалась плоская металлическая мишень. Для изготовления мишеней использовались химически чистые металлы с чистотой не ниже 99.99 %.

Для абляции мишеней 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 рассеиваемой 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 подвигалась 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 абляции, ослабляется за счет рассеяния и поглощения на частицах. По величине этого ослабления можно определить количество рассеивающих частиц.

Образующиеся в процессе абляции 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

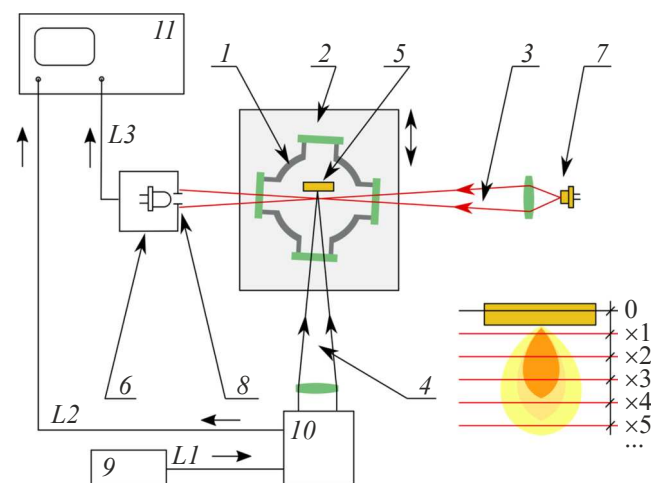


Рис. 1. Оптическая схема эксперимента (вид сверху): 1 — оптическая кювета, 2 — подвижная платформа, 3 — сканирующий лазерный луч, 4 — аблирующий лазерный луч, 5 — мишень, 6 — фотодиод, 7 — лазерный диод, 8 — диафрагма, 9 — генератор; 10 — импульсный лазер; 11 — осциллограф Tektronix 5054; L1 — линия 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.

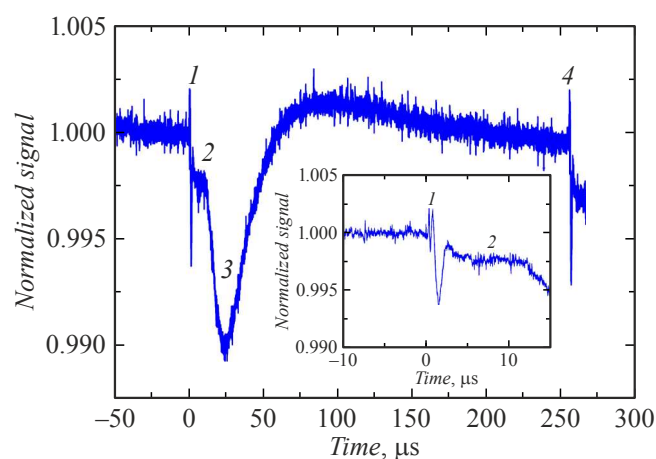


Рис. 2. Нормированный сигнал для позиции мишени $X = 680$. 1 — дифракция луча на переднем фронте, 2 — „быстрый“ максимум поглощения, 3 — „медленный“ максимум поглощения, 4 — следующий лазерный импульс. На вставке показана начальная область сигнала.

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,а 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 смещены по вертикали на величину 0.05. Кругочками отмечены положения участков 2. Для расчета скорости в координатах $X - t$ нанесли 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 $\sim \pm 10$ м/с. Наклон прямой на $x - t$ диаграмме на рис. 3,б соответствует движению переднего фронта продуктов абляции вольфрама в атмосфере воздуха со скоростью ~ 450 м/с. 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,а. Из $x - t$ диаграммы на рис. 4,б видно, что определенная по приведенной методике скорость, относящаяся к максимуму поглощения зондирующего излучения, для участка 3 составляет ~ 4 м/с. 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 воздух 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 I вновь становится равной начальной I_0 .

В таблице приведены полученные скорости разлета частиц для разных металлов в воздухе при 1 атм 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 , м/с	470	440	420	350
Скорость V_2 , м/с	4.5	4.4	3.5 – 7.3	5.9
Вакуум, 0.2 Па				
Скорость V_1 , м/с		≈ 600		

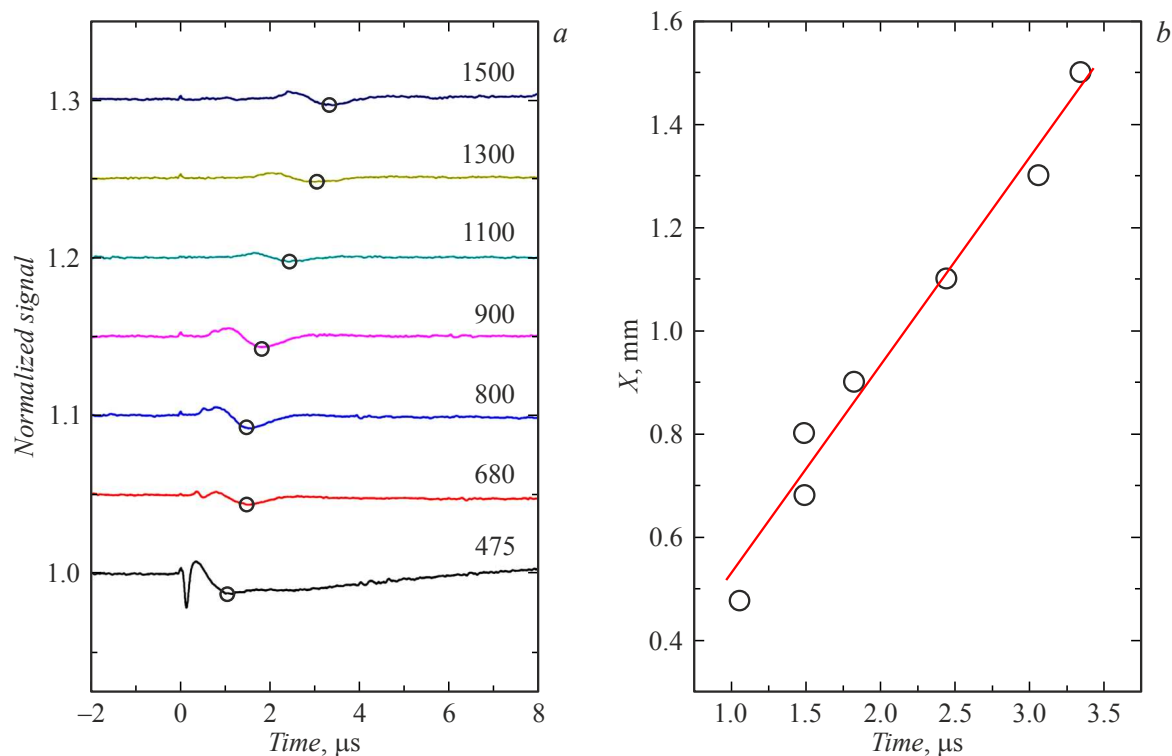


Рис. 3. Осциллограммы нормированных экспериментальных сигналов в зависимости от координаты X для „быстрого“ максимума поглощения сигнала. Справа показана $x-t$ траектория „быстрого“ максимума поглощения 2.

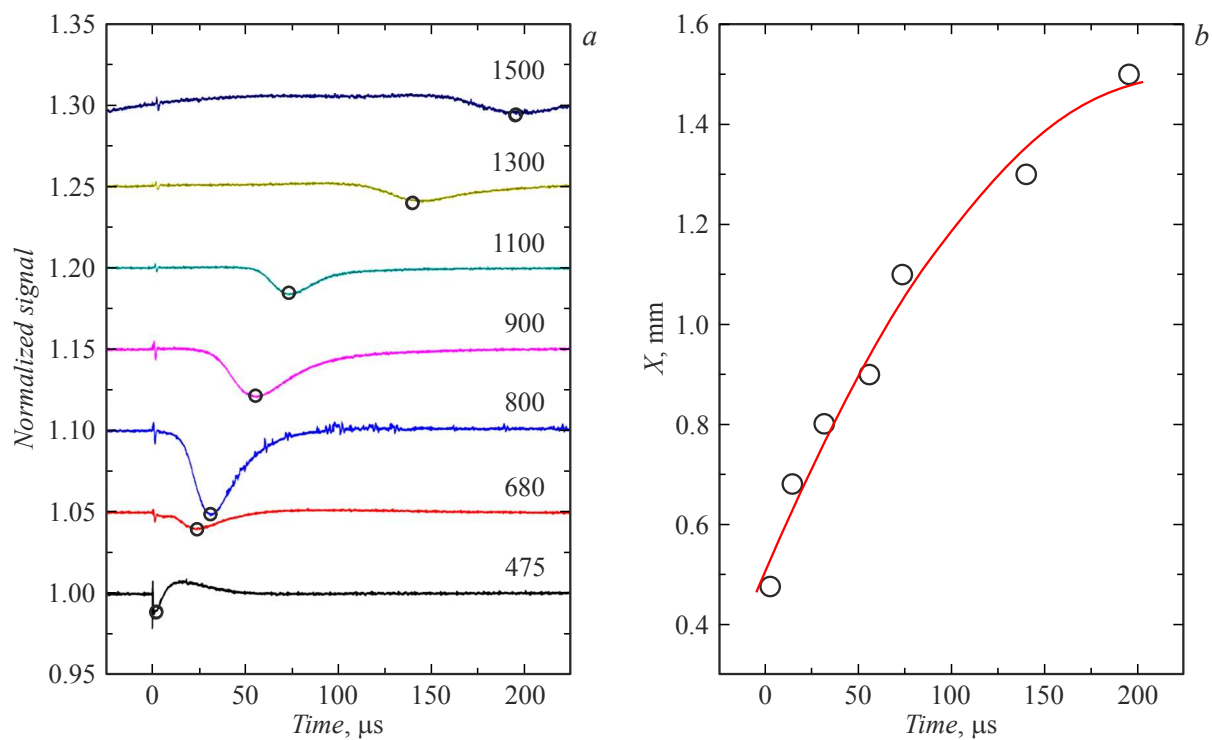


Рис. 4. Осциллограммы нормированных экспериментальных сигналов в зависимости от координаты X . Справа показана $x-t$ траектория „медленного“ максимума поглощения 3.

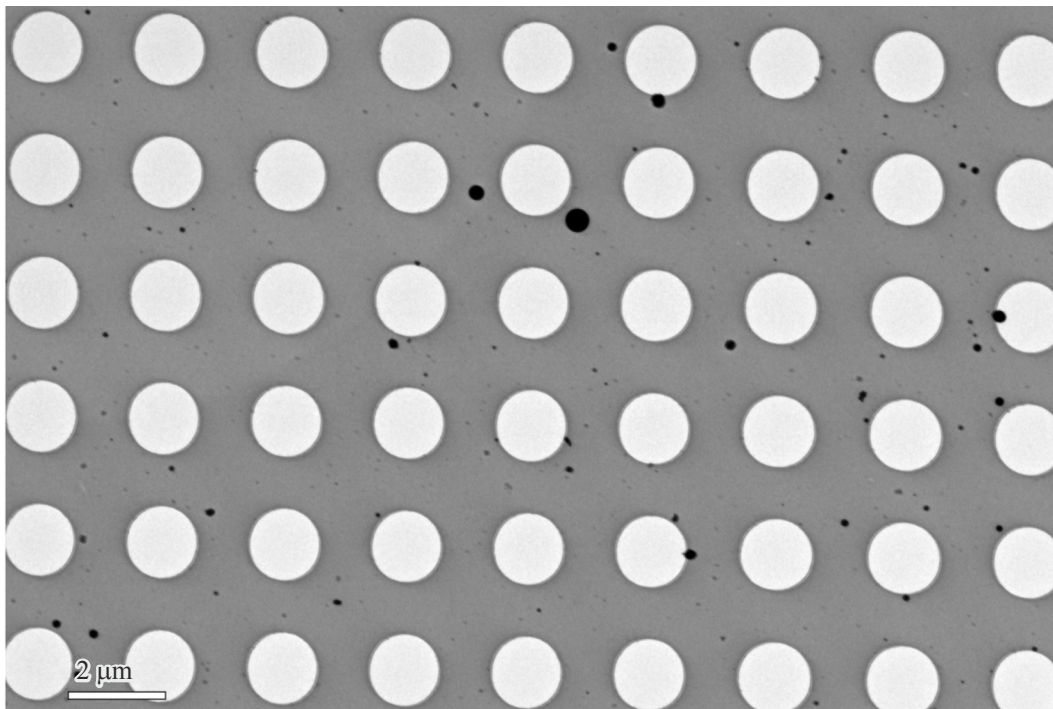


Рис. 5. ПЭМ изображение продуктов абляции вольфрамовой мишени.

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 абляционного факела, состоящего преимущественно из нейтральных атомов и кластеров [17].

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

Помимо определения скоростей разлета продуктов, методика позволяет оценить и некоторые другие параметры абляции, 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 абляционного потока, в котором ослабляется зондирующий луч $\approx 100 \mu\text{m}$, 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 абляции 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 абляции 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 $90 \mu\text{m}$ и высотой около $100 \mu\text{m}$ выходит на плато, а затем начинает снижаться, достигая нуля в районе $6 \mu\text{s}$. Можно предположить, что за это время пролетают все частицы, образовавшиеся после лазерного импульса. Интегрирование сигнала в диапазоне $1 - 6 \mu\text{s}$ дает общее число вылетевших частиц. В среднем за один импульс образуется около 15 000 частиц

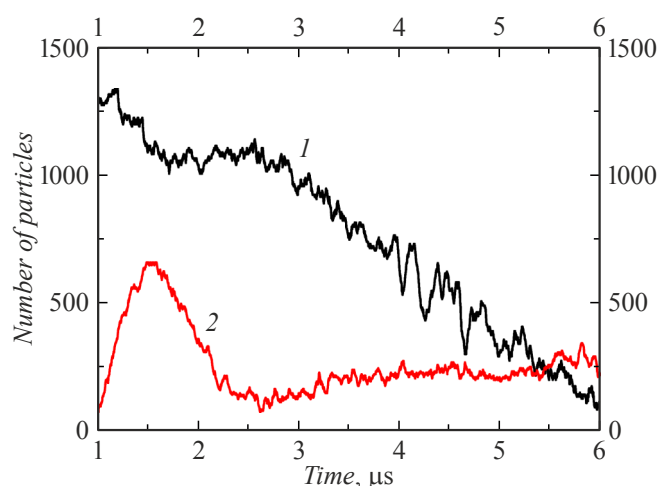


Рис. 6. Число частиц, поглощающих излучение зондирующего лазера для двух координат зондирующего луча X : 1 — 475, 2 — 680.

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 нг. Для оценки полученной нами величины мы на прецизионных весах Mettler Toledo ME204T/A00 (точность 0.1 мг) 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 нг 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. *Міє калькулятор. Новий фізтех. 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