

ЛАЗЕРНАЯ АБЛЯЦИЯ МЕТАЛЛОВ В ЖИДКОСТЯХ

Сидоровнина Татьяна Юрьевна⁽¹⁾, Тимошенко Валерия Анатольевна⁽²⁾, Савкин Александр Николаевич⁽³⁾

*Студент 4 курса⁽¹⁾, студент 4 курса⁽²⁾, аспирант 2 года⁽³⁾,
кафедра «Лазерные технологии в машиностроении»*

Московский государственный технический университет им.Н.Э. Баумана

*Научный руководитель: Ю.В. Голубенко,
кандидат технических наук, доцент кафедры «Лазерные технологии в
машиностроении»*

В настоящее время известно большое количество методов создания наноструктурированных материалов. Все методы получения наноструктур условно можно разделить на два типа - химические и физические.

К химическим методам получения наночастиц относятся: химическая конденсация паров, получение зольей путем жидкофазного восстановления, матричный синтез и т.д.

В данных методах при синтезе наноструктур, кроме наночастиц, образующихся в результате реакций восстановления или ионного обмена, жидкость содержит продукты реакции, которые не подлежат удалению. Физический метод получения наночастиц, например, лазерная абляция твердых тел в жидкости, позволяет избежать данной проблемы и получить коллоидные растворы высокой чистоты. Лазерная абляция - один из наиболее перспективных методов получения таких структур. Он основан на удалении вещества с поверхности в жидкой среде при помощи лазерного излучения с высокой энергетикой. При импульсном взаимодействии вещество испаряется или сублимируется в виде свободных молекул, атомов и ионов. Расплавленный слой мишени граничит с парами окружающей среды.

Процесс взаимодействия лазерного излучения с веществом является неравновесным из-за высоких градиентов температур. Так же на неравновесность процесса влияет малая величина времени нагрева поверхности по сравнению со временем релаксации системы. Использование коротких лазерных импульсов приводит к увеличению плотности испаряемой жидкости над поверхностью образца. Давление паров, окружающих мишень, определяют динамика расплава ($1 \text{ дин} = 1 \text{ г} \cdot \text{см} / \text{с}^2 = 10^{-5} \text{ Н}$). Взаимодействие данных паров и ванны расплава приводит к образованию ряда неоднородностей (Релея – Тейлора и Кельвина-Гельмгольца) [1], которые со временем развиваются в периодические структуры.

На сегодняшний день выполнено большое количество работ, посвященных образованию наноструктур. Получены самоорганизующиеся наноструктуры на поверхности серебра [2]. Исследовано формирование наночастиц Al и Cu в результате лазерной абляции излучением неодимового лазера в газовой среде [3]. В работе [4] реализованы периодические структуры на таких металлах как, медь, латунь, бронза и вольфрам. Автор данной работы определил положение плазмонного резонанса наночастиц латуни (515нм) и доказал экспериментально, что форму и размер металлических коллоидов можно изменять путем перестройки длины волны лазерного излучения в пределах их плазмонного резонанса.

Одна из тенденций развития нанотехнологий- осаждение коллоидных систем на поверхности твердых тел [5]. Нанокоструктурирование материалов, заключающееся в распределении коллоидов на поверхности или в матрице подложки определенным

образом, находит широкое применение в областях нанoeлектроники и фотоники для получения термоэлектрических элементов, детекторов, источников излучения, элементов памяти, солнечных батарей и т.д. Из сплавов на основе меди наибольшее применение в электротехнике и электронике получили бронзы и латуни.

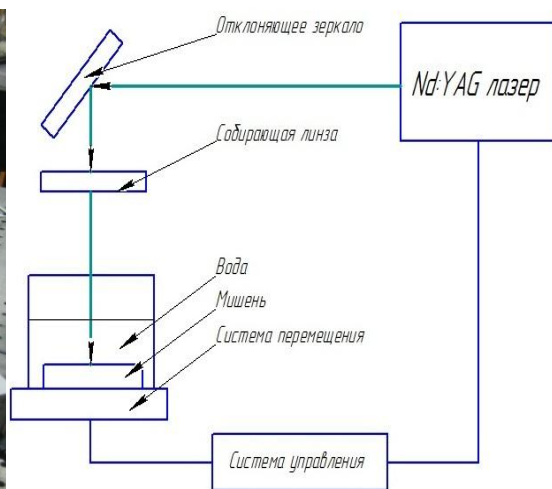
Получение таких ценных растворов коллоидов, как коллоиды латуни – острая задача для ряда отраслей. Однако получение наночастиц латуни химическими методами невозможно. Это связано с сильной разницей химических свойств компонентов латуни. Согласно литературным данным, исследуемый метод позволяет получить коллоидные растворы латуни с приемлемой для производства чистотой и производительностью.

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 $R_z=3$ мкм. Данная операция проводилась для обеспечения равномерного взаимодействия лазерного излучения с поверхностью мишени. Экспериментальный стенд состоял из: фокусирующей системы, включающей в себя набор линз, перестраиваемого Nd:YAG (Nd-doped yttrium-aluminum garnet laser) лазера (LQ829 фирмы Solar); двухкоординатной системы перемещения; кварцевой кюветы с жидкостью; системы креплений.

Для абляции использовалась вторая гармоника Nd:YAG лазера с длиной волны 532 нм. Частота следования импульсов составляла 10 Гц. Длительность импульса - 10 нс. Энергия импульса – 0,05 Дж. Фокусное расстояние системы было равно 100 мм. Экспериментальный стенд представлен на Рис.1 а).



а)



б)

Рис.1. а) экспериментальный стенд;
б) схема установки;

Расфокусированное излучение направлялось на зеркально отполированную поверхность мишени. Диаметр пятна составлял 460 мкм.

Процесс абляции проходил в дистиллированной воде, объем которой достигал 100 мл. Задавалось определенное количество импульсов в каждой точке мишени в интервале от 1 до 3500. Плотность энергии на поверхности мишени, при воздействии одно импульса:

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

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

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;

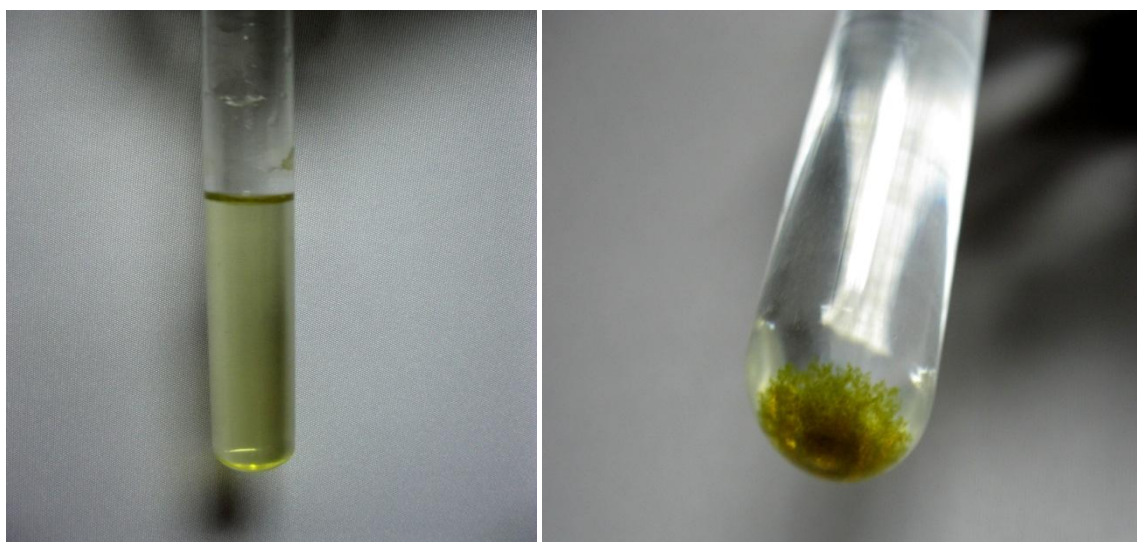
τ=10⁻⁸ с – длительность импульса.

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.

Съемка 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 зафиксирован процесс формирования плазменного облака при лазерном воздействии излучения на мишень, находящуюся в жидкой среде.

При воздействии лазерного излучения длиной волны 532 нм на латунную мишень был получен коллоидный раствор желтого оттенка. Рис.2.а). С течением времени наночастицы стали коагулировать и оседать на дне пробирки в виде гелеобразной субстанции. Рис.2.б). Данная субстанция называется золь гелем. Это коллоидная система, состоящая из жидкой дисперсионной среды, заключенной в пространственную сетку, образованную соединившимися частицами дисперсной фазы. Изменение внешних условий приводят к интенсивному образованию контактов между частицами и образованию монолитного геля. В нём молекулы растворителя (в нашем случае растворитель-вода) заключены в гибкую, но достаточно устойчивую трехмерную сетку, образованную частицами гидроксидов.



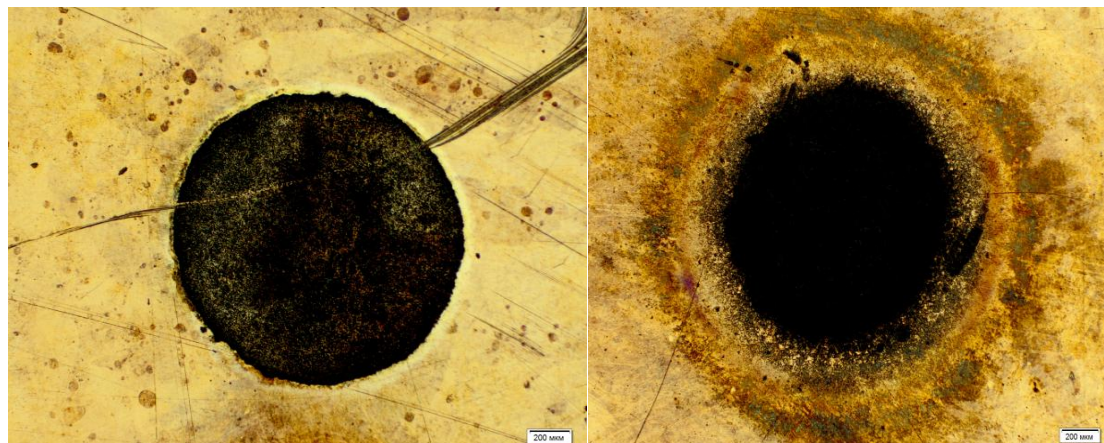
а)

б)

Рис.2.а) коллоидный раствор латуни;
б) осевшие наночастицы латуни.

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.

С увеличением количества импульсов, воздействующих на одно пространственное положение, изменяется топография поверхности. Начиная с 700 импульсов наблюдаются завихрения по границам пятна воздействия. Рис.3).



а)

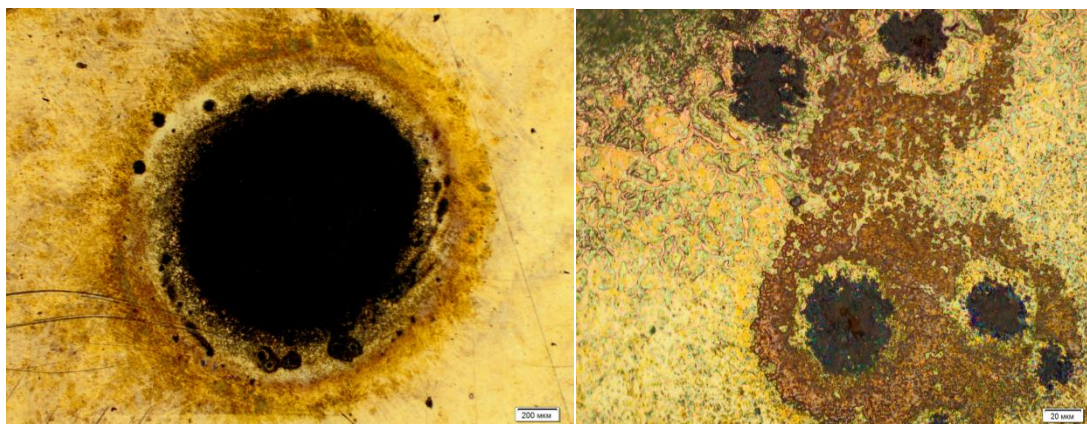
б)

Рис.3. Поверхность мишени после воздействия: а) одного импульса;

б) 700 импульсов.

Увеличение составляет 200 мкм.

При дальнейшем увеличении количества импульсов до 1000 точке в зоне термического влияния (ЗТВ) появляются включения, имеющие такую же глубину, как и центральная часть пятна. Рис.4. Возникновение данных включений может быть связано с попаданием образовавшихся наночастиц в действующий поток лазерного излучения. Находясь повторно под воздействием лазерного излучения, наночастицы нагреваются и рассеивают часть энергии. Так же можно предположить, что часть выбитых частиц со дна кратера имеют меньшую энергетику, что приводит к их оседанию частиц непосредственно на поверхности мишени. Дальнейшее их движение невозможно.



а)

б)

Рис.4. Поверхность мишени после воздействия 1000 импульсов: а) увеличение 50 крат;

б) увеличение 200 крат.

В момент воздействия луча высокой плотностью мощности происходит сублимация вещества подложки, это сопровождается микровзрывом, запечатленным скоростной видео камерой (Рис.5). При этом вблизи поверхности мишени повышается плотность газов, испаряемых лазерным излучением из окружающей среды жидкости (Рис.6).

Уже сформировавшийся коллоидный раствор продолжает взаимодействовать с газами, растворенными в жидкости. В нашем случае одним из таких газов является кислород. Происходит окисление наночастиц из-за их большой удельной поверхности. На (Рис.7) показана хронология протекания импульса, воздействующего на мишень.

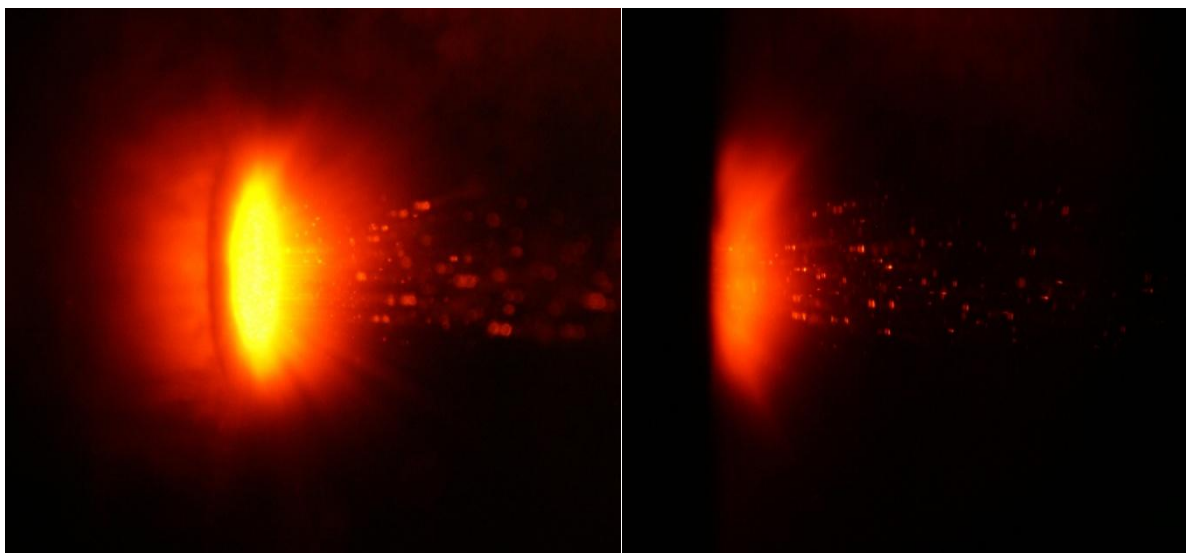


Рис.5. Взаимодействие лазерного пучка с поверхностью мишени. В процессе воздействия идет выделение кислорода воздуха из нагретой жидкости. Съемка производилась с использованием оранжевого фильтра.

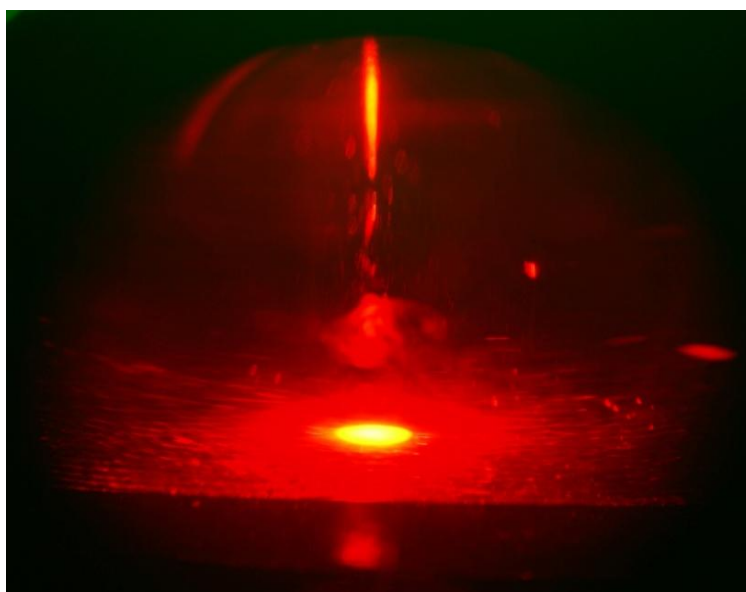


Рис.6. Образование границы между ванной расплава и образовавшимся газом окружающей среды.

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. Значит 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.

В Таблице1. представлена зависимость площади пятна воздействия лазерного излучения S от количества импульсов N .

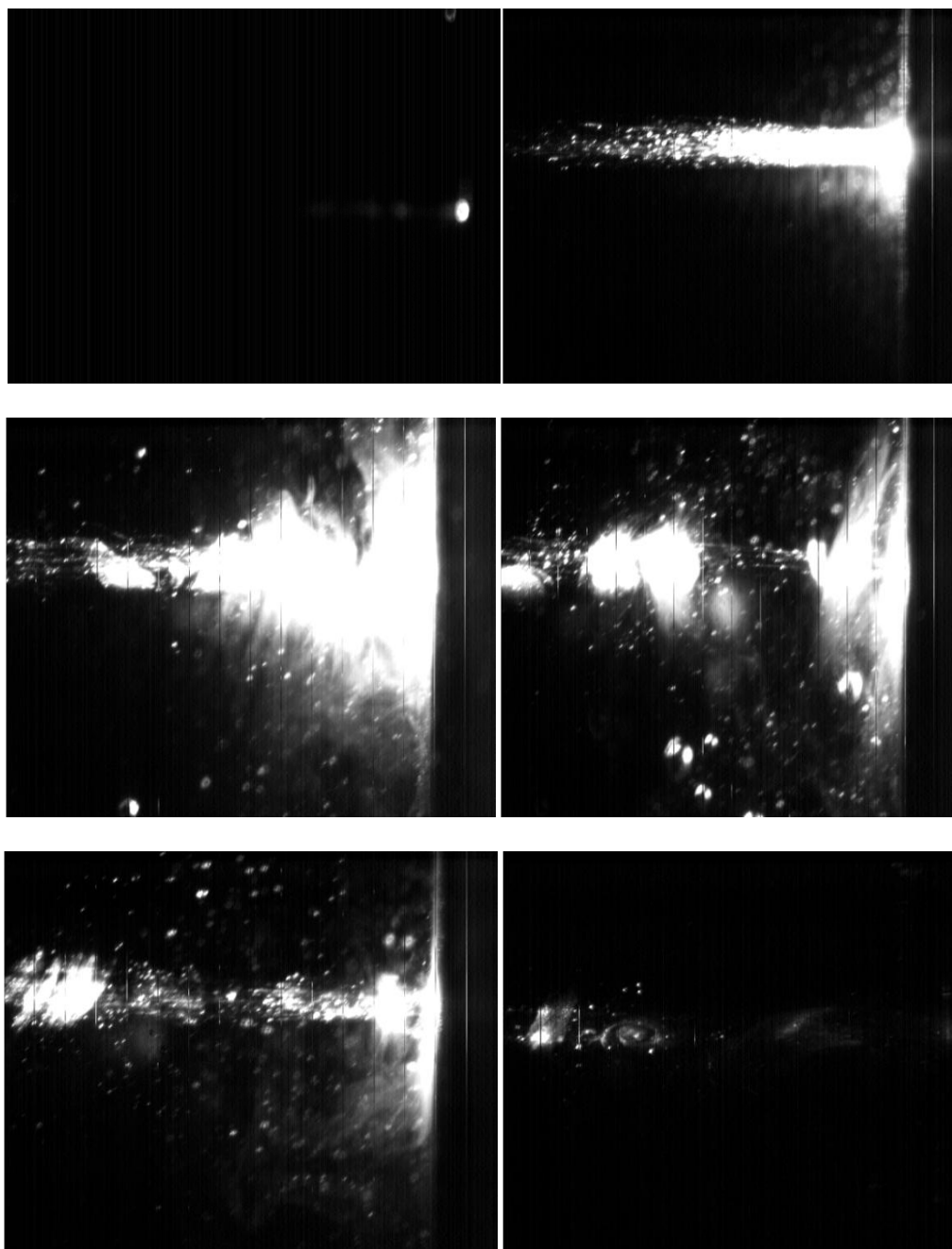


Рис.7. Процесс возникновения, протекания и затухания одного импульса в процессе лазерной абляции.

Таблица 1.

№ п/п	N	S, мм ²
1	1	0,161
2	2	1,987
3	5	1,728
4	10	1,516
5	50	1,577
6	100	1,638
7	200	1,453
8	300	1,581
9	400	1,609
10	500	2,041
11	600	1,291
12	700	1,429
13	800	1,644
14	1000	1,308
15	1500	1,326
16	2000	1,176
17	3000	1,744
18	3500	1,136

Анализируя полученные данные, заметим что наибольший размер площадь пятна взаимодействия достигает при 500 импульсах, после чего наблюдается постепенный спад. На основе полученных данных можно сделать вывод: при достижении 500 импульсов в коллоидном растворе находится уже достаточно высокое содержание наночастиц, которые попадают под воздействие лазерного излучения повторно при неоднократном прохождении импульсов. При этом частицы забирают на себя часть энергии лазерного излучения, что приводит к падению плотности мощности на поверхности мишени, и как следствие к уменьшению ванны расплава и площади пятна взаимодействия.

В ходе экспериментов было установлено, что характер получения коллоидных растворов – взрывоподобный. Плотность мощности на поверхности мишени достигает такого значения, которое позволяет испарить материал без наличия жидкой фазы. Так же установлено, что необходимо эффективно отводить коллоид из области вблизи мишени для уменьшения рассеяния излучения.

При продолжительном импульсном воздействии в одно пространственное положение наблюдается вылет наночастиц с малой энергетикой со дна каверны, которые остаются на поверхности мишени, так как из-за недостатка энергии неспособны двигаться дальше. Учитывая появление наночастиц с малой энергетикой при данном виде взаимодействия, можно сделать вывод, что прохождение лазерного излучения вдоль определенного контура по поверхности мишени было бы наиболее эффективным для получения коллоидных растворов.

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 технологии осаждения частиц на керамические подложки, получение коллоидного раствора латуни в этаноле.

Литература

1. Е. Е. Мешков, *Изв. АН СССР, Механика жидкости и газа*, 5 (1969), с. 151-158.

2. Е.В. Заведеев, А. В. Петровская, А. В. Симакин, Г. А. Шафеев, *Квантовая электроника*, 36(10) (2006), с. 978-980.
3. Z. Paszti, Z.E Horvath, G. Peto, A. Karacs, L. Guczi, *Applied Surface Science* 109/110 (1997), с. 67-73
4. П.В. Казакевич, Образование наночастиц при лазерной абляции металлов в жидкости, диссертация (2008), с. 48-81.
5. А.А Антипов, Лазерные методы получения и осаждения коллоидных систем на поверхности твердых тел, автореферат диссертации (2013), с. 4-5.