

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Физический институт им. П.Н. Лебедева

Российской академии наук

На правах рукописи

Сараева Ирина Николаевна

**АБЛЯЦИОННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ КОЛЛОИДНЫХ  
РАСТВОРОВ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ И  
ПОЛУПРОВОДНИКОВ В ЖИДКОСТЯХ УЛЬТРАКОРОТКИМИ  
ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ БЛИЖНЕГО ИК-ДИАПАЗОНА  
ВАРЬИРУЕМОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ**

01.04.21 - Лазерная физика

диссертация на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

кандидат физико-математических наук, доцент,

Кудряшов Сергей Иванович

Научный консультант

доктор физико-математических наук, профессор,

Ионин Андрей Алексеевич

Москва – 2019

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР .....	12
1.1. Распространение УКИ в жидкости.....	12
1.2. Взаимодействие излучения с веществом.....	13
1.3. Образование факела и пузыря .....	17
1.4. Генерация наночастиц в процессе ультракороткого лазерного воздействия в жидкости .....	19
1.5. Механизмы фрагментации НЧ.....	20
1.6. Применение наночастиц.....	21
Заключение к Главе 1 .....	24
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ.....	25
2.1. Параметры экспериментальной лазерной установки .....	25
2.2. Параметры лазерной обработки .....	26
2.3. Используемые материалы .....	26
2.4. Методы анализа полученных образцов .....	27
2.5. Расчет пороговых значений поверхностной плотности энергии абляции при одноимпульсной ЛА.....	28
ГЛАВА 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ МЕТАЛЛОВ (ЗОЛОТО, СЕРЕБРО) И ПОЛУПРОВОДНИКОВ (КРЕМНИЙ, СЕЛЕН) В ВОЗДУХЕ И ЖИДКИХ СРЕДАХ.....	30
3.1. Введение .....	30
3.2. Пороговые значения плотности энергии $F_{abl}$ .....	31
3.2.1. Пороги абляции золота в воздухе и жидких средах .....	31
3.2.2. Пороги абляции серебра в воздухе и жидких средах .....	40
3.2.3. Пороги абляции кремния в воздухе и жидких средах.....	42
3.2.4. Пороги абляции селена в воздухе и жидких средах .....	44
3.3. Эмиссия абляционных факелов при абляции в воздухе и жидкости .....	46
3.4. Многоимпульсная обработка кремния и серебра .....	51
3.4.1. Многоимпульсная обработка кремния .....	51
3.4.2. Химическая модификация аблированной поверхности кремния .....	53
3.4.3. Многоимпульсная обработка серебра .....	55
3.4.4. Химическая модификация аблированной поверхности серебра.....	58
Заключение к Главе 3 .....	59
ГЛАВА 4. ЛАЗЕРНАЯ АБЛЯЦИЯ В ВОЗДУХЕ И ЖИДКИХ СРЕДАХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ДЛИТЕЛЬНОСТЯХ ИМПУЛЬСА .....	61
4.1. Введение .....	61
4.2. Генерация коллоидных растворов золота.....	62
4.3. Генерация коллоидных растворов серебра.....	71
4.4. Генерация коллоидных растворов кремния .....	76
4.5. Генерация коллоидных растворов селена.....	81

Заключение к Главе 4 .....	86
ГЛАВА 5. СЕЛЕН КАК НОВЫЙ ЭЛЕМЕНТ ДЛЯ ЗАДАЧ НАНОФОТОНИКИ И БИОМЕДИЦИНЫ .....	89
5.1. Введение .....	89
5.2. Выход массы и фундаментальные механизмы образования НЧ .....	90
5.3. Характеризация НЧ селена .....	95
5.4. Печать нанопокровтий на основе НЧ селена.....	98
5.5. Изучение сенсорных свойств селеновых нанопокровтий .....	99
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	102
Список сокращений и условных обозначений.....	103
Благодарности .....	104
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	105

## ВВЕДЕНИЕ

Функциональные устройства на основе наночастиц (НЧ) или массивов наноструктур нашли широкое применение во многих областях науки. Так, наночастицы благородных металлов активно используются для поверхностно-усиленной спектроскопии [1, 2] в устройствах хемо- и биосенсорики, создания функциональных поверхностей с антибактериальным эффектом или супергидрофобными/супергидрофильными свойствами, а также для целевой транспортировки лекарственных средств в организме человека, устройств передачи и захвата изображений, нанооптики и тераностики благодаря широкому спектру индуцируемых процессов нелинейной оптики, локального усиления электромагнитного поля и возможности перестройки спектрального диапазона путем изменения морфологии нанообъектов [3 – 8]. Существует целый спектр НЧ различных материалов и их комбинаций – сплавные, частицы типа «ядро-оболочка», легированные и декорированные частицами других элементов в различных комбинациях [7 - 9].

Для описанных выше приложений требуются высокопроизводительные технологии генерации наночастиц, позволяющие получать НЧ необходимой морфологии без примесей и поверхностных загрязнений. Лазерная абляция (ЛА) массивных мишеней и тонкопленочных материалов в жидких средах является наиболее подходящим методом получения НЧ, так как характеризуется отсутствием побочных продуктов химических реакций (т. е. чистотой результирующих коллоидных растворов), простотой сбора продуктов абляции и высокой эффективностью их выхода. Современные мегагерцовые сканирующие лазерные системы позволяют получать коллоидные растворы с продуктивностью до мг/с, и в результате первоочередной задачей становится изучение механизмов образования НЧ с целью повышения эффективности их выхода и выбора оптимальной морфологии для определенного типа применений.

Существует широкий спектр работ по лазерной абляции, в которых приводятся результаты по исследованию различных экспериментальных параметров на эффективность абляции, выход наночастиц, результирующую морфологию поверхности и продуктов абляции, начиная от пионерских работ зарубежных [10, 11] и отечественных [12, 13] работ по изучению взаимодействия лазерного излучения с веществом и заканчивая исследованиями по оптимизации абляционной генерации наночастиц в промышленных масштабах [14, 15]. Так, в имеющихся работах рассматривается процесс генерации НЧ в различных растворителях, при различных энергиях в импульсе и т. д. Огромное количество накопленных данных, покрывающих детальную сетку варьируемых экспериментальных параметров, остается разрозненным и неспособным дать целостную картину, описывающую механизмы формирования НЧ, что обусловлено высокими затратами времени и энергетического ресурса лазерных систем.

Появление лазеров с синхронизацией мод, генерирующих импульсы фемто- и пикосекундной длительности, привело к активным исследованиям эффективности абляции в данном диапазоне длительностей и их сравнению с абляцией более длинными, наносекундными импульсами. Так, был сделан вывод о том, что выход вещества при абляции лазерным излучением с пикосекундной длительностью импульса выше такового с использованием наносекундных импульсов, что было связано с уменьшением площади возникающей зоны расплава и интенсивной генерации плазмы, экранирующей последующие импульсы в наносекундном режиме [16]. Однако имеющиеся данные по сравнению эффективности абляции с длительностями, находящимися в пределах фемто- и пикосекундного диапазона зачастую противоречивы. Так, результаты, представленные в работе [17], свидетельствуют о большей эффективности абляции железа в воздушной среде импульсами пикосекундной длительности (110 пс) по сравнению с более короткими импульсами (130 фс). В работе [18], наоборот, представлены результаты по большей эффективности импульсов фемтосекундной длительности при абляции железа импульсами от 300 фс до 3.6 пс. Авторы в [19] представили аналогичные результаты по абляции меди и стали импульсами от 500 фс до 50 пс. В работе [20] авторы также наблюдали уменьшение глубины одноимпульсных кратеров и соответствующего выхода вещества с ростом длительности от 0.3 пс до 12 пс.

Сравнение эффективности абляции в воздухе и жидких средах вносит дополнительные сложности и противоречия в общую картину процессов. Во многих публикациях приводятся данные о более высокой эффективности в воздухе [21 – 23]. В других работах сообщается о противоположной динамике – о возрастании эффективности абляции в жидкости по сравнению с воздухом [24].

Таким образом, в имеющихся экспериментальных данных по изучению влияния длительности на выход аблированного вещества отсутствует систематичность. Исследование выхода вещества в виде наночастиц в коллоидных растворах представлено в еще меньшей степени – так, в работе Рябининой *et al.* представлена зависимость спектров поглощения коллоидных водных растворов наночастиц золота от длительности лазерного импульса и энергии излучения [25], и, согласно полученным данным, в области 2 пс наблюдается максимум поглощения, тогда как резкое снижение поглощения при больших длительностях было связано с возникающей фотоионизацией воды. В работе Кузьмина *et al.* [26] рассмотрено лазерно-индуцированное формирование НЧ кремния в среде этилового спирта, и приводится сравнение поглощения коллоидных растворов для двух длительностей – 200 фс и 900 фс, что не позволяет сделать выводов об изменении поглощения спектров в более широком диапазоне значений длительности.

В приведенных работах приводится лишь косвенное изучение выхода НЧ путем сравнения спектров поглощения коллоидных растворов НЧ. Тем не менее, спектры экстинкции НЧ несут в

себе информацию как о массовом выходе вещества, так и о концентрации и морфологии частиц, поэтому путем детальной мультиспектральной диагностики можно осуществлять контроль за изменением вклада различных размерных фракций НЧ и эффективностью абляции.

В связи со сложностью проведения целостного исследования выхода НЧ в процессе лазерной абляции УКИ в жидких средах, покрывающего широкую сетку экспериментальных параметров (длина волны, длительность и энергия импульса, время лазерного экспонирования, тип материала мишени и окружающей ее жидкости и т. д.), в данной работе было выбрано три основных переменных параметра, влияние которых изучалось на пороговые значения поверхностной плотности энергии абляции (энергия, длительность, окружающая среда лазерной обработки) и выход аблируемого вещества и концентрацию НЧ различных размерных фракций в коллоидных растворах (длительность, окружающая среда).

В настоящей работе была использована уникальная лазерная установка, позволяющая осуществлять плавную перестройку длительности импульсов и энергии. Данная система дополнительно оборудована гальванометрическим сканатором, позволяющим сохранять условия фокусировки в пределах эксперимента, что повышает точность проводимых исследований. Мультиспектральная диагностика полученных спектров экстинкции коллоидных растворов НЧ, соотнесенная с визуализацией абляционного поверхностного рельефа и продуктов абляции, позволяет оценить не только количество аблированного вещества, но и форму, в которой происходит его выброс (нано-, (суб)микрочастицы), таким образом делая возможным определение оптимальной методики лазерно-абляционной генерации НЧ.

### Основные цели диссертационной работы

**Цель работы** состояла в экспериментальном определении выхода количества вещества и концентрации наночастиц при лазерной абляции металлических (золото, серебро) и полупроводниковых (кремний, селен) мишеней в жидких средах (деионизированная вода, изопропиловый спирт) при фиксированных энергии и фокусировке с использованием различной длительности лазерного импульса. В связи с этим были поставлены следующие задачи диссертационной работы:

1) определение влияния длительности лазерного импульса и влияния окружающей среды обработки (деионизированная вода, изопропиловый спирт) на изменение количества аблированного вещества и концентрации наночастиц золота, серебра, кремния и селена в генерируемых коллоидных растворах в связи с морфологией поверхностного абляционного рельефа и размерами наночастиц;

2) контроль условий абляции, выхода вещества и концентрации наночастиц с помощью мультиспектральной диагностики спектров коэффициента экстинкции коллоидных наночастиц.

### Научная новизна

В ранее опубликованных работах влияние длительности лазерного импульса было в основном изучено на эффективность абляции, динамику пороговых значений плотности энергии, а в единичных работах – на изучение выхода НЧ, однако отсутствует многопараметрическая интерпретация экспериментальных данных. В данной работе было изучено влияние длительности лазерного импульса (0.3 – 10 пс) на процесс абляции излучением ближнего ИК диапазона (длина волны  $\approx 1030$  нм), а именно на изменение одноимпульсных пороговых значений  $F_{abl}$  для металлов (золото, серебро) и полупроводников (кремний, селен) в воздухе и жидких средах (деионизированная вода, изопропиловый спирт), а также на концентрацию наночастиц и количество аблированного вещества в лазерно-генерируемых коллоидных растворах, а также их корреляцию с морфологией поверхностного рельефа аблированной мишени и средними размерами наночастиц, полученных при различных длительностях лазерных импульсов. Была впервые проведена мультиспектральная диагностика, которая позволила определить выход количества вещества и концентрацию наночастиц в зависимости от длительности импульса и получить немонотонные зависимости коэффициента экстинкции в зависимости от длительности и критической мощности самофокусировки.

### Практическая значимость работы

Проведенные исследования по изучению механизмов генерации наночастиц методом лазерной абляции ультракороткими импульсами инфракрасного диапазона (длина волны  $\sim 1030$  нм) в жидких средах (деионизированная вода, изопропиловый спирт) методом мультиспектральной диагностики позволили определить влияние длительности импульса на количество аблированного вещества и выход наночастиц различных размерных фракций, а также отработать оптимальные режимы эффективной генерации наночастиц металлов и полупроводников. Таким образом, была продемонстрирована возможность контроля процесса абляции и выхода наночастиц.

Была достигнута эффективность генерации наночастиц селена  $\sim$  мг/с, что позволит интенсифицировать их применение в областях хемо- и биосенсорики, биомедицины и других приложениях.

### Защищаемые положения

1) Пороговые значения поверхностной плотности энергии откольной абляции золота, серебра, кремния и селена в воздухе и жидкостях (деионизированная вода, изопропиловый спирт) при воздействии ультракоротких лазерных импульсов ближнего ИК диапазона (~1030 нм) увеличиваются с ростом длительности импульсов фемто-/пикосекундного диапазона.

2) При длительности лазерного импульса ближней ИК области (~1030 нм) в фемто/пикосекундном диапазоне с фиксированными энергией и фокусировкой, соответствующими критической мощности самофокусировки для конкретной жидкости (деионизированная вода, изопропиловый спирт), в процессе откольной абляции массивных мишеней (золото, серебро, кремний, селен) в данной жидкости независимо от типа материала имеет место минимум количества аблированного вещества и глубины абляционного рельефа.

3) В процессе откольной абляции массивных мишеней (золото, серебро, кремний, селен) в конкретной жидкости (деионизированная вода, изопропиловый спирт) лазерными импульсами ближней ИК области (~1030 нм) с фиксированными энергией и фокусировкой выход наночастиц различных фракций в зависимости от длительности импульса в фемто/пикосекундном диапазоне изменяется разнонаправленно.

### Степень достоверности

Достоверность полученных результатов была подтверждена воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных на сертифицированном оборудовании, и их корреляцией с опубликованными результатами независимых исследований других авторов.

### Личный вклад автора

Все результаты, представленные в диссертационной работе, были получены автором лично или при его непосредственном участии.

### Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав и заключения. Работа содержит 117 страниц печатного текста, 72 рисунка и 2 таблицы. Библиография включает 170 наименований.

### Апробация работы и публикации

Основные результаты, полученные в данной работе, были опубликованы в 5 научных статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, а также в 8 материалах научных конференций.

Результаты работы докладывались автором лично на конференциях: IV Международная молодежная научная школа-конференция «Современные проблемы физики и технологий», г. Москва, Россия; «Плазменные, лазерные исследования и технологии-2016», г. Москва, Россия; 4th Conference on Advanced Nanoparticle Generation and Excitation by Lasers in Liquids (ANGEL), г. Эссен, Германия; Fundamentals of Laser Assisted Micro- and Nanotechnologies (FLAMN-16) г. Пушкин, Россия; International Conference on Ultrafast Optical Science, г. Москва, Россия; 5th Conference on Advanced Nanoparticle Generation and Excitation by Lasers in Liquids (ANGEL), г. Лион, Франция; 11-ая Международная конференция по фотовозбужденным процессам и их применениям (ICPERA 11), г. Вильнюс, Литва.

Результаты диссертационной работы также докладывались на научных семинарах ФИАН (семинары Отделения Квантовой Радиофизики им. Н. Г. Басова) и Вьетнамской Академии наук.

Отдельные результаты, представленные в диссертационной работе и объединенные в цикл работ «Поиск новых типов оптических сенсорных устройств для высокочувствительного экспресс-детектирования патогенных микроорганизмов» в соавторстве с П. А. Даниловым были удостоены молодежной премии Н. Г. Басова в 2016 г; объединенные в цикл работ «Высокопроизводительная фабрикация наноструктурных покрытий и их применение для антибактериальной защиты» в составе научного коллектива Смирнов Н. А., Настулявичус А. А., Данилов П. А., Нгуен В. Л. были удостоены молодежной премии Н. Г. Басова в 2018 г. Часть результатов, объединенная в цикл работ под названием «Изучение основных механизмов лазерно-абляционной генерации наночастиц и перспектива создания функциональных нанопокровтий на их основе», в соавторстве с Настулявичус А. А., Буслеевым Н. И., Ивановой А. К. была удостоена I премии на молодежном конкурсе современных проблем физики (МИФИ) в 2018 г.

Работа поддержана грантами РФФИ 15-02-08400, 16-52-540002, РФФИ 15-19-00208, а также стипендией Правительства РФ 2016/17 г. (Приказ Министерства образования и науки РФ от 17 мая 2016 г. №579).

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus

- 1) Danilov P.A., Ionin A.A., Kudryashov S.I., Rudenko A.A., Saraeva I.N., Zayarny D.A., «Non-monotonic variation of Au nanoparticle yield during femtosecond/picosecond laser ablation in water», Laser Phys. Lett., т. 14, №5, p.056001, 2017.
- 2) Ionin A., Ivanova A., Khmel'nitskii R., Klevkov, Y., Kudryashov S., Mel'nik N., Nastulyavichus A., Rudenko A., Saraeva I., Smirnov N. Zayarny D., «Milligram-per-second femtosecond laser production of Se nanoparticle inks and ink-jet printing of nanophotonic 2D-patterns», Appl. Surf. Science, т. 436, pp.662-669, 2018.
- 3) Saraeva I.N., Kudryashov S.I., Rudenko A.A., Zhilnikova M.I., Ivanov D.S., Zayarny D.A., Simakin A.V., Ionin A.A., Garcia M.E., «Effect of fs/ps laser pulsewidth on ablation of metals and silicon in air and liquids, and on their nanoparticle yields», Appl. Surf. Science, т. 470, pp.1018-1034, 2019.
- 4) Saraeva I.N., Kudryashov S.I., Lednev V.N., Makarov S.V., Pershin S.M., Rudenko A.A., Zayarny D.A., Ionin A.A., «Single-and multishot femtosecond laser ablation of silicon and silver in air and liquid environments: plume dynamics and surface modification», Appl. Surf. Science, т. 476, pp.576-586, 2019.
- 5) Saraeva I. N., Nastulyavichus A. A., Kudryashov S. I., Rudenko A. A., Zayarny D. A., Ionin A. A., Klevkov Yu. V., Zhilnikova M. I., Simakin A. V., «The effect of laser pulsewidth on the selenium nanoparticles mass yield», Laser Phys. Lett., т. 16, №6, p.066004, 2019.

Публикации в материалах научных конференций

- 1) Saraeva I.N., Danilov P.A., Zayarniy D.A., Ionin A.A., Kudriashov S.I., Makarov S.V., «Silver nanoparticle colloids generation via femtosecond laser ablation in liquid media», Сборник тезисов IV Международной молодежной научной школы-конференции «Современные проблемы физики и технологий», 17 – 22 марта 2015 г., Москва, Россия, с. 52-52а, 2015.
- 2) Данилов П. А., Ионин А. А., Кудряшов С. И., Макаров С. В., Руденко А. А., Сараева И. Н., Заярный Д. А., «Немонотонная зависимость выхода наночастиц Ag от длительности импульса в результате лазерной абляции в воде», Сборник тезисов конференции «Плазменные, лазерные исследования и технологии-2016», 25-27 января 2016 г., г. Москва, Россия, р. 70, 2016.
- 3) Saraeva I.N., Danilov P.A., Ionin A.A., Kudryashov S.I., Makarov S.V., Rudenko A. A., Zayarniy D.A., «Non-monotonous yield of Ag and Au nanoparticles during femtosecond/picosecond laser ablation in water», Сборник тезисов конференции «4th Conference on Advanced Nanoparticle Generation and Excitation by Lasers in Liquids (ANGEL)», 9 – 12 мая 2016 г., г. Эссен, Германия, программа конференции, с. 41, 2016.

4) Saraeva I.N., Danilov P.A., Ionin A.A., Kudryashov S.I., Rudenko A.A., Zayarny D.A., «Non-monotonous variation of Ag and Au nanoparticles yield during femtosecond/picosecond laser ablation in water», Сборник тезисов конференции «Fundamentals of Laser Assisted Micro- and Nanotechnologies (FLAMN-16)» 27 июня – 1 июля 2016 г., г. Пушкин, Россия, с. 119, 2016.

5) Saraeva I. N., Ivanova A. A., Nastulyavichus A. A., Smirnov N. A., Kudryashov S. I., Rudenko A. A., Khmel'nitski R. A., Kirilenko D. A., Brunkov P. N., Shakhmin A. L., Klevkov Yu. V., Mel'nik N. N., Baranov A. K., Zayarny D. A., Ionin A. A., «Milligram per second femtosecond laser generation of functional Se nanoparticles», Сборник тезисов конференции 5th Conference on Advanced Nanoparticle Generation and Excitation by Lasers in Liquids (ANGEL), 03 – 07 июня 2018 г., г. Лион, Франция, с. 14, 2018.

6) Saraeva I. N., Kudryashov S. I., Rudenko A. A., Ionin A. A., «Femto/picosecond pulsewidth-dependent yield of metal and Si nanoparticles», Сборник тезисов конференции 5th Conference on Advanced Nanoparticle Generation and Excitation by Lasers in Liquids (ANGEL), 03 – 07 июня 2018 г., г. Лион, Франция, с. 17, 2018.

7) Saraeva I. N., Ionin A. A., Rudenko A. A., Kudryashov S. I., «Fs/ps pulsewidth-dependent yield of Au, Ag and Si nanoparticles», Programme Book of Abstracts, Сборник тезисов 11-ой Международной конференции по фотовозбужденным процессам и их применениям (ICPEPA 11), 10 - 14 сентября 2018 г., г. Вильнюс, Литва, с. 156, 2018.

8) Ionin A.A., Kudryashov S.I., Rudenko A. A., Saraeva I.N., Zayarny D.A., «Laser ablation thresholds of metals and semiconductors in air and liquid media during fs/ps micromachining», Сборник тезисов конференции «International Conference on Ultrafast Optical Science», 01 – 05 октября 2018 г., г. Москва, Россия, с. 129, 2018.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Для эффективной генерации наночастиц различных материалов методом лазерной абляции необходима разработка оптимального режима воздействия на мишень, для понимания которого, в свою очередь, требуется представление об основных процессах, протекающих при взаимодействии мощного лазерного излучения с веществом.

Сложный и многопараметрический процесс лазерной абляции ультракороткими импульсами (УКИ) в жидких средах можно разделить на несколько основных стадий: 1) распространение лазерного излучения в слое жидкости над поверхностью аблируемой мишени, сопровождаемое его самофокусировкой и филаментацией; 2) взаимодействие излучения с материалом мишени, включающее в себя образование факела и пузыря; 3) формирование наночастиц и их выброс в окружающую жидкость с образованием коллоидного раствора.

### 1.1. Распространение УКИ в жидкости

Показатель преломления  $n$  в интенсивном электромагнитном поле зависит не только от его частоты, но также и от интенсивности  $I(r, t)$  согласно закону:  $n = n_0 + n_2 I(r, t)$ . Коэффициент керровской нелинейности  $n_2$  связан с нелинейной восприимчивостью третьего порядка  $\chi^{(3)}$  как  $\chi^{(3)} = 4\epsilon_0 c n_2 n_0^2 / 3$ ,

где  $\epsilon_0$  - диэлектрическая проницаемость вакуума. Коэффициент  $n_2$  обычно имеет положительное значение, что приводит к росту показателя преломления при высоких интенсивностях излучения.

Одним из наиболее важных параметров самофокусировки является пиковая мощность излучения. Самофокусировка преодолевает дифракцию и приводит к коллапсу пучка только при условии, что пиковая мощность  $P$  превышает критический порог [27], который для пучка с гауссовым распределением составляет  $P_{cr} \equiv 3.77 \lambda_0^2 / 8 \pi n_0 n_2$ .

Длина распространения пучка до момента его самофокусировки  $L_c$  хорошо описывается полуэмпирической формулой [27]:

$$L_c = \frac{0.367 L_{DF}}{\sqrt{[(P_{in}/P_{cr})^{1/2} - 0.852]^2 - 0.0219}} \quad (1.1)$$

где  $L_{DF}$  - рэлевская длина луча.

Таким образом, распространение импульсов ультракороткой длительности в жидких средах сопровождается их самофокусировкой и филаментацией, что приводит к энергетическим потерям и, как следствие, снижению эффективности абляции. Интенсивность возникающего излучения суперконтинуума (СК) зависит от типа жидкости, в которой происходит распространение

лазерного излучения. Так, было показано, что в спиртах наблюдается более интенсивное свечение СК, чем в воде [28]. Кроме того, наличие в жидкостях коллоидных наночастиц приводит к усилению генерации суперконтинуума. В работах [29, 30] наблюдалось уширение спектров СК при добавлении в деионизированную воду плазмонных НЧ, что объяснялось изменением нелинейного керровского показателя преломления в связи с локальным усилением нелинейного отклика вблизи НЧ. В работе [31] наблюдалось усиление излучения суперконтинуума в гидрозоле золотых наночастиц в несколько раз в области плазмонного резонанса НЧ. Таким образом, наблюдаемое в процессе абляционной генерации НЧ усиление генерации СК приводит к еще более значительным потерям энергии и снижению эффективности абляции.

## 1.2. Взаимодействие излучения с веществом

Лазерное излучение в металлах поглощается свободными носителями заряда – электронами, между которыми затем распределяется в фемтосекундном временном масштабе (время электрон-электронной релаксации  $\tau_{e-e} \sim 10^{-15}$  с) [32, 33]. Передача энергии от электронов к решетке протекает значительно медленнее, и определяется константой электрон-фононного взаимодействия, значения которой для различных металлов лежат в пределах пикосекундного временного масштаба (время электрон-фононной релаксации  $\tau_{e-ph} \sim 10^{-12}$  с). Таким образом, за время поглощения материалом лазерных импульсов пико- и наносекундной ( $10^{-9}$  с) длительности энергия излучения передается решетке за время импульсного воздействия, что приводит к разрушению кристаллической решетки (плавлению). Однако за время воздействия импульсов фемтосекундной длительности энергия передается только электронам, в результате чего температуры электронной и решеточной подсистем становятся различными. В данном случае использование стандартного уравнения теплопроводности в металлах становится некорректным, и общепринятой моделью описания процессов передачи энергии является двух-температурная модель (ДТМ), предложенная Анисимовым *et al.* [34], которая учитывает температуру решетки и электронов с помощью системы дифференциальных уравнений:

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla[K_e(T_e, T_l) \nabla T_e] - G(T_e)(T_e - T_l) + S(\vec{r}, t), \quad (1.1)$$

$$C_l(T_l) \frac{\partial T_l}{\partial t} = \nabla[K_l(T_l) \nabla T_l] + G(T_e)(T_e - T_l), \quad (1.2)$$

где  $C_e$ ,  $C_l$  и  $K_e$ ,  $K_l$  – теплоемкости и теплопроводности электронов и решетки, соответственно,  $G(T_e)$  – константа электрон-фононного взаимодействия, определяемая скоростью энергообмена между электронами и решеткой,  $S(r, t)$  описывает локальное распределение энергии в лазерном импульсе. ДТМ учитывает лазерное возбуждение электронов проводимости и

механизмы последующего распределения энергии – ее передачи от электронов к решетке в результате электрон-фононного взаимодействия и передачи тепла от облученной области вглубь мишени.

Электроны в металлах обладают низкой теплоемкостью, и время установления электрон-фононного равновесия мало, поэтому воздействие ультракороткого лазерного импульса может привести к возникновению сильно неравновесного состояния материала мишени, при котором электронная температура достигает десятков тысяч К, тогда как решетка остается холодной. Электронную теплоемкость можно вычислить как [35]:

$$C_e(T_e) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial f(\varepsilon, \mu, T_e)}{\partial T_e} g(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon, \quad (1.3)$$

где  $g(\varepsilon)$  – плотность электронных состояний на энергетическом уровне  $\varepsilon$ ,  $\mu$  – химический потенциал при  $T_e$ ,  $f(\varepsilon, \mu, T_e)$  – функция распределения Ферми  $f(\varepsilon, \mu, T_e) = \{ \exp[(\varepsilon - \mu)/k_b T_e] + 1 \}^{-1}$ .

При низких электронных температурах обычно используется приближение Зоммерфельда свободной энергии электронов, что дает линейную зависимость  $C_e(T_e) = \gamma T_e$ , где  $\gamma$  – константа электронной теплоемкости.

В полупроводниках наблюдается аналогичный процесс поглощения и перераспределения энергии лазерного излучения, и на временах  $\sim 10^{-14}$  с полупроводник приобретает свойства металла в результате возникновения горячей и плотной электронно-дырочной плазмы. Равновесное состояние наступает на временах  $\sim 10^{-12}$  с.

Основными процессами, предшествующими абляции диэлектриков, являются многофотонная, лавинная и туннельная фотоионизация. Для импульсов с длительностью  $\tau$  больше нескольких десятков пикосекунд происходит нагрев электронов проводимости и последующая передача энергии решетке. Определяющей скоростью становится скорость теплопередачи в решетке, в результате чего зависимость порогового значения энергии повреждения от длительности импульса имеет характер  $\tau^{1/2}$ , что было подтверждено экспериментальными данными [36].

В зависимости от энергии, вложенной в аблируемый материал, можно выделить несколько основных механизмов абляционного выноса материала под действием мощных ультракоротких импульсов – откольная абляция, фазовый и кулоновский взрыв. При поглощении материалом мощного лазерного импульса происходит передача энергии свободным носителям заряда на фемтосекундном временном масштабе, после чего они релаксируют, и устанавливается равновесие температур носителей и решетки (в течение нескольких пикосекунд). В результате поверхностный слой мишени нагревается до критической температуры, после чего происходит плавление кристаллической решетки. При малых плотностях энергии  $F_{\text{las}}$  эжекция материала не

наблюдается, и слой расплава затвердевает. При больших  $F_{\text{las}}$  происходит расширение слоя расплава, и, так как время лазерного нагрева меньше времени, необходимого для расширения материала, наблюдается нагрев при почти постоянном объеме, приводящий к возникновению сильных компрессионных напряжений, и в результате акустической разгрузки возникает подповерхностная гомогенная нуклеация газовой фазы, приводящая к «вскипанию» материала и отрыву пленки расплава [37, 38 – 41]. Количество образовавшихся единичных подповерхностных полостей со временем растет, приводя к их коалесценции. Под давлением расширяющейся общей паровой области происходит отрыв верхней пленки расплавленного материала и ее фрагментация на отдельные капли, которые впоследствии остывают и затвердевают в виде наночастиц [42]. Данный механизм (откольная абляция) сопровождается характерным рельефом микрократеров, которые демонстрируют образование подповерхностной нанопены с выраженным формированием nanoострий и пор или полусферических образований (вздутий), представляющих собой полости, покрытые не оторвавшейся пленкой расплава. Откольные кратеры при фемтосекундной лазерной абляции имеют глубину, не зависящую от плотности энергии, тогда как при достижении порога фазового взрыва глубина кратера быстро растет с увеличением плотности энергии излучения.

Фазовый взрыв – гидродинамический разлет материала мишени при высоких внутренних давлениях и температурах – протекает при больших значениях плотности энергии, чем откольная абляция, и часто эти два механизма наблюдаются одновременно на различном расстоянии от центра лазерного пятна с гауссовым распределением интенсивности. Соответствующий рельеф микрократеров совмещает в себе шельф на периферии с малой глубиной (откольная абляция), не зависящей от плотности энергии, и резкое увеличение глубины кратера в центре, иллюстрирующее протекание фазового взрыва.

Возникновение кулоновского взрыва определяется противостоянием между лазерно-индуцированной фотоэмиссией электронов, приводящей к образованию положительно заряженного слоя на поверхности материала, и нейтрализацией положительного заряда свободными электронами. С помощью теоретических расчетов было показано, что при плотности энергии, превышающей порог абляции, кулоновский взрыв может наблюдаться в широкозонных диэлектриках, тогда как в полупроводниках и металлах высокая мобильность носителей заряда предотвращает аккумуляцию положительного заряда до уровня, достаточного для дезинтеграции поверхностного слоя под действием электростатических сил отталкивания [43]. В некоторых работах упоминается, что после кулоновского взрыва на поверхности обрабатываемого материала остается область повреждения с гладким рельефом, в связи с чем данный режим абляции может применяться для наномасштабной полировки материалов [44].

Различные термодинамические траектории, по которым следует взаимодействие мощного лазерного излучения (достигающего значения порога абляции материала), в основном зависят от скорости нагрева мишени лазерным импульсом, которая, в свою очередь, определяется временем электрон-фононной релаксации (Рис. 1.1).

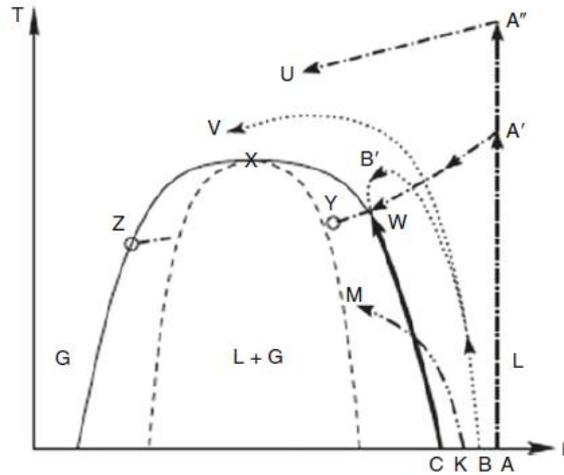


Рис. 1.1. Диаграмма «температура-плотность», иллюстрирующая различные термодинамические траектории системы, которые определяют механизмы абляции при фемто- (кривая «точка-штрих»), пико- (точечная кривая) и наносекундном (жирная сплошная кривая) лазерном облучении. Тонкая сплошная линия – бинадаль, штрихованная – спинадаль, крест – критическая точка. L: жидкость; G: газ [45].

При  $\tau > 100$  нс система нагревается и медленно расширяется по бинадальной кривой, и в данном случае жидкая и газовая фазы вещества существуют одновременно. Основным механизмом абляции в таком случае является кипение и испарение. Для более коротких импульсов от наносекунд до сотен пикосекунд быстрый нагрев переводит систему в метастабильную область спинадальной декомпозиции, в которой небольшие изменения плотности способны привести к разделению фаз, и эжекция материала происходит путем взрывного кипения (фазового взрыва). Для импульсов с  $\tau$  порядка нескольких пикосекунд система переходит в область газовой фазы выше критической точки без пересечения бинадали, и происходит эжекция материала по механизму фрагментации. При фемтосекундном воздействии материал нагревается изохорно, что приводит к созданию сильного давления, впоследствии релаксирующего через механическое расширение. В результате происходит разлет сверхкритической жидкости путем фрагментации для высоких (около абляционного порога) интенсивностей излучения. На интенсивностях ниже порога абляции расширение протекает медленно и не приводит к фрагментации, поэтому система переходит в метастабильное состояние вблизи спинодали путем адиабатического охлаждения. Сверхнагретый материал затем превращается в смесь жидкости и газа [45].

### 1.3. Образование факела и пузыря

После поглощения лазерного импульса наблюдается быстрый рост давления и температуры на границе «твердое тело - жидкость». В результате возникает ударная волна, которая распространяется в жидкости со скоростью, соотносимой со скоростью звука [46–48]. За фронтом ударной волны в результате сильного градиента давления и теплообмена лазерно-индуцированного плазменного факела с окружающей жидкостью возникает кавитационный пузырь, состоящий из пара, газа и НЧ [49]. Атомы и кластеры, образующиеся в пузыре, постепенно конденсируются, в результате чего могут возникать НЧ с поликристаллической структурой. Образовавшийся пузырь расширяется до максимального радиуса и схлопывается, после чего происходит выброс НЧ в окружающую жидкость.

Свойства лазерно-индуцированного плазменного факела в жидкости отличаются от такового в вакууме или газе вследствие пространственного ограничения [50]. Плазменный факел имеет меньший размер и более короткое время жизни [51], что оказывает влияние на рост образующихся наночастиц. В отличие от обработки короткими лазерными импульсами, при фемто- и пикосекундном воздействии время жизни факела на несколько порядков превышает длительность импульса, в связи с чем не наблюдается экранирования излучения возникающей плазмой, и можно предположить увеличение выхода аблированного материала в виде наночастиц.

Таким образом, длительность лазерного импульса играет важную роль в динамике поглощения и распределения энергии излучения в мишени, и, как следствие, предопределяет выход наночастиц, поэтому более детальное изучение влияния длительности на процесс лазерной абляции является одной из наиболее важных задач современных исследований.

Существуют сотни работ, посвященных лазерной абляции в жидкостях импульсами различных длительностей. Так, имеется широкий спектр публикаций по генерации НЧ различных материалов наносекундной [14, 52 – 54], пикосекундной [15, 55, 56] и фемтосекундной длительности [22, 57, 58]. Авторы использовали различные мишени, различные типы растворителей, в которых проводилась наработка наночастиц, длины волн, плотности энергии, использовали различные методы обработки мишеней – с проточными кюветами, постоянным перемешиванием жидкости в замкнутом объеме и в стационарных жидкостях, - что позволяло генерировать НЧ заданной морфологии и элементного состава. Объединение имеющихся данных способно упростить восприятие общей картины формирования НЧ в различных экспериментальных условиях, однако на сегодняшний день даже обширные обзоры не выстраивают целостной, систематической картины влияния того или иного параметра на генерацию НЧ. Ввиду сложности выстраивания данной картины, проводятся исследования,

направленные на влияние одного или нескольких переменных параметров на основные процессы, определяющие образование наночастиц. Как уже было сказано, длительности импульса во многом определяют последующее вложение энергии в аблируемую мишень, тем самым изменяя пороги абляции, глубины абляционных кратеров, морфологию и размер НЧ и их массовый выход. Каждая из данных величин была исследована в той или иной степени, и ниже приведен обзор имеющихся данных по обозначенным параметрам.

Было показано, что длительность влияет на пороговые значения поверхностной плотности энергии абляции  $F_{abl}$ , однако в имеющихся работах авторы наблюдали как рост  $F_{abl}$  с увеличением длительности, так и уменьшение или немонотонный характер. Так, в работе [59] исследовались пороги повреждения силикатного стекла и флюорита на длинах волн 1053 нм и 526 нм в диапазоне длительностей от 270 фс до 1 пс в воздухе. Различия в морфологии аблированных областей, а также отклонение зависимости от соотношения  $F_{abl} \sim \tau^{1/2}$  было связано с образованием плазмы и абляцией для  $\tau < 10$  пс и с протеканием плавления и вскипания при  $\tau > 100$  пс. В статье [60] авторы изучали пороговые энергии абляции золотой мишени в диапазоне длительностей от 100 фс до 10 пс лазерным излучением с длиной волны 770 нм в воздухе. В проведенном моделировании они также рассматривали скорость абляции, поверхностные температуры и скорость испарения для золота и кремния при длительностях от десятков фемтосекунд до сотни пикосекунд. Наблюдался рост экспериментально измеренных порогов абляции золота при взаимодействии с излучением 770 нм и локальный минимум в области пс в зависимости, полученной с помощью теоретического моделирования. Приводящиеся далее данные по моделированию порогов абляции кремния соответствуют длине волны 308 нм, что затрудняет сравнение данных величин с таковыми для золота. В данном моделировании пороговые значения также демонстрировали минимум в пс области.

В работе [61] приводится изучение эффективности абляции при взаимодействии лазерного излучения с длиной волны 800 нм в диапазоне длительностей от 70 фс до 10 пс с медной мишенью в воздухе. Наблюдалось уменьшение глубины кратеров после значения  $\sim 1$  пс, что было связано с возникающим взаимодействием лазерного луча с факелом на пс временном масштабе, соответствующем времени электрон-фононной релаксации в меди.

В статье [62] авторы рассматривали эффективность абляции в диапазоне длительностей от 60 фс до 6 пс на мишенях меди, алюминия и свинца в воздухе. Однако в данных экспериментах использовались две лазерные системы, соответствующие фс и пс длительностям, и имеющие различные длины волн (800 нм и 532 нм, соответственно), что усложняет анализ полученных данных.

Авторы в [63] исследовали процесс формирования наночастиц Si и Ni в вакууме с использованием различных длин волн и длительностей. Для визуализации НЧ использовалась

атомно-силовая микроскопия, позволяющая определить распределение НЧ по размерам. Авторы представляют размеры НЧ, полученные при следующих параметрах: 0.9 пс, 1055 нм; 0.3 пс, 527 нм; 0.1 пс, 780 нм, и отмечают уменьшение среднего размера НЧ кремния с уменьшением длительности. Аналогичные измерения НЧ никеля не демонстрируют значительных изменений. Представленные данные не позволяют сделать достоверных выводов о влиянии длительности на размер НЧ.

Работа [64] посвящена изучению процесса абляции стали, Cu, AlN и Si излучением с длиной волны 780 нм и 390 нм при длительностях 0.2 – 5000 пс и различным количеством импульсов в точку в вакууме. Авторами был сделан вывод о большей эффективности фемтосекундной абляции, приводящей к образованию кратеров с малой степенью переосаждения аблированного материала.

В статье [65] приводится изучение генерации коллоидных растворов НЧ серебра в воде при ее постоянном перемешивании с помощью магнитных лопастей. В эксперименте использовался лазер с длиной волны 1064 нм и длительностями 10 пс и 120 фс, и после измерения потерянной массы был сделан вывод о большей продуктивности фс ЛА по сравнению с пс (около 20%).

В статье [26] приводится изучение генерации НЧ кремния в этаноле излучением 800 нм в диапазоне длительностей от 35 фс до 900 фс. Авторы представили два спектра поглощения коллоидов НЧ, соответствующих 200 фс и 900 фс, согласно которым с ростом длительности увеличивается поглощение генерируемого коллоида. Тем не менее, приведенные данные являются недостаточными для понимания влияния длительности на эффективность формирования НЧ.

В другой работе [25], посвященной генерации коллоидных растворов НЧ золота в воде с 800-нм излучением при длительностях от 40 фс до 200 пс, представлено более полное изучение спектров поглощения растворов в зависимости от длительности. Наблюдался рост поглощения коллоидов с увеличением длительности до 2 пс, и дальнейший резкий спад был объяснен возникающей фотоионизацией воды. В данной работе исследование проведено в достаточно широком диапазоне, однако отсутствует более детальный анализ спектров поглощения, морфологии НЧ и абляционного рельефа и т. д.

Таким образом, имеющиеся данные по изучению влияния длительности на процесс ЛА фрагментарны, противоречивы и лишены систематичности.

#### **1.4. Генерация наночастиц в процессе ультракороткого лазерного воздействия в жидкости**

Как уже было сказано, процесс образования НЧ во много предопределяется пороговой плотностью энергии лазерного излучения. При достижении данного порога абляции происходит удаление материала с поверхности обрабатываемой мишени в виде нано- и микрочастиц. Динамика расширения абляционного факела сдерживается наличием слоя жидкости, и на границе

«факел/среда» происходит быстрый нагрев жидкости с последующим ее испарением и образованием парового слоя вокруг факела. Переход тепла от факела к окружающей среде создает в паровом слое условия высокой температуры и давления, что приводит к расширению его внешней границы и образованию кавитационного пузыря, тогда как давление, направленное к мишени, препятствует расширению факела. Считается, что аблированный материал чаще всего оказывается внутри кавитационного пузыря, где высокая температура и давление являются благоприятными для нуклеации, роста и затвердевания наночастиц, однако экспериментальное подтверждение данного предположения отсутствует в силу высокой оптической плотности на границе «жидкость/кавитационный пузырь», препятствующей изучению процессов, протекающих внутри пузыря.

Итоговое распределение НЧ по размерам в большинстве случаев является бимодальным, что в недавней работе [66] было связано с конденсацией малых НЧ на границе «жидкость/слой расплава мишени» в результате испарения атомов расплава и образованием второй, большей фракции частиц вследствие роста наноструй и капель, отрывающихся с их поверхности под действием гидродинамических неустойчивостей.

Кроме того, значительное влияние на вынос материала оказывает распределение интенсивности поля на поверхности мишени, зависящее от профиля пучка. Широко используемый гауссов пучок обладает максимумом интенсивности в центре, и при детальном анализе морфологии аблированных кратеров было установлено, что механизм модификации материала меняется от центра к периферии [67]. Таким образом, с различных областей обрабатываемой области может происходить вынос материала разных размерных фракций, влияющий на дальнейшую нуклеацию и рост НЧ.

### **1.5. Механизмы фрагментации НЧ**

В результате генерации коллоидных растворов НЧ методом лазерной абляции мишени, закрепленной в кювете под слоем жидкости, неизбежно происходит многократное взаимодействие продуктов абляции с лазерным излучением, приводящее к их фрагментации, если не применяются проточные кюветы или не осуществляется постоянное перемешивание объема жидкости. Фрагментация может быть вызвана фототермическими процессами, при которых происходит поверхностное испарение частицы при достижении температуры кипения [68]; протекать путем кулоновского взрыва, вызванного эмиссией электронов [69, 70] или в результате процесса многофотонной ионизации [71, 72]. Даже если длина волны падающего излучения далека от плазмонного резонанса эжектированных НЧ, фрагментация может осуществляться за счет поглощения суперконтинуума [73, 74] или генерации высших гармоник [75].

Результирующее изменение распределения НЧ по размерам приводит к вариации спектров экстинкции. Так, при уменьшении среднего диаметра НЧ благородных металлов происходит сдвиг пика, соответствующего локализованному плазмонному резонансу, в диапазон коротких длин волн, и наоборот – при увеличении размера сдвиг происходит в длинноволновую область спектра [76, 77]. Уширение пика, так же, как и спад коэффициента экстинкции, может свидетельствовать об уменьшении размера НЧ, в связи с чем адекватная оценка относительного массового выхода продуктов абляции по спектрам экстинкции (оптической плотности, значение которой зависит от концентрации НЧ и, как следствие, их массового выхода) нуждается в дополнительных аналитических методиках. Так, взвешивание мишени до и после абляционного воздействия позволяет с большой точностью определить вариацию массы обрабатываемой мишени при исследуемых параметрах. Тем не менее, при невысокой эффективности абляции (низком выходе наночастиц) колебания массы могут находиться в пределах погрешности измерений, что делает данную методику неприменимой. В связи с этим, альтернативным методом подтверждения связи наблюдаемых вариаций коэффициента экстинкции с массовым выносом НЧ является комбинация анализа аблированных областей мишени и коллоидных НЧ, высушенных на подложках, методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и измерения распределения НЧ по размерам методом аналитической дисковой центрифуги. В данном случае наблюдаемое образование мелкомасштабного, спорадически расположенного рельефа, соответствующего малым значениям коэффициента экстинкции, можно связать с непосредственным снижением концентрации эжектированных НЧ, а также провести корреляцию среднего размера НЧ с динамикой коэффициента экстинкции.

## 1.6 Применение наночастиц

Наночастицы металлов активно используются в качестве базовых элементов для создания функциональных поверхностей, применяемых в хемо- и биосенсорике, нашедших широкое применение благодаря явлению плазмонного резонанса. Согласно теории Ми, взаимодействие электромагнитного излучения с металлической НЧ на резонансных частотах, называемых плазмонными ( $\omega_{\text{plas}}^2 = N \cdot e^2 / \epsilon_0 \cdot m_{\text{eff}}$ ), приводит к возникновению и распространению плазмонов – поверхностных, распространяющихся на границе раздела «металл/диэлектрик», и локализованных, связанных с осцилляциями электронов проводимости в НЧ [78]. Для того, чтобы материал обладал плазмонными свойствами, действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости должна быть отрицательной  $\epsilon < 0$ . Изначально в качестве плазмонных материалов использовались только наночастицы благородных металлов, однако выполнение данного условия возможно и в других типах материалов (алюминий, висмут, легированные полупроводники и т.

д.). Одним из основных параметров, определяющих положение плазмонного резонанса наночастицы, является плотность свободных носителей заряда. Ее изменение приводит к сдвигу резонанса в область более высоких энергий, и подобный эффект наблюдается при изменении плотности электронных осцилляций в результате изменения формы НЧ - например, резонансы сферических металлических частиц лежат в УФ и видимом диапазоне, тогда как резонансы наностержней сдвинуты в область больших длин волн.

Непосредственный контакт или близкое расположение двух и более НЧ (олигомеры) приводит к интерференции их резонансных мод с последующим возникновением Фано-резонанса (Рис. 2.1) [79]. При рассмотрении конгломерата НЧ появляется дополнительный параметр помимо размера частиц – расстояние между ними. Расположение НЧ в плотноупакованные конгломераты заданной конфигурации позволяет изменять спектры прямого и обратного рассеяния олигомеров, что является перспективной возможностью контроля излучения в наномасштабах.

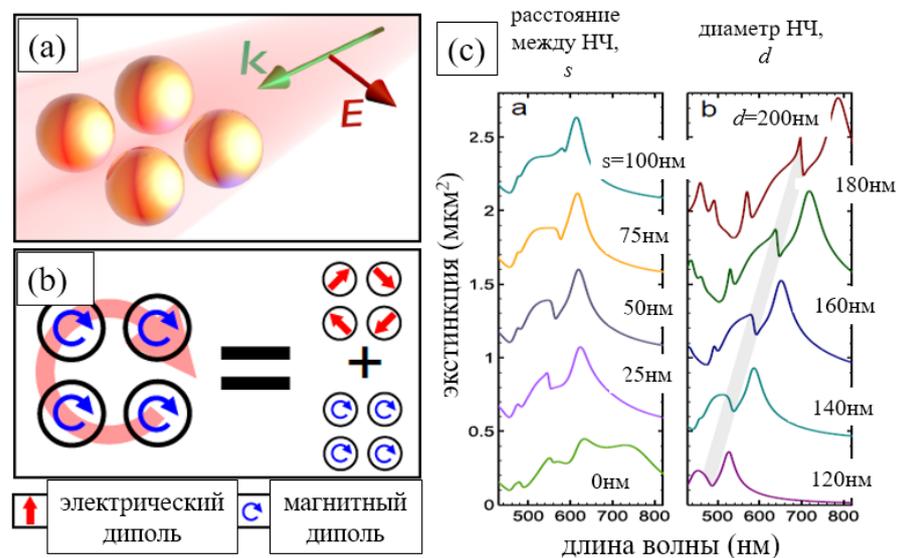


Рис. 1.2. (а) олигомер из четырех НЧ, возбуждаемый падающей электромагнитной волной. (б) схематически изображенный магнитный отклик олигомера: коллективный оптически-индуцированный магнитный резонанс всей структуры, сопровождаемый откликами отдельных частиц. (с) результаты моделирования спектров экстинкции при различном расстоянии между НЧ  $s$  и с различными диаметрами частиц  $d$  (адаптировано из [79]).

Получить отклик магнитной составляющей электромагнитного излучения на плазмонных НЧ весьма затруднительно, так как для этого требуется создание комплексных структур (кольцевые резонаторы,  $\Omega$ - и U-образные структуры, олигомеры НЧ и т. д.). Так, в кольцевом резонаторе в результате взаимодействия с падающим электромагнитным излучением возникает циркулирующий ток, порождающий магнитное поле, которое осциллирует внутри кольца (магнитный диполь) (Рис. 1.3) [80]. Использование структур данного типа ограничено ИК

диапазоном, так как они характеризуются высокими безызлучательными потерями на оптических частотах, приводящими к нагреву. Также переход в оптический диапазон требует уменьшения их размеров, что связано с технологическими трудностями изготовления.

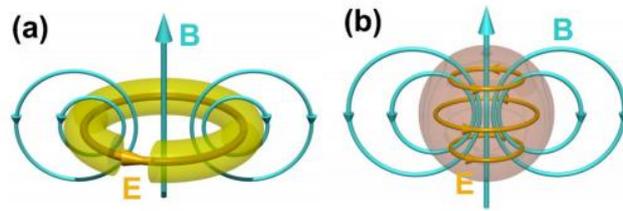


Рис. 1.3. Схематичное представление возникающих электрических и магнитных составляющих в кольцевом резонаторе (a) и высокоиндексной диэлектрической сфере (адаптировано из [80]).

Альтернативным подходом к получению сильного магнитного отклика в наномасштабе является использование диэлектрических и полупроводниковых материалов с высоким показателем преломления. В НЧ данного типа безызлучательные потери отсутствуют, в связи с чем в настоящее время диэлектрическая нанофотоника является передовой областью исследований, направленных на создание точных и высокопроизводительных сенсорных устройств. При возбуждении диэлектрической НЧ излучением с длиной волны, сопоставимым с ее размерами, т. е. при выполнении условия  $\lambda/n \approx d$ , где  $n$  показатель преломления и  $d$  – диаметр сферической НЧ, поляризация электрического поля на противоположных границах НЧ антипараллельна, что приводит к возникновению сильного тока смещения, циркулирующего внутри наносферы (Рис. 4) [79, 80]. В результате в частице появляются осцилляции магнитного поля (магнитный дипольный Ми резонанс), положением которого можно управлять простым изменением размера наносферы. Согласно теории Ми, рассеянное электрическое поле  $E$  на расстояниях, сравнимых с размерами рассеивающего объекта, можно приблизительно представить в виде суперпозиции электрических полей, созданных первыми несколькими мультипольными моментами объекта (электрического диполя, магнитного диполя, электрического квадрупольного и магнитного квадрупольного). На основе интерференции оптически индуцированных электрических и магнитных мод в наночастицах можно создавать полностью диэлектрические наноантенны, способные усиливать или ослаблять степень резонансного рассеяния и поглощения излучения в определенных спектральных диапазонах [81]. Для выполнения условия Ми-резонанса в структурах масштабом меньше длины волны необходимо, чтобы материал обладал высоким значением действительной части диэлектрической функции ( $\epsilon \gg 1$ ).

В большинстве работ по диэлектрической нанофотонике используются кремниевые нанообъекты, однако существует множество материалов, обладающих схожими свойствами,

которые еще не исследованы в полной мере. В данной работе в качестве одного из изучаемых образцов используется селен, который по свойствам аналогичен кремнию. Он также обладает высоким показателем преломления ( $n \approx 3$ ), биосовместим (в микродозах), что позволяет использовать его в комплексных программах тераностики, и, в отличие от кремния, обладает низкими температурами плавления и кипения ( $T_{\text{melt}} = 217^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{boil}} = 685^\circ\text{C}$ ), что обеспечивает эффективный выход НЧ при их наработке методом лазерной абляции.

Комбинация металлических и высокоиндексных диэлектрических/полупроводниковых наночастиц, обладающих сильными плазмонными и поляритонными свойствами, соответственно, позволяет создавать уникальные гибридные наноантенны, которые демонстрируют электрические и магнитные мультипольные резонансы. Данные антенны можно использовать в качестве базовых нанoeлементов устройств нелинейной оптики, оптических переключателей с малым временем отклика, высокой чувствительностью и широким спектральным диапазоном действия [82 – 84].

### **Заключение к Главе 1**

Таким образом, для широкого спектра приложений требуется высокоэффективная генерация наночастиц, и в настоящее время их синтез в виде коллоидных растворов методом лазерной абляции в жидкости является самым перспективным методом. Продемонстрированные возможности получения растворов с выходом массы вещества до мг/с, а также способность обрабатывать практически любые типы материалов в химически активных и инертных жидкостях, в итоге получая НЧ уникального состава – мультикомпонентные, декорированные, легированные, - позволяют позиционировать лазерную абляцию в жидкости как эффективный и многогранный метод создания наноматериалов в промышленных масштабах. Отсутствие систематичности в имеющихся данных по изучению влияния длительности на пороги абляции и ее эффективность, а также на массовый выход НЧ в коллоидных растворах ставит необходимость в проведении более целостного и подробного исследования.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

### 2.1. Параметры экспериментальной лазерной установки

В данной работе использовался фемтосекундный лазер на основе волокна, легированного ионами иттербия ( $\text{Yb}^{3+}$ ), Satsuma (Amplitude Systemes), генерирующий импульсы со средней длительностью (ширина на полувысоте, fill width at half maximum, FWHM)  $\tau \approx 0.3\div 10$  пс, варьированной с помощью встроенного компрессора импульсов, с основной длиной волны  $\lambda \approx 1030$  нм и второй гармоникой на 515 нм ( $\text{TEM}_{00}$  мода), с варьированной частотой  $f$  в диапазоне от 1 Гц до 2 МГц. Длительность импульсов измерялась с помощью интерференционного автокоррелятора AA-20DD (Avesta Project, рабочий диапазон  $10\div 30\ 000$  фс) (Рис. 2.1).

С помощью системы диэлектрических зеркал лазерное излучение направлялось в корпус сканирующей гальванометрической сканаторной головки Атеко™, представляющей собой систему из двух моторизованных поворотных диэлектрических зеркал и  $F$ - $\theta$  объектива, обеспечивающего равномерное распределение поля на поверхности обрабатываемого образца с фокусным расстоянием  $F = 100$  мм (апертура 10 мм). Гальванометрический сканатор управлялся с помощью программы «LDesigner», позволяющей обрабатывать поверхность образца в режиме отдельных точек, линий, многоугольников и массивов геометрических объектов с различной степенью заполнения внутренней площади от 0.1 до 100 линий/мм и скоростью сканирования от 0.1 до 7000 мм/с.

Максимальная энергия в импульсе составляла  $\sim 10$  мкДж при непосредственном измерении на выходе лазера, однако после прохождения оптической схемы на выходе гальваносканатора максимальное значение составляло  $\sim 6$  мкДж. Изменение энергии лазерного излучения осуществлялось с помощью электрооптического модулятора, ее измерение проводилось с использованием измерителя мощности (Ophir Photonics).

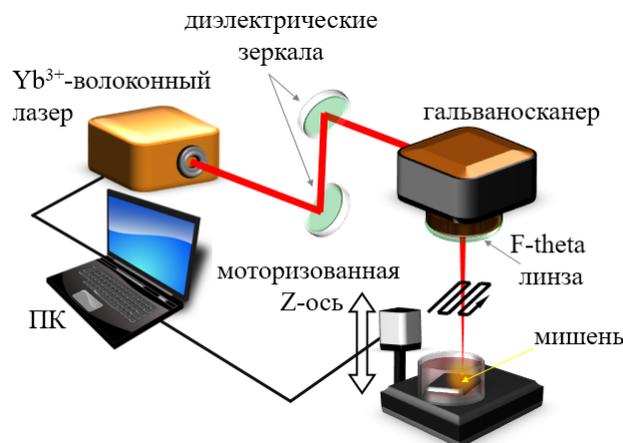


Рис. 2.1. Экспериментальная схема установки для генерации коллоидных растворов НЧ.

## 2.2. Параметры лазерной обработки

Основным методом генерации коллоидных растворов наночастиц был выбран режим сканирования квадратных областей площадью  $2 \times 2 \text{ мм}^2$  с заполнением 100 линий/мм при постоянной скорости  $v = 6 \text{ мм/с}$ .

С целью определения пороговых значений плотности энергии одноимпульсной абляции при различной длительности импульса  $\tau$  использовался режим записи кратеров с энергией лазерного излучения, изменяемой в диапазоне  $E \approx 6 \div 3 \text{ мкДж}$ . В программе маркировки создавался массив линий с параметрами обработки:  $v = 80 \text{ мм/с}$ ,  $f \approx 1.6 \text{ кГц}$ , что обеспечивало линию кратеров, отстоящих друг от друга на несколько десятков мкм (Рис. 2.2).



Рис. 2.2. СЭМ изображение микрократеров, полученных на массивной Si мишени в среде изопропанола в режиме одноимпульсного воздействия при  $\tau \approx 4.1 \text{ пс}$ ,  $E \approx 6 \text{ мкДж}$ .

## 2.3. Используемые материалы

Для проведения экспериментальных исследований в качестве мишеней для лазерной обработки использовались следующие материалы с поверхностью оптического качества:

- золото (Сбербанк России, чистота 99.99%, толщина 1 мм)
- серебро (Сбербанк России, чистота 99.99%, толщина 3 мм)
- кремний (чистота 99.99%, толщина 0.25 мм)
- монокристаллический тригональный t-селен (чистота 99.9%, толщина 2 мм)

Выбор материалов осуществлялся на основе их химической инертности и типа. Так, было проведено сравнение наработки НЧ металлов – химически активного серебра и инертного золота, и полупроводников – селена и кремния.

В качестве жидких сред для абляционной генерации коллоидных растворов использовались деионизированная вода и изопропиловый спирт (ОСЧ).

Предварительно все мишени помещались в ультразвуковую ванну DR-LQ13 (50 Гц), и производилась их очистка в течение 5 мин. Каждый образец промывался дистиллированной водой и изопропиловым спиртом, после чего высушивался при комнатной температуре.

## 2.4. Методы анализа полученных образцов

Морфология полученных наночастиц и нано-/микроструктур изучалась с помощью сканирующего электронного (СЭМ, JSM 7001F, JEOL) и оптического (Altami-7) микроскопов. Для СЭМ визуализации капли коллоидных растворов наночастиц высушивались при комнатной температуре на поверхности пластинок кристаллического кремния оптического качества. Поворот держателя с закрепленным образцом в камере СЭМ на угол  $35^\circ$  позволял более точно проанализировать морфологию аблированной поверхности с боковой стороны и предположить возможные механизмы перераспределения материала с последующей эжекцией в виде наночастиц.

Элементный состав НЧ и аблированных поверхностей определялся методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии, ЭДС (встроенный модуль INCA, Oxford Instruments).

Оптические свойства НЧ в виде коллоидных растворов исследовались методом фурье спектроскопии в УФ, видимом и ближнем ИК диапазоне (ASP-150TF; СФ-2000). Спектральные измерения проводились с использованием кварцевых кювет в диапазоне 190-1100 нм с разрешением 0.2 нм. Результаты оптической спектроскопии анализировались и переводились в графический формат с помощью программного пакета Origin 9.0. После регистрации спектров пропускания производился их пересчет в спектры коэффициента экстинкции по формуле  $\alpha_{\text{ext}} = \log(I/T)/L$ , где  $T$  – пропускание образца,  $L$  – длина оптического пути (при использовании кювет с площадью основания  $1 \times 1 \text{ см}^2$  равна 1 см).

Распределение НЧ по размерам определялось методом СЭМ и дисковой центрифуги CPS DC2400 (CPS Instruments). С помощью центрифуги можно проводить измерения размеров НЧ от  $\sim 0.005$  мкм до  $\sim 75$  мкм, и основной принцип ее работы основан на разделении частиц по размеру с помощью седиментации в результате центробежной силы. Частицы осаждаются на оптически прозрачном вращающемся диске и при приближении к внешнему краю диска блокируют/рассеивают часть светового луча, проходящего через диск. Изменения интенсивности света постоянно записываются и переводятся в распределение НЧ по размерам с помощью программного обеспечения (Рис. 2.3).

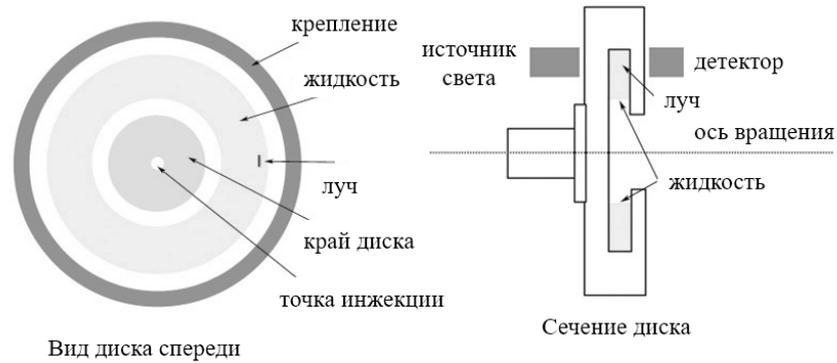


Рис. 2.3. Схематическое изображение аналитической дисковой центрифуги.

## 2.5. Расчет пороговых значений поверхностной плотности энергии абляции при одноимпульсной ЛА

Основные механизмы вложения лазерной энергии в материал мишени можно оценить экспериментально путем анализа морфологии аблированной поверхности и путем определения энергетических масштабов, на которых происходит тот или иной процесс. Пороговая поверхностная плотность энергии абляции – это минимальная плотность энергии, достаточная для удаления материала мишени, и ее можно вычислить путем измерения диаметров одноимпульсных кратеров. Так, для лазерного пучка с гауссовым распределением поля для заданного числа импульсов  $N$  и энергии в импульсе  $E$  формируется абляционный кратер  $D$ , который связан с порогом абляции выражением:

$$D^2 = 2w_0^2 \ln\left(\frac{F}{F_{th}(N)}\right), \quad (2.1)$$

Где  $w_0$  –  $1/e^2$  радиус гауссова пучка, а  $F$  – пиковая плотность энергии, определяемая как:

$$F = \frac{2E}{\pi w_0^2} \quad (2.2)$$

Квадрат диаметра абляционного кратера линейно зависит от пиковой плотности энергии  $F$ , связанной с энергией в импульсе  $E$ . Таким образом, можно определить радиус лазерного пучка  $w_0$  с помощью графика  $D^2$ - $LnE$ , после чего значения лазерной энергии можно перевести в плотность энергии. Порог абляции  $F_{abl}$  определяется путем экстраполяции кривой до нулевого значения ординаты (диаметра НЧ) (пример на Рис. 2.4).

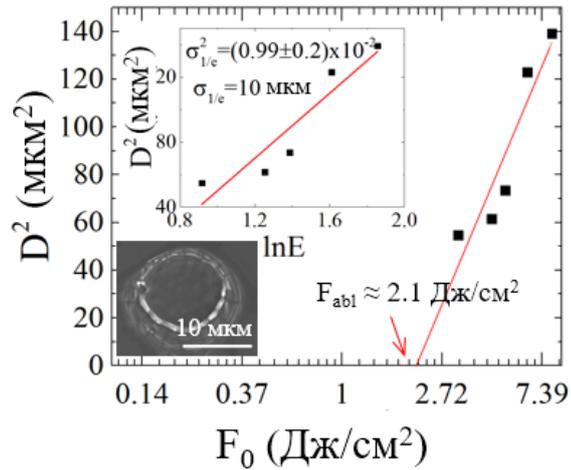


Рис. 2.4. Экспериментальная зависимость  $D^2$ - $F_0$  (черные квадраты) для одноимпульсного воздействия на кремний в воде и ее линейная аппроксимация (красная кривая) с обозначенными параметрами наклона. Стрелкой обозначена пороговая абляционная плотность энергии. Верхняя вставка: график  $D^2$ - $\ln E$ . Нижняя вставка: СЭМ изображение микрократера, полученного при одноимпульсном лазерном воздействии в среде изопропанола ( $E \approx 6 \text{ мкДж}$ ,  $\tau \approx 0.3 \text{ пс}$ ).

Массивы микрократеров записывались на поверхности мишеней с помощью гальванометрического сканатора в режиме одноимпульсного воздействия при энергиях лазерного излучения  $E \approx 6 - 3 \text{ мкДж}$  и длительностях импульса  $\tau \approx 0.3 - 10 \text{ пс}$ . Диаметры результирующих кратеров определялись по СЭМ-изображениям (пример - Рис. 2.4, вставка), после чего производился расчет  $F_{abl}$ .

## ГЛАВА 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ МЕТАЛЛОВ (ЗОЛОТО, СЕРЕБРО) И ПОЛУПРОВОДНИКОВ (КРЕМНИЙ, СЕЛЕН) В ВОЗДУХЕ И ЖИДКИХ СРЕДАХ

### 3.1. Введение

Существует ряд работ по теоретическому моделированию процессов, протекающих при фемтосекундной лазерной абляции в жидких средах. Согласно данным моделирования, слой жидкости над поверхностью мишени может привести к подавлению режимов фазового взрыва и откола (вплоть до его полного исчезновения) и росту порога абляции [21, 85 – 87]. В целом процесс выноса вещества в виде наночастиц объясняется гидродинамическими неустойчивостями, возникающими в приповерхностном слое расплава, или агрегацией атомов и ионов, образующихся в результате фазового взрыва (их нуклеацией в парогазовом облаке). Тем не менее, некоторые результаты моделирования сильно расходятся с полученными экспериментальными данными, что требует более детального подхода к изучению основных механизмов фемтосекундной ЛА в жидкости с использованием широкого спектра экспериментальных подходов.

Механизм ЛА можно предположить путем исследования морфологии абляционных кратеров, а также измерения времени жизни возникающих лазерных факелов. Пороги абляции определяют энергоемкость последующего выноса наночастиц с поверхности аблируемой мишени, поэтому их определение необходимо для рассмотрения процесса генерации НЧ.

Время жизни абляционных факелов иллюстрирует продолжительность свечения атомных компонент, тушение которых свидетельствует о кластеризации атомов, и во многом зависит от окружающей среды. Лазерно-индуцированная спектроскопия пробоя (LIBS, laser-induced breakdown spectroscopy) является широко используемой микроаналитической техникой для определения элементного состава заданных материалов (твердотельных мишеней, жидких пленок, биологических объектов [88]) *in situ*, и заключается в регистрации оптико-эмиссионных спектров, возникающих при абляции материала, с детектированием свечения спектральных атомных компонент исследуемой мишени [89 – 91]. Однако, помимо аналитических приложений, LIBS позволяет подробнее рассмотреть процесс лазерно-абляционной генерации наночастиц и первичных атомов, ионов и кластеров, возникающих в абляционном факеле. Так, в работах [92 – 94] рассматривался процесс образования абляционных факелов в вакууме при фемтосекундной обработке вольфрама, кремния и серебра. Большая часть имеющихся исследований (как для коротких, так и для ультракоротких лазерных импульсов) проводилась в вакууме, воздушной или газовой среде при различных давлениях [88 – 95]. В некоторых работах демонстрировалось определение состава жидкости, осуществляемое путем фокусировки лазерного излучения на поверхность жидкого слоя [96 – 98], однако влияние слоя жидкости на процесс формирования и состав плазменного факела было изучено в малой степени. В работах [99 – 101] рассматривается

влияние слоя воды на процесс LIBS, однако используется наносекундное лазерное излучение, что приводит к экранированию значительной части лазерной энергии и затрудняет детектирование атомных компонент факела. Использование двух-импульсного воздействия с оптимальной задержкой между импульсами позволяет избежать данных паразитных эффектов, однако повышает сложность проведения экспериментальных исследований [102].

Проведение фемтосекундной LIBS в жидкостях зачастую связано с возникновением нежелательных эффектов, вызванных возникающей нелинейностью распространения лазерного излучения (самофокусировка, филаментация), что значительно затрудняет экспериментальные исследования подобного типа, в связи с чем отсутствуют данные по изучению генерации НЧ под действием фемтосекундных лазерных импульсов в жидких средах. В данной работе были использованы минимальные толщины слоя жидкости над поверхностью мишени, позволяющие исключить возникновение паразитных эффектов, и впервые был рассмотрен состав факелов, образующихся при одноимпульсной ЛА в жидкости (изопропиловый спирт) массивных мишеней кремния и серебра, а также приведено сравнение времени их жизни с таковым в воздушной среде.

## **3.2. Пороговые значения плотности энергии $F_{abl}$**

### *3.2.1. Пороги абляции золота в воздухе и жидких средах*

Одноимпульсное экспонирование осуществлялось на пиковых энергиях лазерного излучения от 6 до 3 мкДж, измеренных с помощью измерителя мощности (Ophir Photonics). Лазерный луч перемещался от импульса к импульсу гальванометрическим сканатором (Ateko™) и фокусировался 100-мм f-theta объективом в воздухе или под 2-мм слоем деионизированной воды или изопропилового спирта (ИП, 99.99% чистота). Массивы микрократеров записывались при различных значениях длительности импульса, варьируемых с помощью встроенного компрессора импульсов. Пороги абляции для каждого материала в воздухе и жидкостях были вычислены с помощью измерения радиусов кратеров методом сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения (JEOL JSM-7001F) по методике, описанной в Главе 2.

Численное моделирование взаимодействия фемтосекундного лазерного импульса чаще всего осуществляется с использованием комбинированной модели МД-ДТМ (молекулярная динамика + двухтемпературная модель), которая позволяет изучать процессы возбуждения твердых материалов ультракороткими лазерными импульсами [103, 104]. Модель состоит из двух частей: движение атомов описывается молекулярной динамикой, а дифференциальное уравнение диффузии электронов учитывает эффект свободных носителей заряда через определение их температурной динамики с помощью двухтемпературной модели [104]. Таким образом, комбинация МД и ДТМ позволяет описывать кинетику быстрых неравновесных процессов и дает

общее представление о процессе поглощения лазерного излучения электронами в зоне проводимости, передачу энергии в решетку в результате электрон-фононного взаимодействия и теплопроводность электронов [105]. Данная комбинированная модель МД-ДТМ была успешно использована для изучения процессов плавления, откола и фазового взрыва тонкопленочных и массивных материалов под действием коротких лазерных импульсов [105 – 107] и была впоследствии усовершенствована для моделирования процессов наноструктурирования металлических мишеней [107 – 110], включая модификацию поверхности металлов излучением ультрафиолетового диапазона в различных средах [111, 112] и образование наночастиц в коллоидной форме.

Экспериментальные результаты сопровождались дополнительным МД-моделированием, произведенным для лазерных импульсов с длительностью 0.3 пс и 4.0 пс с гауссовым распределением, распространяющихся в воздухе. Длина волны падающего излучения в условиях моделирования составляла 1030 нм, поверхностная плотность энергии -  $2 \text{ Дж/см}^2$ , размер лазерного пятна  $\sim 10 \text{ мкм}$  в диаметре, в течение  $\sim 1 \text{ мкс}$  экспериментального времени. Считая данный промежуток времени достаточным для образования и затвердевания НЧ [109], можно использовать Периодические Граничные Условия (Periodic Boundary Conditions, PBC) в латеральных направлениях X и Y в течение моделирования процесса (несколько нс). Золотая ячейка МД состояла из  $\sim 60\,000\,000$  атомов с размерами  $62 \times 62 \times 250 \text{ нм}$  в направлениях X, Y, и Z, соответственно. С целью достоверного сопоставления результатов моделирования и экспериментальных данных, в модели МД-ДТМ был использован реалистичный межатомный потенциал [113].

Зависимости пороговых значений поверхностной плотности энергии абляции от длительности импульса в воздухе и жидких средах обладают схожим характером (Рис. 3.1), демонстрируя увеличение во всем диапазоне используемых значений длительности. Наклон аппроксимирующей кривой имеет большее значение при абляции в воздухе. Данный возрастающий характер может быть связан с уменьшением максимальной электронной температуры (от  $4.5 \times 10^4 \text{ К}$  при 0.3 пс до  $4.5 \times 10^3 \text{ К}$  при  $\sim 10 \text{ пс}$ , вычислена с использованием ДТМ. В данных вычислениях отражательная способность динамически изменялась одновременно с электронной температурой согласно модели функциональной теории плотности состояний (density functional theory, DFT) [106]). Таким образом, значение отражательной способности было определено как 0.834 для 0.3 пс и 0.975 для 10 пс, соответственно, что свидетельствует об уменьшении доли вложенной энергии для более длинных импульсов.

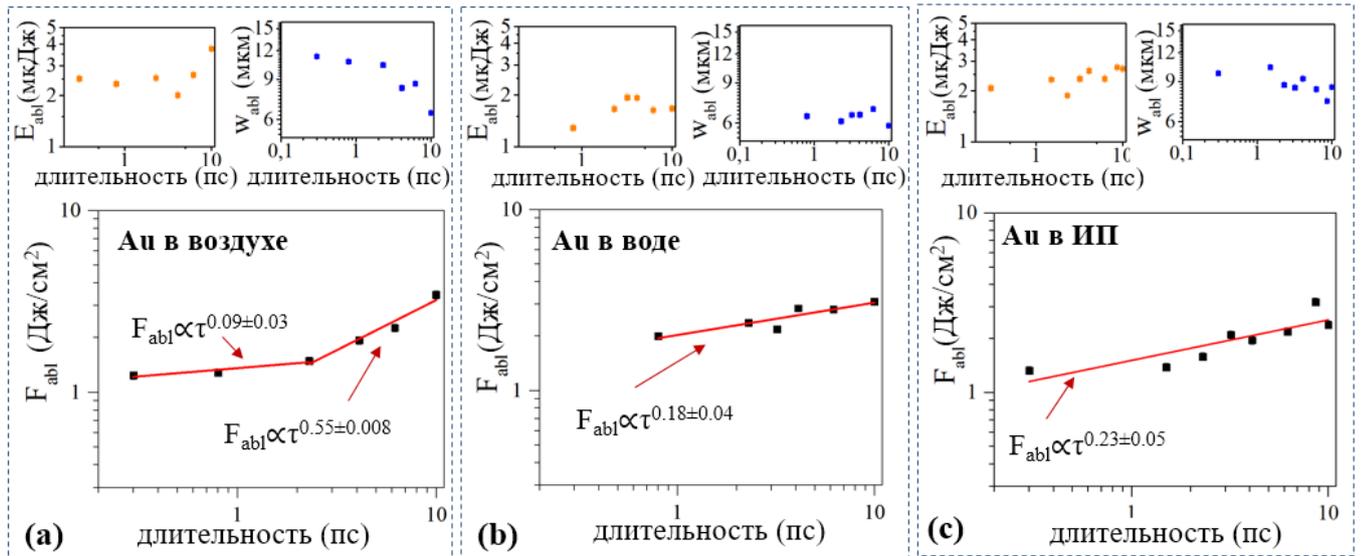


Рис. 3.1. Рассчитанные значения пороговых поверхностных плотностей энергии одноимпульсной абляции, соответствующие пороговые энергии абляции ( $E_{abl}$ , рисунки в левых верхних углах) и  $1/e^2$  радиусы гауссова пучка ( $w_{abl}$ , рисунки в правых верхних углах) для Au мишени, аблированной в воздухе (а), воде (б) и ИП (с).

В массивном золоте в области 300 нм имеется полоса межзонного поглощения [114] на переходах с d-зон в s, p-зоны. Так как в d-зонах электроны обладают большей плотностью, чем в s и p-зонах, то интенсивное излучение может приводить к возникновению двухфотонных межзонных переходов  $d \rightarrow s^*$ , вероятность которых намного выше вероятности переходов  $s \rightarrow d^*$  из заполненных состояний s-зоны ниже уровня Ферми в свободные состояния  $d^*$ -зоны, расположенной выше [31, 115]. Наблюдаемый в воздухе характер зависимости порогов абляции от длительности импульса имеет зависимость  $\sim \tau^{0.5}$ , которая, согласно формуле для  $n$ -фотонных процессов [36, 116]:

$$F_{abl} \propto \tau^{(n-1)/n} \quad (3.1)$$

позволяет предположить вклад процесса двухфотонного поглощения во время одноимпульсной обработки Au, Ag и Si в воздухе.

Данное предположение поддерживается динамикой измеренных  $1/e^2$  радиусов лазерного луча, которые уменьшаются в аналогичном диапазоне в результате ограничения области воздействия лазерного излучения. Принято считать, что уменьшение  $w_{abl}$  связано с протеканием многофотонных процессов, которые приводят к уменьшению площади абляционного пятна [117]. Двухфотонное поглощение также может привести к возникновению зависимости плотности энергии от длительности в виде  $F_{abl} \sim \tau^{0.5}$  согласно формуле (3.1).

При наличии слоя жидкости над поверхностью мишени порог абляции растет, причем в ИП обладает меньшей величиной, чем в воде, что может быть связано с различным поверхностным

натяжением, которое в воде в несколько раз выше, чем в ИП (72 мН/м и 22-25 мН/м, соответственно [118]). Моделирование процессов лазерной абляции в различных средах обработки, проведенное в работе [85], демонстрирует резкий рост порога абляции в жидкости по сравнению с вакуумом.

Данный характер зависимости наблюдается в процессе ЛА для длительностей больше  $\sim 2$  пс. Соответствующие значения  $w_{abl}$  уменьшаются в данной области, тем самым подтверждая наличие процессов многофотонного поглощения. При абляции в воде и ИП подобная зависимость не наблюдается, что может быть связано с возрастающим эффектом филаментации. Значения пороговой энергии  $E_{abl}$  демонстрируют слабое изменение во всем используемом диапазоне длительностей, что свидетельствует о неизменных условиях фокусировки.

Соответствующие одноимпульсные кратеры, исследованные методом СЭМ, обладают различной морфологией в зависимости от используемой среды. При обработке в воздухе при всех используемых длительностях наблюдается рельеф, характерный для откольной абляции, состоящий из nanoострий, сформированных в результате затвердевания нанопены, возникающей вследствие подповерхностного кипения материала (аналогично показанному ранее в [111] (Рис. 3.2 а.1, б.1, с.1) [119]). Данный рельеф объясняется возникающей гидродинамической неустойчивостью Рэлея-Плато в процессе расплава мишени и образованием nanoострий [120, 121]. Характерный рельеф, схожий с ЛИППС (лазерно-индуцированными поверхностными периодическими структурами), часто наблюдается в процессе одноимпульсного фемто- и пикосекундного облучения металлов [122, 123]. Механизм образования данных структур можно объяснить в рамках классической модели, основанной на интерференции падающего лазерного излучения с возбужденными поверхностными плазмон-поляритонами, приводящей к перераспределению интенсивности лазерного излучения на поверхности мишени [124]. Это приводит к модуляции электронной и решеточной температур в соответствии с распределением интенсивности и, как следствие, неоднородному проплавлению поверхности. Разрыв слоя расплава приводит к образованию nanoострий и последующему образованию НЧ вследствие возникающей неустойчивости Рэлея-Плато.

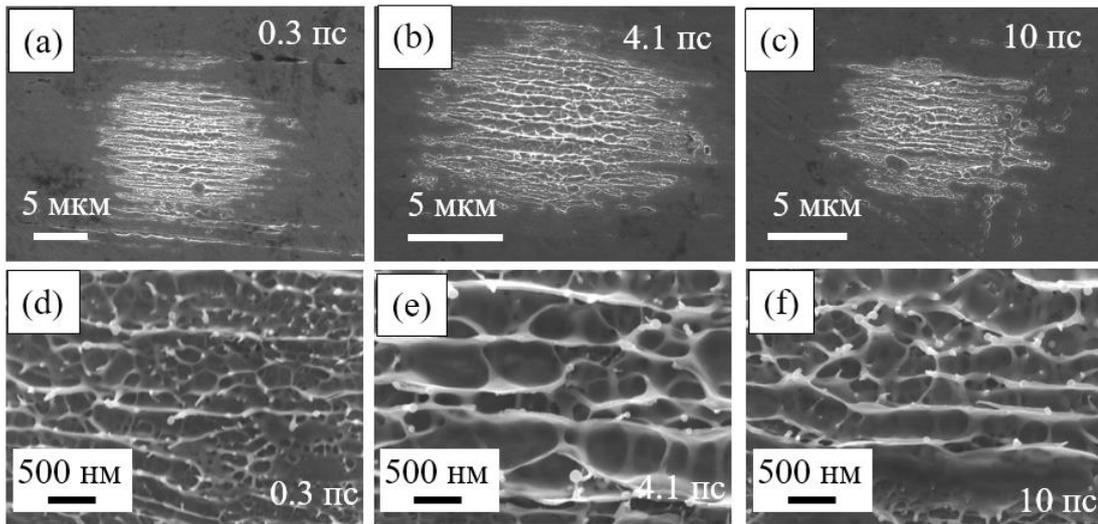


Рис. 3.2. СЭМ изображения одноимпульсных кратеров на поверхности Au в воздухе при различных значениях длительности импульса (обозначены в правых верхних углах изображений).

Соответствующее МД-ДТМ моделирование, проведенное Д. С. Ивановым, представлено в виде последовательности кадров, взятых на временах 10 пс, 50 пс, 100 пс, 150 пс, 300 пс и 400 пс (Рис. 3.3) для лазерного импульса длительностью 0.3 пс. В полученных изображениях можно выделить три области с различной эволюцией поверхности. Процесс образования НЧ эффективен в результате одновременного протекания процессов откола и фазового взрыва. Так как длительность 0.3 пс меньше характерного времени электрон-фононной релаксации ( $\sim 25$  пс для золота) и рассматривается массивная мишень, во время облучения мишени реализуется режим, при котором скорость нагрева (в процессе электрон-фононной релаксации) превышает скорость механической релаксации нагретого объема (вследствие процесса термического расширения). Тем не менее, так как значения электронных температур достигают сравнительно больших величин (до  $4.5 \times 10^4$  К), значения проводимости  $k_e$  возбужденных свободных носителей заряда динамически изменяются от зависимости типа  $k_e \sim T_i/T_e$  в режиме низких температур до зависимости  $k_e \sim T_e/(T_i + T_e^2)$  для высоких температур [125]. Уменьшение функции проводимости  $k_e \sim T_e/(T_i + T_e^2)$  свободных носителей при высоких температурах приводит к режиму, при котором вложенная лазерная энергия не может проникнуть в мишень на глубокие расстояния от поверхности, и высокая температура решетки в приповерхностной области возникает при электрон-фононной релаксации, что приводит к активному вскипанию и испарению материала мишени. Оба режима реализуются в случае облучения поверхности импульсом с длительностью 0.3 пс, поэтому эффективное вложение лазерной энергии в момент установления электрон-фононного равновесия приводит к возникновению значительного градиента температуры и давления, и одновременно достижению высокой температуры на поверхности  $\sim 15000$  К (что значительно превосходит критическую температуру золота,  $T_c = 7250$  К), приводящему к взрывному вскипанию на

поверхности. Таким образом, весь процесс абляции представляет собой смесь температурных эффектов на поверхности (фазового взрыва) и механического отрыва более глубоких областей мишени (откол) (область “1” на Рис. 3.3). Данный процесс сопровождается образованием полостей внутри мишени с их последующим ростом и коалесценцией. Процесс механического откола приводит к образованию наночастиц со средним диаметром  $\sim 10$  нм в диаметре (область “2” на Рис. 3.3), тогда как в результате малой глубины проникновения энергии лазерного излучения образуются НЧ с диаметром около  $\sim 3$  нм и атомы материала мишени (область “3” на Рис. 3.3). Область “1” соответствует образованию и затвердеванию микрорельефа кратера. Дальнейшая агрегация наночастиц в областях “2” и “3” будет определяться скоростью и массой аблированных кластеров.

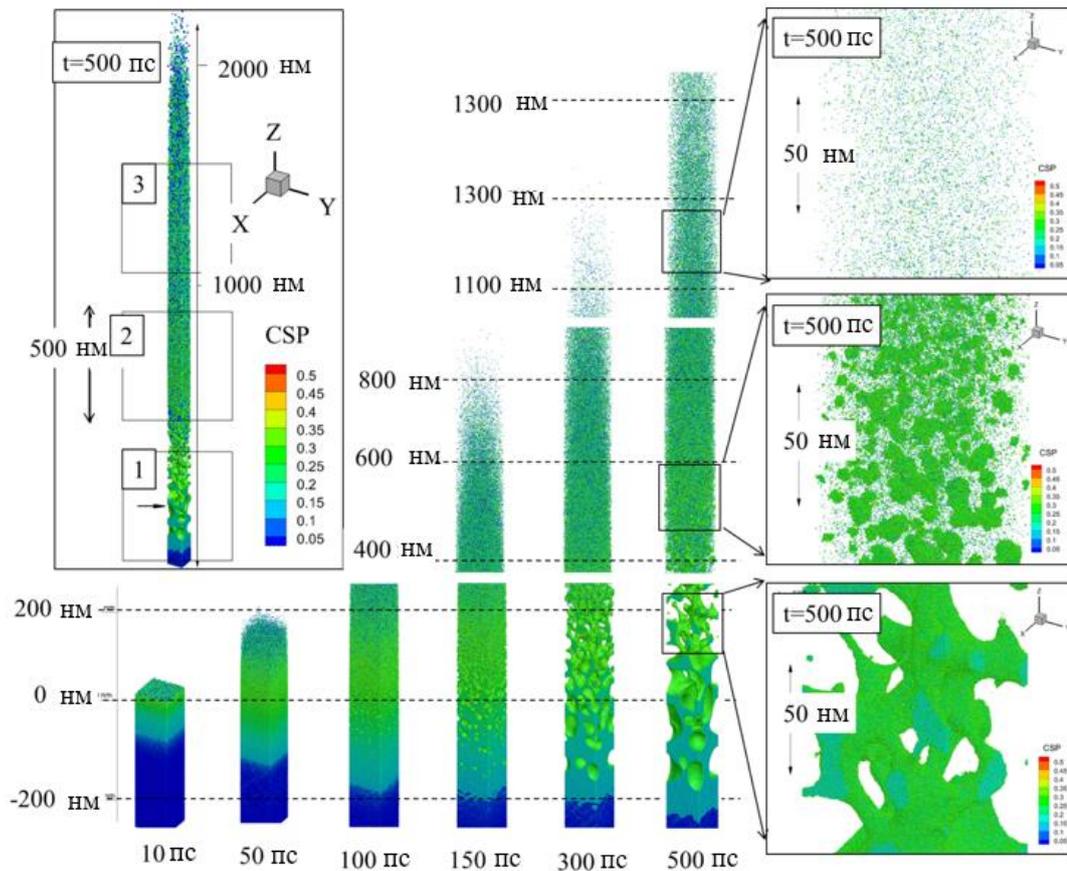


Рис. 3.3. Эволюция мишени после взаимодействия лазерного импульса с длительностью 0.3 пс, длиной волны 1030 нм и поверхностной плотностью энергии падающего излучения  $2 \text{ Дж/см}^2$  с золотой мишенью. Общий вид процесса взят на 500 пс (верхнее левое изображение). Три различных области процесса абляции показаны в виде последовательности соответствующих кадров для квадратов “1”, “2” и “3”. Атомы окрашены согласно палитре Central Symmetry Parameter (CSP) для идентификации кристаллической структуры следующим образом: твердое тело  $< 0.08 <$  дефекты  $< 0.12 <$  жидкость  $< 0.25 <$  поверхность  $< 0.50 <$  пар. Увеличенные изображения финальных стадий всех трех областей представлены справа для более детального анализа.

Характерные размеры наночастиц составляют  $\sim 10\text{-}20$  нм в области “2” и  $\sim 2\text{-}3$  нм в области “3”. Область 1 отображает эволюцию материала приповерхностного слоя мишени, приводящую к образованию абляционного кратера. Изначальное положение поверхности обозначено черной стрелкой в области “1” в левом верхнем углу.

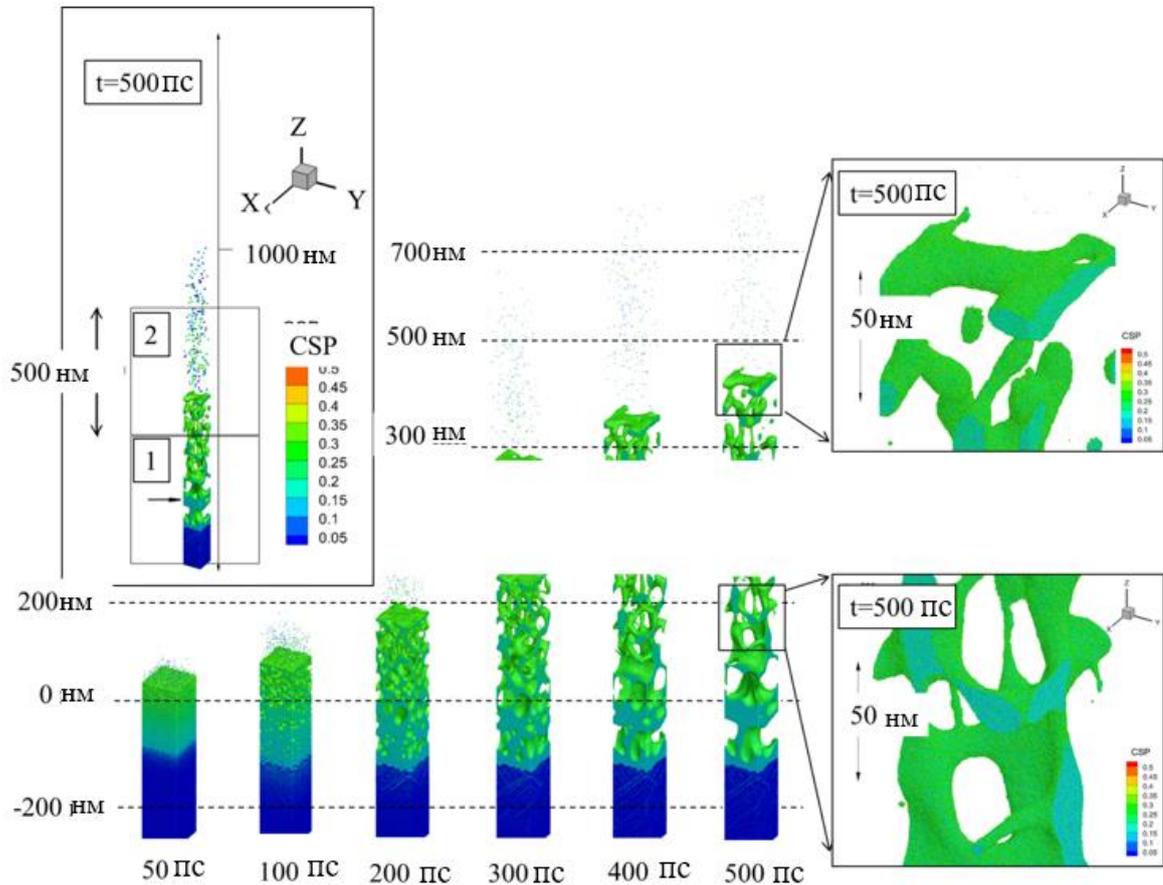


Рис. 3.4. Эволюция мишени после взаимодействия с 4.0-пс, 1030-нм лазерным импульсом при поверхностной плотности энергии  $2$  Дж/см<sup>2</sup>. Общий вид процесса взят на временной точке 500 пс (левый верхний рисунок). Две различные области абляционного процесса показаны в виде последовательностей соответствующих кадров в квадратах “1” и “2”. Атомы окрашены согласно SCP для идентификации кристаллической структуры следующим образом: твердое тело  $< 0.08$   $<$  дефекты  $< 0.12$   $<$  жидкость  $< 0.25$   $<$  поверхность  $< 0.50$   $<$  пар. Увеличенные изображения финальных стадий двух областей расположены справа для более детального анализа. Характерный размер наночастиц составляет  $\sim 50$  нм в области “2”. Область “1” отображает эволюцию приповерхностного слоя материала, приводящую к образованию абляционного кратера. Изначальное положение поверхности обозначено черной стрелкой на области “1” в левом верхнем углу.

Аналогичное моделирование взаимодействия 4-пс лазерного импульса с золотой мишенью демонстрирует образование крупных капель расплавленного материала без значительного вклада малых кластеров и атомов (Рис. 3.4). Импульс имеет большую длительность, в связи с чем интенсивность падающего лазерного излучения, достигнутая на пике импульса, намного ниже, чем в случае 0.3 пс- импульса. Повышение электронной температуры составляет всего  $1.5 \times 10^4$  К (согласно МД-ДТМ модели), что соответствует примерному значению проводимости  $k_e \sim T_e/T_i$ , и вложенная энергия лазерного излучения эффективно будет проникать вглубь материала, что приведет к достижению высоких градиентов температуры и давления к моменту установления электрон-фононного равновесия. Так как длительность импульса по-прежнему мала по сравнению с характерным временем электрон-фононной релаксации ( $\sim 25$  пс), высокая скорость нагрева может привести к возникновению режима, при котором вложенная лазерная энергия не может проникнуть в мишень на глубокие расстояния от поверхности, и возникает высокая температура решетки в приповерхностной области, однако в данном случае он не наблюдается, и максимальная температура поверхности достигает всего  $\sim 6000$  К, что ниже критической точки. Процесс удаления материала в таком случае протекает только за счет режима механического повреждения (откол), и интенсивное испарение поверхности не вносит вклада в общий выход продуктов абляции. Данный факт отражен на Рис. 3.4, где можно выделить две характерные области эволюции мишени: область "1" соответствует образованию и затвердеванию рельефа кратера, область "2" – формированию крупных капель материала и нанокластеров в результате механического повреждения расплавленной области. Стоит отметить, что глубина плавления меньше для более длинного импульса, так как одновременно с механической эжекцией материала уходит значительное количество вложенного тепла в приповерхностных уровнях, что сдерживает распространение процесса плавления вглубь материала. Таким образом, результирующий рельеф и характер процесса абляции как для 0.3 пс, так и для 4 пс находится в соответствии с наблюдаемым при СЭМ характеризации (Рис. 3.4) и представляет собой массивы нано- и микроструй. Из проведенного моделирования можно заключить, что при превышении скорости релаксации скоростью нагрева реализуется режим, более выгодный для формирования крупных наночастиц, чем режим, соответствующий малой глубине проникновения лазерной энергии вглубь материала. Эжекция материала в виде крупных кластеров и НЧ, однако, приводит к более быстрой диссипации тепла, и конечная глубина плавления меньше, чем в режиме термического повреждения или одновременном протекании обоих режимов. Пороговые значения плотности энергии абляции имеют меньшие значения при коротких длительностях импульсов вследствие концентрации значительного количества тепла вблизи поверхности и последующего процесса взрывного кипения по сравнению со случаем распространения лазерной энергии во время импульсов большей длительности. Данный факт объясняет меньшие значения абляционных

порогов для более коротких импульсов (Рис. 3.1). Обычно при рассмотрении эффекта того или иного режима, реализуемого в течение лазерного нагрева материала ультракороткими импульсами, важно определить, какой зависимостью обладает проводимость:  $k_e \sim T_e/T_i$  для низких интенсивностей,  $k_e \sim T_e/(T_i + T_e^2)$  – когда возбуждение приводит к достижению электронной температурой значения Ферми ( $\sim 5.0 \times 10^4$  К для золота), или  $k_e \sim T_e^{5/2}$  для проводимости, близкой к проводимости плазмы [125]. В зависимости от диапазона значений, в котором находится электронная температура в течение установления электрон-фононного равновесия, можно выделить механический и термический режимы повреждения материала, или их одновременное протекание. Так, на Рис. 3.4 резкий скачок зависимости абляционных порогов от длительности импульса может быть также связан с эффектом перехода от смешанного механизма повреждения материала к чисто механическому.

Рельеф кратера, сформированный после одноимпульсного лазерного воздействия в воде, в основном состоит из нано- и микроотверстий (Рис. 3.5), которые могли образоваться в результате филаментации лазерного пучка [124, 126]. Фемтосекундный лазерный импульс, распространяясь в жидкой среде, претерпевает самофокусировку луча при условии, что мощность лазерного излучения  $P_{\text{las}}$  достигает критического значения  $P_{\text{cr}}$ , которое составляет  $\sim 2$  МВт в водной среде. Если  $P_{\text{las}} \gg P_{\text{cr}}$ , неоднородность в падающем излучении приводит к расщеплению лазерного луча на несколько горячих точек, впоследствии эволюционирующих в филаменты, имеющие несколько фокальных точек на поверхности образца. Максимальная энергия  $E_{\text{max}}$  в данной работе достигала  $\sim 6$  мкДж, что соответствовало пиковым мощностям  $E_{\text{max}}/\tau \approx 0.6 - 20$  МВт для используемых длительностей 0.3 – 10 пс, и данные значения являются достаточными для образования нескольких филаментов. Другой возможной причиной образования подобных микроуглублений является коллапс возникающей нанопены (области “1” на Рис. 3.3 и 3.4), сдерживаемой слоем жидкости [112].

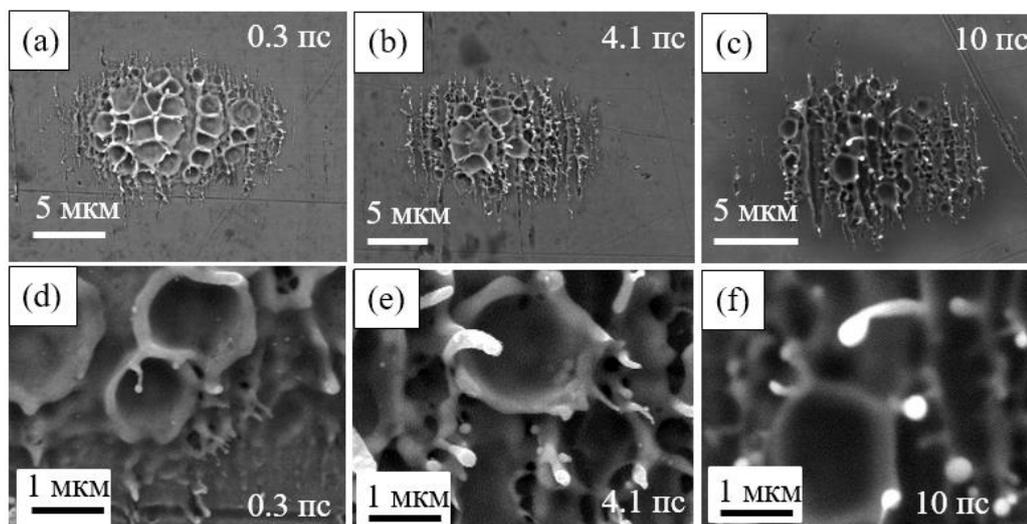


Рис. 3.5. СЭМ изображения одноимпульсных кратеров на поверхности Au в воде при различных значениях длительности импульса (обозначены на изображениях).

Морфология мишени после абляции в ИП изменяется от слабо развитой поверхностной шероховатости при 0.3 пс, состоящей из субмикронных затвердевших струй расплава и локальных углублений (результат коллапса нанопены), до наноострий и разорванных структур, подобных ЛИППС (Рис. 3.6).

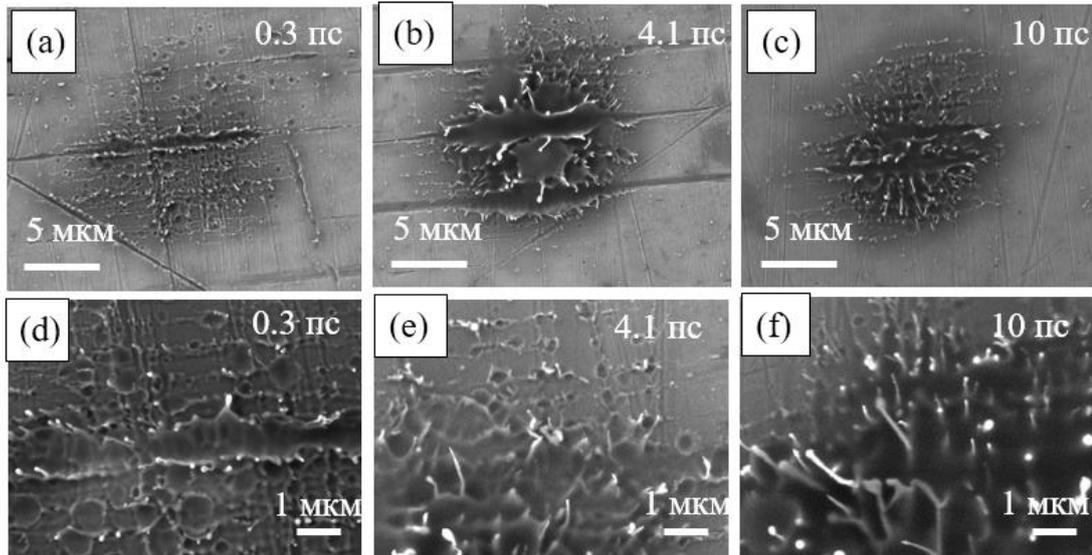


Рис. 3.6. СЭМ изображения одноимпульсных кратеров на поверхности Au в ИП при различных значениях длительности импульса (обозначены в правых верхних углах изображений).

### 3.2.2. Пороги абляции серебра в воздухе и жидких средах

Пороги абляции серебра (Ag) в воздухе и жидких средах демонстрируют рост в диапазоне длительностей лазерного импульса от 0.3 пс до 4 пс, обладая большим наклоном в случае записи одноимпульсных кратеров в воздушной среде (Рис. 3.7). В данном случае наблюдаемая зависимость подчиняется динамике двухфотонного поглощения, и, аналогично рассмотренному случаю с золотой мишенью, наблюдается в воздушной среде и отсутствует в жидкостях, что может быть вызвано возникающей нелинейностью на более коротких длительностях и, как следствие, при больших интенсивностях лазерного излучения. Резкий спад  $w_{abl}$ , сопровождаемый слабым увеличением значений пороговой энергии  $E_{abl}$ , поддерживает данное предположение [117]. Пороговые значения энергии в ИП обладают немонотонным характером с максимумом на  $\sim 1.5$  пс, вероятно, связанным с филаментацией на переходных длительностях  $\tau$  ( $\sim 1$  пс), приводящей к сильно неоднородному распределению лазерной энергии.

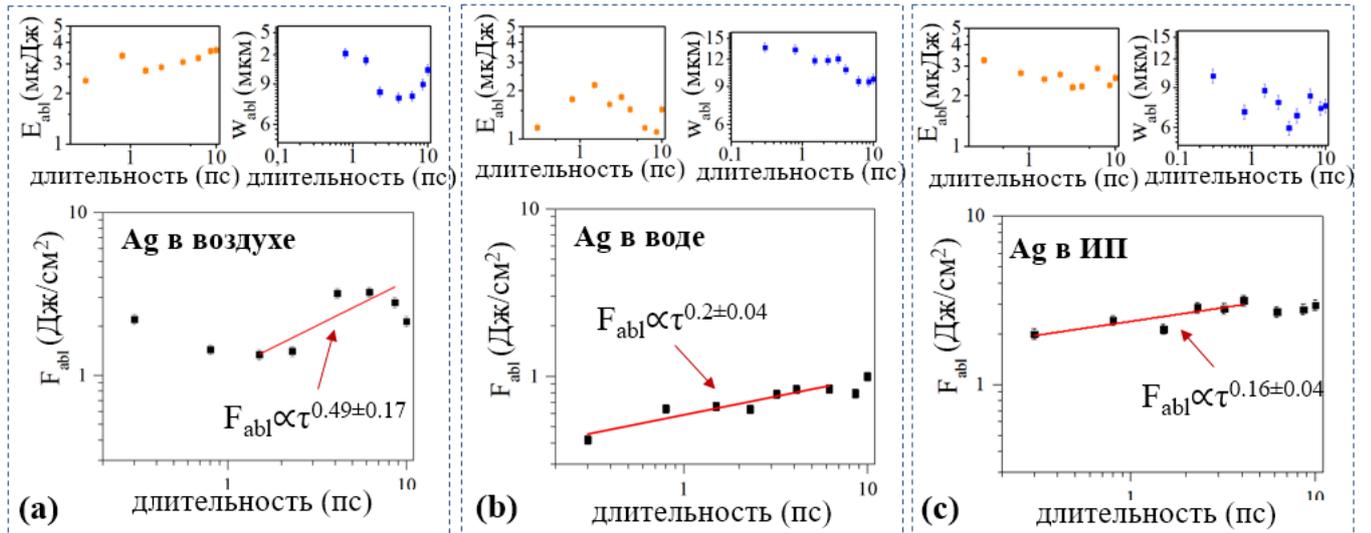


Рис. 3.7. Рассчитанные значения пороговых поверхностных плотностей энергии одноимпульсной абляции, соответствующие пороговые энергии абляции ( $E_{abl}$ , рисунки в левых верхних углах) и  $1/e^2$  радиусы гауссова пучка ( $w_{abl}$ , рисунки в правых верхних углах) для Ag мишени, аблированной в воздухе (а), воде (б) и ИП (с).

Одноимпульсные абляционные микрократеры, полученные в различных средах, обладают схожей морфологией, включающей в себя микро- и наноструи, сформированные в режиме откольной абляции. Поверхность кратеров слабо покрыта эжектированными продуктами абляции, в жидких средах состоящих из более крупных капель, чем в воздухе, которые наблюдаются также на вершинах микроструй (Рис. 3.8).

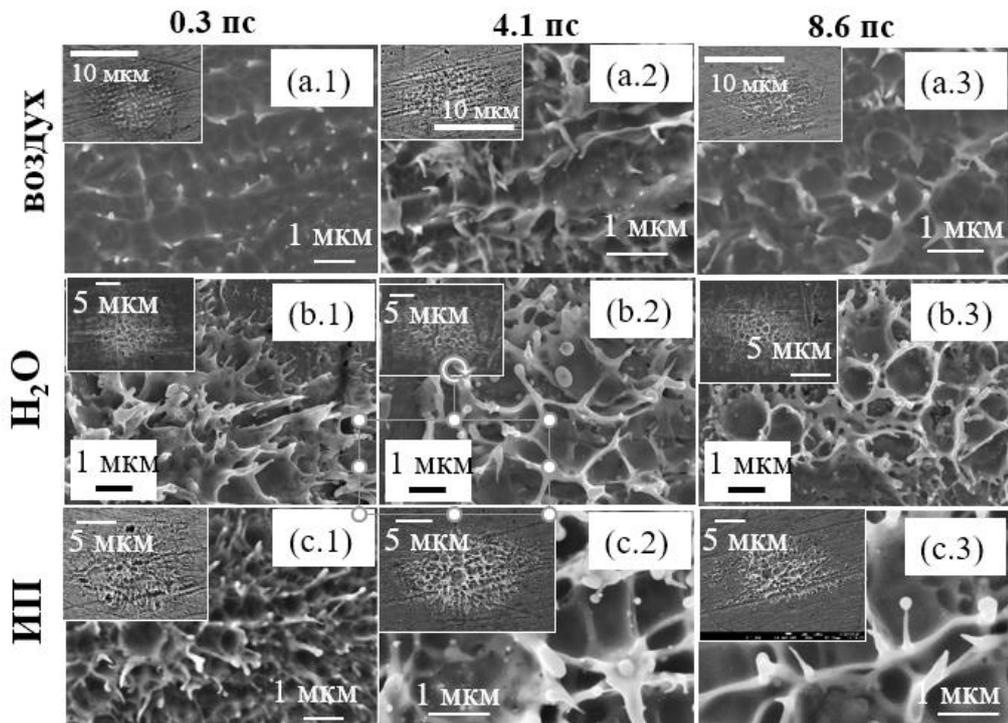


Рис. 3.8. СЭМ изображения одноимпульсных кратеров на поверхности Ag в воздухе (а.1, а.2, а.3), воде (b.1, b.2, b.3) и ИП (с.1, с.2, с.3) при различных значениях длительности импульса. Вставки: СЭМ изображения кратеров при меньшем увеличении.

### 3.2.3. Пороги абляции кремния в воздухе и жидких средах

Зависимости значений порогов абляции Si в воздухе подчиняются динамике процесса двухфотонного поглощения (согласно Ур. 3.2) (Рис. 3.9). Соответствующие значения  $w_{abl}$ , наоборот, демонстрируют спад в данной области. Пороги абляции в воде имеют большие значения, чем в воздухе, что может быть связано с сильными энергетическими потерями в жидких средах или с дополнительным сопротивлением воды гидродинамическому движению расплавленного материала. В работе [127] было продемонстрировано, что многоимпульсные пороги абляции в воздухе меньше таковых в воде, что находится в хорошем соответствии с результатами для одноимпульсной ЛА, представленными в данной работе. При меньших длительностях импульса пороговые значения в воде почти в два раза выше, чем в ИП, однако с ростом длительности различие становится меньшим. Значительная разница пороговых значений может быть связана с переходом от фемто- к пикосекундному временному режиму, так как фемтосекундный режим зачастую сопровождается нелинейными процессами [128, 129]. Пороговые значения энергии абляции  $E_{abl}$  демонстрируют рост во всем используемом диапазоне длительностей, в воздухе обладая резким увеличением на  $\sim 1.5$  пс, а в жидких средах – нестабильной динамикой, что, возможно, связано со значительным вкладом нелинейных эффектов, имеющих сильное влияние в 2-мм слое жидкости.

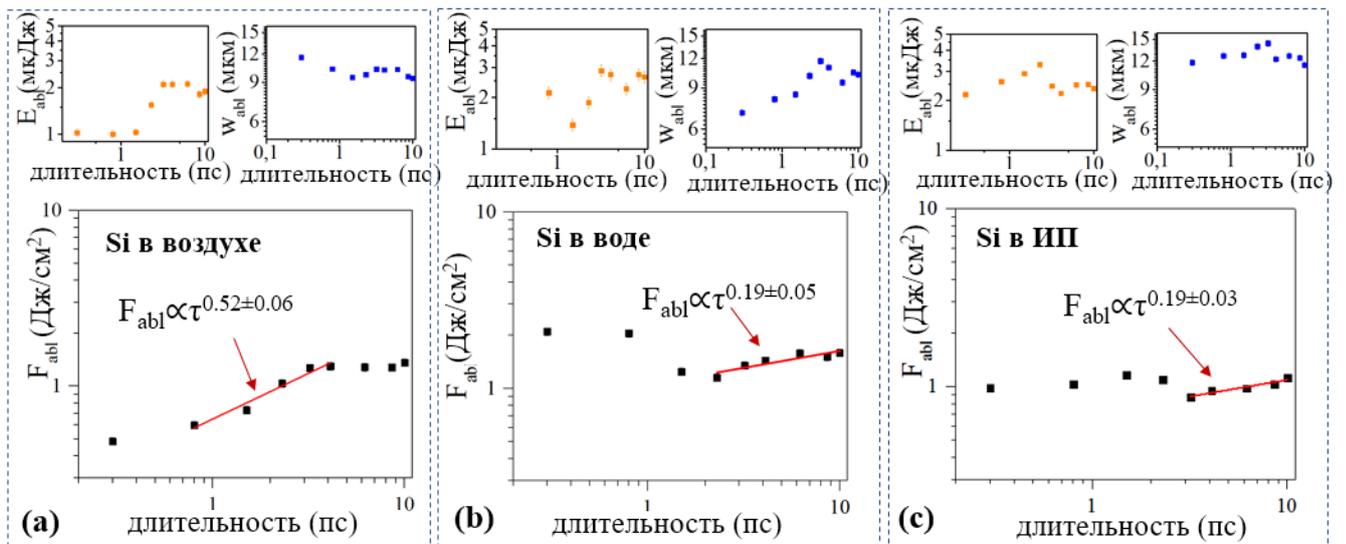


Рис. 3.9. Рассчитанные значения пороговых поверхностных плотностей энергии одноимпульсной абляции, соответствующие пороговые энергии абляции ( $E_{abl}$ , рисунки в левых

верхних углах) и  $1/e^2$  радиусы гауссова пучка ( $w_{abl}$ , рисунки в правых верхних углах) для Si мишени, аблированной в воздухе (а), воде (б) и ИП (с).

Рельеф микрократеров, полученных в результате одноимпульсной абляции в воздухе, состоит из отверстий субмикронного масштаба. Подобный рельеф мог образоваться в результате подповерхностного взрывного кипения (Рис. 3.10), а наблюдаемые пузыри обычно формируются на периферии откольных кратеров, и в дальнейшем наблюдается их агломерация в центре, приводящая к отколу тонкого слоя расплава [130].

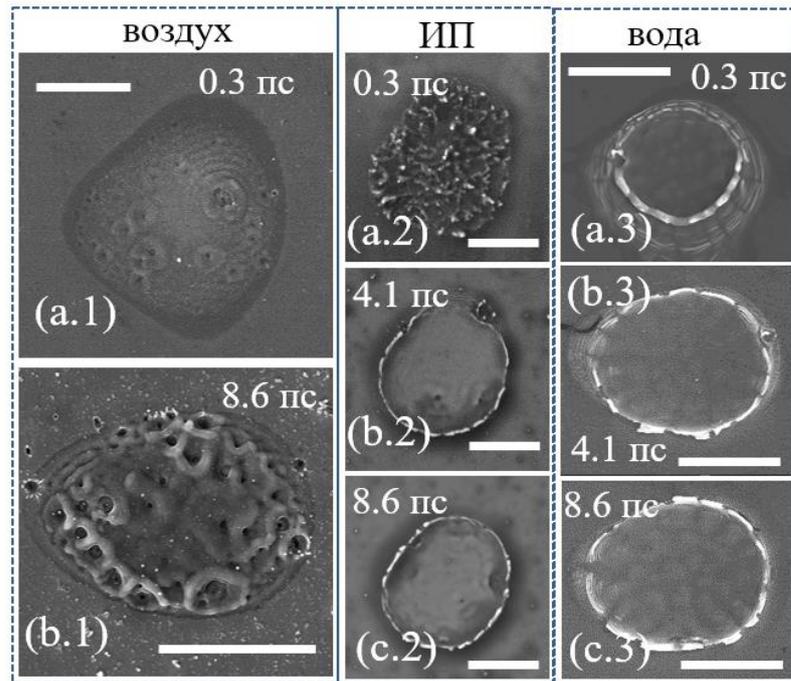


Рис. 3.10. СЭМ изображения одноимпульсных кратеров на поверхности Si в воздухе (а.1, б.1), ИП (а.2, б.2, с.2) и воде (а.3, б.3, с.3) при различных значениях длительности импульса (обозначены на изображениях). Масштабная метка соответствует 10 мкм.

Морфология одноимпульсных кратеров, полученных в воде с использованием УКИ, отличается от таковой для больших длительностей. При ультракоротких длительностях наблюдается образование кратеров с толстыми краями, тогда как после  $\sim 1.5$  пс кратеры обладают тонкими краями, и их размер значительно возрастает. Данный факт может быть связан с тем, что диффузия вложенной лазерной энергии через свободные носители заряда (электронно-дырочные пары) ограничена плотностью носителей, которая в свою очередь определяется интенсивностью лазерного излучения. Кратеры при больших  $\tau$  в воде, а также на всех используемых длительностях в ИП, обладают схожей морфологией, и имеют тонкие, частично разорванные края и гладкую внутреннюю поверхность (Рис. 3.10). При обработке в воде на периферии кратеров образуются

дополнительные концентрические кольца, формирование которых может быть связано с перераспределением расплавленного материала в виде капиллярных волн [131].

### 3.2.4. Пороги абляции селена в воздухе и жидких средах

Массивы микрократеров были записаны на поверхности мишени при различных энергиях лазерного излучения, длительностях и количестве импульсов в точку (Рис. 3.11), и их глубины и диаметры были измерены в зависимости  $\tau$ . на поверхности мишени при различных энергиях лазерного излучения ( $E = 1 - 6$  мкДж) на всем используемом диапазоне длительностей и с количеством импульсов в точку  $N = 1, 10, 10^2$  и  $10^3$  при экспериментальных условиях, идентичных используемым при генерации коллоидных растворов.

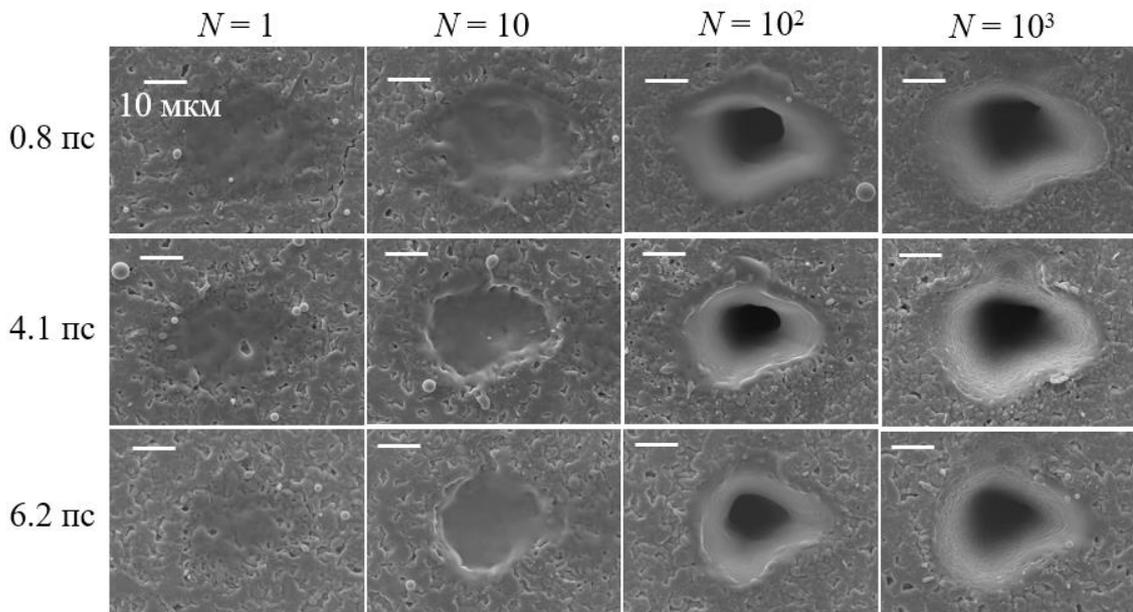


Рис. 3.11. СЭМ изображения микрократеров на поверхности Se в воздухе при различной степени лазерного экспонирования при длительностях импульса 0.8 пс, 4.1 пс и 6.2 пс. Масштабная метка на всех изображениях соответствует 10 мкм.

Путем измерения диаметров микрократеров  $D$  были определены значения соответствующих пороговых поверхностных плотностей энергии абляции  $F_{abl}$ . Построение зависимости  $F_{abl}$  от  $\tau$  дает зависимости со степенями  $F_{abl}(1) \propto \tau^{0.23}$ ,  $F_{abl}(10) \propto \tau^{0.33}$ ,  $F_{abl}(10^2) \propto \tau^{0.07}$ ,  $F_{abl}(10^3) \propto \tau^{0.09}$  для лазерного экспонирования с  $N = 1, 10, 10^2$  и  $10^3$  импульсами в точку, соответственно (Рис. 3.12а).

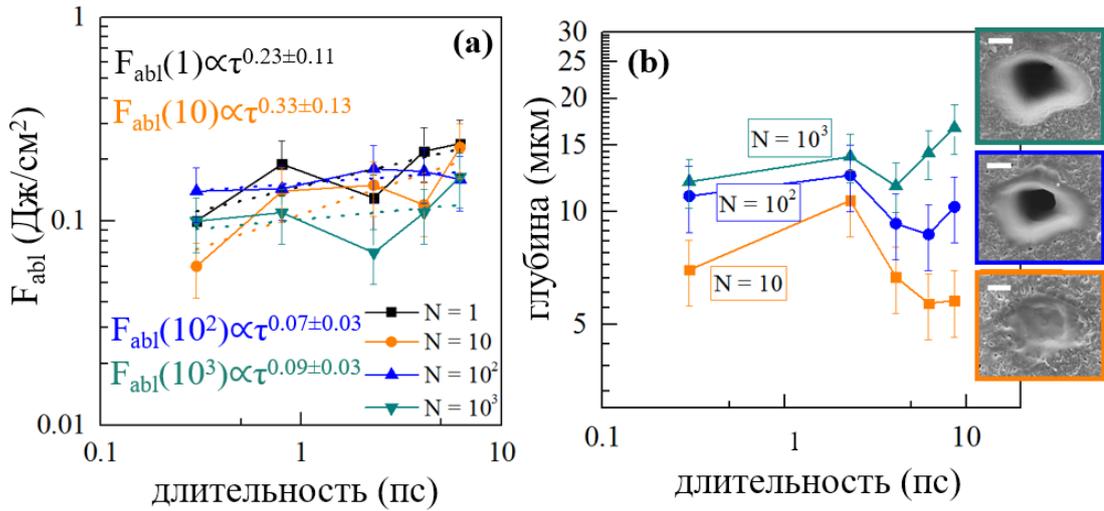


Рис. 3.12. (a) – Вычисленные значения одно- и многоимпульсных порогов абляции в воздухе для различных длительностей импульса; (b) – измеренная глубина многоимпульсных кратеров в зависимости от длительности. Вставки: СЭМ изображения микрократеров, полученных при 0.8 пс с различным лазерным экспонированием ( $N = 10, 10^2$  и  $10^3$  импульсов в точку, отмечены соответствующими цветами). Масштабная метка соответствует 10 мкм.

Глубина кратеров после многоимпульсного воздействия при различных длительностях импульса демонстрирует рост при меньших  $\tau$  с локальным минимумом на  $\sim 6.2 - 8.6$  пс (положение минимума сдвигается в сторону больших длин волн с ростом экспонирования (Рис. 3.12b). Средние диаметры многоимпульсных кратеров не обладают значительным изменением с вариацией длительности, однако глубина сильно растет.

Кратеры, полученные в воздушной среде при экспонировании  $10^3$  импульсов в точку, представляют собой гладкую внутреннюю поверхность, покрытую наноглублениями (Рис. 3.13а), а в воде обладают характерным рельефом, состоящим из наноструй (Рис. 4.26b – d), представляющих собой основу для дальнейшего формирования наночастиц путем их отрыва от струй вследствие неустойчивости Рэля-Тейлора [108].

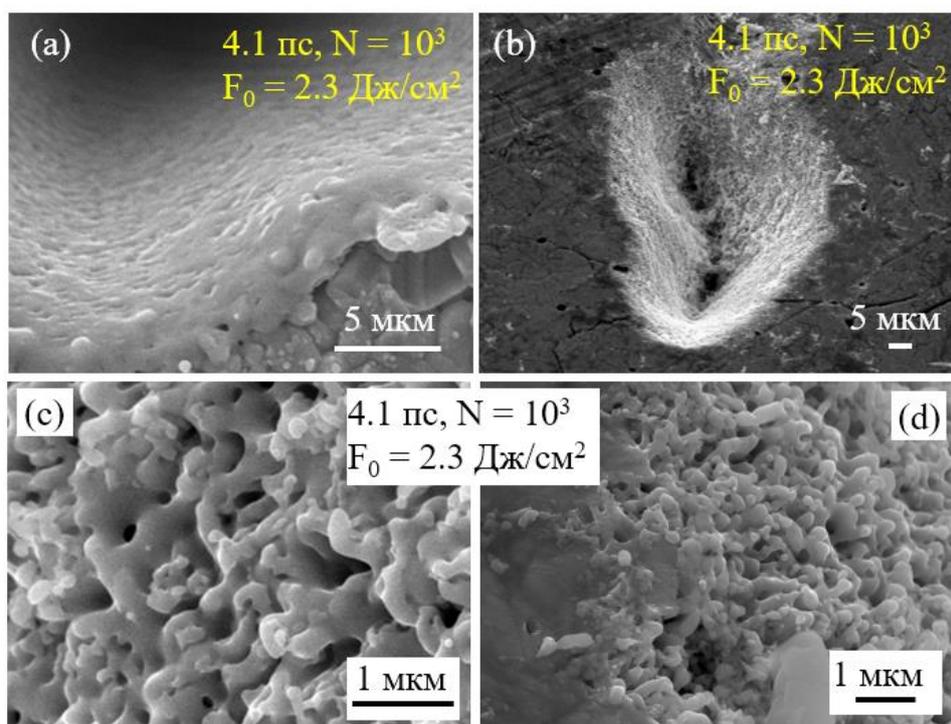


Рис. 3.13. СЭМ изображения микрократеров, полученных на поверхности Se в воздухе (а) и в воде (b – d) при длительности лазерного импульса  $\tau = 4.1$  пс с экспонированием  $N = 10^3$  и поверхностной плотности энергии  $F_0 = 2.3$  Дж/см<sup>2</sup>.

### 3.3. Эмиссия абляционных факелов при абляции в воздухе и жидкости

В качестве подтверждения предположения об откольном механизме абляции в данной серии экспериментов была проведена регистрация оптико-эмиссионного свечения факелов, образующихся при одноимпульсной абляции мишеней серебра и кремния в воздухе и под 1-мм слоем изопропанола.

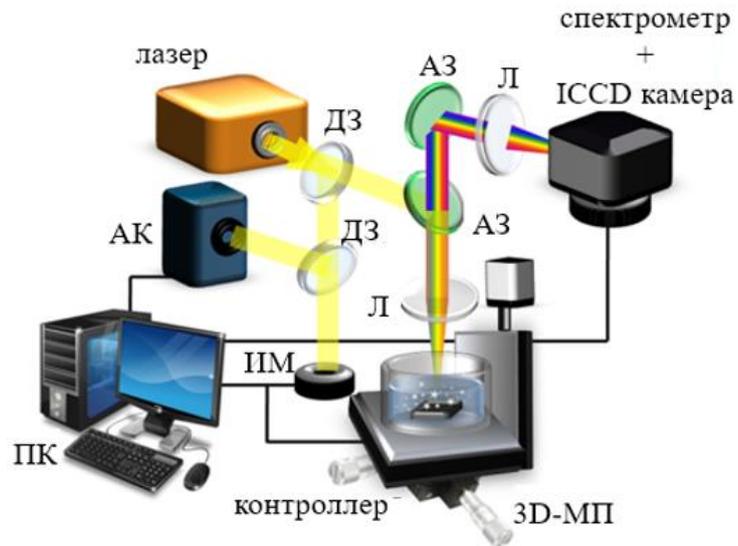


Рис. 3.14. Схема экспериментальной установки для изучения оптической эмиссии абляционных факелов: ДЗ и АЗ – дихроическое и алюминиевое зеркала; ИМ – измеритель мощности; АК – автокоррелятор; Л – линза; 3D-МП – трехкоординатная моторизованная трансляционная платформа с закрепленным на ней образцом; ПК – управляющий компьютер.

Исследование лазерных абляционных факелов производилось путем регистрации оптической эмиссии в воздухе и жидкости в схеме обратного рассеяния (Рис. 3.14). Эмиссия абляционного факела транслировалась на вход спектрофотометра Shamrock 303i, оборудованного камерой с усиленной зарядовой связью iStar с помощью системы коллимирующих и собирающих стеклянных линз и дихроических вращающихся зеркал с диэлектрическими и алюминиевыми отражающими покрытиями. Спектральные измерения с временным разрешением производились в диапазоне 195 – 800 нм с временем накопления 3 нс, временем задержки 3 нс и количеством отсчетов накопления 10 при постоянном передвижении аблируемой мишени, закрепленной в чашке Петри под слоем жидкости или без него, что позволяло избежать многоимпульсного воздействия на мишень. Передвижение осуществлялось с помощью трехкоординатной моторизованной платформы, и запись микрократеров производилась с пиковой плотностью энергии  $\sim 5$  Дж/см<sup>2</sup>. Расшифровка наблюдаемых спектральных линий выполнялась с использованием базы данных [132].

В результате регистрировались спектры оптической эмиссии атомных компонент с поверхности мишеней и определялись характерные времена их затухания. В качестве исследуемых были выбраны спектральные линии, демонстрирующие наибольшую интенсивность в наблюдаемых спектрах. Спектры оптической эмиссии факелов, возникающих в процессе одноимпульсного воздействия на кремниевую мишень в воздухе и жидких средах, измеренные в схеме обратного рассеяния, значительно различаются. Интенсивность атомных линий в воздухе

(Рис. 3.15, 3.16а) значительно превышает таковую в воде – интенсивность спектральной линии Si I на 288 нм в воде в 20 раз ниже, чем в воздухе (Рис. 3.16а). Кинетика абляционного факела в ИП демонстрирует быстрое (~ 5 нс) затухание, тогда как данный процесс в воздухе протекает в течение ~15 нс (Рис. 3.16б). Короткие времена жизни в жидкостях можно связать с пространственным ограничением факелов окружающим плотным слоем вещества. Уширение атомных спектральных линий происходит в результате агрегации атомов в кластеры и их дальнейшую агломерацию в форме НЧ (Рис. 3.16а).

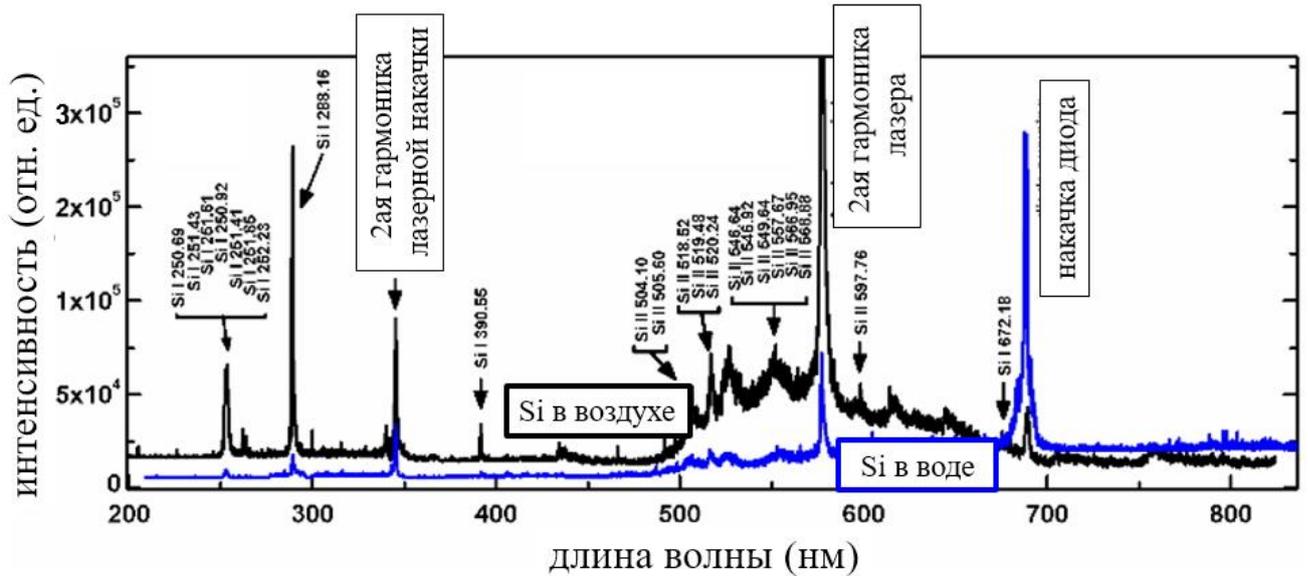


Рис. 3.15. Спектры оптической эмиссии Si факелов в воздухе (верхняя черная кривая) и в воде (нижняя синяя кривая), полученные с задержкой 10 нс. Поверхностная плотность лазерной энергии  $F_0 \approx 5$  Дж/см<sup>2</sup>.

Данные по эффективности абляции в воздухе и в жидких средах зачастую противоречивы, так как в одних случаях демонстрируется ее уменьшение, которое может быть связано с пространственным ограничением абляционного факела [22], в других – ее рост, вызванный малой степенью переосаждения эжектированных продуктов абляции на поверхность мишени [24]. В отличие от абляции в воздухе, время жизни факела и его объем в жидкости значительно меньше. Плазма не взаимодействует с одиночными УКИ, однако может повлиять на процесс распространения дальнейших импульсов. Укороченное время жизни факела снижает вероятность экранирования последующих импульсов, тем самым уменьшая потерю лазерной энергии и увеличивая эффективность абляции в жидких средах при многоимпульсной абляции. Данное предположение подтверждается характерным рельефом многоимпульсных микрократеров, обладающих большей глубиной и, как следствие, более высокой эффективностью абляции во время лазерной обработки в жидких средах, тогда как в воздухе, несмотря на образование глубокого кратера в центре, наблюдается также формирование высокого края из

перераспределенного материала, и эффективность абляции в целом меньше, чем в жидкостях (Рис. 3.4 – 3.7).

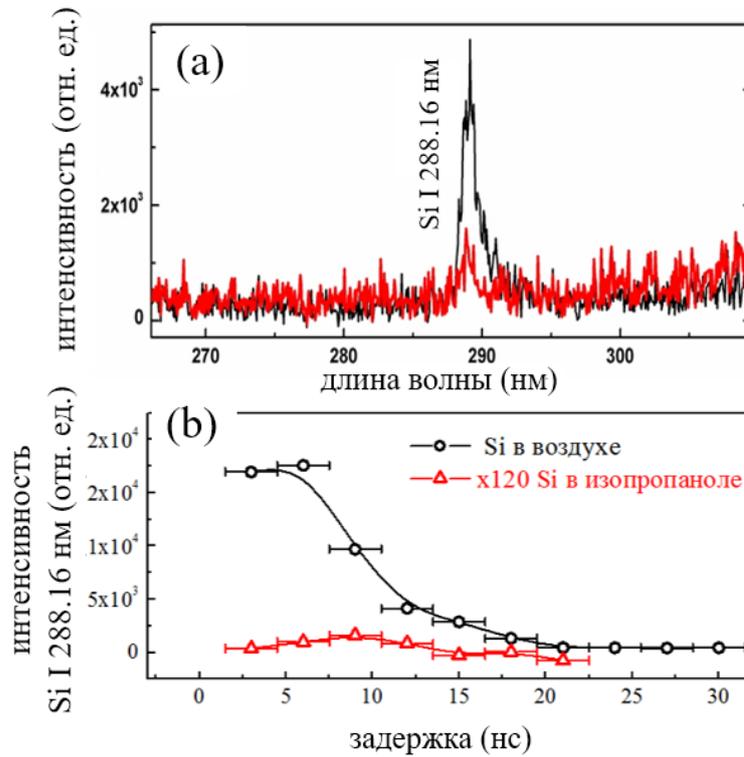


Рис. 3.16. Интенсивность оптической эмиссии спектральной линии Si I 288.16 в абляционных факелах в воздухе (черная кривая) и в ИП (красная кривая); (b) – кинетика оптической эмиссии линии Si I 288.16 для факелов в воздухе и ИП (задержка 3 нс). Поверхностная плотность лазерной энергии  $F_0 \approx 5$  Дж/см<sup>2</sup>.

Продолжительность оптической эмиссии с поверхности серебра в воздухе составила  $\sim 30$  нс, тогда как в ИП она уменьшилась в 3 раза (Рис. 3.17). Атомные спектральные линии в жидкости полностью исчезли, что может быть связано с возникновением пространственного ограничения факела, приводящим к более частым столкновениям возбужденных атомов и ионов в его объеме и с последующей их агрегацией в форме кластеров.

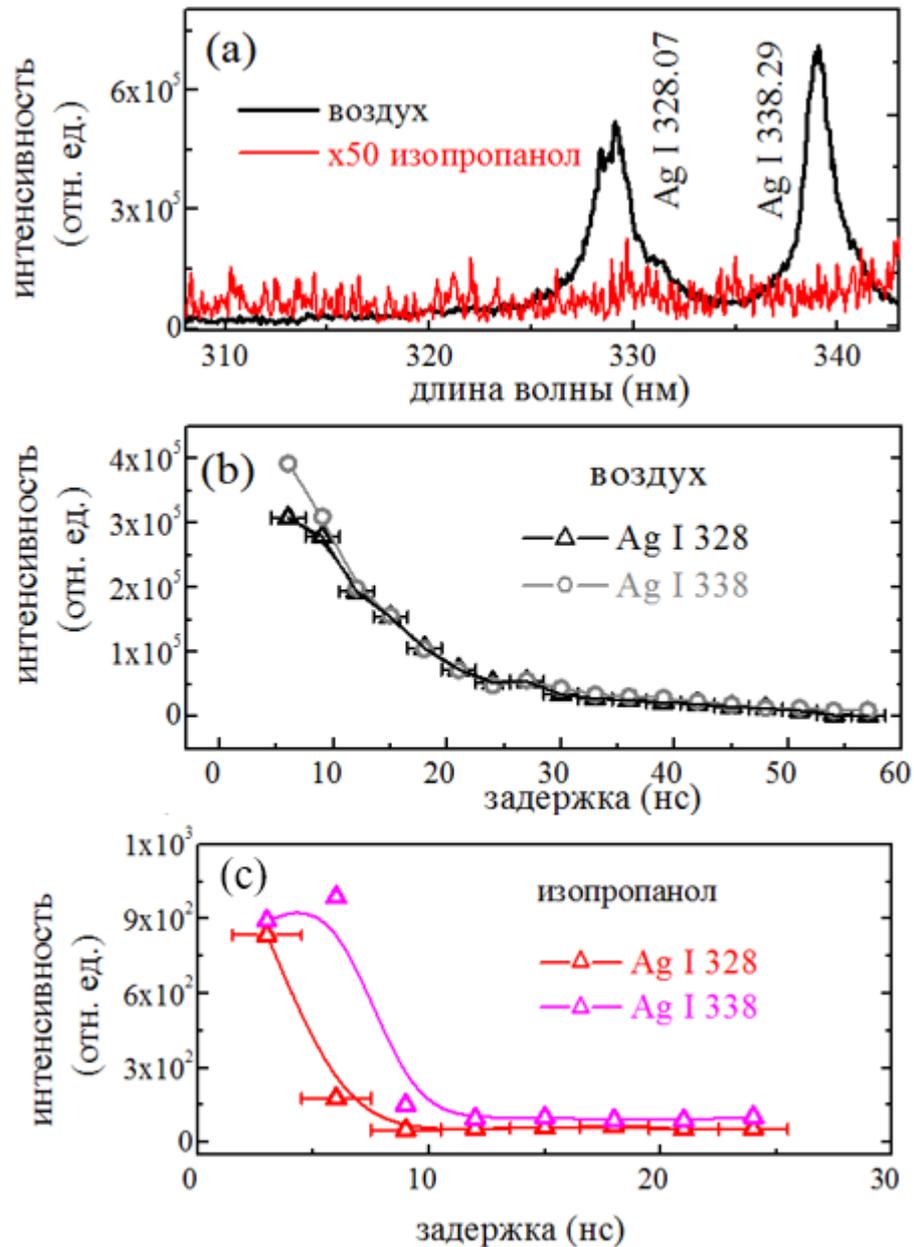


Рис. 3.17. (а) – Спектры оптической эмиссии абляционных факелов Ag в воздухе (черная кривая) и изопропаноле (красная кривая), полученные с задержкой 3 нс. Кинетика эмиссии Ag I 328 и Ag I 338 линий в воздухе (b) и ИП (c). Поверхностная плотность лазерной энергии  $F_0 \approx 5$  Дж/см<sup>2</sup>.

Наблюдаемые малые времена жизни факелов могут свидетельствовать о протекании откольной абляции. Так, благодаря возникающим в ее процессе подповерхностным паровым полостям, становится возможным наблюдение атомных компонент, а их исчезновение соответствует стадии их схлопывания с последующим образованием наноструй, распадающихся на частицы вследствие неустойчивости Рэля-Плато. Данное предположение подтверждается морфологией абляционных кратеров, обладающих характерным для откольной абляции рельефом, состоящим из наноструй.

### 3.4. Многоимпульсная обработка кремния и серебра

#### 3.4.1. Многоимпульсная обработка кремния

Многоимпульсная обработка была проведена с целью определения морфологии кратеров, из которых происходит выброс НЧ (Рис. 3.18). После 10-импульсной обработки Si в воздухе рельеф кратера в основном состоит из крупных микроструй (средний диаметр  $d \sim 1$  мкм) со следами образования ЛИППС на периферии (Рис. 3.18с). С увеличением лазерного экспонирования  $N$  до 100 импульсов в точку ЛИППС начинают расти (Рис. 3.18g). Данный тип структур наблюдался при абляции широкого спектра материалов после многоимпульсного воздействия в режиме откольной абляции. Основным механизмом образования подобных структур считается интерференционная модель, согласно которой в результате интерференции падающего излучения с поверхностными плазмон-поляритонами происходит перераспределение интенсивности лазерного излучения на поверхности мишени и, как следствие, модуляция температур электронной и решеточной подсистем, приводящая к неоднородному проплавлению материала и возникновению капиллярных волн, затем застывающих в форме периодических решеток [124]. Рельеф, сформированный после одиночного импульса, приводит к дальнейшему неоднородному проплавлению и углублению «долин» и росту «гребней», поэтому для  $N = 100$  ЛИППС обладают более выраженным характером. Формирование высокого ( $\sim 8$  мкм) края может быть связано с перераспределением материала расплава (Рис. 3.18g), что также наблюдалось в работе [67]. Наночастицы, расположенные на расстоянии до 70 мкм от центра кратера, обладают средним размером  $R \sim 10$  нм.

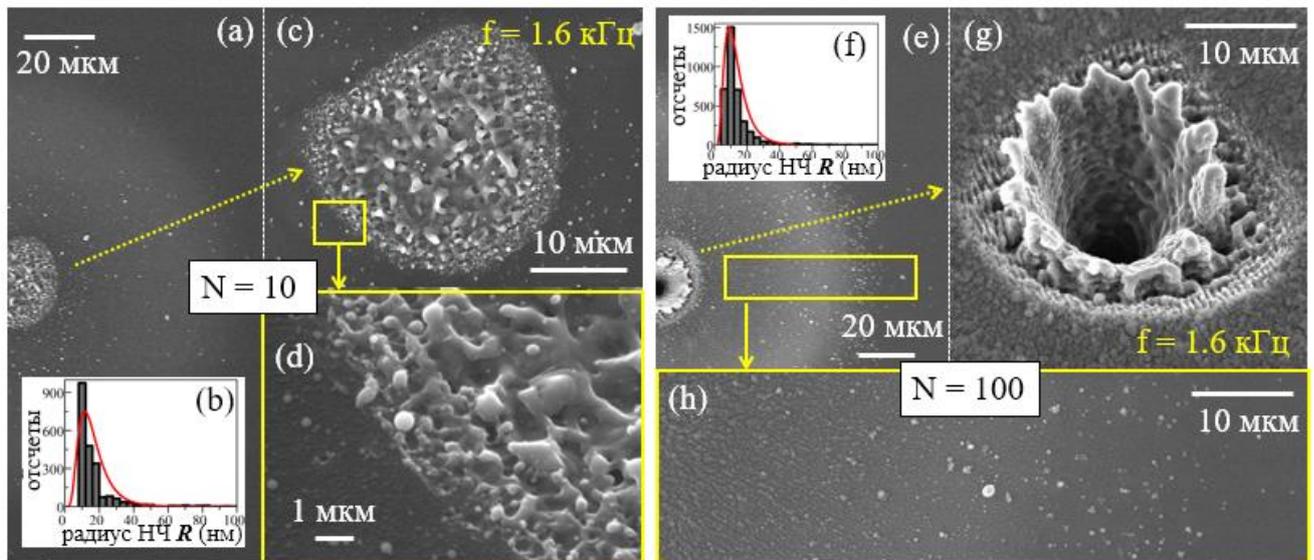


Рис. 3.18. СЭМ изображения многоимпульсных кратеров ( $N = 10$  (a, c, d) и  $N = 100$  (e, g, h)) на поверхности кремния, аблированного в воздухе, при различных увеличениях, и

соответствующие распределения эжектированных НЧ по размерам (b, f). Частота повторения импульсов  $f = 1.6$  кГц, поверхностная плотность лазерной энергии  $F_0 \approx 5$  Дж/см<sup>2</sup>.

Поверхность кратеров, сформированных в процессе многоимпульсного ( $N = 10$ ) фемтосекундного воздействия в деионизированной воде, покрыта микро- и наноструями (Рис. 3.19а, б). С увеличением времени лазерной экспозиции ( $N = 100$ ) глубина кратера увеличивается. В отличие от абляции в воздухе, поверхность кратера более гладкая, и в центре не наблюдается возникновения крупномасштабных структур из перераспределенного расплавленного материала (Рис. 3.19с). За пределами аблированной области наблюдается незначительное количество полидисперсных НЧ (Рис. 3.19g), что коррелирует с результатами [85], согласно которым наличие слоя жидкости над поверхностью мишени подавляет расширение материала, нагретого лазерным излучением, и может привести к уменьшению выхода продуктов абляции. Наноструи на поверхности кратера обладают средним размером до 40 нм (Рис. 3.19е).

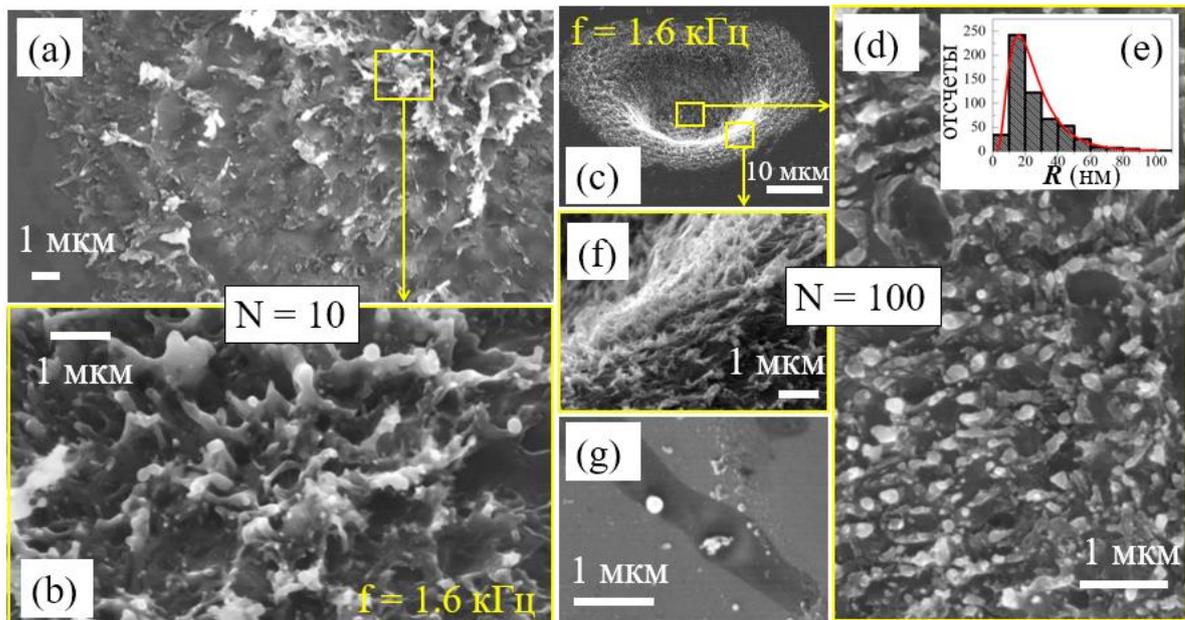


Рис. 3.19. СЭМ изображения многоимпульсных кратеров ( $N = 10$  (a - б) и  $N = 100$  (c - г)) на поверхности кремния, аблированного в воде, при различных увеличениях. (e) – средний размер поверхностной шероховатости во внутренней части кратера при 100-импульсном экспонировании. Частота повторения импульсов  $f = 1.6$  кГц, поверхностная плотность лазерной энергии  $F_0 \approx 5$  Дж/см<sup>2</sup>.

В процессе многоимпульсной ЛА поверхности Si в изопропанолe с  $N = 10$  происходило формирование более тонких наноструй, чем в воздухе, а также тонких концентрических кругов (Рис. 3.20). С увеличением лазерного экспонирования до  $N = 100$  импульсов в точку на периферии кратера происходило образование ЛИППС. Глубина кратера увеличивалась, и в центре

наблюдалось образование крупных застывших капель расплава и гладких микроконусов – возможно, в результате перераспределения расплавленного материала мишени и его вспухания вследствие подповерхностного кипения (Рис. 3.20е). Средний радиус НЧ составляет  $\sim 5$  нм (Рис. 3.20d, h), что в два раза меньше размера эжектированных нанокластеров в воздухе. Данный результат находится в хорошем соответствии с проведенным моделированием [85], предполагающим уменьшение размера продуктов абляции в присутствии жидкости.

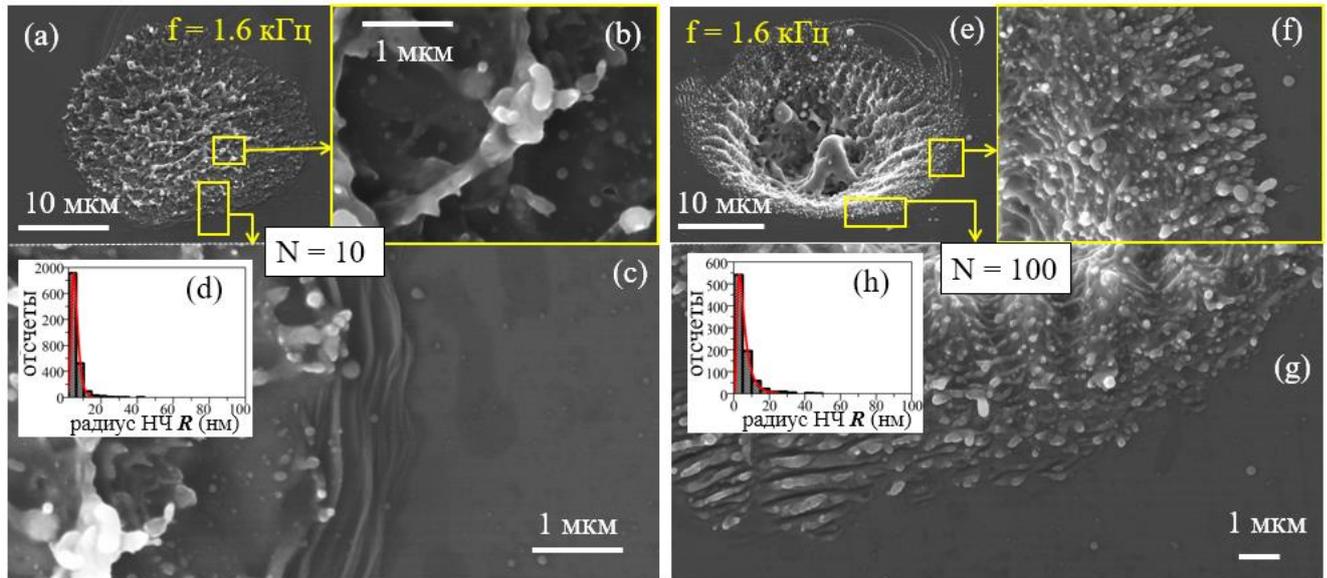


Рис. 3.20. СЭМ изображения многоимпульсных кратеров ( $N = 10$  (a - c) и  $N = 100$  (e - g)) на поверхности кремния, аблированного в ИП, при различных увеличениях, и соответствующие распределения эжектированных НЧ по размерам (d, h). Частота повторения импульсов  $f = 1.6$  кГц, поверхностная плотность лазерной энергии  $F_0 \approx 5$  Дж/см<sup>2</sup>.

### 3.4.2 Химическая модификация аблированной поверхности кремния

Очевидно, что в процессе ЛА в различных средах может происходить изменение химического состава аблированной поверхности. В данной работе анализ элементного состава был осуществлен с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) со средним радиусом пучка электронов  $\sim 5$  нм и ускоряющим напряжением 10 кэВ, что соответствовало глубине проникновения в кремний  $h \approx 0.7$  мкм. Измерения производились в режиме снятия профиля содержания элементов в пределах обозначенной линии. Было показано, что с увеличением времени лазерного экспонирования содержание кислорода на поверхности микрократера, аблированного в воздушной среде, значительно увеличилось (от 1.89 ат.% до 14.52 ат.%) (Рис. 3.21a, b). После лазерной обработки в жидких средах наличия кислорода не наблюдалось (Рис. 3.21c – f), что может свидетельствовать о незначительном изменении изначального элементного состава в процессе распада наноструй на капли (НЧ) в результате

нестабильности Рэля-Плато. В некоторых работах было подтверждено, что процесс окисления НЧ в воде происходит менее интенсивно, чем в воздухе, вследствие меньшего контакта расплава с кислородом [133].

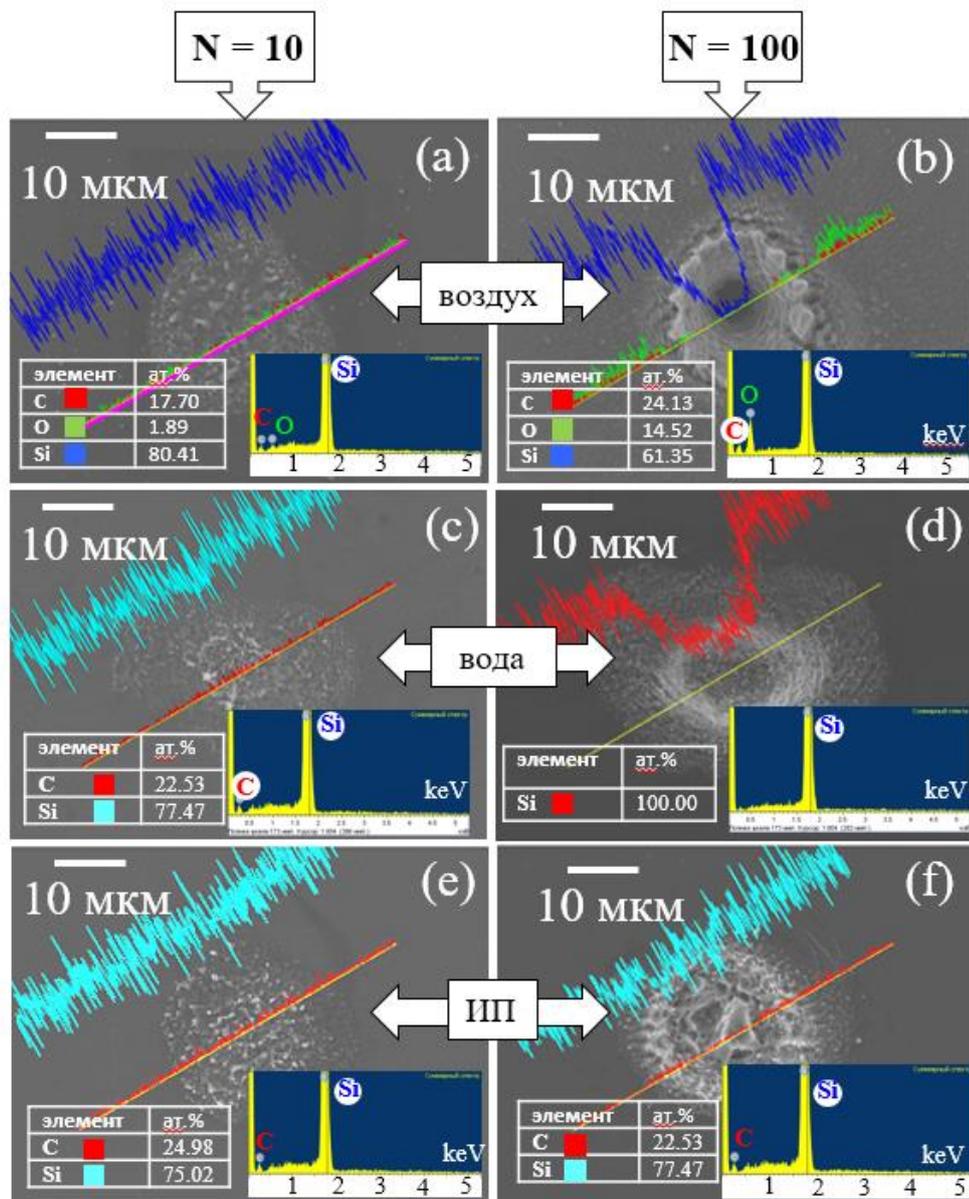


Рис. 3.21. СЭМ изображения многоимпульсных кратеров ( $N = 10$  (левая колонка) и  $N = 100$  (правая колонка)) на поверхности кремния в воздухе (a, b), воде (c, d) и ИП (e, f), а также соответствующие таблицы с содержанием элементов. Вставки: энергодисперсионные спектры (по ординате – количество зарегистрированных отсчетов). Частота повторения импульсов  $f = 1.6$  кГц, поверхностная плотность лазерной энергии  $F_0 \approx 5$  Дж/см<sup>2</sup>.

Многоимпульсные кратеры, полученные на поверхности кремния в воде и ИП, обладают различной морфологией и глубиной, в связи с чем дополнительно были проведены эксперименты по многопроходной генерации НЧ Si в данных жидкостях с целью определения различия в их

массовом выходе (эффективности генерации). Коллоиды НЧ генерировались с использованием описанной ранее методики (см. Гл. 2) при энергии в импульсе 6 мкДж, частоте повторения импульсов 500 кГц и длительности импульса 0.3 пс с последующим измерением распределения НЧ по размерам, количества вынесенных частиц, общей поверхностной площади и массы (для частиц, содержащихся в 1 мкл раствора). Измерения проводились с помощью аналитической дисковой центрифуги, и в результате выход НЧ в ИП был значительно ниже, чем в воде (Табл. 1).

Тип растворителя	Число НЧ	Относительная площадь поверхности, мкм <sup>2</sup>	Вес, мкг
вода	$55.9 \times 10^9$	$102 \times 10^6$	10.75
изопропанол	$9 \times 10^6$	$1 \times 10^6$	3.6

Таблица 1. Параметры НЧ кремния, полученных в воде и изопропаноле.

### 3.4.3. Многоимпульсная обработка серебра

Многоимпульсная ( $N = 10$ ) обработка серебряной мишени в воздухе приводит к формированию характерных наноструй, в некоторых случаях - с застывшими на них наночастицами (Рис. 3.22). Эжектированные продукты абляции на поверхности мишени вне кратера практически отсутствуют, что может быть связано с меньшим подповерхностным давлением при вспухании слоя расплава, приводящим к возникновению факела меньшего объема. С увеличением  $N$  до 100 импульсов в точку глубина кратера выросла, однако рельеф из наноструй сохранился (Рис. 3.22). В отличие от многоимпульсной абляции кремния, приводящей к сильному росту кольца перераспределенного расплава материала, профиль поверхности кратеров на серебряной мишени относительно гладкий, и на его периферии имеются следы возникающих ЛИППС (Рис. 3.22g). Эжектированные НЧ покрывают поверхность необработанной мишени на расстоянии до ~25 мкм от центра кратера, что значительно меньше, чем в случае абляции кремния (~70 мкм) (Рис. 3.22d). Средний размер НЧ составляет ~12 нм (Рис. 3.22h).

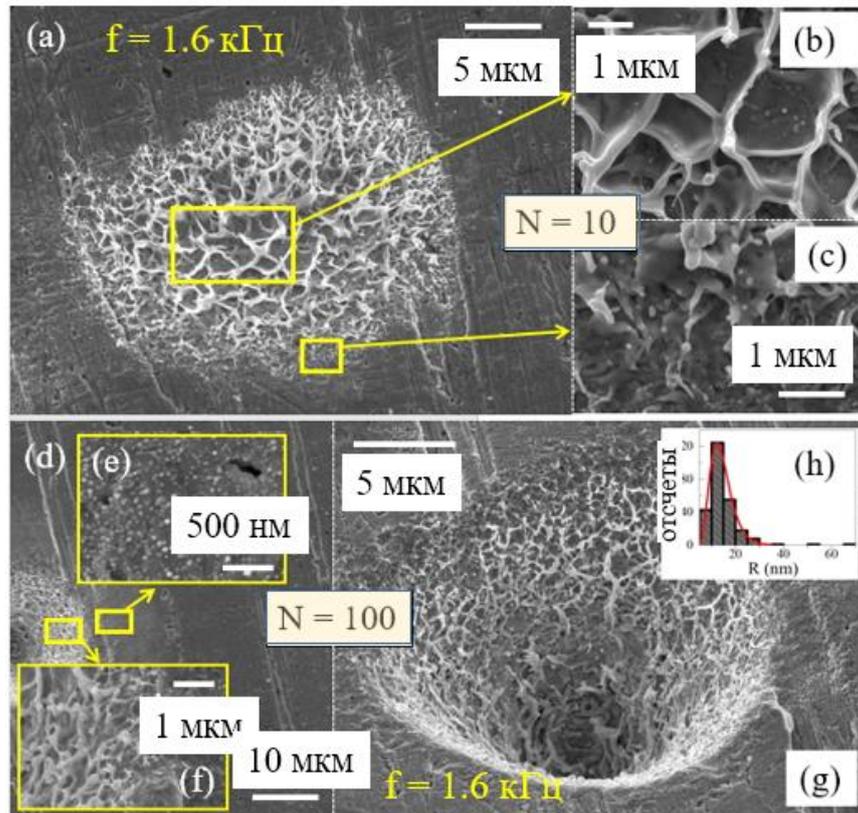


Рис. 3.22. СЭМ изображения многоимпульсных кратеров ( $N = 10$  (a - c) и  $N = 100$  (d - g)) на поверхности серебра, аблированного в воздухе, при различных увеличениях. (h) – распределение по размерам эжектированных НЧ, расположенных на периферии кратера с  $N = 100$ . Частота повторения импульсов  $f = 1.6$  кГц, поверхностная плотность лазерной энергии  $F_0 \approx 5$  Дж/см<sup>2</sup>.

В результате многоимпульсного экспонирования (как 10, так и 100 импульсов в точку) Ag мишени в деионизированной воде (Рис. 3.23) и ИП (Рис. 3.24) остается характерный рельеф из застывших наноструй, однако в ИП также происходит образование ЛИППС. Профиль кратеров в обоих случаях обладает схожей формой – с крутыми стенками и плоским дном, - что сильно отличается от гладкого, равномерно сужающегося 100-импульсного кратера, образованного в процессе абляции в воздухе.

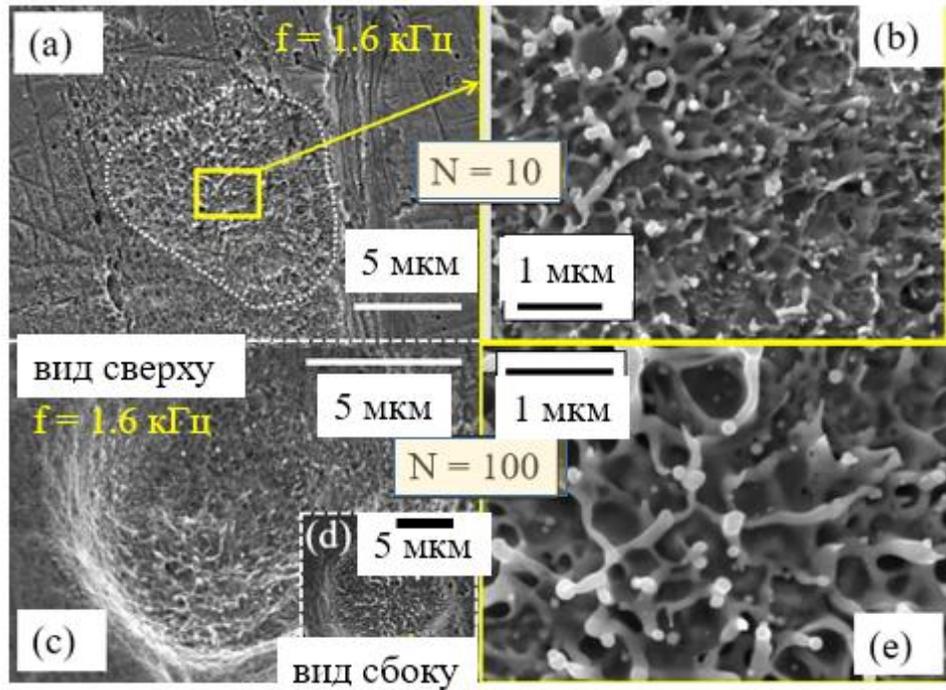


Рис. 3.23. СЭМ изображения многоимпульсных кратеров ( $N = 10$  (a, b) и  $N = 100$  (c-e)) на поверхности серебра, аблированного в деионизированной воде, при различных увеличениях. Кратер на (a) выделен пунктирной линией для лучшего восприятия. Частота повторения импульсов  $f = 1.6$  кГц, поверхностная плотность лазерной энергии  $F_0 \approx 5$  Дж/см<sup>2</sup>.

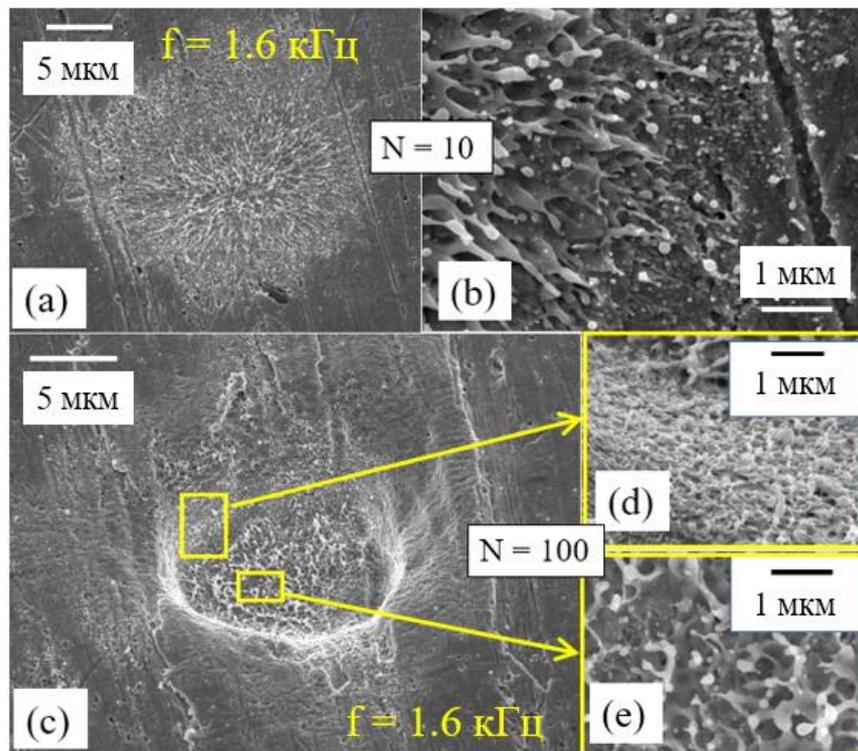


Рис. 3.24. СЭМ изображения многоимпульсных кратеров ( $N = 10$  (a, b) и  $N = 100$  (c – e)) на поверхности серебра, аблированного в ИП, при различных увеличениях. Частота повторения импульсов  $f = 1.6$  кГц, поверхностная плотность лазерной энергии  $F_0 \approx 5$  Дж/см<sup>2</sup>.

### 3.4.4 Химическая модификация аблированной поверхности серебра

Элементный анализ был осуществлен с ускоряющим напряжением электронного пучка 10 кэВ, что соответствовало глубине его проникновения вглубь серебряной мишени на расстояние  $h \sim 150$  нм. После 10-импульсного воздействия на мишень в воздухе результирующая аблированная область не имела следов поверхностного окисления, даже при увеличении времени лазерного экспонирования (Рис. 3.25а, б). В деионизированной воде наблюдалось слабое снижение содержания кислорода, однако данное изменение находится в пределах погрешности прибора (Рис. 3.25с, d). После абляции в ИП значительных изменений элементного состава приповерхностного слоя мишени не наблюдалось.

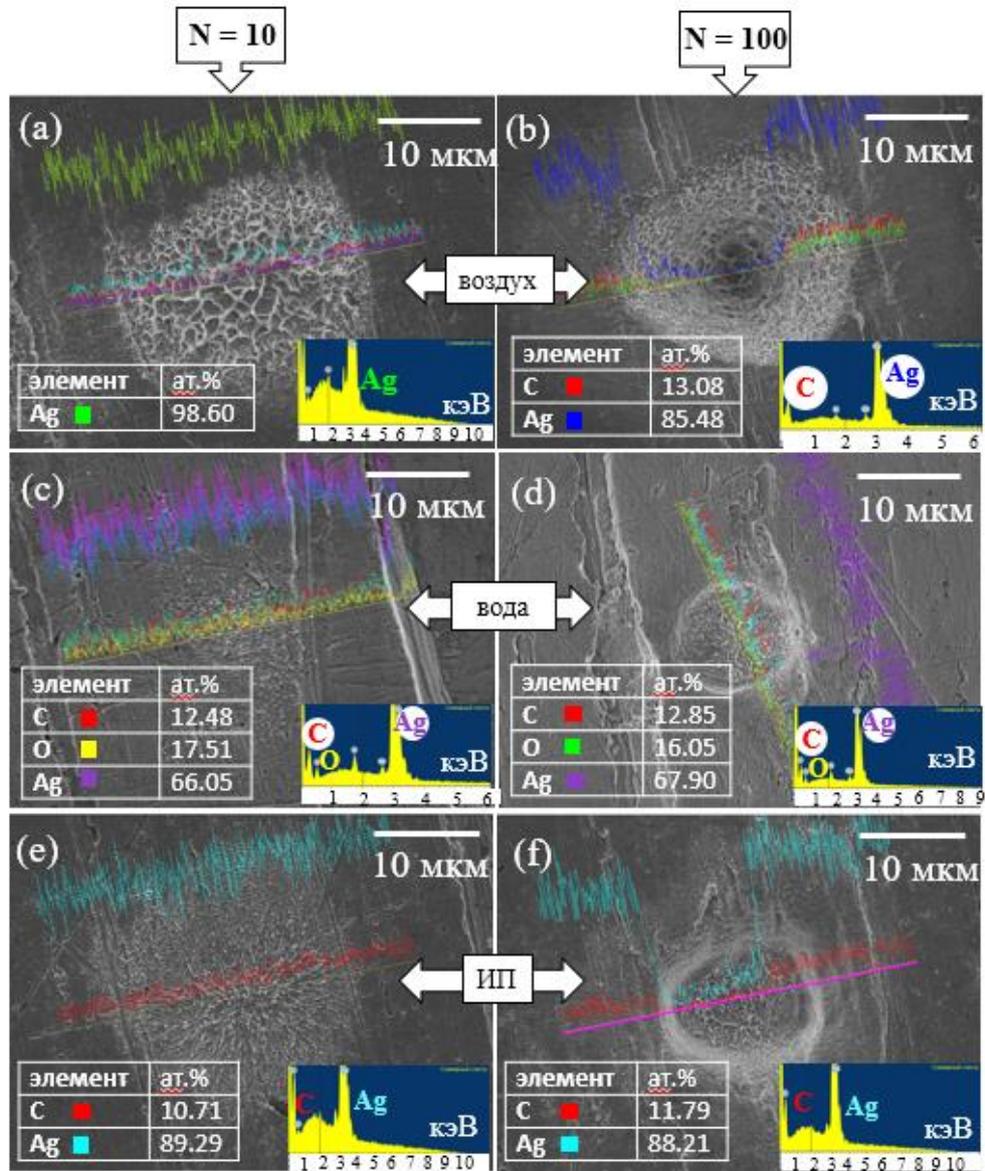


Рис. 3.25. СЭМ изображения многоимпульсных кратеров ( $N = 10$  (a) и  $N = 100$  (b)) на поверхности серебра в воздухе (a, b), воде (c, d) и ИП (e, f), а также соответствующие таблицы с содержанием элементов. Вставки: энергодисперсионные спектры (по ординате – количество

зарегистрированных отсчетов). Частота повторения импульсов  $f = 1.6$  кГц, поверхностная плотность лазерной энергии  $F_0 \approx 5$  Дж/см<sup>2</sup>.

Измерения выхода НЧ серебра в воде и ИП (Табл. 2) с помощью дисковой центрифуги показали результаты, схожие с обработкой кремния (Табл. 1). Производительность генерации НЧ в ИП практически в два раза меньше, чем в воде, однако число частиц почти в три раза превосходит таковое в водной среде. Относительная площадь поверхности при этом различается незначительно, что свидетельствует о выносе НЧ меньшего размера в среде ИП.

Тип растворителя	Число НЧ	Относительная площадь поверхности, мкм <sup>2</sup>	Вес, мкг
вода	$8.5 \times 10^9$	$4 \times 10^6$	0.95
изопропанол	$26.2 \times 10^9$	$3 \times 10^6$	0.62

Таблица 2. Параметры коллоидных растворов НЧ серебра, полученных в воде и изопропанолe.

### Заключение к Главе 3

Таким образом, были экспериментально измерены и рассчитаны пороги откольной абляции, а также исследована топография кратеров, полученных в результате обработки поверхности кремниевой и серебряной массивных мишеней в воздухе и жидких средах сфокусированным фемтосекундным лазерным излучением ближнего ИК диапазона (~1030 нм).

Было показано, что пороговая абляционная поверхностная плотность энергии в большинстве случаев обладает сублинейным характером роста с увеличением длительности. В воздухе характер имеет зависимость  $\sim t^{0.5}$ , которая, согласно Ур. 3.3, позволяет предположить вклад процесса двухфотонного поглощения во время одноимпульсной обработки Au, Ag и Si в воздухе. Данное предположение поддерживается динамикой измеренных  $1/e^2$  радиусов лазерного луча, которые уменьшаются в аналогичном диапазоне в результате ограничения области воздействия лазерного излучения. Низкие пороги абляции в диапазоне 0.3 – 4 пс могут быть связаны с высокими электронными температурами, возникающими на поверхности мишени из-за режима термического ограничения, определенного из проведенного моделирования с использованием МД-ДТМ модели.

Спектры оптической эмиссии соответствующих абляционных факелов в воздухе и жидкости, иллюстрирующие динамику их атомных компонент, демонстрируют значительный спад интенсивности и сильное тушение атомных линий в жидкости, что согласуется с

теоретическими предсказаниями подавления фемтосекундной ЛА в жидких средах, однако находится в противоречии с экспериментальными наблюдениями, свидетельствующими об усиленном удалении массы в процессе ЛА в жидкостях, что выражено образованием абляционных участков с субмикронной глубиной в режимах фазового взрыва при высоких плотностях энергии. В данной работе в режимах низкоэнергетической откольной абляции теоретические предсказания подтверждаются затуханием эмиссии абляционного факела с характерными временами затухания для кремния – 5 нс и 15 нс, для серебра – 10 нс и 30 нс в жидкости и в воздухе, соответственно. Наличие эмиссии атомных компонент свидетельствует об атомизации мишени, что часто связывают с протеканием фазового взрыва. Дальнейшее их тушение вызвано быстрым подавлением расширения парового факела вследствие влияния окружающей жидкости и его конденсации с образованием кластеров и наночастиц. Таким образом, можно предположить характерные временные шкалы образования наночастиц, коррелирующие со временем тушения атомных компонент.

Подповерхностное давление пара обычно считается основной силой, приводящей к отрыву верхнего жидкого слоя за счет агломерации паровых пузырей. В жидких средах расширение сдерживается окружающей средой, в результате чего область переосаждения удаленного материала вне кратера в воздухе значительно больше таковой в жидких средах: после обработки кремния и серебра переосаждение кластеров и наночастиц наблюдалось в воздухе на расстояниях 70 мкм и 25 мкм, соответственно, и практически отсутствовало в жидких средах, и разброс кластеров в последнем случае может быть ограничен размером пузыря.

Анализ элементного состава многоимпульсных кратеров, полученных в воздухе и жидких средах на поверхности кремния и серебра, демонстрирует большой процент окисления при обработке в воздухе, что объясняется меньшим контактом эжектированных продуктов абляции с кислородом при абляции в жидкости.

## ГЛАВА 4. ЛАЗЕРНАЯ АБЛЯЦИЯ В ВОЗДУХЕ И ЖИДКИХ СРЕДАХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ДЛИТЕЛЬНОСТЯХ ИМПУЛЬСА

### 4.1. Введение

Пороги откольной абляции предопределяют энергоемкость процесса абляции и, как следствие, дальнейшее образование НЧ, поэтому их динамика (в наблюдаемом случае – рост, см. Гл. 3) отражается на изменении концентрации НЧ в коллоидных растворах, полученных путем многопроходного сканирования массивных мишеней в жидкостях.

Многопроходное сканирование поверхности массивных мишеней в жидкости лазерным излучением является широко используемым методом простой, быстрой и эффективной генерации НЧ (среднее значение эжектированной массы достигает мг/с [14, 134]). Лазерная абляция осуществляется либо путем перемещения лазерного излучения (с использованием гальванометрических сканаторов), либо передвижением самого образца (трехкоординатные трансляционные платформы). Так или иначе, при отсутствии постоянного потока жидкости над поверхностью мишени, образующиеся НЧ повторно попадают в лазерный луч. Использование проточных кювет позволяет избежать многократного экспонирования НЧ, однако при обработке материалов лазерным излучением с малой энергией в импульсе концентрация НЧ в исходном коллоидном растворе низка, а изготовление проточных систем и их эксплуатация зачастую связаны с технологическими трудностями. Многоимпульсное воздействие приводит к фрагментации продуктов абляции, тем самым изменяя распределение НЧ по размерам и, как следствие, спектры экстинкции коллоидных растворов. Спектральная характеристика позволяет выявить основные особенности морфологии НЧ, их размер и степень полидисперсности. Так, считается, что спад коэффициента экстинкции может быть связан с уменьшением как среднего радиуса частиц, так и их общего массового выхода [135 – 137].

На явление фрагментации, возникающее в процессе генерации коллоидного раствора, оказывает влияние несколько основных факторов – тип окружающей мишень жидкости, длина волны падающего лазерного излучения, средняя энергия в импульсе и т. д. Поглощение лазерного излучения может происходить путем прямого или многофотонного поглощения, а также за счет взаимодействия с суперконтинуумом [138, 139]. При условии, что длина волны лазерного излучения, используемого для генерации наночастиц, далека от плазмонного резонанса аблируемого материала, фрагментация может произойти в результате формирования суперконтинуума [73, 74]. Генерация второй гармоники на металлических кластерах в процессе их многократного экспонирования также способствует усилению эффективности фрагментации плазмонных НЧ [75]. Основной предложенный механизм фрагментации НЧ описывается моделью кулоновского взрыва [69, 140] через термионную эмиссию, за которой следует плавление

поверхности НЧ и возникновение неустойчивости Рэля-Плато в расплавленных НЧ. Многочисленные процессы, сопровождающие распространение лазерного излучения, предшествующее повреждению поверхности и образованию НЧ, сложно учитывать при изучении (суб)микроструктурирования ультракороткими импульсами.

Обработка массивных мишеней золота, серебра и кремния осуществлялась по описанной ранее методике (Гл. 2) путем многоимпульсного сканирования областей мишени сфокусированным лазерным излучением, приводящего к эжекции НЧ в коллоидной форме. Спектры экстинкции коллоидных растворов НЧ были измерены в диапазоне от ультрафиолетового до ближнего инфракрасного (спектрофотометр СФ-2000, ЛОМО, рабочий диапазон 200–1100 нм, разрешение  $\Delta = 0.2$  нм) в 1-см кварцевых кюветках. Капля каждого коллоида помещалась на гладкую кремниевую подложку, предварительно очищенную в ультразвуковой ванне, и высушивалась при комнатной температуре для дальнейшей СЭМ-характеризации, позволяющей определить размер НЧ и их морфологию. Более точное измерение среднего радиуса НЧ производилось с помощью дисковой центрифуги (CPS DC2400, CPS Instruments). Морфология аблированной поверхности, с которой происходила эжекция НЧ, также была изучена методом СЭМ с целью определения основных различий в процессе абляции в воде и ИП и выявления корреляции поверхностного рельефа со спектрами экстинкции.

#### 4.2. Генерация коллоидных растворов золота

После определения одноимпульсных порогов абляции (см. Гл. 3) была произведена генерация коллоидных растворов НЧ в среде деионизированной воды и ИП. Измеренные спектры поглощения, пересчитанные в спектры коэффициента экстинкции  $\alpha_{ext}$ , демонстрируют немонотонный характер в зависимости от длительности импульса с минимумом в области 2-4 пс (Рис. 4.1). Основной пик экстинкции на  $\sim 520$  нм связан с локализованным поверхностным плазмонным резонансом (ЛПР) золотых наночастиц [141].

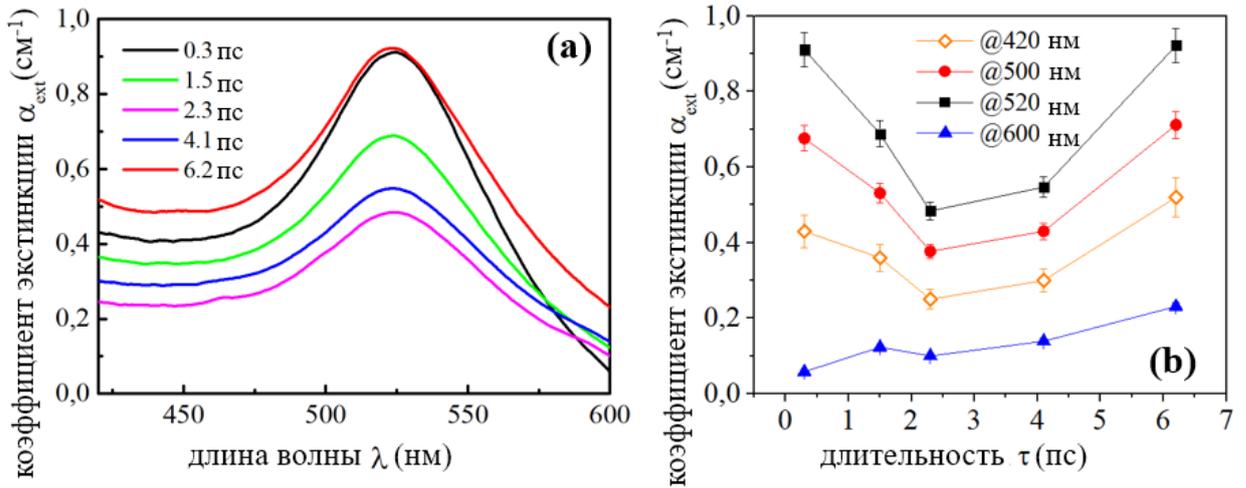


Рис. 4.1. (а) – Спектры экстинкции коллоидных растворов Au НЧ, полученных в деионизированной воде при различных длительностях импульса с основным спектральным пиком, соответствующим локализованному плазмонному резонансу; (б) – изменение коэффициента экстинкции в зависимости от длительности лазерного импульса.

Значения коэффициента экстинкции определялись для различных спектральных диапазонов. Так, значения на 420 нм соответствуют области межзонных переходов (МЗП) в массивном золоте, в связи с чем динамика изменения  $\alpha_{\text{ext}}$  в данной области позволяет дать оценку непосредственного, прямого выхода НЧ в результате лазерной абляции, так как их вклад в поглощение не зависит от размеров НЧ. Другие значения измерялись в области локализованного поверхностного плазмонного резонанса (520 нм) а также в области, соответствующей эффективному рассеянию крупных (субмикронных) частиц (~600 нм).

Значения, полученные в области межзонных переходов, определяют непосредственный выход количества вещества, поэтому далее производилась нормировка остальных зависимостей коэффициента экстинкции от длительности на данную  $\alpha_{\text{ext}} / \alpha_{\text{ext}}(\text{МЗП}, 420 \text{ нм})$  (Рис. 4.2).

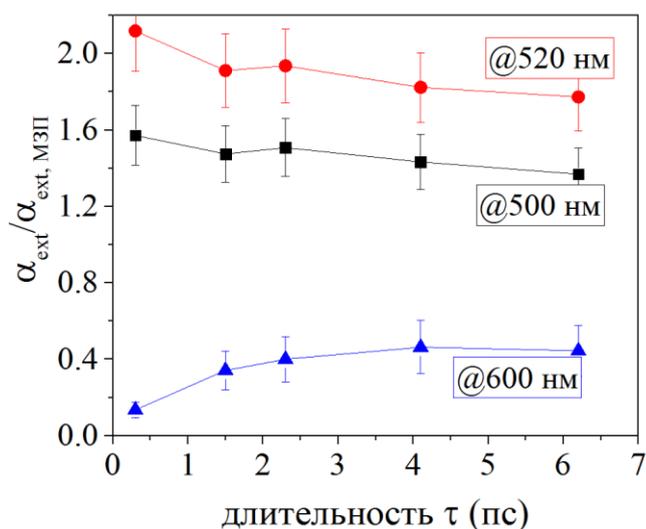


Рис. 4.2. Зависимости коэффициента экстинкции коллоидных растворов НЧ золота в воде, измеренные в различных спектральных точках, нормированные на зависимость в области межзонных переходов.

Так как нормированные зависимости на 500 и 520 нм остаются практически неизменными (Рис. 4.2), можно предположить, что генерация НЧ протекает непосредственно за счет абляции мишени в отсутствие фрагментации или агрегации. Слабый рост зависимости, соответствующей рассеянию на крупных НЧ (Рис. 4.2, синяя кривая), может свидетельствовать о возрастающем вкладе фракции крупных (субмикронных) частиц.

Наблюдаемую динамику коэффициента экстинкции можно объяснить следующим образом. Как уже было сказано в Главе 3, пороги абляции растут с увеличением длительности, так же, как и коэффициент многофотонного поглощения (согласно данным в работе [142], в связи с чем может уменьшаться количество аблированного вещества до минимума в области 2 пс. Дальнейший рост экстинкции может быть объяснен уменьшением интенсивности лазерного излучения с ростом длительности, приводящим к ослаблению вкладов нелинейных эффектов – самофокусировка, филаментация – и, как следствие, увеличению количества аблированного вещества. Известно, что для деионизированной воды значение критической мощности самофокусировки составляет  $P_{cr} \sim 2$  МВт при длине волны излучения 800 нм с гауссовым распределением интенсивности [143]. Видно (Рис. 4.3), что при значениях пиковых мощностей  $P$ , превышающих критическое, наблюдается уменьшение выхода НЧ, тогда как при значениях меньше критического – его рост.

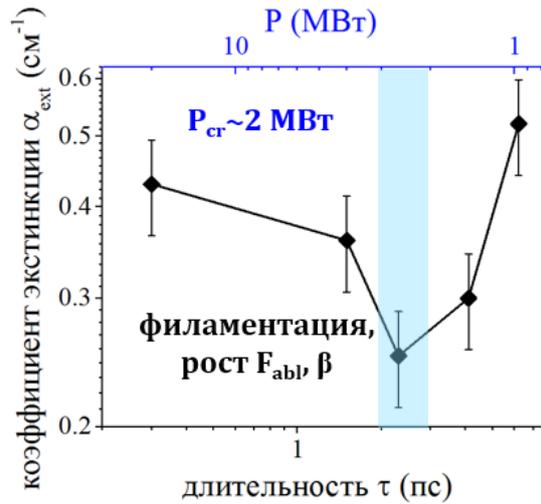


Рис. 4.3. Зависимость коэффициента экстинкции коллоидных растворов НЧ золота в воде в области межзонных переходов (420 нм) в зависимости от длительности импульса и соответствующей пиковой мощности излучения. Синей линией обозначена критическая мощность самофокусировки в деионизированной воде.

Соответствующая поверхность золотой мишени, аблированная в воде, демонстрирует эволюцию морфологии в зависимости от длительности импульса. Рельеф изменяется от характерных многоимпульсных ЛИППС с периодом  $\Delta \approx 700$  нм, покрытых редко расположенными глубокими микроотверстиями на меньших  $\tau$ , до менее выраженных пропилов на больших длительностях импульсов (Рис. 4.4). На поверхности ЛИППС наблюдаются неглубокие nanoотверстия, оставшиеся от лопнувших нанопузырей на поверхности [73]. Соответствующие распределения НЧ по размерам, полученные с помощью аналитической дисковой центрифуги, демонстрируют незначительный рост среднего диаметра НЧ с увеличением длительности лазерного импульса (от 7 нм до 10 нм), что также подтверждается проведенным моделированием.

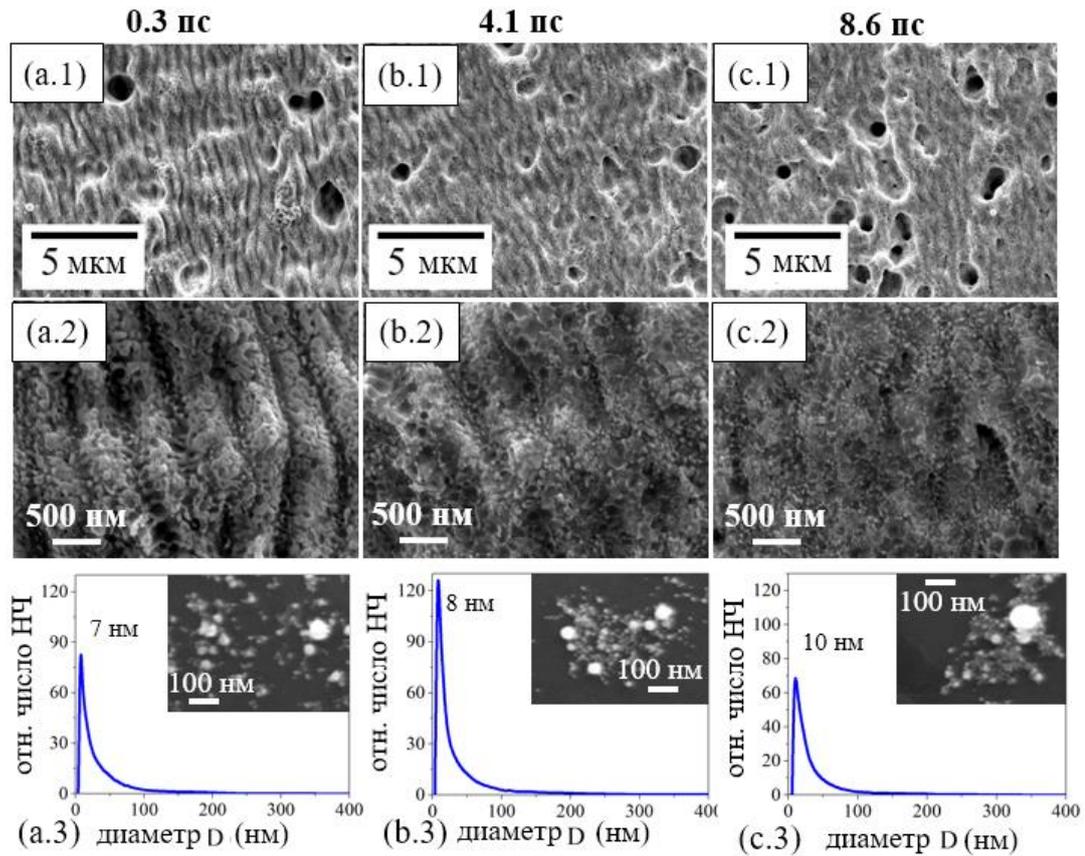


Рис. 4.4. СЭМ изображения поверхности Au, аблированной под слоем деионизированной воды при длительностях импульса 0.3 пс (a.1, a.2), 4.1 пс (b.1, b.2) и 8.6 пс (c.1, c.2) на различных увеличениях. a.3, b.3, c.3 – соответствующие распределения эжектированных НЧ по размерам, полученные с помощью дисковой центрифуги. Вставки: СЭМ изображения НЧ, высушенных на поверхности кремниевой пластинки.

Коэффициент экстинкции  $\alpha_{\text{ext}}$  золотых НЧ, полученных в воде и ИП при различных длительностях импульса, также измерялся в нескольких спектральных точках вблизи положения плазмонного резонанса и вдали от него с целью оценить изначальное влияние лазерно-абляционной генерации НЧ, исключая возможные плазмонные эффекты. Значения  $\alpha_{\text{ext}}$  демонстрируют монотонно уменьшающийся характер в области от 0.3 пс до 4 пс с дальнейшим незначительным изменением до 8.6 пс (Рис. 4.5).

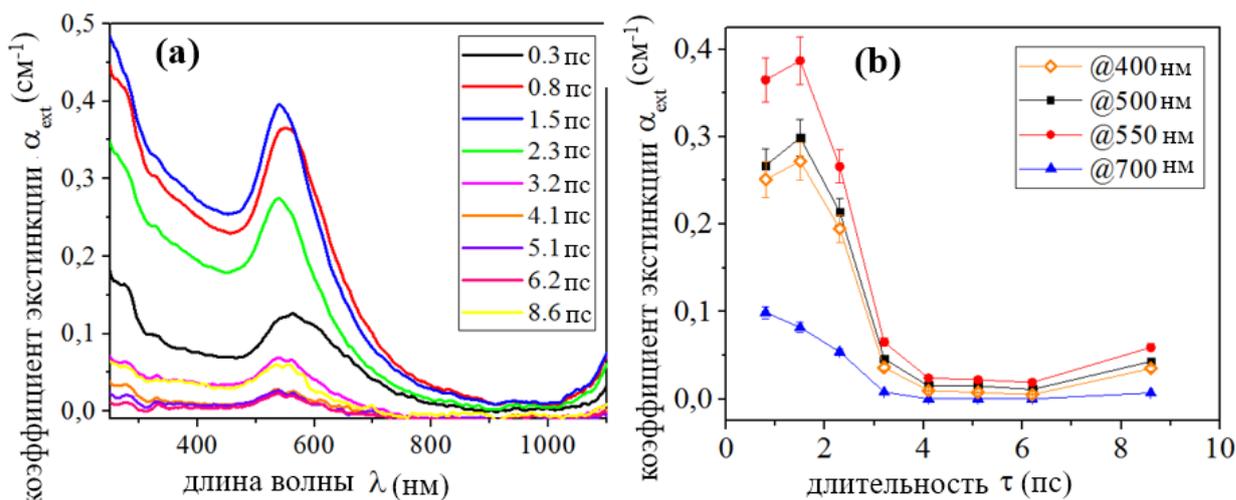


Рис. 4.5. Спектры экстинкции коллоидных растворов Au НЧ, полученных в изопропиловом спирте при различных длительностях импульса с основным спектральным пиком, соответствующим локализованному плазмонному резонансу; (b) – изменение коэффициента экстинкции в зависимости от длительности лазерного импульса.

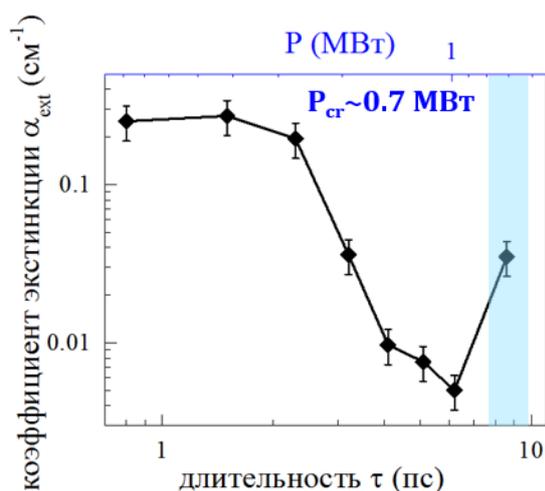


Рис. 4.6. Зависимость коэффициента экстинкции коллоидных растворов НЧ золота в изопропанол в области межзонных переходов в зависимости от длительности импульса и соответствующей пиковой мощности излучения. Синей линией обозначена критическая мощность самофокусировки в ИП.

Критическая мощность самофокусировки в спиртах составляет  $\sim 0.7$  МВт [144], и, аналогично динамике выхода НЧ в воде, в изопропиловом спирте также наблюдается уменьшение выхода НЧ при мощностях лазерного излучения выше критической и его рост при  $P < P_{cr}$  (Рис. 4.6).

Нормировка зависимостей на значения  $\alpha_{ext}$  в области МЗП демонстрирует отличие от таковой в воде (Рис. 4.17).

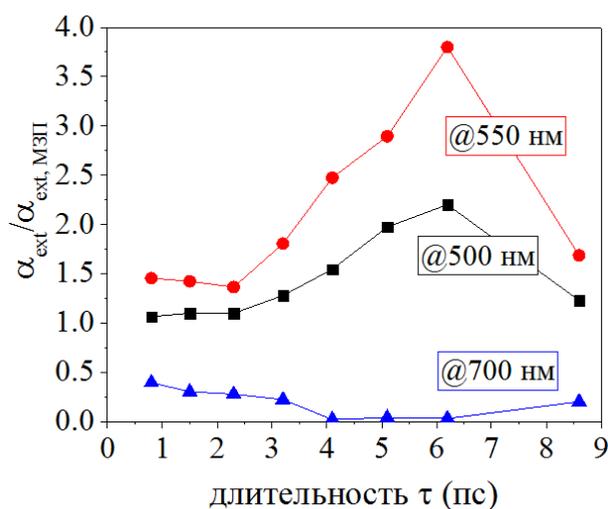


Рис. 4.7. Зависимости коэффициента экстинкции коллоидных растворов НЧ золота в ИП, измеренные в различных спектральных точках, нормированные на зависимость в области межзонных переходов.

Вклад в экстинкцию в области плазмонного резонанса дают НЧ с размерами около десятков нанометров, поэтому его рост свидетельствует об увеличении данной фракции частиц в общем объеме, тогда как фракция крупных частиц может сокращаться. Таким образом, в диапазоне длительностей, соответствующем спаду количества аблированного вещества, происходит увеличение вклада 100-нм НЧ. Минимальное значение коэффициента экстинкции на  $\sim 6$  пс соответствует максимальному вкладу данной фракции НЧ и уменьшению вклада субмикронных частиц.

С целью дополнительного исследования параметров полученных спектров экстинкции была проведена аппроксимация спектральных пиков ЛПП методом Лоренцева приближения (Рис. 4.8), что позволило определить несколько основных характеристик пиков, таких как их интенсивность, интегрированная по ширине (площадь  $A$ , Рис. 4.8a), ширина пика на полувысоте (FWHM, Рис. 4.8b) и положение спектрального пика  $x_c$  (Рис. 4.8c). Было обнаружено, что характер изменения площади пика аналогичен динамике коэффициента экстинкции в зависимости от длительности импульса. Так, спектры коллоидов, полученных в воде, демонстрировали минимум в области 2 – 4 пс, тогда как спектры НЧ в ИП обладали резким уменьшением от 0.3 пс до 4 пс. Известно, что спад коэффициента экстинкции может быть связан как с уменьшением среднего размера НЧ [76], так и с меньшим относительным массовым выходом. Значения ширины пика на полувысоте для водных растворов демонстрируют динамику, обратную таковой для коэффициента экстинкции, тогда как для растворов в ИП характер изменений схож. Сдвиг ЛПП в воде пренебрежимо мал, а в ИП демонстрирует спад до 2 пс и дальнейшие незначительные флуктуации до 5 нм (Рис. 4.8c). Сдвиг ЛПП в коротковолновую область спектра обычно

свидетельствует об уменьшении среднего размера НЧ [76, 77], хотя в данном случае, несмотря на уменьшение первой фракции НЧ, вторая становится более ярко выраженной. Сужение пика зачастую коррелируется с увеличением размера НЧ, что в данной работе подтверждается данными, полученными с помощью дисковой центрифуги.

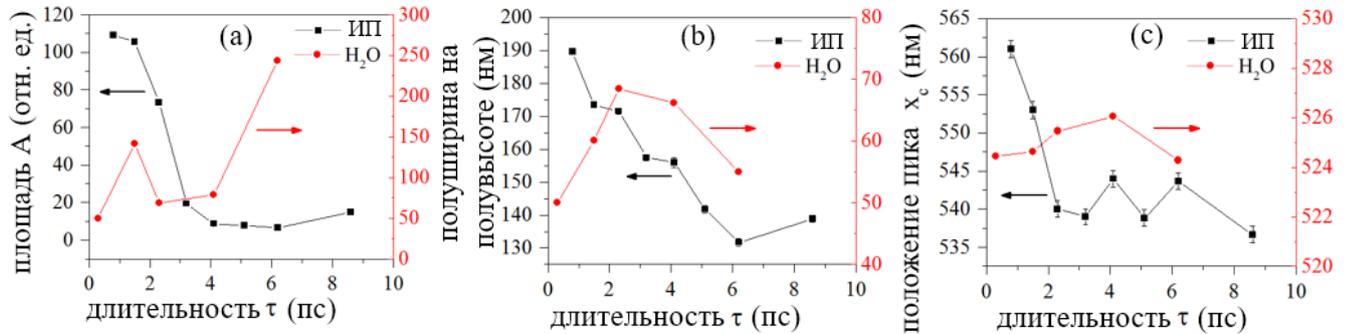


Рис. 4.8. Лоренцева аппроксимация ЛППР-пиков спектров коэффициента экстинкции Au коллоидных растворов в воде (красные кривые) и в ИП (черные кривые): интегрированная площадь пика  $A$ , ширина пика на полувысоте FWHM, положение пика  $x_c$  (ошибки обозначены на графиках, однако не видны на данном масштабе).

Рельеф поверхности, аблированной в ИП, состоит в основном из ЛИППС с периодом  $\Delta \approx 600$  нм при значениях длительности от 0.3 пс до 3 пс, которые затем исчезают при 4 пс (Рис. 4.9b.1, b.2) и наблюдаются снова на больших длительностях (Рис. 4.9 с.1, с.2). Распределения НЧ по размерам имеют бимодальный характер, с размером первой фракции до нескольких нанометров и второй – порядка сотен нанометров.

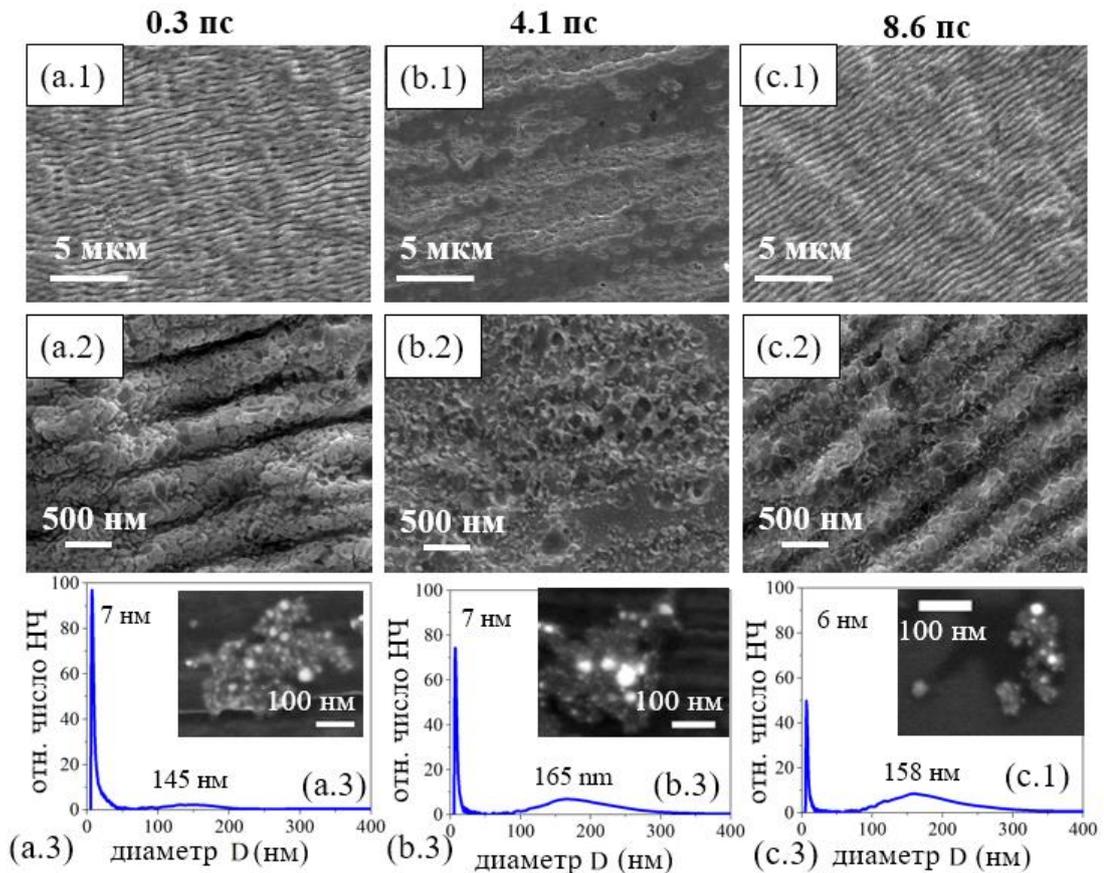


Рис. 4.9. СЭМ изображения поверхности Au, аблированной под слоем изопропилового спирта при длительностях импульса 0.3 пс (a.1, a.2), 4.1 пс (b.1, b.2) и 8.6 пс (c.1, c.2) на различных увеличениях. a.3, b.3, c.3 – соответствующие распределения эжектированных НЧ по размерам, полученные с помощью дисковой центрифуги. Вставки: СЭМ изображения НЧ, высушенных на поверхности кремниевой пластинки.

Согласно данным, полученным с помощью дисковой центрифуги, с увеличением длительности лазерного импульса вклад малой фракции в распределение НЧ по размерам уменьшается, и таким образом, средний размер НЧ растет (4.9 a.3, b.3, c.3). Изначальное бимодальное распределение НЧ по размерам в недавней работе [145] было объяснено конденсацией малых НЧ на границе «жидкость/слой расплава» вследствие испарения атомов расплава и последующих гидродинамических неустойчивостей, приводящих к формированию наноструй и капель, являющихся источниками для образования второй, большей фракции НЧ. Очевидно, вклад температурных эффектов в течение перехода к пикосекундному временному масштабу приводит к большему вкладу гидродинамических неустойчивостей в расплаве материала в формирование рельефа поверхности.

Наблюдаемое бимодальное распределение отсутствует в случае генерации НЧ в воде, несмотря на то, что фракция частиц с размерами до единиц нм обладает большей

полидисперсностью (Рис. 4.9 a.1, b.1, c.1). Данный факт может быть связан с механическим влиянием жидкой среды. Так, в работе [73] было продемонстрировано, что водная среда является источником дополнительного сопротивления при формировании структур на поверхности мишени, что приводит к их меньшей выраженности в отличие от процесса их образования в воздухе. В данном случае происходит подавление генерации малых НЧ, и поверхность обработанной мишени представляет собой более гладкую область без расположенных на ней перераспределенных продуктов абляции. Жидкая среда также обеспечивает большую скорость остывания приповерхностной области в результате интенсивного процесса кипения на границе раздела «металл-вода», в связи с чем процесс затвердевания структур протекает за меньшее время.

### 4.3. Генерация коллоидных растворов серебра

Пик экстинкции на 400 нм в спектрах коллоидных растворов Ag НЧ связан с ЛППР в серебре [141] (Рис. 4.10). Значения  $\alpha_{ext}$ , измеренные как в области ЛППР, так и вдали от него, демонстрируют минимум в области 2-4 пс, аналогично случаю с коллоидными растворами НЧ золота, что свидетельствует об уменьшении относительного выхода НЧ при данных значениях длительности импульса.

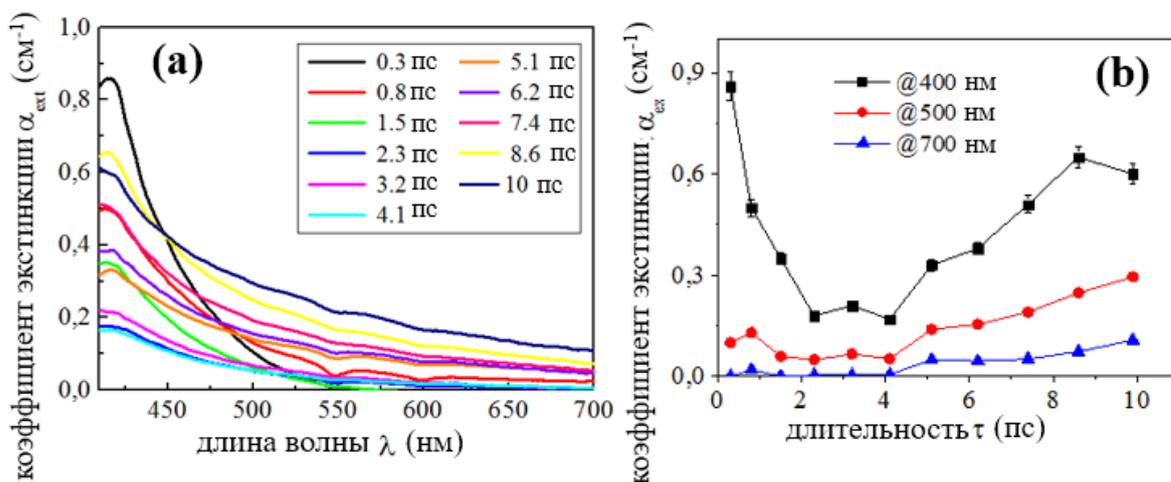


Рис. 4.10. (a) - Спектры экстинкции коллоидных растворов Ag НЧ, полученных в деионизированной воде при различных длительностях импульса с основным спектральным пиком, соответствующим локализованному плазмонному резонансу; (b) – изменение коэффициента экстинкции в зависимости от длительности лазерного импульса.

Нормировка спектров экстинкции в данном случае не производилась, так как в области МЗП наблюдались сильные шумы.

Аблированная поверхность, соответствующая значениям длительностей, при которых коэффициент экстинкции минимален, обладает значительно менее развитым рельефом, чем при 0.3 пс и 8.6 пс, и с ростом длительности наблюдается уменьшение соответствующего размера НЧ (Рис. 4.11). Одновременное протекание двух данных процессов – рост массового выхода и уменьшение размера НЧ – может привести к результирующему немонотонному характеру зависимости коэффициента экстинкции от длительности. Средний размер НЧ уменьшается, поэтому основной причиной наблюдаемого спада коэффициента экстинкции можно считать уменьшение размеров НЧ при генерации коллоидов с использованием больших длительностей импульса. Ослабление интенсивности поверхностного рельефа на переходных длительностях импульса может быть также связано с механическим сопротивлением воды, препятствующим процессу расширения материала, а также с активным процессом кипения слоя воды вблизи поверхности Ag [145], поглощающим избыточное тепло.

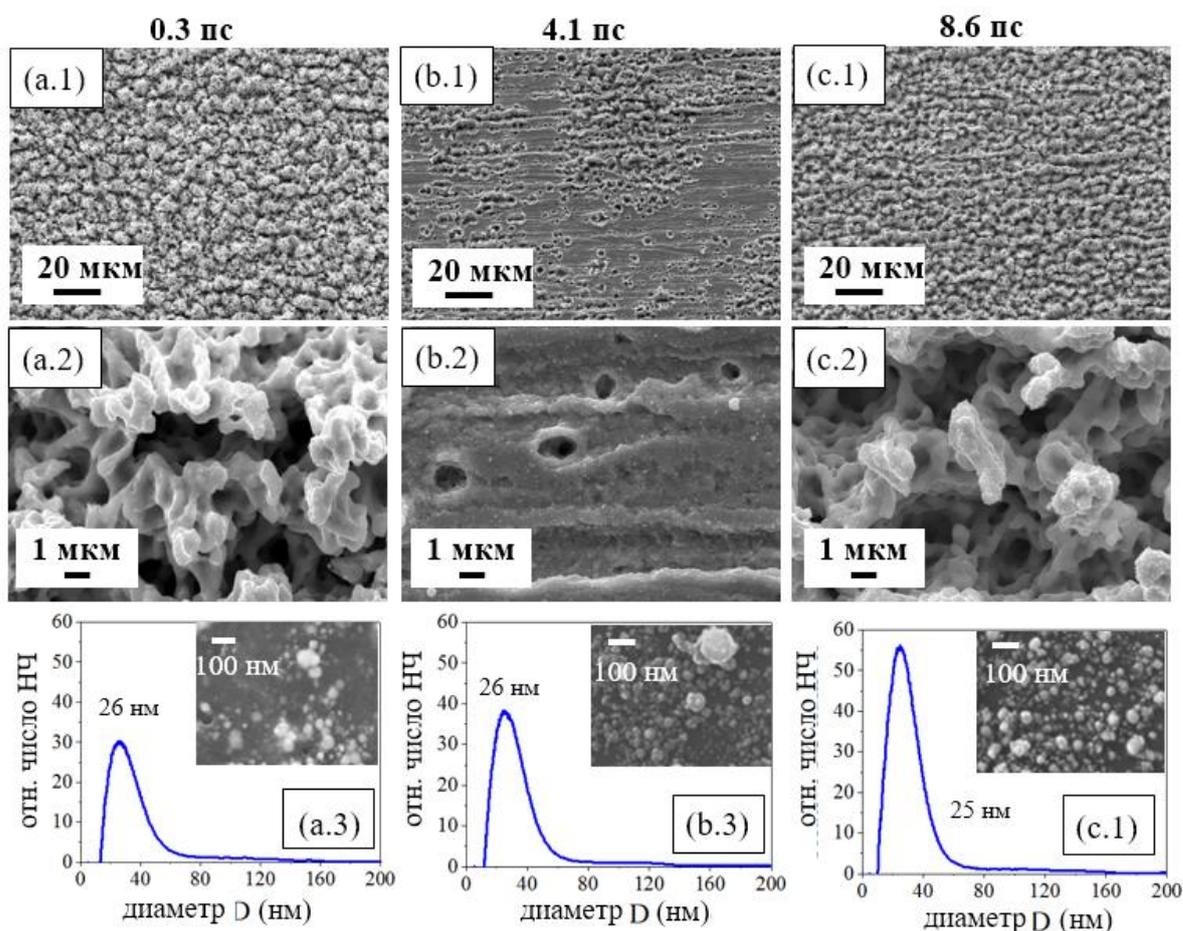


Рис. 4.11. СЭМ изображения поверхности Ag, аблированной под слоем деионизированной воды при длительностях импульса 0.3 пс (a.1, a.2), 4.1 пс (b.1, b.2) и 8.6 пс (c.1, c.2) на различных увеличениях. a.3, b.3, c.3 – соответствующие распределения эжектированных НЧ по размерам, полученные с помощью дисковой центрифуги. Вставки: СЭМ изображения НЧ, высушенных на поверхности кремниевой пластинки.

Спектры коэффициента экстинкции Ag НЧ в ИП демонстрируют сильный спад интенсивности в диапазоне 0.8 – 3 пс с последующим незначительным изменением на больших длительностях (Рис. 4.12).

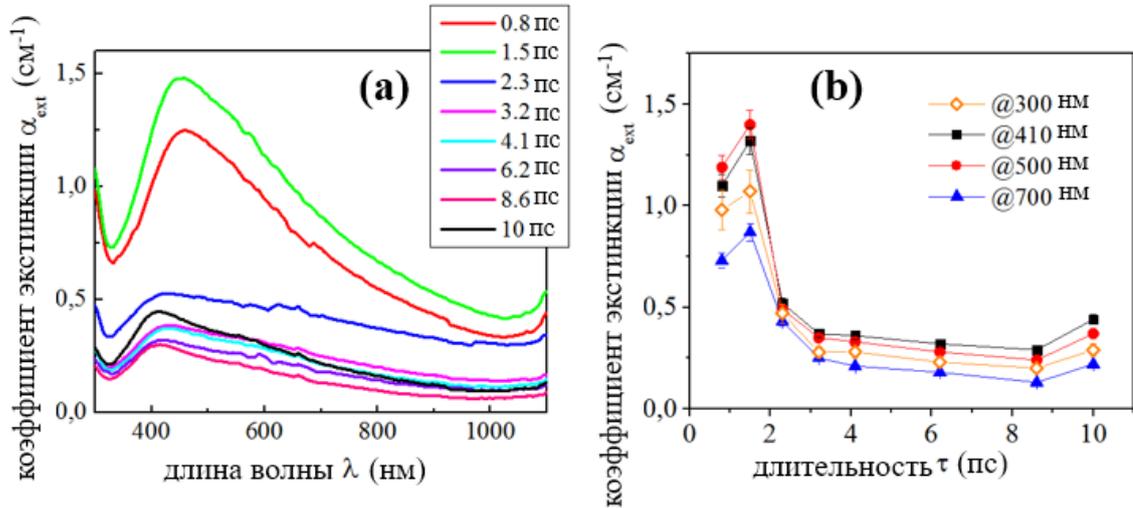


Рис. 4.12. (a) - Спектры экстинкции коллоидных растворов Ag НЧ, полученных в изопропиловом спирте при различных длительностях импульса с основным спектральным пиком, соответствующим локализованному плазмонному резонансу; (b) – изменение коэффициента экстинкции в зависимости от длительности лазерного импульса.

Нормированные на область МЗП в серебре спектры экстинкции представлены на Рис. 4.13. Рост  $\alpha_{ext}$  в области ЛПР свидетельствует об увеличении вклада НЧ с размерами  $\sim 100$  нм с ростом длительности, а соответствующий спад коэффициента экстинкции, обусловленный рассеянием на крупных частицах – об уменьшении вклада фракции субмикронных частиц.

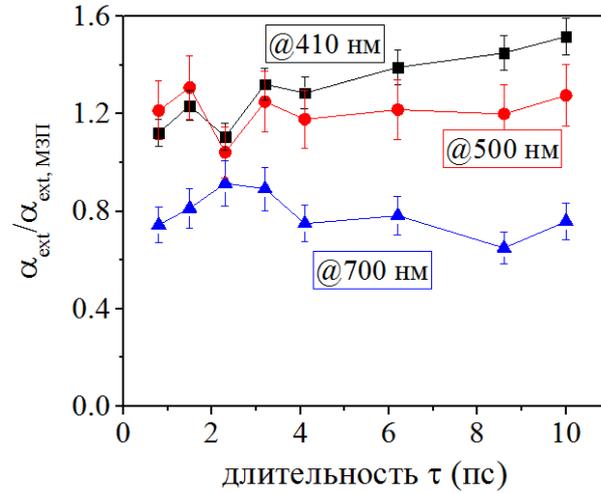


Рис. 4.13. Зависимости коэффициента экстинкции коллоидных растворов НЧ серебра в ИП, измеренные в различных спектральных точках, нормированные на зависимость в области межзонных переходов.

Анализ параметров спектральных пиков ЛПР методом Лоренцева приближения демонстрирует корреляцию интегрированной площади спектра  $A$  с характером  $\alpha_{\text{ext}}$  (Рис. 4.14а). Значения ширины пиков на полувысоте в воде обладают максимумом при 2 – 6 пс, тем самым свидетельствуя об уширении ЛПР пика (Рис. 4.14б). Положение пика сдвигается в сторону более коротких длин волн в обеих используемых жидкостях, что свидетельствует об уменьшении среднего размера, и обладает большим наклоном в случае обработки в ИП (Рис. 4.14с).

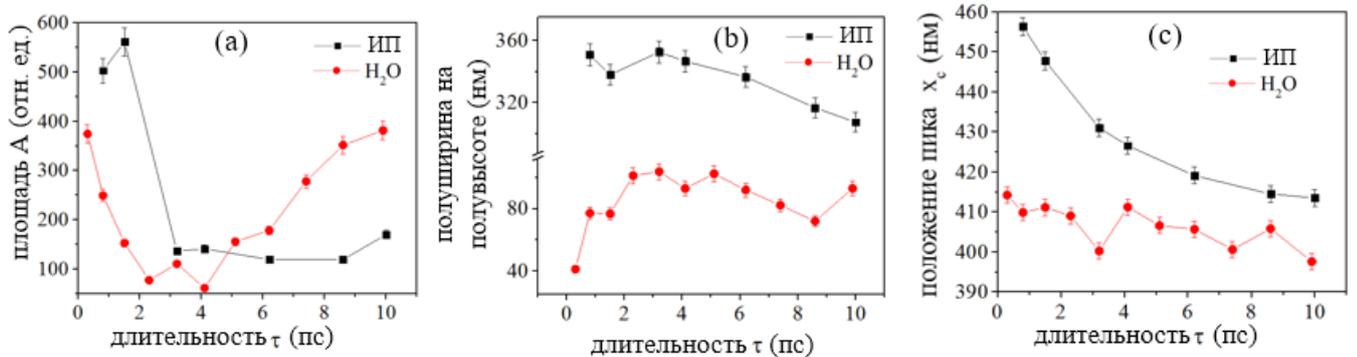


Рис. 4.14. Лоренцева аппроксимация ЛПР-пиков спектров коэффициента экстинкции Ag коллоидных растворов в воде (красные кривые) и в ИП (черные кривые): интегрированная площадь пика  $A$ , ширина пика на полувысоте FWHM, положение пика  $x_c$  (ошибки обозначены на графиках, однако не видны на данном масштабе).

Поверхность серебряной мишени, аблированная в среде ИП, представляет собой хаотично расположенные микроуглубления, покрытые наноразмерной шероховатостью (Рис. 4.15). В отличие от многопроходной обработки мишени в воде, рельеф поверхности после абляции в ИП

отличается малой высотой, что может быть связано с механическими свойствами ИП, а также с более интенсивным кипением прилегающего к мишени слоя жидкости, вызванным меньшей температурой кипения ИП по сравнению водой ( $82.4^{\circ}\text{C}$  vs  $100^{\circ}\text{C}$ ), и возникающие пузыри приводят к искажению распространения лазерного луча.

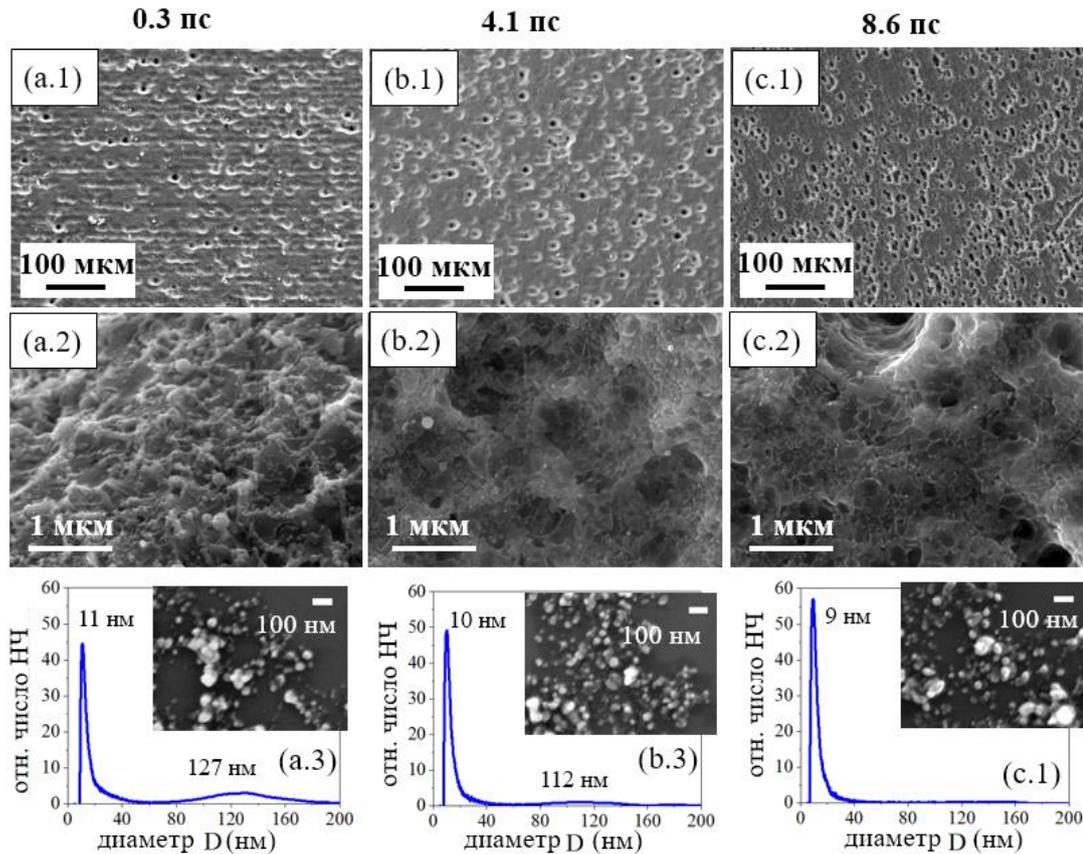


Рис. 4.15. СЭМ изображения поверхности Ag, аблированной под слоем изопропилового спирта при длительностях импульса 0.3 пс (a.1, a.2), 4.1 пс (b.1, b.2) и 8.6 пс (c.1, c.2) на различных увеличениях. a.3, b.3, c.3 – соответствующие распределения эжектированных НЧ по размерам, полученные с помощью дисковой центрифуги. Вставки: СЭМ изображения НЧ, высушенных на поверхности кремниевой пластинки.

Распределение НЧ, полученных при длительности 0.3 пс, по размерам имеет бимодальный характер, и большая фракция частиц исчезает с ростом длительности, тогда как меньшая фракция демонстрирует незначительный спад. Данный факт хорошо согласуется с вышеописанным анализом нормированных зависимостей коэффициента экстинкции (Рис. 4.13) и Лоренцевым приближением (Рис. 4.14). Было предположено [66], что бимодальное распределение по размерам может быть связано с разрывом эжектированного тонкого слоя расплава. Тогда размер первой фракции будет сравним с толщиной слоя, а второй – с его непосредственным испарением.

Выход НЧ уменьшается с ростом коэффициента многофотонного поглощения и пиковой мощности самофокусировки, а при  $P < P_{cr}$  наблюдается рост концентрации НЧ в связи с ослаблением нелинейных эффектов (Рис. 4.16).

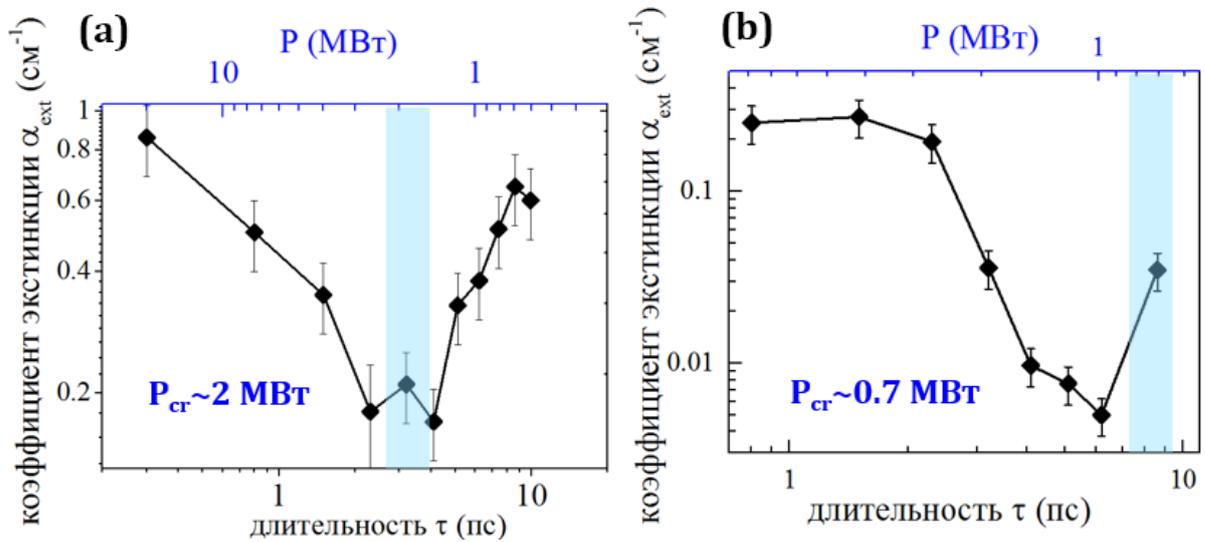


Рис. 4.16. Зависимость коэффициента экстинкции коллоидных растворов НЧ серебра в воде (а) и изопропаноле (б) в области межзонных переходов в зависимости от длительности импульса и соответствующей пиковой мощности излучения. Синей линией обозначена критическая мощность самофокусировки.

#### 4.4. Генерация коллоидных растворов кремния

Спектры коэффициента экстинкции коллоидных растворов НЧ Si, полученных в деионизированной воде, обладают слабым широким пиком на  $\sim 550$  нм (Рис. 4.17). В данном случае, в отличие от спектральной характеристики коллоидов благородных металлов, отсутствует ярко выраженный пик, связанный с ЛПП, однако наблюдаемый пик можно связать с возникающим дипольным Ми-резонансом, характерным для высокоиндексных полупроводников. Согласно формуле, описывающей положение резонанса в зависимости от диаметра НЧ,  $D \approx \lambda/n$  [146], где  $n$  – показатель преломления, для кремния равный  $\sim 3$  [114], основной вклад в резонанс дают частицы со средним диаметром  $\sim 180$  нм. Таким образом, для изучения динамики коэффициента экстинкции в зависимости от длительности лазерного импульса были выбраны четыре спектральные позиции, на которых измерялись значения  $\alpha_{ext}$ . Результирующие зависимости для водных коллоидных растворов обладают характером, схожим с таковым для Au и Ag.

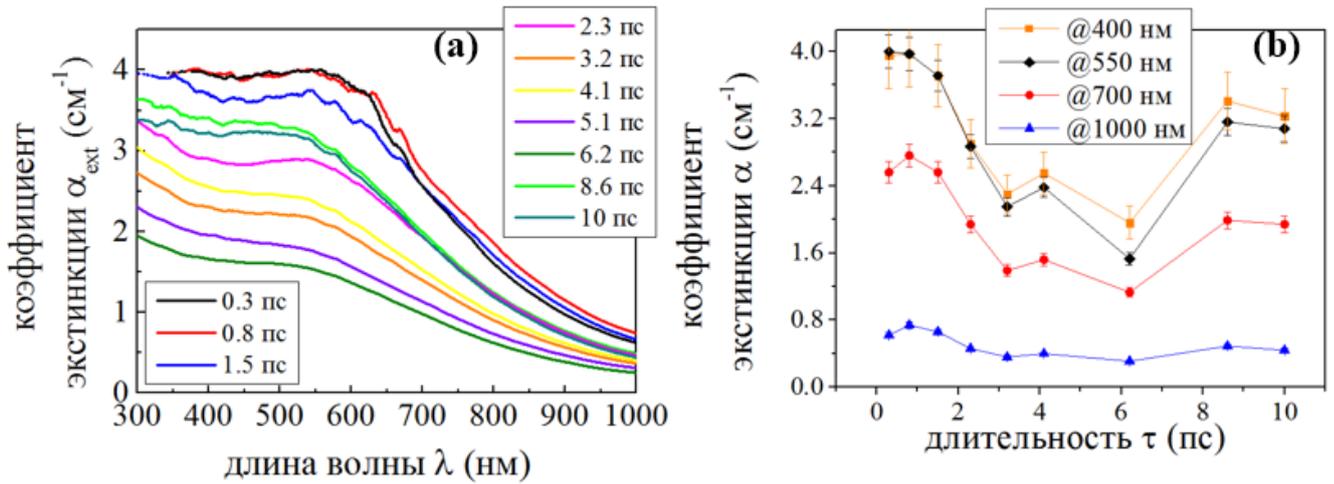


Рис. 4.17. (а) - Спектры коэффициента экстинкции коллоидных растворов Si НЧ, полученных в деионизированной воде при различных длительностях импульса; (b) – изменение коэффициента экстинкции в зависимости от длительности лазерного импульса.

Межзонные поглощения в кремнии расположены в области около 3 эВ [147], в связи с чем нормировка зависимостей коэффициента экстинкции производилась на значения, измеренные на 400 нм.

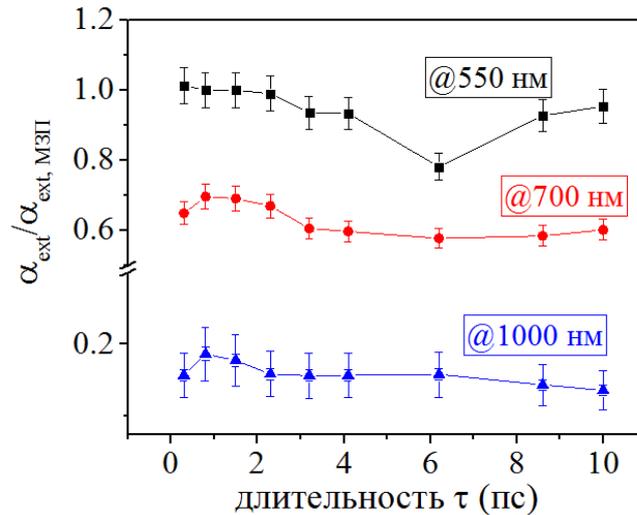


Рис. 4.18. Зависимости коэффициента экстинкции коллоидных растворов НЧ кремния в воде, измеренные в различных спектральных точках, нормированные на зависимость в области межзонных переходов.

Изменение коэффициента экстинкции в области 700 нм и 1000 нм, иллюстрирующее вклад рассеяния на субмикронных частицах, демонстрируют незначительные изменения с ростом длительности импульса, однако в области 550 нм наблюдается минимум коэффициента экстинкции при 6 пс, что можно объяснить уменьшением вклада частиц со средним диаметром ~180 нм.

Рельеф аблированной поверхности состоит из субволновых ЛИППС, расположенных перпендикулярно поляризации лазерного излучения с периодом  $\Delta \approx 250$  нм (Рис. 4.19). При значении длительности 4 пс поверхностный рельеф становится слабо развитым, в основном деградируя до редко расположенных полусферических структур микронного масштаба.

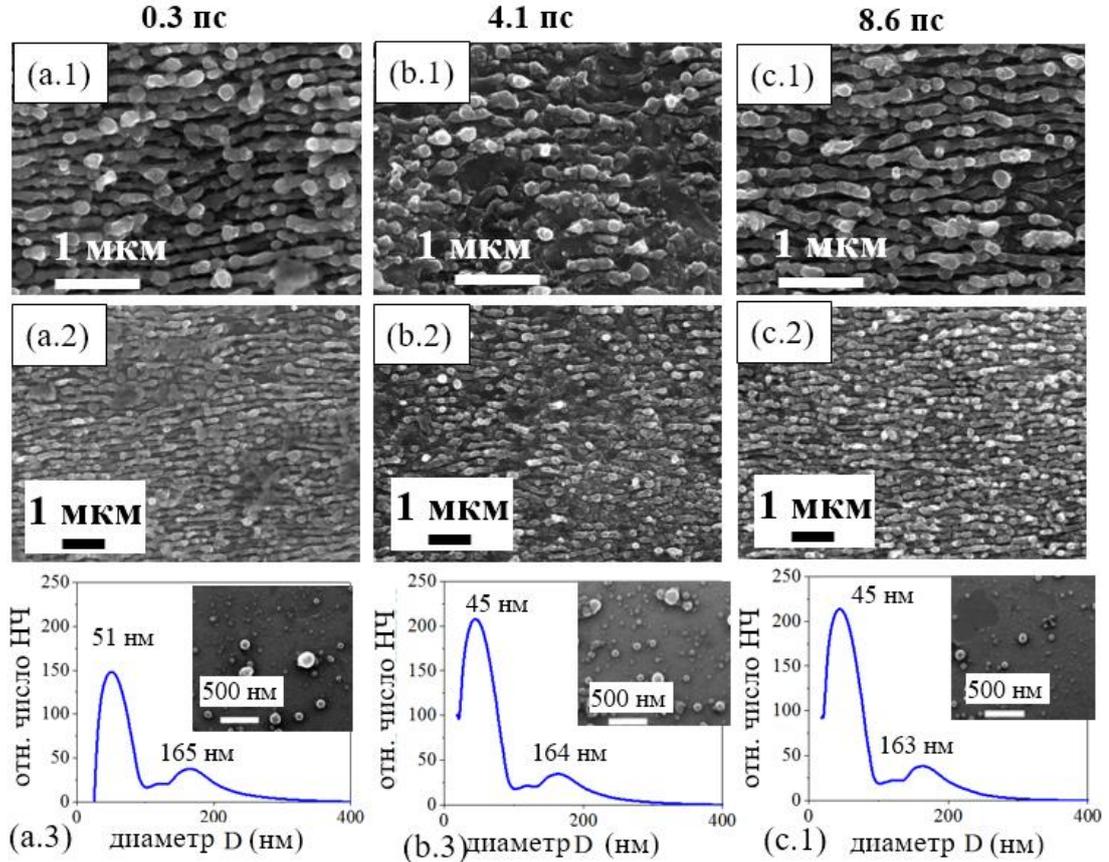


Рис. 4.19. СЭМ изображения поверхности Si, аблированной под слоем деионизированной воды при длительностях импульса 0.3 пс (a.1, a.2), 4.1 пс (b.1, b.2) и 8.6 пс (c.1, c.2) на различных увеличениях. a.3, b.3, c.3 – соответствующие распределения эжектированных НЧ по размерам, полученные с помощью дисковой центрифуги. Вставки: СЭМ изображения НЧ, высушенных на поверхности кремниевой пластинки.

Бимодальное распределение НЧ по размерам имеет две основные фракции. Размер меньшей фракции минимален при 4 пс, тогда как большая постепенно уменьшается с ростом длительности импульса. В отличие от динамики, наблюдавшейся для металлических НЧ, диаметр Si НЧ достигает десятков нм (максимальный – до 160 нм). Основным объяснением данной динамики с увеличением  $\tau$  может являться как эжекция НЧ меньшего размера, так и возрастание влияния фрагментации на изначальные продукты абляции.

Динамика коэффициента экстинкции Si коллоидных растворов в ИП в ближней ИК области обладает характером, схожим с таковым для металлических НЧ, демонстрируя спад до 4 пс и

дальнейший рост (Рис. 4.20), однако в области межзонных переходов наблюдается неоднозначный характер изменения выхода НЧ.

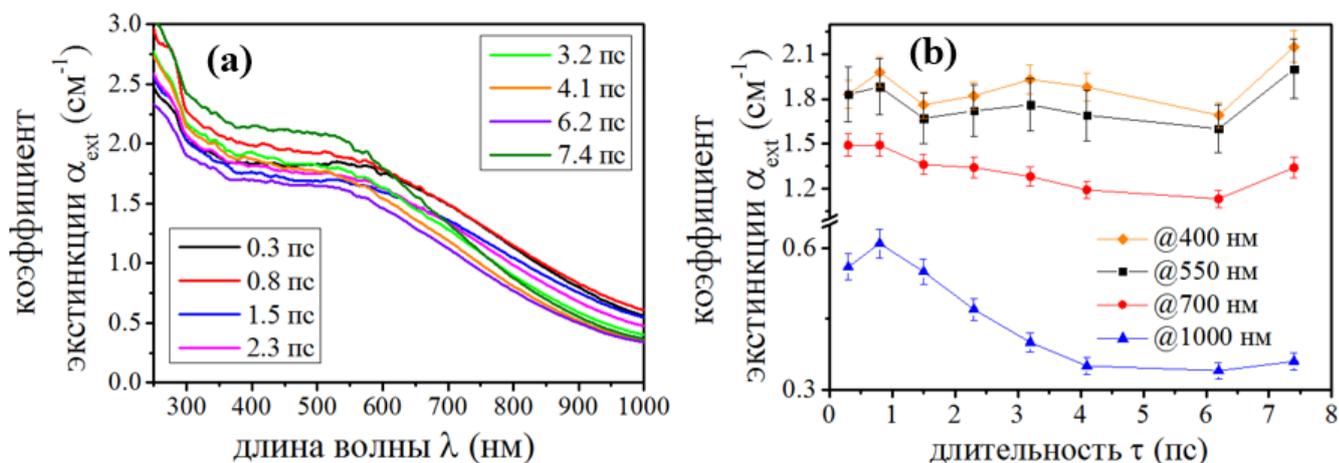


Рис. 4.20. (a) - Спектры экстинкции коллоидных растворов Si НЧ, полученных в изопропиловом спирте при различных длительностях импульса; (b) – изменение коэффициента экстинкции в зависимости от длительности лазерного импульса.

Нормировка зависимостей (Рис. 4.21), иллюстрирующая вклад субмикронных частиц, предполагает уменьшение их выхода. Согласно данным по среднему размеру НЧ, полученным с помощью аналитической дисковой центрифуги, более активно начинают формироваться НЧ с диаметром ~ несколько единиц нм (Рис. 22 а.3, б.3, с.3).

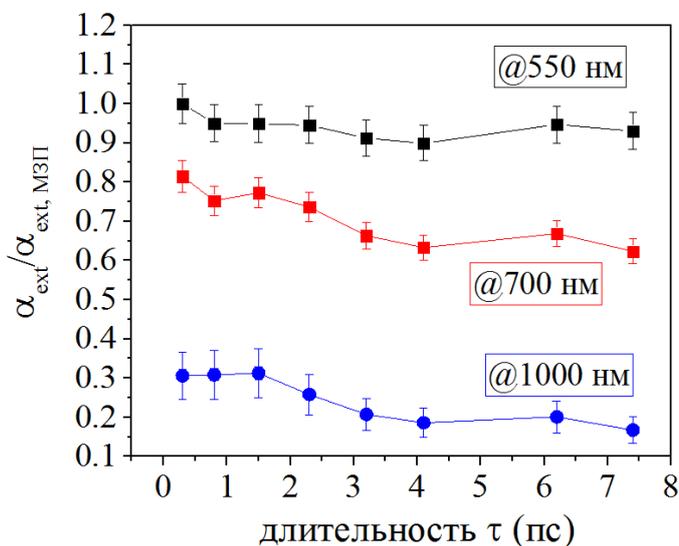


Рис. 4.21. Зависимости коэффициента экстинкции коллоидных растворов НЧ кремния в ИП, измеренные в различных спектральных точках, нормированные на зависимость в области межзонных переходов.

Соответствующий рельеф аблированной поверхности состоит из ЛИППС, обладающих меньшим периодом, чем в воде ( $\Delta \approx 200$  нм), которые постепенно становятся менее выраженными с ростом длительности (Рис. 4.22). На длительности  $\sim 8$  пс наблюдается переход от ЛИППС к полусферическим структурам с размером  $\sim 500$  нм.

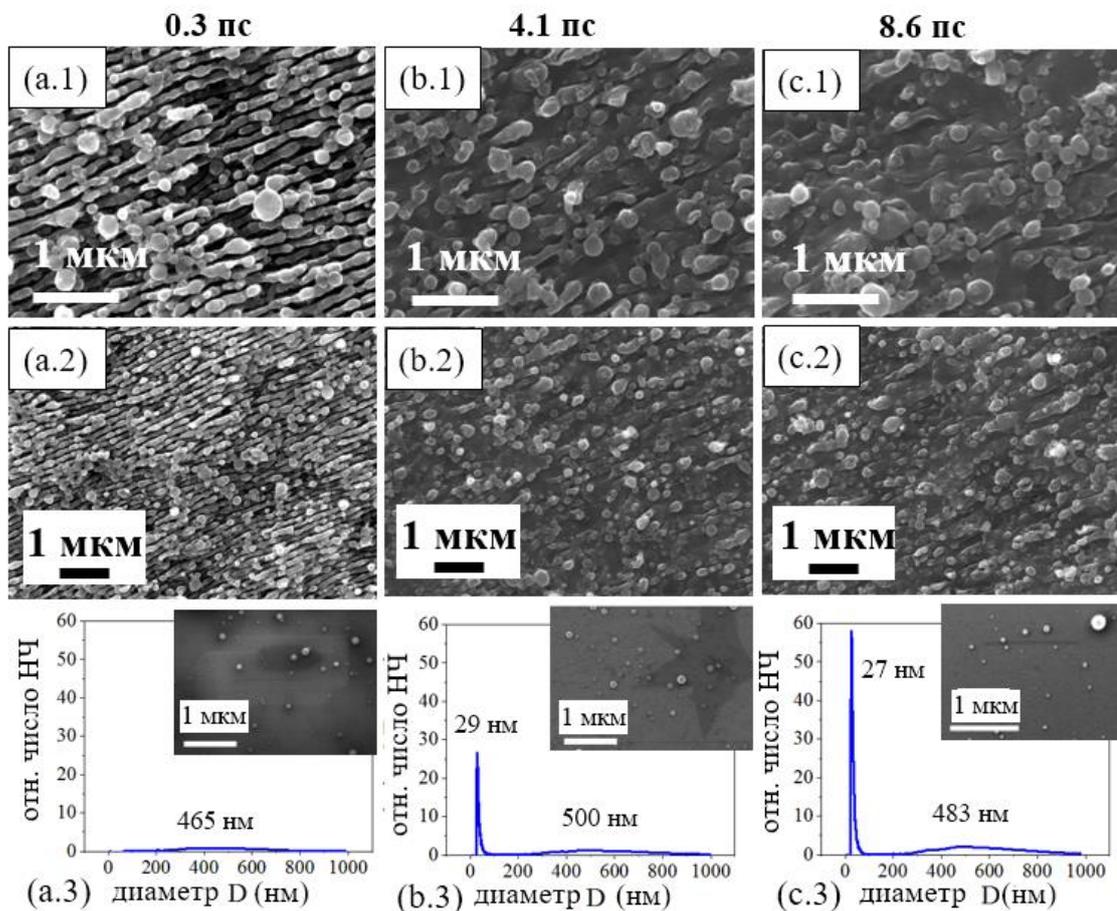


Рис. 4.22. СЭМ изображения поверхности Si, аблированной под слоем изопропилового спирта при длительностях импульса 0.3 пс (a.1, a.2), 4.1 пс (b.1, b.2) и 8.6 пс (c.1, c.2) на различных увеличениях. a.3, b.3, c.3 – соответствующие распределения эжектированных НЧ по размерам, полученные с помощью дисковой центрифуги. Вставки: СЭМ изображения НЧ, высушенных на поверхности кремниевой пластинки.

Изменение распределения НЧ по размерам в случае абляции Si в ИП на больших длительностях может происходить как в результате сильного эффекта фрагментации, так и генерации НЧ исходно меньшего размера. С увеличением длительности появляется меньшая фракция НЧ, приводящая к бимодальному распределению НЧ по размерам; средний размер уменьшается, а большая фракция обладает максимумом на 4 пс.

Характер зависимости выхода НЧ от длительности также соотносится с критической мощностью самофокусировки в воде (Рис. 4.23). В спирте изменение коэффициента экстинкции в

области межзонных переходов носит неоднозначный характер, тогда как в ближней ИК области также соотносится с ранее наблюдаемой динамикой монотонного спада с последующим ростом при значениях пиковой мощности, меньших критического.

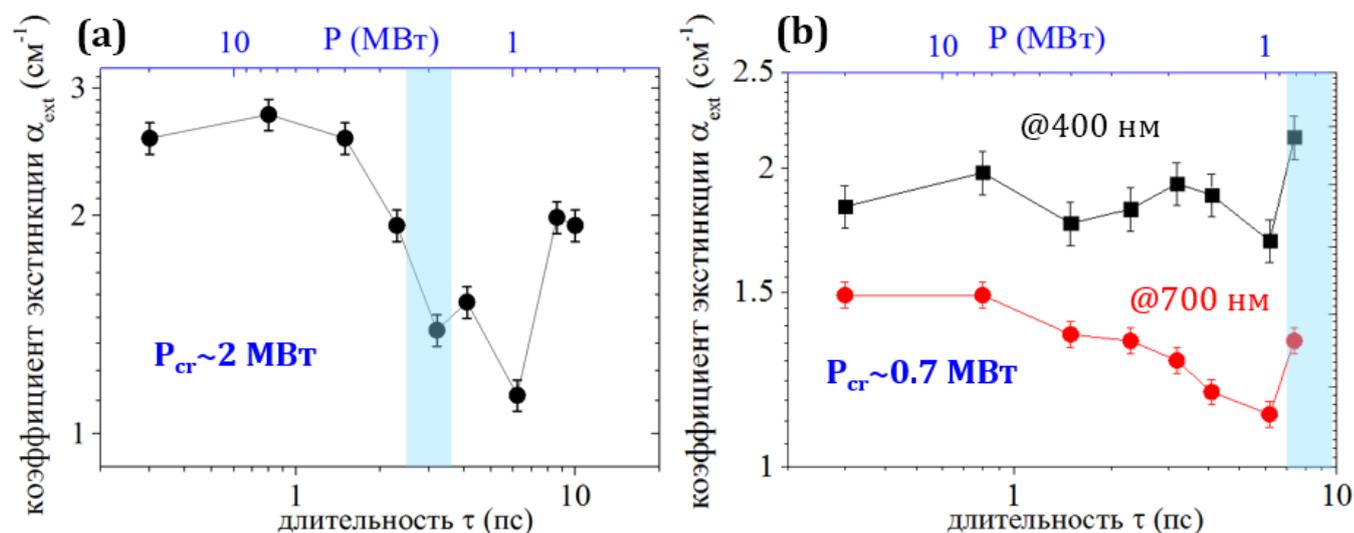


Рис. 4.23. Зависимость коэффициента экстинкции коллоидных растворов НЧ кремния в воде (а) на 400 нм и изопропаноле (б) на 400 нм (черная кривая) и 700 нм (красная кривая) в зависимости от длительности импульса и соответствующей пиковой мощности излучения. Синей линией обозначена критическая мощность самофокусировки.

#### 4.5. Генерация коллоидных растворов селена

Генерация НЧ селена осуществлялась путем абляционного многократного (x50 раз) воздействия на области мишени площадью  $0.5 \times 0.5$  мм<sup>2</sup> на поверхности тригонального t-селена (чистота 99.9%) под 2-мм слоем жидкости со скоростью передвижения лазерного луча 6 мм/с при длительностях импульса от 0.3 пс до 10 пс.

Лазерное сканирование Se образца сопровождалось изменением цвета жидкости над поверхностью мишени от прозрачного к кирпично-красному, что свидетельствовало об образовании наночастиц Se со средним диаметром около 100-200 нм [148 – 150]. Полученные коллоидные растворы извлекались для дальнейшей регистрации спектров пропускания в кварцевой кювете с длиной оптического пути 1 см (СФ-2000, ОКБ Спектр). Характеризация морфологии модифицированной поверхности мишени и НЧ селена, высушенных на пластинке кремния оптического качества, осуществлялась методом СЭМ.

Спектры коэффициента экстинкции  $\alpha_{ext}$  коллоидных растворов Se НЧ, полученных в деионизированной воде, демонстрируют широкую полосу поглощения в области 300 – 600 нм без выраженных резонансных пиков (Рис. 4.27а). Значения  $\alpha_{ext}$ , измеренные на различных длинах волн (330 нм, 550 нм и 1100 нм), уменьшаются в зависимости от длительности в области от 0.3 пс до 4

пс (Рис. 4.25b), и растут от 4 пс до 10 пс. Подобный характер наблюдался для золота, серебра и кремния (*vide supra*). Минимум коэффициента экстинкции соответствует минимальному значению  $F_{abl}$  и наибольшей глубине многоимпульсных кратеров в воздухе (Гл. 3, Рис. 3.12), что свидетельствует о сильном различии в протекании процессов абляции в воздухе и жидкости.

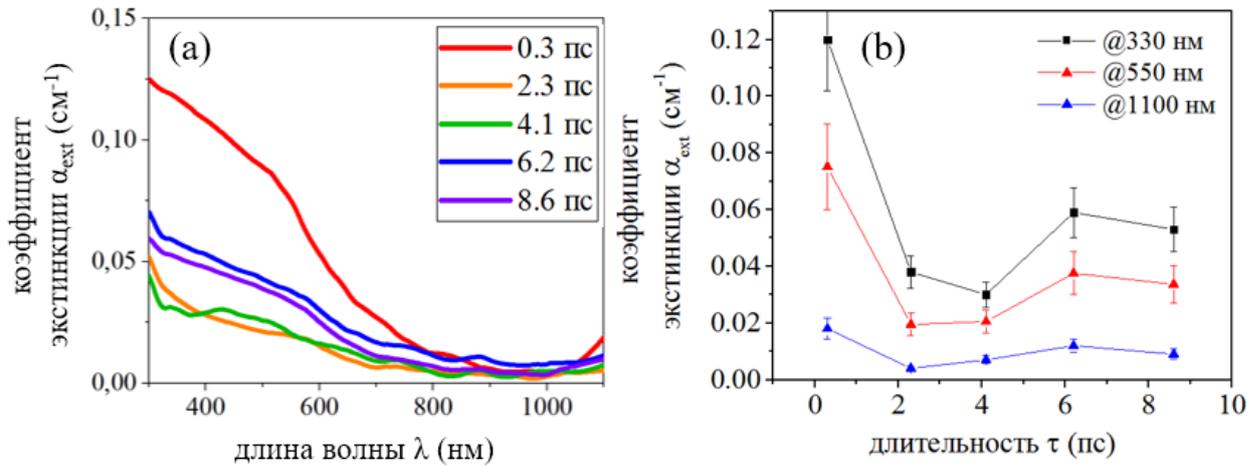


Рис. 4.27. (a) – Спектры коэффициента экстинкции коллоидных растворов НЧ селена, полученных в среде деионизированной воды при  $F_0 \approx 5$  Дж/см<sup>2</sup>; (b) – изменение коэффициента экстинкции в зависимости от длительности лазерного импульса.

Межзонные переходы в массивном селене соответствуют области 330 нм [151]. Нормировка зависимостей коэффициента экстинкции в области 550 нм и в области, соответствующей эффективному рассеянию на крупных частицах (1100 нм), на зависимость в области МЗП, демонстрирует рост вклада частиц с характерным размером порядка сотен нм и максимальному вкладу субмикронных НЧ при длительности 4 пс, что согласуется с данными, полученными с помощью аналитической дисковой центрифуги (Рис. 29 а.3, б.3, с.3).

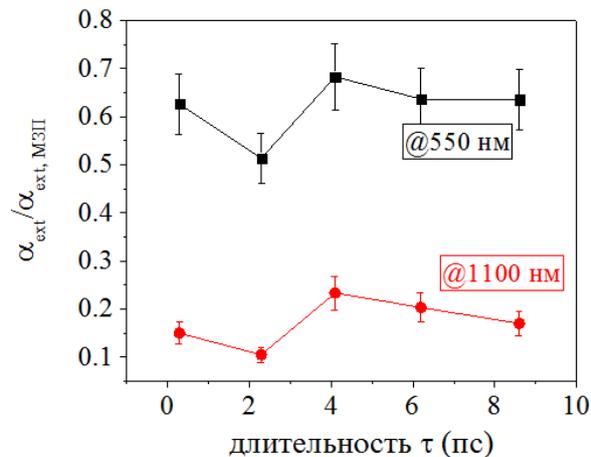


Рис. 4.28. Зависимости коэффициента экстинкции коллоидных растворов НЧ селена в воде, измеренные в различных спектральных точках, нормированные на зависимость в области межзонных переходов.

Селен обладает низкими температурами плавления и кипения (217°C и 685°C, соответственно [152]), в связи с чем общий выход наночастиц высок. Морфология поверхности аблированной мишени, с которой происходил выброс НЧ, представляет собой микроотверстия, спорадически расположенные на поверхности сильно переплавленного гладкого рельефа (Рис. 4.29 а.1-с.1, а.2-с.2).

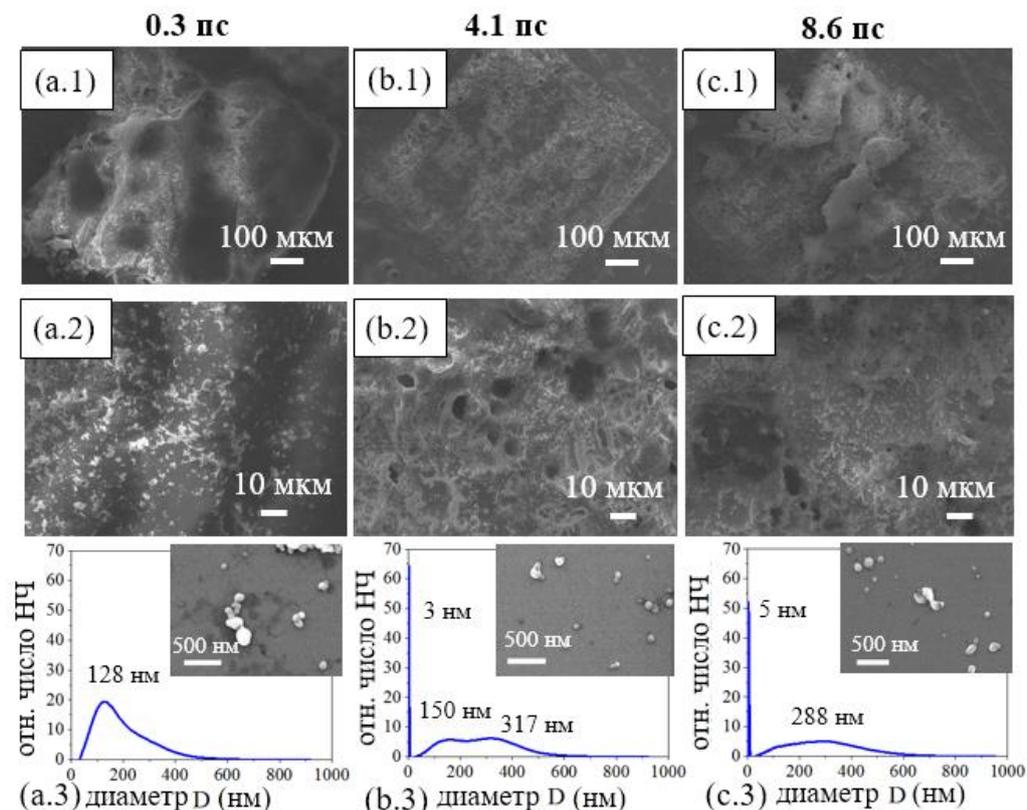


Рис. 4.29. СЭМ изображения поверхности Se, аблированной под слоем воды при длительностях импульса 0.3 пс (а.1, а.2), 4.1 пс (b.1, b.2) и 8.6 пс (с.1, с.2) при  $F_0 \approx 5$  Дж/см<sup>2</sup> на различных увеличениях. (а.3, b.3, с.3) – соответствующие распределения вынесенных НЧ по размерам, полученные с помощью дисковой центрифуги. Вставки: СЭМ изображения НЧ, высушенных на пластинках кремния.

Соответствующие распределения НЧ по размерам, полученные с помощью аналитической дисковой центрифуги, демонстрируют рост большей фракции частиц (~сотни нм) и появление второй, меньшей фракции (~единицы нм) (Рис. 4.29а.3-с.3). Размер большей фракции соответствует масштабу наноструй, наблюдаемых на поверхности многоимпульсных микрократеров (Гл. 3, Рис. 3.13).

Спектры коэффициента экстинкции коллоидов Se НЧ, полученных в ИП, демонстрируют монотонное уменьшение, что соответствует динамике, наблюдавшейся ранее в коллоидах золота, серебра и кремния (Рис. 4.30).

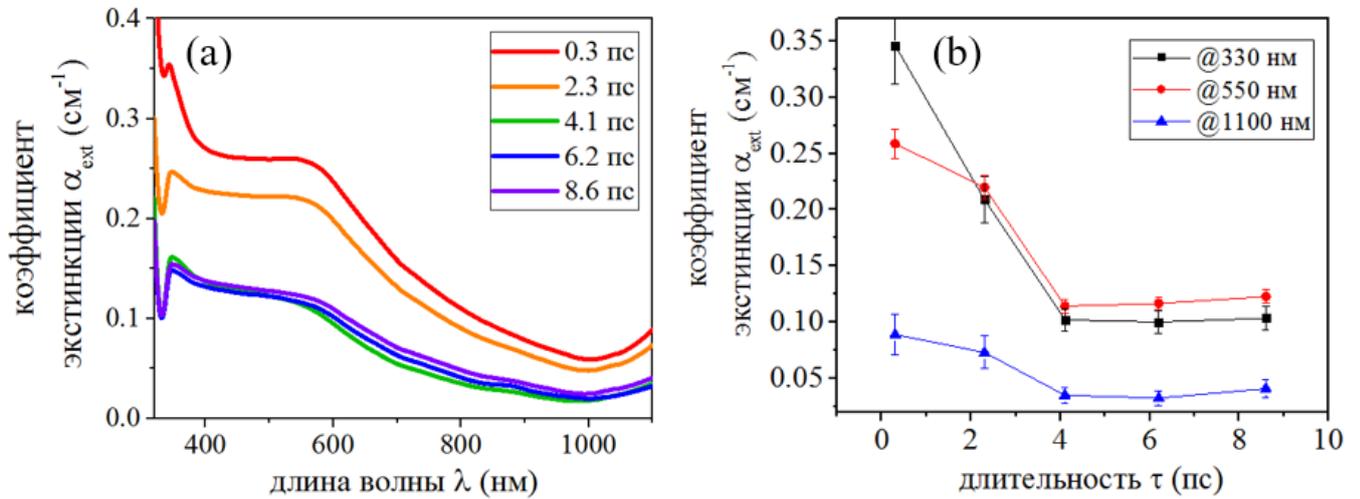


Рис. 4.30. (a) – Спектры коэффициента экстинкции коллоидных растворов Se НЧ, полученных в среде ИП при  $F_0 \approx 5$  Дж/см<sup>2</sup>; (b) – изменение коэффициента экстинкции в зависимости от длительности лазерного импульса.

В спектрах коллоидных растворов НЧ селена, полученных в ИП, наблюдается более ярко выраженный пик поглощения, соответствующий дипольному Ми-резонансу крупных частиц. Согласно формуле, описывающей положение резонанса в зависимости от диаметра НЧ,  $D \approx \lambda/n$  [146], где  $n$  – показатель преломления, для селена равный  $\sim 2.8$  [114], наблюдаемый резонанс индуцирован НЧ со средним размером около 200 нм.

Нормировка зависимостей коэффициента экстинкции в области Ми-резонанса (550 нм) и в области, соответствующей эффективному рассеянию на крупных частицах (1100 нм), демонстрирует увеличение вклада НЧ с характерным размером  $\sim 200$  нм и субмикронных частиц с ростом длительности.

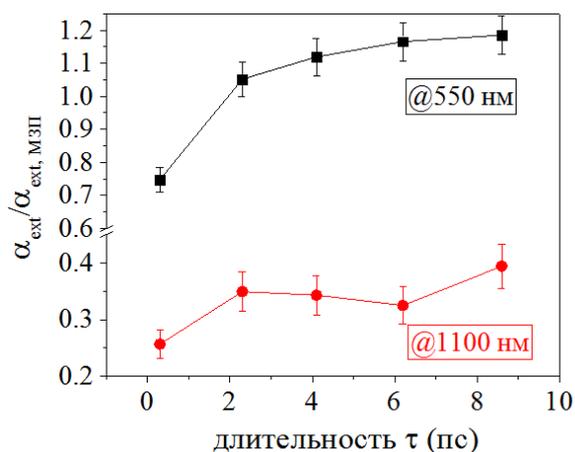


Рис. 4.31. Зависимости коэффициента экстинкции коллоидных растворов НЧ селена в ИП, измеренные в различных спектральных точках, нормированные на зависимость в области межзонных переходов.

Соответствующая модификация поверхности селеновой мишени, аблированной в ИП, аналогична наблюдаемой после абляции в воде, однако в данном случае наблюдается более пористая структура (Рис. 4.32 а.1 – с.1, а.2 – с.2).

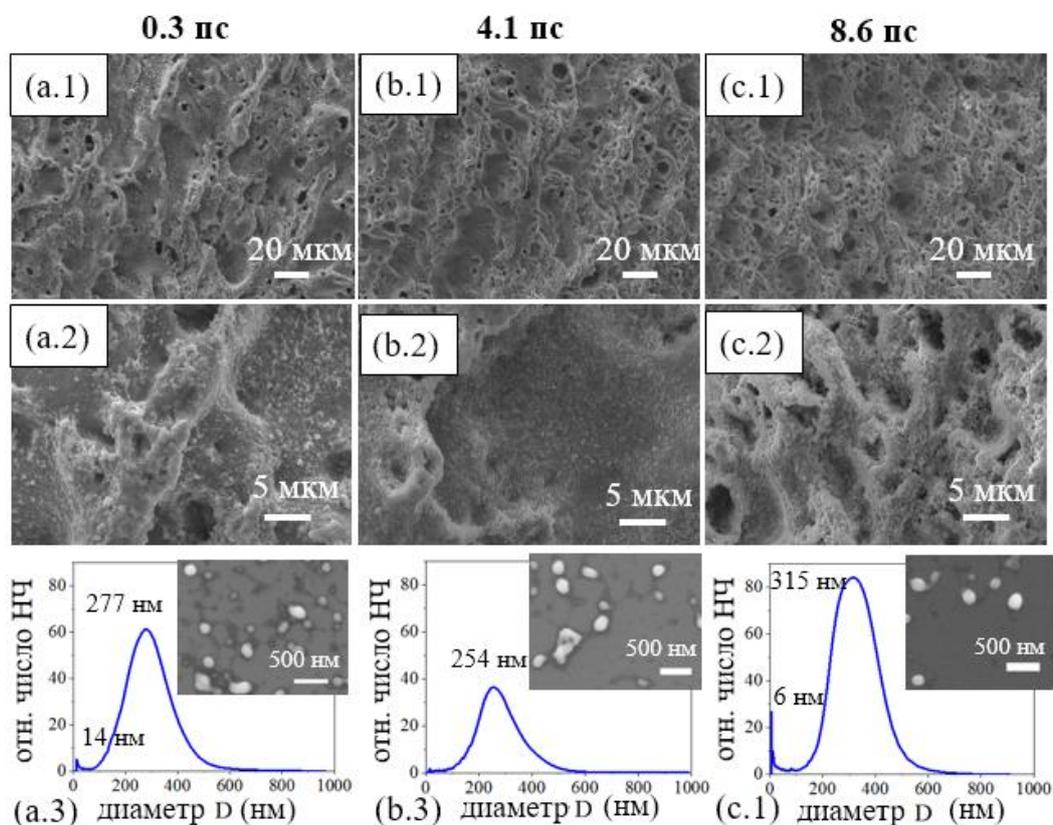


Рис. 4.32. СЭМ изображения поверхности Se, аблированной под слоем ИП при различных значениях длительности лазерного импульса: 0.3 пс (а.1, а.2), 4.1 пс (б.1, б.2) и 8.6 пс (с.1, с.2) при  $F_0 \approx 5$  Дж/см<sup>2</sup> с различным увеличением. (а.3, б.3, с.3) – соответствующие распределения НЧ по

размерам, полученные с помощью аналитической дисковой центрифуги. Вставки: СЭМ изображения НЧ, высушенных на поверхности кремниевых пластин.

Средний диаметр НЧ, полученных в ИП, практически в два раза превышает диаметр НЧ, полученных в воде (Рис. 4.29 а.3-с.3, Рис. 4.32 а.3-с.3). Изменение распределения НЧ по размерам в ИП в зависимости от длительности импульса демонстрирует немонотонный характер. Полученные данные о размерах НЧ соотносятся с положением Ми-резонанса для НЧ с размером около 200 нм.

Наблюдаемый характер изменения коэффициента экстинкции может быть связан с усилением эффекта самофокусировки и филаментации на более коротких длительностях импульса, приводящим к снижению выхода продуктов абляции с ростом длительности. При значениях пиковой мощности  $P < P_{cr}$  может наблюдаться дальнейший рост концентрации НЧ (Рис. 33).

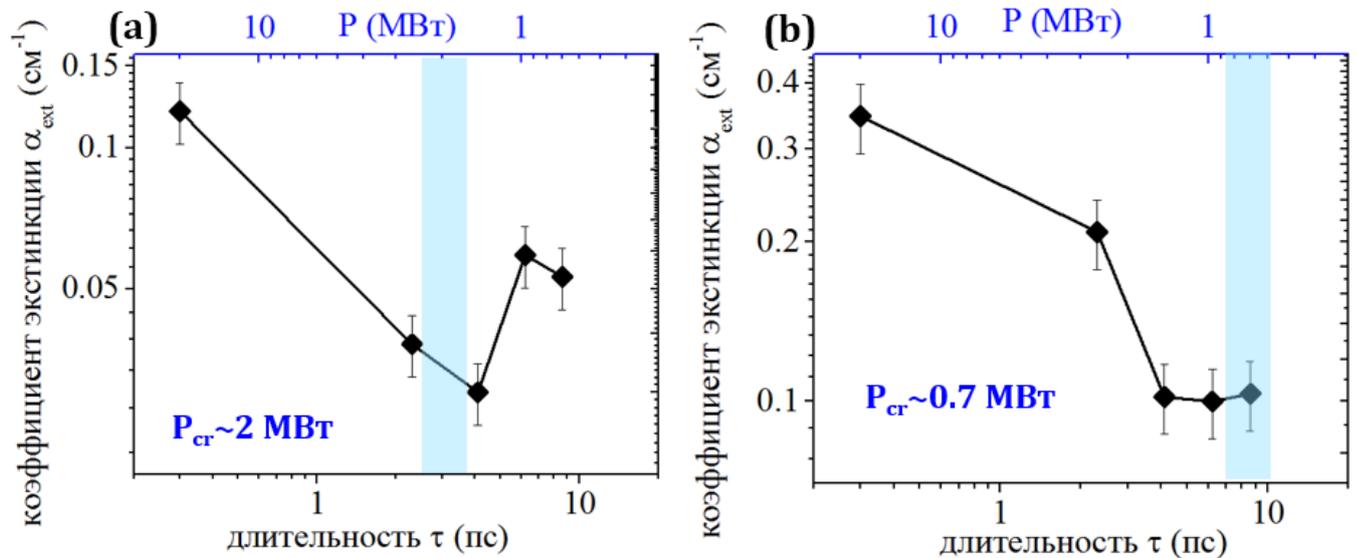


Рис. 4.33. Зависимость коэффициента экстинкции коллоидных растворов НЧ селена в воде (а) и изопропаноле (б) в зависимости от длительности импульса и соответствующей пиковой мощности излучения. Синей линией обозначена критическая мощность самофокусировки.

#### Заключение к Главе 4

Таким образом, в данной Главе описывается исследование влияния длительности лазерного импульса на коэффициент экстинкции коллоидных растворов НЧ, предопределяющий массовый выход аблируемого вещества, рельеф аблированной поверхности, морфологию и размер эжектированных НЧ золота, серебра, кремния и селена в различных жидких средах (деионизированная вода, изопропиловый спирт).

Мультиспектральная диагностика коэффициента экстинкции полученных коллоидных растворов позволяет сделать вывод как о непосредственном выходе вещества, так и о вкладе различных размерных фракций НЧ в спектр экстинкции. Так, измерение значений коэффициента экстинкции в спектральных областях, соответствующих межзонным переходам в материалах данного типа (золото – 400 нм, серебро – 300 нм, кремний – 400 нм, селен - 330 нм), иллюстрирует непосредственный выход НЧ; измерение в точках, соответствующих локализованным плазмонным или диэлектрическим Ми-резонансам (золото – 520 нм, серебро – 420 нм, кремний – 550 нм, селен – 550 нм) – отражает изменение вклада тех или иных размерных фракции НЧ, обусловленное возникающими резонансными эффектами; в ближней ИК области – отражает вклад в рассеяние крупных (субмикронных) частиц. Таким образом, путем детального анализа спектров экстинкции коллоидных растворов можно сделать выводы о размерах и концентрации наночастиц даже без учета дополнительных методов характеристики.

Измеренные спектры коэффициента экстинкции Au, Ag, Si и Se коллоидных растворов в воде и изопропиловом спирте демонстрируют немонотонный характер с минимумом в области 2 – 6 пс. СЭМ-характеризация морфологии соответствующих аблированных областей, с которых происходила эжекция НЧ, позволила обнаружить переход к слабо выраженной поверхностной шероховатости на длительностях, соответствующих минимальным значениям  $\alpha_{ext}$ , тем самым поддерживая предположение об уменьшении относительного выхода НЧ. При соотнесении полученных зависимостей с изменением пиковой мощности лазерного излучения в зависимости от длительности импульса наблюдается корреляция динамики выхода НЧ с критическими значениями мощностей самофокусировки в деионизированной воде (2 МВт) и изопропиловом спирте (0.7 МВт). Так, при значениях пиковых мощностей выше критических, соответствующих возникновению явлений самофокусировки и филаментации, которые приводят к потерям энергии лазерного излучения и, как следствие, низкой эффективности абляции, наблюдается уменьшение выхода НЧ, связанное также с ростом пороговых значений плотности энергии абляции (Глава 3) и коэффициента многофотонного поглощения. После того, как с ростом длительности пиковая мощность становится ниже критической, наблюдается увеличение выхода НЧ, обусловленное снижением вклада самофокусировки и филаментации в процесс распространения лазерного излучения.

Во многом эффективность выхода продуктов абляции определяется частотой следования импульсов. В процессе многократного воздействия импульсы, следующие за первым, взаимодействуют со сформировавшейся морфологией поверхности мишени. Гладкая поверхность обладает большим коэффициентом отражения по сравнению с шероховатой, что приводит к более эффективному поглощению лазерной энергии поверхностью структурированной мишени. Кроме того, образованные на поверхности глубокие микроканалы (Рис. 4.8 – 4.10, 4.15, 4.22, 4.23) могут

привести к многократному переотражению лазерного излучения и еще более глубокому их проплавлению.

Полученные результаты важны как с точки зрения понимания фундаментальных процессов лазерной абляции, так и для оптимизации эффективной генерации НЧ, так как позволяют определить влияние параметров лазерного излучения на результирующий выход количества аблированного вещества и концентрацию различных размерных фракций частиц в коллоидном растворе.

## ГЛАВА 5. СЕЛЕН КАК НОВЫЙ ЭЛЕМЕНТ ДЛЯ ЗАДАЧ НАНОФОТОНИКИ И БИОМЕДИЦИНЫ

### 5.1. Введение

В настоящее время активно развивается диэлектрическая нанофотоника, где в качестве основных элементов устройств сенсорики и нелинейной оптики используются наночастицы и наноструктуры высокоиндексных материалов, в частности – кремния, обладающего высоким показателем преломления в видимом и ближнем ИК диапазонах, НЧ которого демонстрируют сильные электрические и магнитные мультипольные Ми-резонансы и, как следствие, являются потенциальными элементами устройств на основе поверхностно-усиленной спектроскопии благодаря отсутствию омических потерь и сопутствующего теплового разрушения материала. Изготовление НЧ кремния и их массивов зачастую связано с технологическими трудностями и обладает высокой себестоимостью, поэтому в качестве альтернативных элементов стали использоваться другие полупроводниковые материалы – германий, арсенид галлия и т. д. Наночастицы селена, которые быстро и эффективно могут быть получены методом ЛА массивной мишени в жидких средах и обладают высоким показателем преломления ( $n \approx 3$ ) в видимом и ближнем ИК диапазонах [114], также можно рассматривать в качестве потенциальных базовых элементов для задач нанофотоники и наносенорики.

Переход селена от полезного элемента к высокотоксичному веществу определяется в микромасштабах, в связи с чем его использование в виде исходно наноразмерного сырья упрощает внедрение в различные сферы фундаментальных и прикладных научных исследований. Эффективная (до мг/с) непрерывная генерация химически чистых наночастиц селена в виде гидрозолей позволяет использовать конечный продукт в качестве потенциальной биологически активной добавки к пище (суточная потребность организма человека в Se – 55-70 мкг/день [153]) и таким образом обеспечивать необходимыми микроэлементами многомиллионные города. Лазерная генерация НЧ селена характеризуется низкой себестоимостью технологии наработки, высокой стабильностью исходных растворов и их эффективным выходом [149, 150, 154, 155]. Методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), спектроскопии динамического рассеяния света (ДРС), оптической и комбинационной спектроскопии было выявлено, что НЧ, полученные методом ЛА в жидкости, обладают кристаллической структурой и типичными размерами 10 – 100 нм, подходящими для биомедицинских приложений [150]. Антибактериальные свойства НЧ селена, полученных методом ЛА, были продемонстрированы на Грамположительных и Грамотрицательных бактериях (*S. aureus* – золотистый стафилококк, *E. coli* – кишечная палочка) [154 - 156]. Однако дальнейшие перспективы использования НЧ селена в биомедицине и фармакологии пока еще не были осуществлены экспериментах *in vivo*, что обосновано

недостатком их высокоэффективной генерации в больших объемах. В частности, только маломощные лазерные системы с низкой частотой повторения в диапазонах длин волн от УФ до ближнего ИК использовались для изготовления растворов селеновых НЧ [148].

В связи с этим, в данной работе был проведен ряд исследований, направленных как на изучение фундаментальных механизмов образования наночастиц, коррелируемый с выходом массы вещества, так и на определение и отработку оптимальных методик генерации НЧ, а также их потенциальные применения в поверхностно-усиленной спектроскопии.

## 5.2. Выход массы и фундаментальные механизмы образования НЧ

Для абляционной генерации коллоидных растворов производилось многопроходное сканирование поверхности массивной мишени Se под слоем (~2 мм) деионизированной воды с помощью лазерной системы, описанной в Главе 2. Лазерный луч фокусировался на поверхность образца в пятно диаметром 16 мкм (пиковая плотность энергии на поверхности составляла  $F_0 = 2.2$  Дж/см<sup>2</sup>), после чего производилось сканирование области 3x3 мм<sup>2</sup> с заполнением 100 линий/мм на различных скоростях (0-4.5 мм/с). Во избежание отравления продуктами абляции (газ селеноводород H<sub>2</sub>Se) использовалась вентиляционная система с углеродным фильтром. Дополнительно были записаны массивы многоимпульсных кратеров с количеством импульсов в точку  $N = 10, 10^2$  и  $10^3$  при различных энергиях в импульсе  $E$  с сохранением идентичных условий фокусировки. Визуализация топографии кратеров осуществлялась с помощью СЭМ, а их глубины в зависимости от плотности энергии и количества импульсов  $X(F_0, N)$  определялись методом оптической профилометрии. Взвешивание образца производилось после сканирования каждой области 3x3 мм<sup>2</sup> в течение 10 с с параметрами воздействия  $N = 2 \times 10^7$  импульсов в точку (750 импульсов в точку, количество повторов 33) на скорости 3.5 м/с и с частотой повторения 2 МГц. Изменение массы образца  $\Delta M_{exp}(F_0, N)$  было определено с точностью до 100 мкг (ВСЛ-200/0,1А, Невские весы).

Полученные в результате коллоидные растворы НЧ селена, имеющие красно-коричневый оттенок, извлекались с помощью стерильных медицинских шприцов для дальнейшей характеристики. Раствор в жидком виде помещался в стеклянную кювету для измерения спектров пропускания и распределения НЧ по размерам, определяемого методом динамического рассеяния света (ДРС, PhotocorFC). Часть раствора высаживалась на поверхность пластинки монокристаллического кремния оптического качества и на углеродную сетку, после чего высушивалась при комнатной температуре. Полученные образцы изучались методами сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения (СЭМ) и с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ, JEOL JEM-2100F, ускоряющее напряжение

200 кэВ, разрешение 0.19 нм), оборудованного встроенным модулем для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (INCA (Oxford Instruments)) и 100-нм апертурой для анализа электронной дифракции, что позволило определить распределения НЧ по размерам и их кристаллическую структуру. Спектры комбинационного рассеяния НЧ, высушенных из коллоидных растворов, и необработанной массивной мишени измерялись с помощью спектрометра U-1000 (Jobyin Yvon) на длине волны возбуждения 647.2 нм. Было продемонстрировано сохранение кристалличности НЧ по сравнению с изначальной мишенью с незначительными структурными изменениями. Степень окисленности продуктов абляции изучалась методами электронной дифракции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) и ЭДС. Для данных методов образцы изготавливались в виде высушенных НЧ на углеродной сетке и на кремниевых пластинах. Спектры фотоэлектронной эмиссии были получены с использованием Mg-K $\alpha$  линии аналитического модуля SPECS, включающего в себя РФС спектрометр (анализатор энергии электронов Phoibos 150) с точностью определения энергии 0.1 эВ и определения состава 0.15 ат.% (в качестве эталона использовалась 4s<sup>2</sup>/2 линия Au на 84.00 эВ).

В основе высокоэффективной фемтосекундной ИК лазерной абляции кристаллического селена лежит проникновение лазерных импульсов в мишень и результирующее умеренное распределение энергии в приповерхностном слое, достаточное для удаления наночастиц с поверхности (внутренняя поверхность кратера на Рис. 5.1) по механизму откольной абляции или через фазовый взрыв, связанное с низкими температурами плавления (217°C) и кипения (685°C) селена [152]. Морфология многоимпульсных абляционных кратеров на Рис. 5.1b,c свидетельствует о монотонно возрастающем абляционном выходе  $X(F_0, N)$  в зависимости как от  $N$ , так и от  $F_0$  (Рис. 5.2a), хотя соответствующая скорость абляции  $X_1(F_0, N) = X(F_0, N)/N$  стремительно падает. Эффективность абляции, определяемая как  $X_1(F_0, N)/F_0$ , остается практически постоянной для  $F_0 > F_{abl}$ , незначительно уменьшаясь на минимальной и максимальной плотностях энергии – в соответствии с линейно растущей скоростью абляции, с небольшим насыщением на  $F_0 > 1.5$  Дж/см<sup>2</sup> (Рис. 5.2b). Данный факт свидетельствует о практически постоянном выходе аблированной массы в единицу объемной плотности энергии  $F_0/X_1(F_0, N)$ , независимо от значений падающей энергии и условий фокусировки, обеспечивающих различную плотность энергии  $F_0$ .

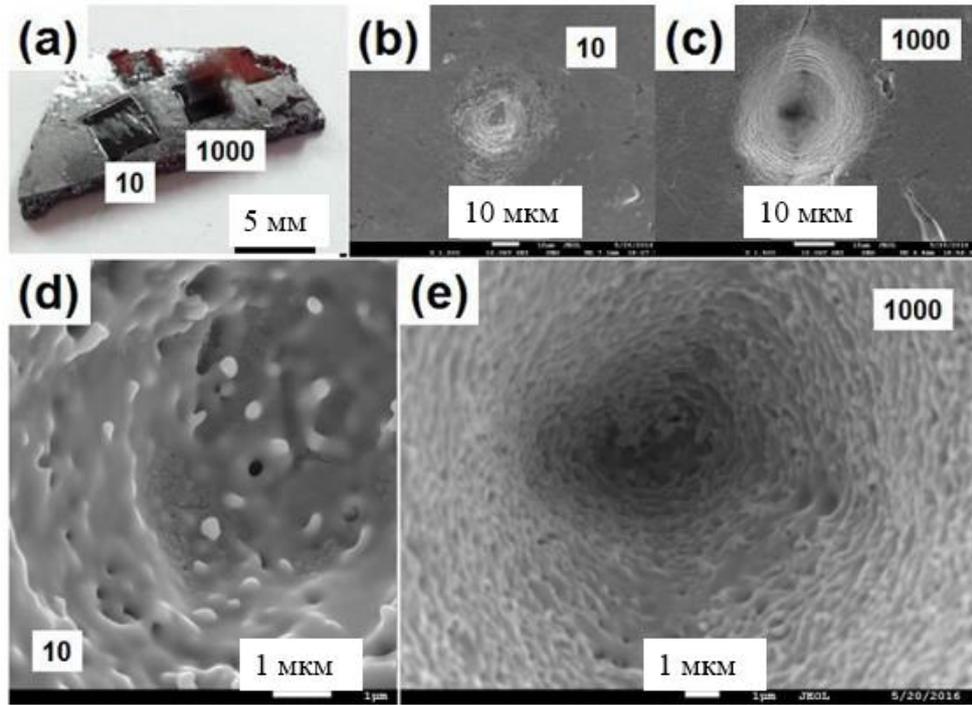


Рис. 5.1. (а) Фотография пластинки селена с областями  $3 \times 3$  мм<sup>2</sup>, обработанными при различных пиковых плотностях энергии:  $F_0 = 1$  Дж/см<sup>2</sup> (слева) и  $2$  Дж/см<sup>2</sup> (справа) с экспонированием  $N = 2 \times 10^7$  импульсов (750 импульсов в точку, 33 прохода, заполнение 100 линий/мм) на скорости 3.5 м/с и частотой повторения 2 МГц. СЭМ изображения многоимпульсных ( $N = 10$  и  $10^3$ ) одиночных кратеров на поверхности Se при  $F_0 = 1.35$  Дж/см<sup>2</sup>: общий (b, c) и увеличенный (d, e) виды.

Для исследования механизма абляции Se рассматривался как прямозонный материал с шириной запрещенной зоны  $E_{g \perp c} \approx 1.98$  эВ для обыкновенного света, поляризованного в плоскости поверхности и перпендикулярно оптической оси  $c$  ( $e \perp c$ ) [114]). В связи с этим, основным механизмом фотовозбуждения на длине волны 1030 нм (1.2 эВ) было предположено двухфотонное поглощение. Таким образом, глубина абляции, зависящая от плотности энергии будет составлять

$$X(F > F_{abl}) = \frac{\tau}{\beta} \left( \frac{1}{F_{abl}} - \frac{1}{F} \right), \quad (5.1)$$

что иллюстрирует нелинейное (двухфотонное) уменьшение падающей плотности энергии  $F$  до значения  $F_{abl}$  по глубине аблированного материала  $X$  с двухфотонным коэффициентом поглощения [157]. Линейная аппроксимация кривой  $X_1(F_0, 10)$  (Рис. 5.2с) дает величину коэффициента  $\beta \approx 13$  см/ГВт, сравнимую со значением в кремнии – от 2-4 см/ГВт [158] до 50 см/ГВт [159], и величину порога абляции  $F_{abl} \approx 0.5$  Дж/см<sup>2</sup> (Рис. 5.2а и б), что также сравнимо с  $F_{abl} \approx 0.5$  Дж/см<sup>2</sup> для Si. Соответствующая эффективная глубина двухфотонного поглощения, вычисленная вблизи порога  $F_{abl}$  в виде

$$\delta_{2P}(F_{abl}) = \frac{\tau}{\beta F_{abl}} \approx 0.5 \text{ мкм} < \delta_{1P} \approx 10^3 \text{ мкм}, \quad (5.2)$$

свидетельствует о том, что вблизи края поглощения массивного селена процесс нелинейного поглощения преобладает над линейным ( $n_o(1030 \text{ нм}) = 2.8$ ,  $k_o(1030 \text{ нм}) = 2.3 \times 10^{-5}$ ) [114]. Кроме того, соответствующая пороговая плотность энергии  $F_{abl} \approx (1-R)F_{abl}/\delta_{2P}(F_{abl})$  в грубом приближении для коэффициента отражения при нормальном падении луча  $R \approx 0.22$  [114] равна  $8 \text{ кДж/см}^2$  (действительная отражательная способность фотовозбужденного кристаллического Se может быть в несколько раз выше – до  $\approx 0.7$ , как, например, в случае Si [159]), что превышает нормальную энтальпию кипения Se ( $3.7 \text{ кДж/см}^3$  [152]). Данный факт может свидетельствовать о том, что фазовый взрыв является доминирующим механизмом фемтосекундной лазерной абляции, и основной выход массы происходит путем выброса парокапельной смеси продуктов абляции [159], тогда как сопутствующий процесс локального откола приводит к образованию множественных наноструй [37, 123, 159, 160, 161], наблюдаемых на внутренней поверхности кратеров (Рис. 5.1d и e). Быстрый монотонный рост скорости абляции в зависимости от  $F_0$  на Рис. 5.2b также подтверждает протекание процесса фазового взрыва, тогда как в случае откольной абляции глубина кратеров не зависит от плотности энергии и является относительно малой величиной.

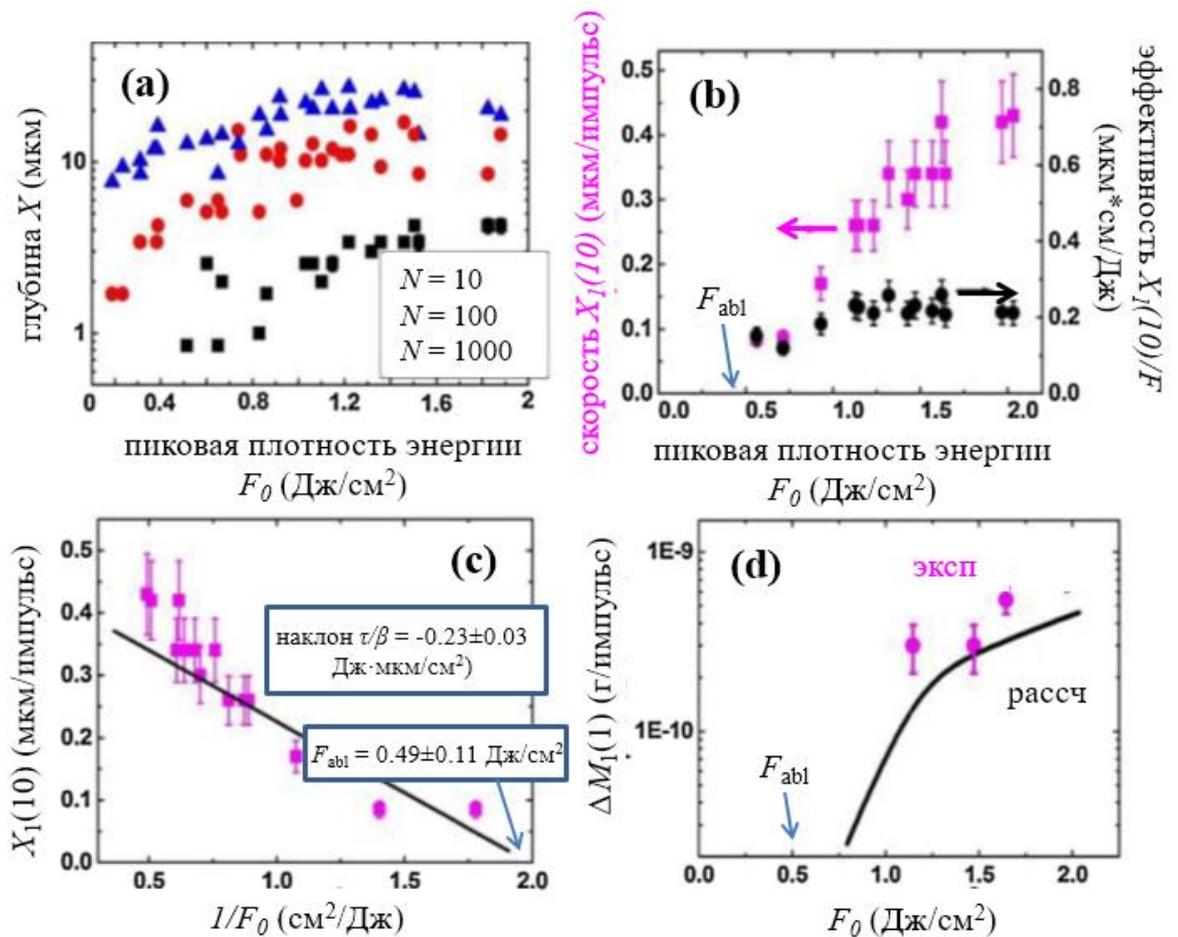


Рис. 5.2. (а) Зависимости глубины кратеров  $X$  от  $F_0$  для различного количества импульсов  $N = 10, 10^2$  и  $10^3$ . (б) Зависимость  $X_1(10)$  от  $F_0$ .  $F_{abl}$  – порог абляции. (с) Зависимость  $X_1(10)$  от  $1/F_0$

с линейной аппроксимацией с наклоном  $\tau/\beta$ . (d) Вычисленная зависимость (сплошная черная кривая) и экспериментальные данные (точки) аблированной массы селена в импульс от  $F_0$  для одноимпульсной поверхностной абляции.

Недавно проведенное моделирование процессов откольной абляции и фазового взрыва под слоем жидкости [14] исключает протекание первого процесса и предсказывает, что второй механизм приводит к образованию горячего слоя расплава, который разрушается в результате испарения и неустойчивости Рэлея-Тейлора под слоем сверхкритической жидкости. Тем не менее, данная модель не учитывает абляционный вынос массы по вышеописанным механизмам в приповерхностный объем паровых пузырей, наличие которых необходимо учитывать в процессе высокоскоростной и/или многоимпульсной фемтосекундной обработки в жидких средах.

Используя зависимость  $X(F)$ , полученную по формуле (5.1), для радиального гауссова распределения энергии  $F(r)$  можно вычислить соответствующий выход массы селена  $\Delta M_{calc}$ , удаленной с поверхности за один лазерный импульс при различных значениях  $F_0$ . Удаленная масса рассчитывается как интеграл

$$\Delta M_{calc}(F_0) = \rho_{Se} \int_0^{R_{abl}} X(F(r)) 2\pi r dr = \frac{2\pi\rho_{Se}\tau}{\beta} \int_0^{R_{abl}} \left( \frac{1}{F_{abl}} - \frac{1}{F_0 e^{-\frac{r^2}{\sigma_{1/e}^2}}} \right) r dr,$$

$$R_{abl}(F_0) = \sigma_{1/e} \sqrt{\ln\left(\frac{F_0}{F_{abl}}\right)} \quad (5.3)$$

с верхним пределом интегрирования  $R_{abl}$  - радиусом, зависящим от плотности энергии. Сравнение экспериментального ( $\Delta M_{exp}(N=1)$ ) и вычисленного ( $\Delta M_{calc}(N=1)$ ) значений удаленной массы демонстрирует их количественное совпадение (Рис. 5.2d). Максимальное значение аблированной массы в импульс приближается к  $\approx 0.5-0.6$  нг/импульс при  $F > 1.5$  Дж/см<sup>2</sup>, то есть составляет более 1 мг/с при максимальной частоте повторения 2 МГц. Данное значение скорости абляции находится в соответствии с измеренной глубиной аблированных областей, достигающей 1 мм (аблированная масса  $\sim 10$  мг), каждая из которых получена за 10 секунд (Рис. 5.1a).

Продемонстрированная скорость абляции селена  $\sim$ мг/с является беспрецедентным значением по сравнению с предыдущими экспериментальными исследованиями лазерной абляции селена в жидкостях [150, 155, 156]. Кроме того, на малых временах генерации НЧ максимальная скорость абляции на единицу лазерной мощности приближается к  $\sim 10^2$  мкг/с на Вт (1 мг/с на 7 Вт), что значительно превышает максимальную эффективность абляции коллоидных наночастиц корунда (от  $\sim 20$  мкг/с на Вт, 13 г/ч на 18.5 Вт [14]) и металлических НЧ (до  $\sim 2$  мкг/с на Вт, 4 г/ч на 500 Вт [162]).

### 5.3. Характеризация НЧ селена

Для СЭМ характеристики НЧ селена капли коллоидных растворов высушивались на пластинках кремния. Средний размер НЧ составляет  $D \approx 140$  нм, согласно гистограмме их распределения по размерам (вставка на Рис. 5.3b), что также подтверждено данными спектроскопии динамического рассеяния света (наблюдаются две основные фракции НЧ, соответствующие радиусам  $R_1 \approx 75$  нм и  $R_2 \approx 167$  нм, Рис. 5.3b) и масштабам шероховатостей на внутренней поверхности абляционных кратеров (Рис. 5.2). Согласно изображениям, полученным с помощью ПЭМ (Рис. 5.3a), НЧ обладают размерами не менее 50 нм в диаметре, что хорошо согласуется с данными СЭМ-характеристики.

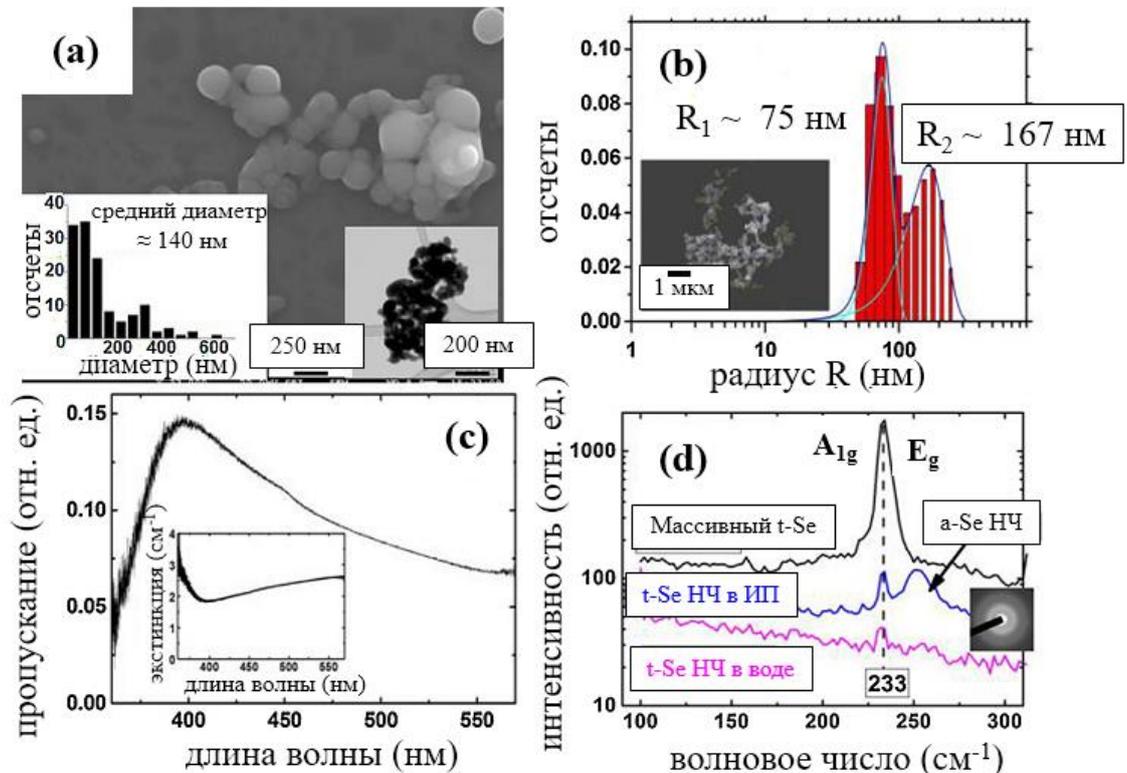


Рис. 5.3. (a) СЭМ изображение наночастиц Se на поверхности кремния. (b) Распределение НЧ селена по размерам, полученное с помощью спектроскопии динамического рассеяния света. Вставка: СЭМ изображение НЧ селена. (c) Спектры пропускания и экстинкции (вставка) гидрозолей НЧ селена, измеренные в диапазоне от УФ до видимого. (d) Спектры комбинационного рассеяния массивного Se (черная кривая) и высушенных коллоидных НЧ, полученных в изопропанол (синяя кривая) и деионизированной воде (розовая кривая).

Полученные коллоидные растворы НЧ селена обладают характерным спектром пропускания УФ-видимого диапазона, имеющим максимум в области коротких длин волн (Рис.

5.3с), в которых коротковолновое спадающее крыло, очевидно, связано с растущим коэффициентом поглощения в массивном твёрдом селене, в котором край поглощения находится вблизи 600 нм (ширина запрещенной зоны в прямозонном полупроводнике Se составляет 1.98 эВ [114]). Напротив, уменьшение пропускания в красной области может быть связано с растущим рассеянием света на НЧ селена. Спектр экстинкции (вставка на Рис. 5.3с), вычисленный из спектра пропускания для стеклянной кюветы с оптическим путем 1 см, более отчетливо демонстрирует данный характер оптических свойств гидрозолей.

Спектры комбинационного рассеяния массивной кристаллической пластинки t-Se и полученных коллоидных растворов были получены на длине волны накачки 647.2 нм. Они демонстрируют два комбинационных пика, характерных для t-Se вблизи  $\approx 233 \text{ см}^{-1}$  (Рис. 5.4d) – симметричные колебания  $A_{1g}$  на  $233 \text{ см}^{-1}$  и продольные колебания  $E_g$  также на  $233 \text{ см}^{-1}$  [164] с небольшой поправкой на длину волны накачки. Как в массивной пластинке селена, так и в гидрозолях НЧ наблюдается характерный рамановский пик – на 233.6 для массивного Se, 233.3 – для Se НЧ, полученных в деионизированной воде и 232.2 для Se НЧ, полученных в изопропанолу  $\text{см}^{-1}$ , что свидетельствует о малой степени разрушения кристаллической структуры и внутренних напряжений в наночастицах, что также подтверждается соответствующим слабым уширением данных пиков – 6.5, 5.0 и 5.6  $\text{см}^{-1}$  (FWHM), соответственно. Однако, коллоиды К также обладают дополнительным пиком на  $250 \text{ см}^{-1}$ , который соответствует аморфному состоянию селена [165], что также подтверждается картиной электронной дифракции (Рис. 5.4d, вставка); напротив, рамановские пики, соответствующие моноклинному и ромбоэдрическому селену на 256 и  $264 \text{ см}^{-1}$  [166] отсутствуют на Рис. 5.3d.

Согласно предположению, сделанному ранее, выброс НЧ селена с поверхности облучаемой мишени в виде нанокпель в основном происходит за счет таких механизмов лазерной абляции, как фазовый взрыв или откольная абляция, однако поверхностное окисление НЧ, полученных в водной среде, незначительно, что подтверждается данными электронной дифракции, ЭДС и РФС (Рис. 5.4, 5.5). Картина электронной дифракции демонстрирует аморфное состояние НЧ селена и полное отсутствие кристаллического Se или  $\text{SeO}_x$  (Рис. 5.3d, вставка). ЭДС анализ слоя НЧ селена, высушенного на поверхности кремниевой пластины, осуществленный при ускоряющих напряжениях 5 и 10 кэВ, демонстрирует низкое содержание кислорода -  $\approx 2$  и  $\approx 0$  ат.%, тогда как на чистом Si оно составляет  $\approx 1$  ат.%, что является его естественным оксидным слоем (Рис. 5.4).

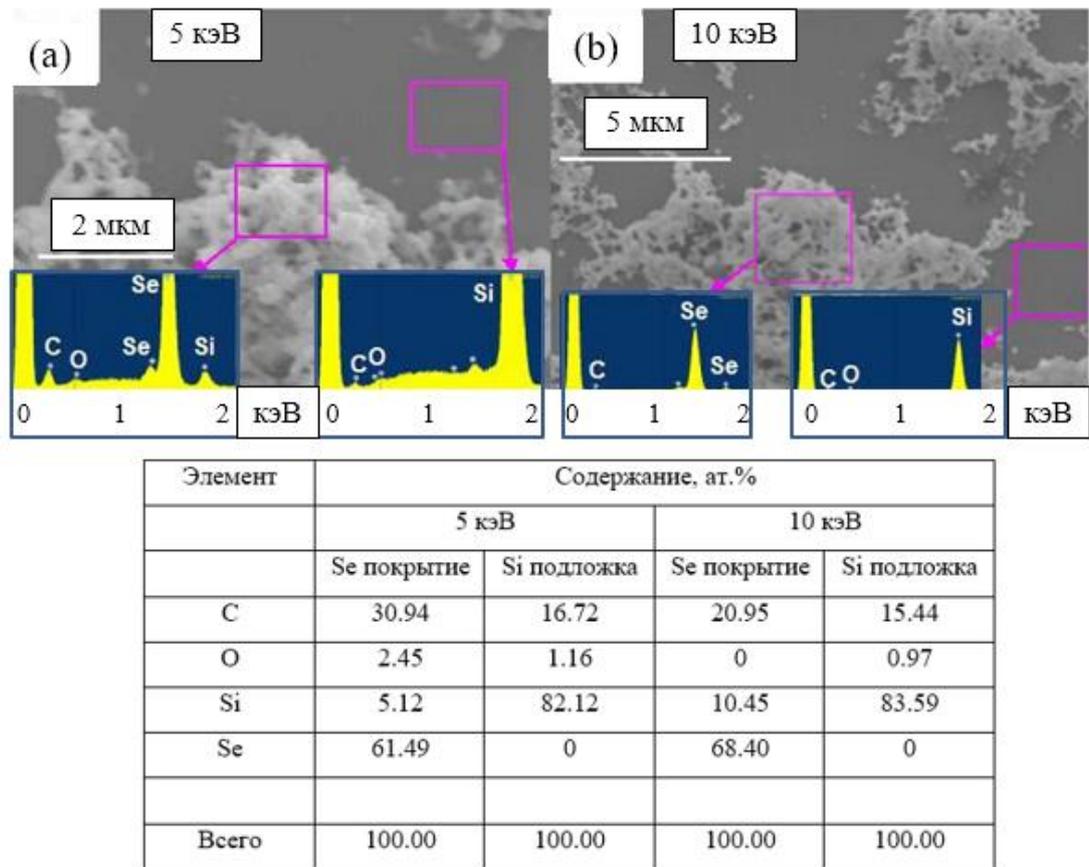


Рис. 5.4. ЭДС анализ НЧ селена на Si подложке со слоем естественного оксида и чистой подложки без НЧ в качестве эталона сравнения при энергиях электронного пучка 5 (а) и 10 кэВ (б). Сверху: СЭМ изображения Se НЧ на Si подложке. Выделенные области обозначают участки, с которых собиралась информация для ЭДС. Снизу: таблица относительного содержания элементов в выделенных областях.

Аналогично, РФС анализ (Рис. 5.5) подтверждает минимальное окисление селена (<5 ат.%) [163], а также загрязнение поверхности органическими соединениями как в случае подложки Si, так и для нанесенного слоя селена. Содержание C-O и C=O связей на поверхности селена значительно – на порядок величины – выше такового на кремнии, тогда как содержание C-H в обоих случаях относительно равно. Генерация НЧ в водной среде методом наносекундной лазерной абляции обычно сопровождается их сильным окислением, так как их выброс осуществляется в основном за счет механизма фазового взрыва с последующим распадом и ионизацией первичных продуктов абляции путем взаимодействия с субкритической плазмой [167, 168], которые в процессе гидродинамического расширения факела сопровождаются конденсацией элементов плазмы в виде кластеров и наночастиц. Результирующие продукты абляции в итоге могут сильно окисляться при контакте с водной средой. Напротив, в процессе короткоимпульсной абляции ((суб)нано- и более) плазма предшествует образованию абляционного факела, что

приводит к прямому выбросу продуктов фазового взрыва или откольной абляции с минимальным поверхностным окислением.

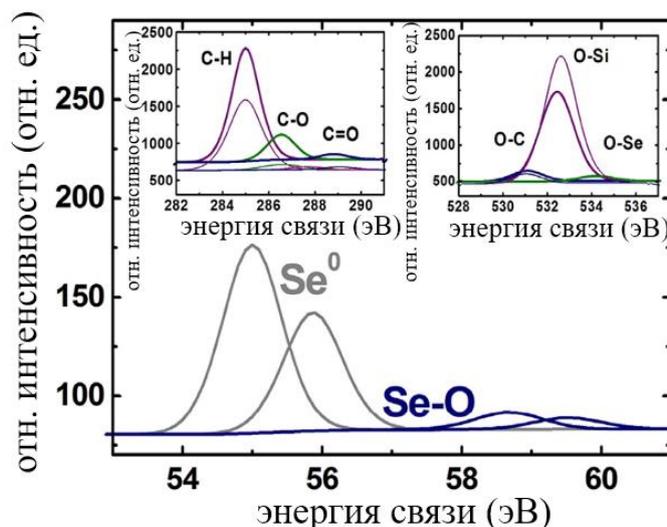


Рис. 5.5. РФС спектры связанных энергий Se НЧ на Si подложке с естественным слоем оксида. Вставки: спектры углерода (C, слева) и кислорода (O, справа) для Se НЧ (жирные кривые) и чистой кремниевой пластины (тонкие кривые). Расшифровка спектральных линий осуществлялась согласно базе данных Национального института стандартов и технологий для РФС-анализа [163].

#### 5.4. Печать нанопокровтий на основе НЧ селена

Наночернила на основе НЧ селена для печати многофункциональных покрытий изготавливались путем лазерной обработки мишени в 50%-м растворе изопропилового спирта. Высокое содержание спирта обеспечивало быстрое и более равномерное, чем в чистой деионизированной воде, высыхание НЧ, позволяющее многократно наносить покрытия с целью создания многослойных подложек. Печать осуществлялась с помощью мультикартриджного струйного принтера Epson L800. В качестве поверхности для нанесения селеновых нанопокровтий использовались серебряные пленки, полученные методом магнетронного напыления с использованием силикатного стекла в качестве подложки (магнетронная напылительная установка - SC7620, Quorum; мишень - серебро 99.99% чистоты, Сбербанк РФ). Толщина пленок контролировалась временем напыления и составляла 50 нм. Однородность нанесения селеновых нанопокровтий и их элементный состав определялись с помощью оптического микроскопа Altamib, а также СЭМ и ЭДС.

Отдельные напечатанные капли демонстрировали относительно гомогенное распределение НЧ на пленках в микро- и субмикромасштабах (Рис. 5.6а-с). ЭДС-микроанализ покрытий на

энергиях электронного пучка  $\leq 5$  кэВ, соответствующих характерной глубине его проникновения  $h \sim 70$  нм, также продемонстрировал однородность покрытия поверхности серебряной пленки.

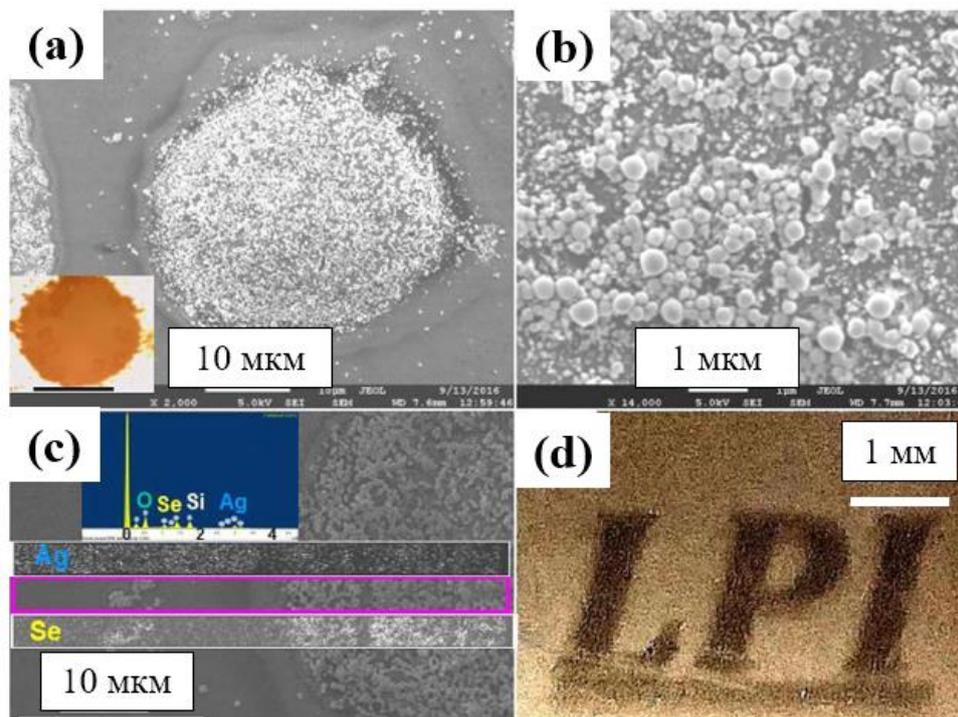


Рис. 5.6. СЭМ изображения отдельных высушенных капель Se наночернил на 50-нм серебряной пленке, нанесенной на силикатное стекло: общий вид (а) и увеличенное изображение (b и c) с ЭДС-вставками, иллюстрирующими содержание Se и Ag в выделенной области (фиолетовый прямоугольник) (c). Изображение тестовой напечатанной надписи, полученное с помощью оптического микроскопа.

### 5.5. Изучение сенсорных свойств селеновых нанопокровтий

Для изучения свойств НЧ селена в качестве базового элемента для задач поверхностно-усиленной спектроскопии, основанной на его высоком индексе преломления и, как следствие, возникновении сильных магнитных и электрических Ми-резонансов [169, 170], Se покрытия были напечатаны на подложках флюорита ( $\text{CaF}_2$ ), обладающего окном прозрачности в области от УФ до среднего ИК (Рис. 5.7а).

С целью сравнения эффекта одиночных НЧ и их агрегатов была произведена печать селеновых покрытий с различной концентрацией частиц в растворе – низкой ( $\approx 1\text{--}2\%$ ) и высокой ( $\approx 5\text{--}7\%$ ) – на подложках  $\text{CaF}_2$  (диаметр 1 см, толщина 2 мм). На поверхность напечатанных покрытий и чистых подложек  $\text{CaF}_2$ , которые использовались в качестве эталонов сравнения, наносился  $10^{-4}$  монослой красителя родамина 6Ж (Р6Ж, химическая формула  $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$ , молярная масса 479.01 г/моль) путем высушивания его 0.08 фМ раствора в этиловом спирте (одна капля в итоге содержала  $\sim 10^9$  молекул/см). ИК спектры пропускания образцов измерялись в

вакууме в диапазоне  $400\text{--}7500\text{ см}^{-1}$  с помощью широкополосного многофункционального спектрометра Vertex V-70 (Bruker). Для СЭМ и ЭДС характеристики на полученные образцы методом магнетронного напыления наносились тонкие серебряные пленки во избежание сильного заряжения диэлектрической подложки образца.

По сравнению с гидрозолями селеновых НЧ, обладающих максимумом спектров экстинкции в области УФ-видимого диапазона (Рис. 5.4с), сухие покрытия НЧ селена демонстрируют минимум в данной области (Рис. 5.8b). Минимум экстинкции вблизи  $400\text{ нм}$  с коэффициентом поглощения  $t\text{-Se}$ , составляющим  $\approx 2 \times 10^5\text{ см}^{-1}$  (Рис. 5.7b, вставка) контрастирует с максимумом коэффициента на  $\approx 300\text{ нм}$  [114]. Таким образом, он может быть связан с возникновением дипольного магнитного Ми-резонанса в НЧ селена с диаметром  $D \approx \lambda/n$  [146], который с учетом коэффициента преломления селена  $n \approx 2.8$  в ближнем УФ [5.1] должен быть равен  $\approx 140\text{ нм}$  для выполнения условия, что находится в хорошем соответствии со спектрами динамического рассеяния света (меньшая фракция НЧ с  $R_1 \approx 75\text{ нм}$ ) на Рис. 5.3b.

Измеренные спектры ИК пропускания (Рис. 5.5с), демонстрирующие узкие полосы поглощения на  $\approx 1015\text{ см}^{-1}$  (средняя),  $1088\text{ см}^{-1}$  (средняя),  $1260\text{ см}^{-1}$  (сильная) и  $2965\text{ см}^{-1}$  (средняя) (с дополнительными слабыми полосами на  $\approx 1410$  и  $1460\text{ см}^{-1}$ ), которые наблюдались только для напечатанных покрытий НЧ селена на флюорите. В сравнительных спектрах чистых подложек и подложек с нанесенными на них каплями жидкости, в которой шла наработка частиц, измеренных с целью устранения возможных артефактов, связанных с загрязнением поверхности, данные пики отсутствовали. Так как собственные колебательные частоты в массивном селене ограничены диапазоном  $\approx 250\text{--}260\text{ см}^{-1}$  [165], наблюдаемые высокочастотные полосы ИК-поглощения были отнесены к возникающим сильным дипольным магнитному и электрическому Ми-резонансам в отдельных (изолированных) (суб)микрочастицах селена или их агрегатах (Рис. 5.7a).

Дополнительно были проведены эксперименты по получению НЧ в изопропиловом спирте и нанесению покрытий на другую ИК-прозрачную подложку – алмаз. В результате при сохранении условий эксперимента в данном случае также наблюдался узкий пик, что позволило исключить возможное воздействие органических и неорганических загрязнений. Наличие множественных отдельно отстоящих ИК резонансов было подтверждено благодаря высокой чувствительности Фурье-ИК спектрофотометра, позволяющей детектировать ИК поглощение  $10^{-4}$  монослоя красителя R6G с отношением сигнал-шум более чем 10:1 (Рис. 5.7с и d). Было показано, что селеновое нанопокрывание приводит к усилению линий поглощения красителя почти в 3 раза (Рис. 5.7d).

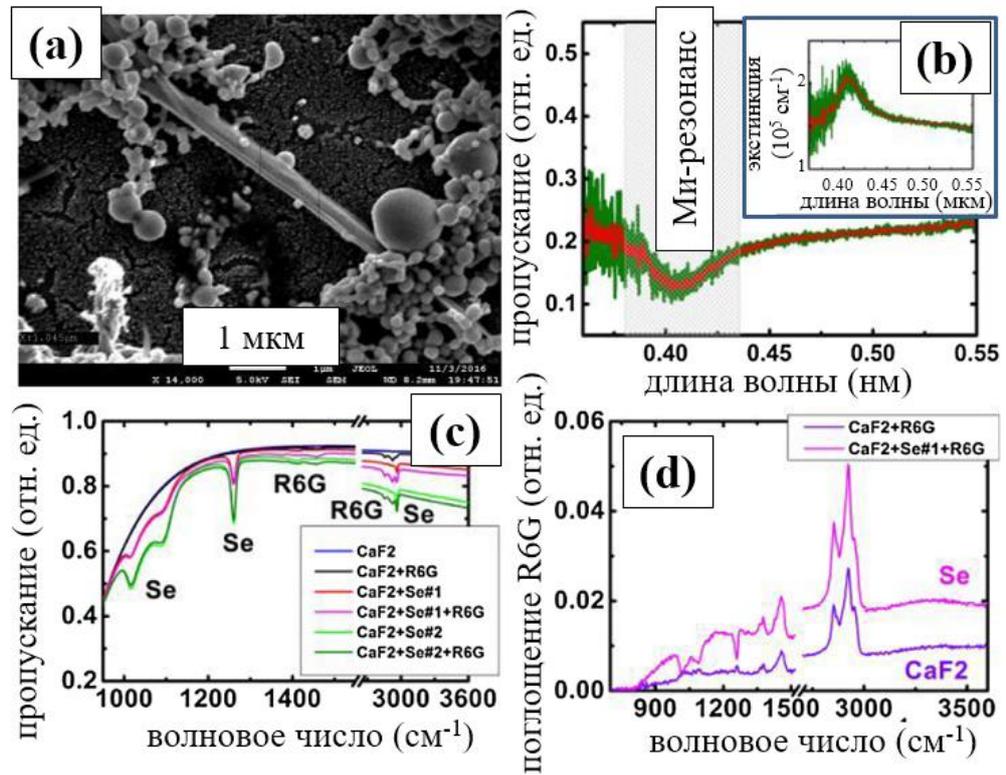


Рис. 5.7. (а) СЭМ изображение напечатанного покрытия Se НЧ на тонкой серебряной пленке. (б) Спектры УФ-видимого диапазона селенового нанопокрyтия на подложке CaF<sub>2</sub>. Минимум пропускания (максимум экстинкции, Ми-резонанс) вблизи 400 нм выделен серой полосой. (с) Фурье-ИК спектры пропускания чистой подложки CaF<sub>2</sub> и гомогенных нанопокрyтий Se с низкой (#1) и высокой (#2) плотностями заполнения с нанесенным 10<sup>-4</sup> монослоем R6G и без него. (d) Фурье-ИК спектры поглощения (T<sub>X</sub>-T<sub>X+R6G</sub>) 10<sup>-4</sup> монослоя R6G, где X – чистая подложка CaF<sub>2</sub> или Se нанопокрyтие.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенная работа была направлена на систематическое изучение влияния длительности ультракоротких лазерных импульсов ближнего ИК-диапазона (длина волны  $\approx 1030$  нм) на процесс лазерно-абляционной генерации наночастиц в воздухе и жидких средах, в связи с чем основные результаты можно представить следующим образом:

1) Одноимпульсные пороговые значения плотности энергии откольной абляции массивных мишеней золота, серебра, кремния и селена в воздухе и жидких средах (деионизированная вода, изопропиловый спирт) ультракороткими (0.3 – 10 пс) импульсами при фиксированных энергии и фокусировке с увеличением длительности лазерных импульсов демонстрируют рост от 3 до 7 раз в диапазоне от 0.15 до 3 Дж/см<sup>2</sup>;

2) С помощью мультиспектрального анализа коэффициента экстинкции коллоидных растворов в диапазоне от 300 до 1100 нм установлено, что количество аблированного вещества и глубина абляционного рельефа обладают минимумом при генерации коллоидных растворов наночастиц золота, серебра, кремния и селена импульсами фемто-/пикосекундного диапазона с фиксированной энергией (6 мкДж), соответствующей критической мощности самофокусировки в деионизированной воде ( $\geq 2$  МВт при длительности  $\sim 3$  пс) или изопропиловом спирте ( $\geq 0.7$  МВт при длительности  $\sim 9$  пс).

4) Выход разных фракций коллоидных частиц (наночастиц и субмикрочастиц) в процессе лазерной абляции импульсами фемто-/пикосекундного диапазона при фиксированных энергии и фокусировке изменяется разнонаправленно в зависимости от длительности лазерных импульсов.

5) Отработана методика высокоэффективной генерации НЧ селена методом лазерной абляции в деионизированной воде с выносом массы до мг/с.

**Список сокращений и условных обозначений**

НЧ – наночастицы

ЛА – лазерная абляция

УКИ – ультракороткие импульсы

СК – суперконтинуум

ДТМ – двухтемпературная модель

СЭМ – сканирующая электронная температура

FWHM – full width at half maximum

LIBS – laser-induced breakdown spectroscopy

ИП – изопропиловый спирт

МД – молекулярная динамика

ЛИППС - лазерно-индуцированные поверхностные периодические структуры

SCP - Central Symmetry Parameter

ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

ИК – инфракрасный

МЗП – межзонные переходы

ЛПР – локализованный поверхностный плазмонный резонанс

ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия

ДРС – динамическое рассеяние света

УФ – ультрафиолет

РФС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

### Благодарности

В заключение хочу выразить благодарность моему научному руководителю Кудряшову Сергею Ивановичу не только за переданный опыт и знания, помощь в проведении и написании работы, но и за поддержку в трудных жизненных ситуациях.

Выражаю благодарность научному консультанту Ионину Андрею Алексеевичу за советы и рекомендации по улучшению работы. Спасибо Заярному Дмитрию Альбертовичу за помощь в освоении оборудования и проведении экспериментов, Руденко Андрею Андреевичу – за руководство по характеристике методом сканирующей электронной микроскопии. Благодарю Хмельницкого Романа Абрамовича за переданный опыт в области инфракрасной спектроскопии и повышение морального духа, необходимого для написания диссертации. Благодарю Клевкова Юрия Викторовича за предоставление селеновых образцов.

Отдельное спасибо студентам и аспирантам лаборатории Газовых лазеров за поддержку и помощь в проводимых исследованиях.

Выражаю благодарность сотрудникам Института общей физики РАН - Барминой Екатерине Владимировне, Симакину Александру Владимировичу, Жильниковой Маргарите Игоревне за ценные советы, критику и проведение измерений размеров НЧ, - и моим соавторам: Толордаве Этери Ромеовне за проведение биомедицинских исследований, Иванову Дмитрию Сергеевичу и Мартину Гарсиа за советы и численное моделирование процессов лазерной абляции, Ледневу Василию Николаевичу и Першину Сергею Михайловичу за помощь в изучении абляционных факелов.

Огромное спасибо моим родителям, Любови Павловне и Николаю Ивановичу Сараевым, и сестре Светлане за постоянную поддержку и мотивацию.

*Per aspera ad astra!*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miki A., Ye S., Osawa M., «Surface-enhanced IR absorption on platinum nanoparticles: an application to real-time monitoring of electrocatalytic reactions», *Chem. Comm.*, т. 14, pp.1500-1501, 2002.
2. Huo S.J., Xue X.K., Li Q.X., Xu S.F., Cai W.B., «Seeded-growth approach to fabrication of silver nanoparticle films on silicon for electrochemical ATR Surface-enhanced IR absorption spectroscopy», *J. of Phys.Chem. B*, т. 110, №51, pp.25721-25728, 2006.
3. Talley C.E., Jackson J.B., Oubre C., Grady N.K., Hollars C.W., Lane S.M., Huser T.R., Nordlander P., Halas N.J., «Surface-enhanced Raman scattering from individual Au nanoparticles and nanoparticle dimer substrates», *Nano Lett.*, т. 5, №8, pp.1569-1574, 2005.
4. Jackson J.B., Halas N.J., «Surface-enhanced Raman scattering on tunable plasmonic nanoparticle substrates», *Proceedings of the National Academy of Sciences*, т. 101, №52, pp.17930-17935, 2004.
5. Kneipp K., Kneipp H., Kneipp J., «Surface-enhanced Raman scattering in local optical fields of silver and gold nanoaggregates from single-molecule Raman spectroscopy to ultrasensitive probing in live cells», *Accounts of chemical research*, т. 39, №7, pp.443-450, 2006.
6. Monticone F., Alu A., «Metamaterials and plasmonics: From nanoparticles to nanoantenna arrays, metasurfaces, and metamaterials», *Chinese Phys. B*, т. 23, №4, p.047809, 2014.
7. Argyropoulos C., Monticone F., D'Aguzzo G., Alù A., «Plasmonic nanoparticles and metaSurf.s to realize Fano spectra at ultraviolet wavelengths», *Appl. Phys. Lett.*, т. 103, №14, p.143113, 2013.
8. Sautter J., Staude I., Decker M., Rusak E., Neshev D.N., Brener I., Kivshar, Y.S., «Active tuning of all-dielectric metasurfaces», *ACS nano*, т. 9, №4, pp.4308-4315, 2015.
9. Campione S., Guclu C., Ragan R., Capolino F., «Fano resonances in metaSurf.s made of linear trimers of plasmonic nanoparticles», *Opt. Lett.*, т. 38, №24, pp.5216-5219, 2013.
10. Fojtik A., Henglein A., «Laser Ablation of Films and Suspended Particles in a Solvent: Formation of Cluster and Colloid Solutions», *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, т. 97, pp.252-254, 1993.
11. Riet E.V.D., Nillesen C.J.C.M., Dieleman J., «Reduction of droplet emission and target roughening in laser ablation and deposition of metals», *J. of Appl. Phys.*, т. 74, №3, pp.2008-2012, 1993.
12. Mihailov S., Lazare S., «Fabrication of refractive microlens arrays by excimer laser ablation of amorphous Teflon», *Appl. Opt.*, т. 32, №31, pp.6211-6218, 1993.
13. Esenaliev R.O., Oraevsky A.A., Letokhov V.S., Karabutov A.A., Malinsky T.V., «Studies of acoustical and shock waves in the pulsed laser ablation of biotissue», *Lasers in surgery and medicine*, т. 13, №4, pp.470-484, 1993.

14. Sajti C.L., Sattari R., Chichkov B.N., Barcikowski S., «Gram scale synthesis of pure ceramic nanoparticles by laser ablation in liquid», *J. of Phys.Chem. C*, т. 114, №6, pp.2421-2427, 2010.
15. Intartaglia R., Bagga K., Brandi F., «Study on the productivity of silicon nanoparticles by picosecond laser ablation in water: towards gram per hour yield», *Opt. express*, т. 22, №3, pp.3117-3127, 2014.
16. Zhu X., Naumov A.Y., Villeneuve D.M., Corkum P.B., «Influence of laser parameters and material properties on micro drilling with femtosecond laser pulses», *Appl. Phys. A*, т. 69, №1, pp.S367-S371, 1999.
17. Shaheen M.E., Gagnon J.E., Fryer B.J., «Laser ablation of iron: a comparison between femtosecond and picosecond laser pulses», *J. of Appl. Phys.*, т. 114, №8, p.083110, 2013.
18. Artyukov I.A.E., Zayarniy D.A., Ionin A.A., Kudryashov S.I., Makarov S.V., Saltuganov P.N., «Relaxation phenomena in electronic and lattice subsystems on iron surface during its ablation by ultrashort laser pulses», *JETP lett.*, т. 99, №1, pp.51-55. 2014.
19. Neuenschwander B., Jaeggi B., Schmid M., Hennig G., «Surface structuring with ultra-short laser pulses: Basics, limitations and needs for high throughput», *Phys. Procedia*, т. 56, pp.1047-1058, 2014.
20. Smirnov N.A., Kudryashov S.I., Danilov P.A., Rudenko A.A., Gakovic B., Milovanović D., Ionin A.A., Nastulyavichus A.A., Umanskaya S.F., «Microprocessing of a steel surface by single pulses of variable width», *Las. Phys. Lett.*, т. 16, №5, p.056002? 2019.
21. Shih C.Y., Wu C., Shugaev M.V., Zhigilei L.V., «Atomistic modeling of nanoparticle generation in short pulse laser ablation of thin metal flms in water», *J. Colloid Interface Sci.* т. 489, pp.3–17, 2017.
22. Barcikowski S., Hahn A., Kabashin A.V., Chichkov B.N., «Properties of nanoparticles generated during femtosecond laser machining in air and water», *Appl. Phys. A*, т. 87, №1, pp.47-55, 2007.
23. Starinskiy S.V., Shukhov Y.G., Bulgakov A.V., «Laser-induced damage thresholds of gold, silver and their alloys in air and water», *Appl. Surf. Sci.*, т. 396, pp.1765–1774, 2017.
24. Shaheen M.E., Gagnon J.E., Fryer B.J., «Femtosecond laser ablation of brass in air and liquid media», *J. Appl. Phys.* т. 113, №213, p.106, 2013.
25. Riabinina D., Chaker M., Margot J., «Dependence of gold nanoparticle production on pulse duration by laser ablation in liquid media», *Nanotechnology*, т. 23, №13, p.135603, 2012.
26. Kuzmin P. G., G. A. Shafeev, V. V. Bukin, S. V. Garnov, C. Farcau, R. Carles, B. Warot-Fontrose, V. Guieu, G. Viau, «Silicon nanoparticles produced by femtosecond laser ablation in ethanol: size control, structural characterization, and optical properties», *J. of Phys.Chem. C*, т. 114, №36, pp. 15266-15273, 2010.

27. Marburger J.H., "Self-focusing: Theory», *Prog. Quant. Electr.*, т. 4, pp.35–110, 1975.
28. Liu H., Chen F., Wang X., Yang Q., Bian H., Si J., Hou X., «Influence of liquid environments on femtosecond laser ablation of silicon», *Thin Solid Films*, т. 518, №18, pp.5188-5194, 2010.
29. Wang C., Fu Y., Zhou Z., Cheng Y., Xu Z., "Femtosecond filamentation and supercontinuum generation in silver-nanoparticle-doped water», *Appl. Phys. Lett.*, т. 90, №18, p.181119, 2007.
30. Vasa P., Singh M., Bernard R., Dharmadhikari A.K., Dharmadhikari J.A., Mathur D., «Supercontinuum generation in water doped with gold nanoparticles», *Appl. Phys. Lett.*, т. 103, №11, p.111109, 2013.
31. Кудряшов С.И., Самохвалов А.А., Агеев Э.И., Вейко В.П., «Сверхбыстрая широкополосная нелинейная спектроскопия коллоидного раствора золотых наночастиц», *Письма в ЖЭТФ*, т. 109, №5, pp.301-305, 2019.
32. Жуков В.П., Чулков Е.В., «Фемтосекундная динамика электронов в металлах», *УФН*, т. 179, p.113, 2009.
33. Коротеев Н.И., Шумай И.Л., Физика мощного лазерного излучения, Наука, Москва, 1991.
34. Anisimov S. I., Kapeliovich B. L., Perel'man T. L., «Electron emission from metal Surf.s exposed to ultrashort laser pulses», *Sov. Phys.-JETP*, т. 39, №2, 1974.
35. Ashcroft N. W., Mermin N. D., Solid State Phys. Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976.
36. Stuart B.C., Feit M.D., Herman S., Rubenchik A.M., Shore B.W., Perry M.D., «Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics», *Phys. Rev. B*, т. 53, №4, p.1749, 1996.
37. Wu C., Zhigilei L.V., «Microscopic mechanisms of laser spallation and ablation of metal targets from large-scale molecular dynamics simulations», *Appl. Phys. A*, т. 114, №1, pp.11-32, 2014.
38. Ионин А.А., Кудряшов С.И., Самохин А.А., «Абляция поверхности материалов под действием ультракоротких лазерных импульсов», *УФН*, т. 187, №2, pp.159-172, 2017.
39. Inogamov N.A., Zhakhovskii V.V., Ashitkov S.I., Petrov Y.V., Agranat M.B., Anisimov S.I., Nishihara K., Fortov V.E., «Nanospallation induced by an ultrashort laser pulse», *J. of Exp. and Theor. Phys.*, т. 107, №1, p.1, 2008.
40. Ashitkov S.I., Inogamov N.A., Zhakhovskii V.V., Emirov Y.N., Agranat M.B., Oleinik I.I., Anisimov S.I., Fortov V.E.E., «Formation of nanocavities in the surface layer of an aluminum target irradiated by a femtosecond laser pulse», *JETP lett.*, т. 95, №4, pp.176-181, 2012.
41. Petrov Y.V., Khokhlov V.A., Zhakhovsky V.V., Inogamov N.A., «Hydrodynamic phenomena induced by laser ablation of metal into liquid», *Appl. Surf. Sci.*, т. 492, p. 285-297, 2019.

42. Inogamov N.A., Zhakhovsky V.V., Petrov Y.V., Khokhlov V.A., Ashitkov S.I., Khishchenko K.V., Migdal K.P., Ilnitsky D.K., Emirov Y.N., Komarov P.S., Shepelev V.V., «Electron-Ion Relaxation, Phase Transitions, and Surface Nano-Structuring Produced by Ultrashort Laser Pulses in Metals», *Contr. to Plasma Phys.*, т. 53, №10, pp.796-810, 2013.
43. Bulgakova N.M., Stoian R., Rosenfeld A., Hertel I.V., Campbell, E.E.B., «Electronic transport and consequences for material removal in ultrafast pulsed laser ablation of materials», *Phys. Review B*, т. 69, №5, p.054102, 2004.
44. Stoian R., Ashkenasi D., Rosenfeld A., Campbell E.E.B., «Coulomb explosion in ultrashort pulsed laser ablation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>», *Phys. Rev. B*, т. 62, №19, p.13167, 2000.
45. Lorazo P., Lewis L.J., Meunier M., «Short-pulse laser ablation of solids: from phase explosion to fragmentation», *Phys. Rev. Lett.*, т. 91, №22, p.225502, 2003.
46. De Giacomo A., De Bonis A., Dell’Aglia M., De Pascale O., Gaudio R., Orlando S., Santagata A., Senesi G.S., Taccogna F., Teghil R., «Laser ablation of graphite in water in a range of pressure from 1 to 146 atm using single and double pulse techniques for the production of carbon nanostructures», *J. Phys. Chem. C*, т. 115, pp. 5123-5130, 2011.
47. De Bonis A., Sansone M., D’Alessio L., Galasso A., Santagata A., Teghil R., «Dynamics of laser-induced bubble and nanoparticles generation during ultra-short laser ablation of Pd in liquid», *J. Phys. D Appl. Phys.*, т. 46, p. 44530, 2013.
48. De Giacomo A., Dell’Aglia M., Santagata A., Gaudio R., De Pascale O., Wagener P., Messina G., Compagnini G., Barcikowski S., «Cavitation dynamics of laser ablation of bulk and wire-shaped metals in water during nanoparticles production», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, т. 15, pp. 3083-3092, 2013.
49. V. Amendola, M. Meneghetti, «What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution?» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, т. 15, pp. 3027-3046, 2013.
50. G. W. Yang, «Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals», *Prog. Mater. Sci.*, т. 52, №648, 2007.
51. Saito K., Takatani K., Sakka T., Ogata Y. H., «Observation of the light emitting region produced by pulsed laser irradiation to a solid–liquid interface», *Appl. Surf. Sci.*, т. 56 pp.197–198, 2002.
52. He C., Sasaki T., Shimizu Y., Koshizaki N., «Synthesis of ZnO nanoparticles using nanosecond pulsed laser ablation in aqueous media and their self-assembly towards spindle-like ZnO aggregates», *Appl. Surf. Sci.*, т. 254, №7, pp.2196-2202, 2008.
53. Sasaki T., Shimizu Y., Koshizaki N., «Preparation of metal oxide-based nanomaterials using nanosecond pulsed laser ablation in liquids», *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chem.*, т. 182, №3, pp.335-341, 2006.

54. Abderrafi K., García Calzada R., Gongalsky M.B., Suárez I., Abarques R., Chirvony V.S., Timoshenko V.Y., Ibáñez R., Martínez-Pastor J.P., «Silicon nanocrystals produced by nanosecond laser ablation in an organic liquid», *J. of Phys.Chem. C*, т. 115, №12, pp.5147-5151, 2011.
55. Bärsch N., Jakobi J., Weiler S., Barcikowski S., «Pure colloidal metal and ceramic nanoparticles from high-power picosecond laser ablation in water and acetone», *Nanotechnology*, т. 20, №44, p.445603, 2009.
56. Giorgetti E., Giusti A., Laza S.C., Marsili P., Giammanco F., «Production of colloidal gold nanoparticles by picosecond laser ablation in liquids» *Phys. St. solidi (a)*, т. 204(6), pp.1693-1698, 2007.
57. Kabashin A.V., Meunier M., «Synthesis of colloidal nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold in water», *J. of Appl. Phys.*, т. 94, №12, pp.7941-7943, 2003.
58. Kabashin A.V., Meunier M., Kingston C., Luong J.H., «Fabrication and characterization of gold nanoparticles by femtosecond laser ablation in an aqueous solution of cyclodextrins», *J. Of Phys.Chem. B*, т. 107, №19, pp.4527-4531, 2003.
59. Stuart B.C., Feit M.D., Rubenchik A.M., Shore B.W., Perry, M.D., «Laser-induced damage in dielectrics with nanosecond to subpicosecond pulses», *Phys. Rev. Lett.*, т. 74, №12, p.2248, 1995.
60. Pronko P.P., Dutta S.K., Du D., Singh R.K., «ThermoPhys.effects in laser processing of materials with picosecond and femtosecond pulses», *J. of Appl. Phys.*, т. 78, №10, pp.6233-6240, 1995.
61. Sallé B., Gobert O., Meynadier P., Perdrix M., Petite G., Semerok A., «Femtosecond and picosecond laser microablation: ablation efficiency and laser microplasma expansion», *Appl. Phys. A*, т. 69, №1, pp.S381-S383, 1999.
62. Semerok A., Salle B., Wagner J.F., Petite G., «Femtosecond, picosecond, and nanosecond laser microablation: Laser plasma and crater investigation», *Laser and Particle Beams*, т. 20, №1, pp.67-72, 2002.
63. Amoruso S., Ausanio G., Barone A.C., Bruzzese R., Gragnaniello L., Vitiello M., Wang X., «Ultrashort laser ablation of solid matter in vacuum: a comparison between the picosecond and femtosecond regimes», *J. of Phys. B: Atomic, Molecular and Optical Phys.*, т. 38, №20, p.L329, 2005.
64. Chichkov B.N., Momma C., Nolte S., Von Alvensleben F., Tünnermann A., «Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids», *Appl. Phys. A*, т. 63, №2, pp.109-115, 1996.
65. Barcikowski S., Menéndez-Manjón A., Chichkov B., Brikas M., Račiukaitis G., «Generation of nanoparticle colloids by picosecond and femtosecond laser ablations in liquid flow», *Appl. Phys. Lett.*, т. 91, №8, p.083113, 2007.
66. Shih C.Y., Streubel R., Heberle J., Letzel A., Shugaev M.V., Wu C., Schmidt M., Gökce B., Barcikowski S., Zhigilei L.V., «Two mechanisms of nanoparticle generation in picosecond laser

ablation in liquids: the origin of the bimodal size distribution», *Nanoscale*, т. 10, №15, pp.6900-6910, 2018.

67. Bonse J., Baudach S., Krüger J., Kautek W., Lenzner M., «Femtosecond laser ablation of silicon—modification thresholds and morphology», *Appl. Phys. A*, т. 74, №1, pp.19-25, 2002.

68. Inasawa S., Sugiyama M., Yamaguchi Y., «Laser-induced shape transformation of gold nanoparticles below the melting point: the effect of Surf. melting», *J. of Phys.Chem. B*, т. 109, №8, pp.3104-3111, 2005.

69. Yamada K., Tokumoto Y., Nagata T., Mafuné F., «Mechanism of laser-induced size-reduction of gold nanoparticles as studied by nanosecond transient absorption spectroscopy», *J. of Phys.Chem. B*, т. 110, №24, pp.11751-11756, 2006.

70. Grua P., Morreeuw J.P., Bercegol H., Jonusauskas G., Vallée F., «Electron kinetics and emission for metal nanoparticles exposed to intense laser pulses», *Phys. Rev. B*, т. 68, №3, p.035424, 2003.

71. Link S., Burda C., Nikoobakht B., El-Sayed M.A., «Laser-induced shape changes of colloidal gold nanorods using femtosecond and nanosecond laser pulses», *J. of Phys.Chem. B*, т. 104, №26, pp.6152-6163, 2000.

72. Kamat P.V., Flumiani M., Hartland G.V., «Picosecond dynamics of silver nanoclusters. Photoejection of electrons and fragmentation», *J. of Phys.Chem. B*, т. 102, №17, pp.3123-3128, 1998.

73. Besner S., Kabashin A.V., Meunier M., «Fragmentation of colloidal nanoparticles by femtosecond laser-induced supercontinuum generation», *Appl. Phys. Lett.*, т. 89, №23, p.233122, 2006.

74. Videla F.A., Torchia G.A., Schinca D.C., Scaffardi L.B., Moreno P., Méndez C., Giovanetti L.J., Ramallo Lopez J.M., Roso L., «Analysis of the main optical mechanisms responsible for fragmentation of gold nanoparticles by femtosecond laser radiation», *J. of Appl. Phys.*, т. 107, №11, p.114308, 2010.

75. Shafeev G.A., Freysz E., Bozon-Verduraz F., «Self-influence of a femtosecond laser beam upon ablation of Ag in liquids», *Appl. Phys. A*, т. 78, №3, pp.307-309, 2004.

76. Haiss W., Thanh N.T., Aveyard J., Fernig D.G., «Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV– Vis spectra», *Anal. Chem.*, т. 79, №11, pp. 4215-4221, 2007.

77. Khlebtsov N.G., «Determination of size and concentration of gold nanoparticles from extinction spectra», *Anal. Chem.*, т. 80, №17, pp. 6620-6625, 2008.

78. Климов В.В., Наноплазмоника, Физматлит, 2010.

79. Miroshnichenko, A.E. Kivshar Y.S., «Fano resonances in all-dielectric oligomers», *Nano Lett.*, т. 12, №12, pp.6459-6463, 2012.

80. Krasnok A.E., Miroshnichenko A.E., Belov P.A., Kivshar Y.S., «All-dielectric optical nanoantennas», *Opt. Express*, т. 20, №18, pp.20599-20604, 2012.

81. Staude I., Miroshnichenko A.E., Decker M., Fofang N.T., Liu S., Gonzales E., Dominguez J., Luk T.S., Neshev D.N., Brener, I. Kivshar Y., «Tailoring directional scattering through magnetic and electric resonances in subwavelength silicon nanodisks», *ACS nano*, т. 7, №9, pp.7824-7832, 2013.
82. Xiao Y-F., Liu Y-C., Li B-B., Chen Y-L., Li Y., Gong Q., «Strongly enhanced light-matter interaction in a hybrid photonic-plasmonic resonator», *Phys. Rev. A*, т. 85, №3, p. 031805, 2012.
83. Shibanuma T., Grinblat G., Albella P., Maier S.A., «Efficient third harmonic generation from metal–dielectric hybrid nanoantennas», *Nano Lett.*, т. 17, №4, pp. 2647-2651, 2017.
84. Grinblat G., Berte R., Nielsen M.P., Li Y., Oulton R.F, Maier S.A., «Sub-20 fs All-Optical Switching in a Single Au-Clad Si Nanodisk», *Nano Lett.*, т. 18, №12, pp. 7896–7900, 2018.
85. Perez D., Beland L. K., Deryng D., Lewis L. J., Meunier M., «Numerical study of the thermal ablation of wet solids by ultrashort laser pulses», *Phys. Rev. B*, т. 77, p. 014108, 2008.
86. Povarnitsyn M.E., Itina T.E., Hydrodynamic modeling of femtosecond laser ablation of metals in vacuum and in liquid, *Appl. Phys. A*, т. 117, №1, pp. 175-178, 2014.
87. Ivanov D. S., Blumenstein A., Ihlemann J., Simon P., Garcia M. E., Rethfeld B., «Molecular dynamics modeling of periodic nanostructuring of metals with a short UV laser pulse under spatial confinement by a water layer», *Appl. Phys. A*, т. 123, № 12, p. 744, 2017.
88. Baudalet M., Guyon L., Yu J., Wolf J.P., Amodeo T., Fréjafon E., Laloi P., «Femtosecond time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy for detection and identification of bacteria: A comparison to the nanosecond regime», *J. of Appl. Phys.*, т. 99, №8, p.084701, 2006.
89. Labutin T.A., Lednev V.N., Ilyin A.A., Popov A.M., «Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy», *J. of Anal. Atom. Spectrometry*, т. 31, №1, pp.90-118, 2016.
90. Hwang D.J., Jeon H., Grigoropoulos C.P., Yoo J., Russo R.E., «Femtosecond laser ablation induced plasma characteristics from submicron craters in thin metal film», *Appl. Phys. Lett.*, т. 91, №25, p.251118, 2007.
91. Axente E., Noël S., Hermann J., Sentis M., Mihailescu I.N., «Correlation between plasma expansion and damage threshold by femtosecond laser ablation of fused silica», *J. of Phys. D: Appl. Phys.*, т. 41, №10, p.105216, 2008.
92. Harilal S.S., Farid N., Hassanein A., Kozhevin V.M., «Dynamics of femtosecond laser produced tungsten nanoparticle plumes», *J. of Appl. Phys.*, т. 114, №20, p.203302, 2013.
93. Amoroso S., Bruzzese R., Spinelli N., Velotta R., Vitiello M., Wang X., Ausanio G., Iannotti V., Lanotte L., «Generation of silicon nanoparticles via femtosecond laser ablation in vacuum», *Appl. Phys. Lett.*, т. 84, №22, pp.4502-4504, 2004.
94. Ahmat L., Ahmed I., Nadeem A., «Infrared laser induced plasma diagnostics of silver target», *Phys. of Plasmas*, т. 21, №9, p.093501, 2014.

95. Mateo M.P., Piñon V., Anglos D., Nicolas G., «Effect of ambient conditions on ultraviolet femtosecond pulse laser induced breakdown spectra», *Spectrochimica Acta Part B: Atom. Spectroscopy*, т. 74, pp.18-23, 2012.
96. Golik S.S., Bukin O.A., Il'in A.A., Sokolova E.B., Kolesnikov A.V., Babiý M.Y., Kul'chin, Y.N., Gal'chenko A.A., «Determination of detection limits for elements in water by femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy», *J. of Appl. Spectroscopy*, т. 79, №3, pp.471-476, 2012.
97. Ilyin A.A., Golik, S.S., «Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy of sea water», *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, т. 87, pp.192-197, 2013.
98. Koch S., Garen W., Müller M., Neu W., «Detection of chromium in liquids by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)», *Appl. Phys. A*, т. 79, №4-6, pp.1071-1073, 2004.
99. De Giacomo A., Dell'Aglio M., De Pascale O., Capitelli M., «From single pulse to double pulse ns-laser induced breakdown spectroscopy under water: elemental analysis of aqueous solutions and submerged solid samples», *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, т. 62, №8, pp.721-738, 2007.
100. Lazic V., Laserna J.J., Jovicevic S., «Insights in the laser induced breakdown spectroscopy signal generation underwater using dual pulse excitation—Part II: Plasma emission intensity as a function of interpulse delay», *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, т. 82, pp.50-59, 2013.
101. De Giacomo A., Dell'Aglio M., Gaudiuso R., Amoruso S., De Pascale O., «Effects of the background environment on formation, evolution and emission spectra of laser-induced plasmas», *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, т. 78, pp.1-19, 2012.
102. De Giacomo A., Dell'Aglio M., Colao F., Fantoni R., Lazic V., «Double-pulse LIBS in bulk water and on submerged bronze samples», *Appl. Surf. science*, т. 247, №1-4, pp.157-162, 2005.
103. Ivanov D.S., Zhigilei L.V., «Combined atomistic-continuum modeling of short-pulse laser melting and disintegration of metal films», *Phys. Rev. B*, т. 68, p. 064114, 2003.
104. Inogamov N.A., Zhakhovsky V.V., Petrov Y.V., Khokhlov V.A., Ashitkov S.I., Migdal K.P., Il'nitsky D.K., Emirov Y.N., Khishchenko K.V., Komarov P.S., Shepelev V.V., «Ultrashort laser-matter interaction at moderate intensities: two-temperature relaxation, foaming of stretched melt, and freezing of evolving nanostructures», *Fundamentals of Laser-Assisted Micro-and Nanotechnologies*, т. 9065, p. 906502, 2013.
105. Anisimov S. I., Kapeliovich B. L., Perel'man T. L., «Electron Emission from Metal Surf.s Exposed to Ultrashort Laser Pulses», *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, т. 66, p. 776, 1974.
106. Blumenstein A., Zijlstra E.S., Ivanov D.S., Weber S.T., Zier T., Kleinwort F., Rethfeld B., Ihlemann J., Simon P., Garcia M.E., «Wavelength-dependent reflectivity changes on gold at elevated electronic temperatures» *arXiv preprint*, 2018.

107. Leveugle E., Ivanov D.S., Zhigilei L.V., «Photochemical spallation of molecular and metal targets: molecular dynamic study», *Appl. Phys. A*, т. 79, pp. 1643-1655, 2004.

108. Ivanov D.S., Lipp V.P., Rethfeld B., Garcia M.E., «Molecular-dynamics study of the mechanism of short-pulse laser ablation of single-crystal and polycrystalline metallic targets», *J. Opt. Technol.*, т. 81, p. 250, 2014.

109. Ivanov D.S., Rethfeld B.C., O'Connor G.M., Glynn T.J., Volkov A.N., L.V. Zhigilei, «The Mechanism of Nanobump Formation in Femtosecond Pulse Laser Nanostructuring of Thin Metal Films», *Appl. Phys. A*, т. 92, p. 791, 2008.

110. Ivanov D.S., Kuznetsov A.I., Lipp V.P., Rethfeld B., Chichkov B.N., Garcia M.E., Schulz W., «Short Laser Pulse Surf. Nanostructuring on Thin Metal Films: Direct Comparison of Molecular Dynamics Modeling and Experiment», *Appl. Phys. A*, т. 111, p. 675, 2013.

111. Ivanov D.S., Lipp V.P., Blumenstein A., Veiko V.P., Yakovlev E.B., Roddatis V.V., Garcia M.E., Rethfeld B., Ihlemann J., Simon P., «Experimental and Theoretical Investigation of Periodic Nanostructuring of Au with UV Laser Near the Ablation Threshold», *Phys. Rev. Appl.*, т. 4, p. 064006, 2015.

112. Ivanov D.S., Blumenstein A., Ihlemann J., Simon P., Garcia M.E., Rethfeld B., «Molecular Dynamics Modeling of Periodic Nanostructuring of Metals with a Short UV Laser Pulse under Spatial Confinement by a Water Layer», *Appl. Phys. A*, т. 123, p. 744, 2017.

113. Zhakhovskii V.V., Inogamov N.A., Petrov Yu.V., Ashitkov S.I., Nishihara K., «Molecular dynamics simulation of femtosecond ablation and spallation with different interatomic potentials», *Appl. Surf. Sci.*, т. 255, p. 9592, 2009.

114. Philipp H.R., Palik E.D., Handbook of optical constants of solids, Palik (Ed.), Academic, Orlando, 1985.

115. Голосов Е.В., Ионин А.А., Колобов Ю.Р., Кудряшов С.И., Лигачев А.Е., Новоселов Ю.Н., Селезнев Л.В., Сеницын Д.В., «Сверхбыстрые изменения оптических свойств поверхности титана и фемтосекундная лазерная запись одномерных квазипериодических нанорешеток ее рельефа», *ЖЭТФ*, т. 140, №1, p.21, 2011.

116. Hashida M., Semerok A.F., Gobert O., Petite G., Izawa Y., «Ablation threshold dependence on pulse duration for copper», *Appl. Surf. Sci.*, т. 197, pp. 862-867, 2002.

117. Kautek W., Krüger J., Lenzner M., Sartania S., Spielmann C., Krausz F., «Laser ablation of dielectrics with pulse durations between 20 fs and 3 ps», *Appl. Phys. Lett.*, т. 69, №21, pp. 3146-3148, 1996.

118. Bolz R.E., Tuve G.L., «CRC Handbook of Tables for Appl. Engineering Science» (2ed.), 1973.

119. Agranat M.B., Anisimov S.I., Ashitkov S.I., Zhakhovskii V.V., Inogamov N.A., Nishihara K., Petrov Y.V., «Nanospallation induced by a femtosecond laser pulse», *Laser-Induced Damage in Optical Materials*, т. 6720, p. 672002, 2007.
120. Inogamov N., Zhakhovsky V., Khokhlov V., «Laser ablation of metal into liquid: Near critical point phenomena and hydrodynamic instability», *AIP Conference Proceedings*, т. 1979, №1, p. 190001, 2018.
121. Ashitkov S.I., Romashevskii S.A., Komarov P.S., Burmistrov A.A., Zhakhovskii V.V., Inogamov N.A., Agranat M.B., «Formation of nanostructures under femtosecond laser ablation of metals», *Quant. El.*, т.45, №6, p.547, 2015.
122. Gurevich E.L., Levy Y., Gurevich S.V., Bulgakova N.M., «Role of the temperature dynamics in formation of nanopatterns upon single femtosecond laser pulses on gold», *Phys. Rev. B*, т. 95, №5, p. 054305, 2017.
123. Ionin A.A., Kudryashov S.I., Makarov S.V., Levchenko A.O., Rudenko A.A., Saraeva I.N., Zayarny D.A., Nathala C.R., Husinsky W., «Nanoscale Surf. boiling in sub-threshold damage and above-threshold spallation of bulk aluminum and gold by single femtosecond laser pulses», *Las. Phys. Lett.*, т. 13, №2, p. 025603, 2015.
124. Van Driel H.M., Sipe J.E., Young J.F., «Laser-induced periodic Surf. structure on solids: a universal phenomenon», *Phys. Rev. Lett.*, т. 49, №26, p. 1955, 1982.
125. Ivanov D.S., Rethfeld B.C., «The Effect of Pulse Duration on the Character of Laser Heating: Photo-Mechanical vs. Photo-Thermal Damage of Metal Targets», *Appl. Surf. Sci.*, т. 255, p. 9724, 2009.
126. Liu W., Kosareva O., Golubtsov I.S., Iwasaki A., Becker A., Kandidov V.P., Chin S.L., «Femtosecond laser pulse filamentation versus optical breakdown in H<sub>2</sub>O», *Appl. Phys. B*, т. 76, №3, pp. 215-229, 2003.
127. Daminelli G., Krüger J., Kautek W., «Femtosecond laser interaction with silicon under water confinement», *Thin Solid Films*, т. 467, №1-2, pp. 334-341, 2004.
128. Choi T.Y., Grigoropoulos C.P., «Plasma and ablation dynamics in ultrafast laser processing of crystalline silicon», *J. of Appl. Phys.*, т. 92, №9, pp. 4918-4925, 2002.
129. Chen J.K., Latham W.P., Beraun J.E., «The role of electron–phonon coupling in ultrafast laser heating», *J. of las. Appl.*, т. 17, №1, pp. 63-68, 2005.
130. Ionin A.A., Kudryashov S.I., Seleznev L.V., Sinitsyn D.V., Bunkin A.F., Lednev V.N., Pershin S.M., «Thermal melting and ablation of silicon by femtosecond laser radiation», *JETP*, т. 116, №3, pp. 347-362, 2013.
131. Fork D.K., Anderson G.B., Boyce J.B., Johnson R.I., Mei P., «Capillary waves in pulsed excimer laser crystallized amorphous silicon», *Appl. Phys. Lett.*, т. 68, №15, pp.2138-2140, 1996.

132. NIST Atomic Spectra Database (version 5.4), 2016.  
[http://Phys.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines\\_form.html](http://Phys.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html)
133. Ren J., Kelly M., Hesselink L., «Laser ablation of silicon in water with nanosecond and femtosecond pulses», *Opt. Lett.*, т. 30, №13, pp. 1740-1742, 2005.
134. Ionin A., Ivanova A., Khmel'nitskii R., Klevkov Y., Kudryashov S., Mel'nik N., Nastulyavichus A., Rudenko A., Saraeva I., Smirnov N., Zayarny D., «Milligram-per-second femtosecond laser production of Se nanoparticle inks and ink-jet printing of nanophotonic 2D-patterns», *Appl. Surf. Sci.*, т. 436, pp. 662-669, 2018.
135. Khlebtsov N. G., Bogatyrev V. A., Dykman L. A., Melnikov A. G., «Spectral extinction of colloidal gold and its biospecific conjugates», *J. Coll. Interf. Sci.*, т. 180, pp. 436–445. 1996.
136. Alvarez M. M., Khoury J. T., Schaaff T. G., Shafigullin M. N., Vezmar I., Whetten R. L., «Optical absorption spectra of nanocrystal gold molecules», *J. Phys. Chem. B*, т. 101, pp. 3706–3712, 1997.
137. Danilov P.A., Ionin A.A., Kudryashov S.I., Rudenko A.A., Saraeva I.N., Zayarny D.A., «Non-monotonic variation of Au nanoparticle yield during femtosecond/picosecond laser ablation in water», *Las. Phys. Lett.*, т. 14, №5, p. 056001, 2017.
138. Besner S., Kabashin A.V., Meunier M., «Two-step femtosecond laser ablation-based method for the synthesis of stable and ultrapure gold nanoparticles in water», *Appl. Phys. A*, т. 88, pp. 269–272, 2007.
139. Akman E., Oztoprak B.G., Gunes M., Kacar E., Demir A., «Effect of femtosecond Ti:Sapphire laser wavelengths on plasmonic behaviour and size evolution of silver nanoparticles», *Phot. and Nanost.s-Fundam.s and Appl.*, т. 9, №3, pp. 276-286, 2011.
140. Werner D., Furube A., Okamoto T., Hashimoto S., «Femtosecond laser-induced size reduction of aqueous gold nanoparticles: In situ and pump–probe spectroscopy investigations revealing Coulomb explosion», *J. of Phys. Chem. C*, т. 115, №17, pp. 8503-8512, 2011.
141. Kreibig U., Vollmer M., *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer, Berlin, 1995.
142. Boyd R.W., Shi Z., De Leon I., «The third-order nonlinear optical susceptibility of gold», *Opt. Comm.*, т. 326, pp. 74-79, 2014.
143. Couairon A., Mysyrowicz A., «Femtosecond filamentation in transparent media», *Phys. Rep.*, т. 441, pp. 47–189, 2007.
144. Dey I., Jana K., Fedorov V.Y., Koulouklidis A.D., Mondal A., Shaikh M., Sarkar D., Lad A.D., Tzortzakis S., Couairon A., Kumar G.R., «Highly efficient broadband terahertz generation from ultrashort laser filamentation in liquids», *Nat. comm.*, т. 8, №1, p.1184, 2017.
145. Kotaidis V., Dahmen C., von Plessen G., Springer F., Plech A., «Excitation of nanoscale vapor bubbles at the surface of gold nanoparticles in water», *J. Chem. Phys.*, т. 124, p. 184702, 2006.

146. Kuznetsov A.I., Miroshnichenko A.E., Fu Y.H., Zhang J., Luk'Yanchuk B., «Magnetic light», *Sci. rep.*, т. 2, p.492, 2012.
147. Erley G., Daum, W., «Silicon interband transitions observed at Si (100)–SiO<sub>2</sub> interfaces», *Phys. Rev. B*, т. 58, №4, p.R1734, 1998.
148. Van Overschelde O., Guisbiers G., Snyders R., «Green synthesis of selenium nanoparticles by excimer pulsed laser ablation in water», *APL Mat.*, т. 1, №4, p. 042114, 2013.
149. Singh S.C., Mishra S.K., Srivastava R.K., Gopal R., «Optical properties of selenium quantum dots produced with laser irradiation of water suspended Se nanoparticles», *J. of Phys. Chem. C*, т. 114, №41, pp. 17374-17384, 2010.
150. Kuzmin P.G.E., Shafeev G.A., Voronov V.V., Raspopov R.V., Arianova E.A., Trushina E.N., Gmoshinskii I.V., Khotimchenko S.A.E., «Bioavailable nanoparticles obtained in laser ablation of a selenium target in water», *Quant. El.*, т. 42, №11, p. 1042, 2012.
151. Rajalakshmi M., Arora A.K., «Optical properties of selenium nanoparticles dispersed in polymer», *Sol. St. Comm.*, т. 110, №2, pp.75-80, 1999.
152. Grigor'ev I.S., Meylikhov E.Z., Physical Quantities, Energoatomizdat, 1991.
153. Skalickova S., Milosavljevic V., Cihalova K., Horky P., Richtera L., Adam V., «Selenium nanoparticles as a nutritional supplement», *Nutrition*, т. 33, pp. 83–90, 2017.
154. Nastulyavichus A., Kudryashov S., Smirnov N., Saraeva I., Rudenko A., Tolordava E., Ionin A., Romanova Y., Zayarny D., «Antibacterial coatings of Se and Si nanoparticles», *Appl. Surf. Science*, т. 469, pp.220-225, 2019.
155. Ionin A.A., Ivanova A.K., Khmel'nitskii R.A., Klevkov Y.V., Kudryashov S.I., Levchenko A.O., Nastulyavichus A.A., Rudenko A.A., Saraeva I.N., Smirnov N.A., Zayarny D.A., «Antibacterial effect of the laser-generated Se nanocoatings on Staphylococcus aureus and Pseudomonas aeruginosa biofilms», *Laser Phys. Lett.*, т. 15, №1, p.015604, 2017.
156. Guisbiers G., Wang Q., Khachatryan E., Arellano-Jimenez M.J., Webster T.J., Larese-Casanova P., Nash K.L., «Anti-bacterial selenium nanoparticles produced by UV/VIS/NIR pulsed nanosecond laser ablation in liquids», *Laser Phys. Lett.*, т. 12, pp. 1–8, 2015.
157. Zayarny D.A., Ionin A.A., Kudryashov S.I., Saraeva I.N., Startseva E.D., Khmel'nitskii R.A., «Nonlinear absorption mechanisms during femtosecond laser Surf. ablation of silica glass», *JETP Lett.*, т. 103, №5, pp. 309-312, 2016.
158. Bristow A.D., Rotenberg N., Van Driel H.M., «Two-photon absorption and Kerr coefficients of silicon for 850–2200 nm», *Appl. Phys. Lett.*, т. 90, №19, p.191104, 2007.
159. Ionin A.A., Kudryashov S.I., Seleznev L.V., Sinitsyn D.V., Bunkin A.F., Lednev V.N., Pershin S.M., «Thermal melting and ablation of silicon by femtosecond laser radiation», *J. of Experimental and Theoretical Phys.*, т. 116, №3, pp.347-362, 2013.

160. Ionin A.A., Kudryashov S.I., Samokhin A.A., «Material Surf. ablation produced by ultrashort laser pulses», *Phys.-Uspekhi*, т. 60, №2, p.149, 2017.
161. Shih C.Y., Shugaev M.V., Wu C., Zhigilei L.V., «Generation of subSurf. voids, incubation effect, and formation of nanoparticles in short pulse laser interactions with bulk metal targets in liquid: Molecular dynamics study», *The J. of Phys.Chem. C*, т. 121, №30, pp.16549-16567, 2017.
162. Streubel R., Barcikowski S., Gökce B., «Continuous multigram nanoparticle synthesis by high-power, high-repetition-rate ultrafast laser ablation in liquids», *Opt. Lett.*, т. 41, №7, pp.1486-1489, 2016.
163. <https://srdata.nist.gov/xps/>
164. Gates B., Yin Y., Xia Y., «A solution-phase approach to the synthesis of uniform nanowires of crystalline selenium with lateral dimensions in the range of 10– 30 nm», *J. of the American Chemical Society*, т. 122, №50, pp.12582-12583, 2000.
165. Nagata K., Ishibashi K., Miyamoto Y., «Raman and infrared spectra of rhombohedral selenium», *Japanese J. of Appl. Phys.*, т. 20, №3, p.463, 1981.
166. Gates B., Mayers B., Cattle B., Xia, Y., «Synthesis and characterization of uniform nanowires of trigonal selenium», *Advanced Functional Materials*, т. 12, №3, pp.219-227, 2002.
167. Ionin A.A., Kudryashov S.I., Seleznev L.V., «Near-critical phase explosion promoting breakdown plasma ignition during laser ablation of graphite», *Phys. Rev. E*, т. 82, №1, p.016404, 2010.
168. Kudryashov S.I., Ionov S.G., Zorov N.B., «Microscopic model of charge density distribution for critical and supercritical states of carbon», *Mendeleev communications*, т. 9, №2, pp.61-63, 1999.
169. Cho Y., Huh J.H., Park K.J., Kim K., Lee J., Lee S., «Using highly uniform and smooth selenium colloids as low-loss magnetodielectric building blocks of optical metafluids», *Opt. express*, т. 25, №12, pp.13822-13833, 2017.
170. Toudert J., Serna R., «Interband transitions in semi-metals, semiconductors, and topological insulators: a new driving force for plasmonics and nanophotonics», *Optical Materials Express*, т. 7, №7, pp.2299-2325, 2017.