

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**

Специальность 01.04.21 — Лазерная физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физическом институте им. П. Н. Лебедева Российской академии наук (ФИАН).

Научный кандидат физико-математических наук, доцент

руководитель: **Кудряшов Сергей Иванович**

Научный Доктор физико-математических наук, профессор

консультант: **Ионин Андрей Алексеевич**

Официальные Доктор физико-математических наук **Шафеев Георгий**

оппоненты: **Айратович**, главный научный сотрудник Научного центра волновых исследований Института общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, г. Москва

Кандидат физико-математических наук **Заботнов Станислав Васильевич**, доцент кафедры общей физики и молекулярной электроники Физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, г. Москва

Ведущая Институт теоретической физики им. Л. Д. Ландау, г. организация: Черноголовка

Защита диссертации состоится «20» января 2020 г. В 11:00 ч. на заседании Диссертационного совета Д002.023.03 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физическом институте им. П.Н. Лебедева Российской академии наук по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 53.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФИАН и на сайте института www.lebedev.ru.

Автореферат разослан «__» _____ 2019 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 002.023.03

доктор физико-математических наук

А. С. Золотько

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

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.

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 [16], 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.* [17] 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 на основе волокна, легированного ионами иттербия, 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.

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 работы

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 ≈ 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 ~ 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.

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

Методология и методы исследования

Экспериментальные результаты работы получены с использованием лазерной системы с перестраиваемым фемто-/пикосекундным диапазоном длительности импульса, оптимизированной под лазерно-абляционную генерацию коллоидных растворов наночастиц. Анализ полученных результатов осуществлялся с помощью взаимодополняющих методов структурного и элементного анализа.

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.

Апробация работы

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 (ICPEPA 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 нанопокровов 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).

Личный вклад автора

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

Структура и объем диссертационной работы

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав и заключения. Работа содержит 118 страниц печатного текста, 72 рисунка и 2 таблицы. Библиография включает 170 наименований.

2. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Во введении представлены актуальность диссертационной работы, ее основные цели и методы проводимых исследований. Приводится степень научной новизны, защищаемые положения и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе рассматриваются стадии многопараметрического процесса лазерной абляции ультракороткими импульсами (УКИ) в жидких средах, включающие в себя 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. Приводятся основные механизмы генерации и фрагментации наночастиц, а также некоторые их применения в областях биомедицины, сенсорики и т. д.

Во второй главе представлено описание экспериментальных установок, используемых в данной работе (Рис. 1) и методов проведения экспериментов. Обозначены характеристики используемых материалов – мишеней для лазерной обработки и растворителей. Описываются методы характеристики полученных наночастиц и нано-/микроструктур (сканирующая электронная микроскопия, спектроскопия ближнего УФ-видимого-ИК диапазонов, аналитическая дисковая центрифуга). Приводится методика расчета пороговых значений поверхностной плотности энергии абляции.

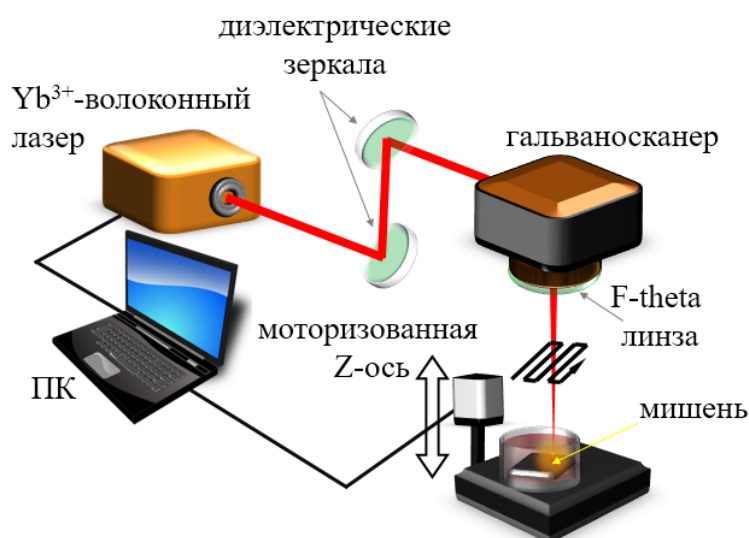


Рис. 1. Схема экспериментальной установки, используемой в данной работе.

В третьей главе представлены результаты по определению пороговых значений плотности энергии абляции золота, серебра, кремния и селена в воздухе, деионизированной воде и изопропиловом спирте (ИП). С ростом длительности наблюдается увеличение порогов абляции, что может быть связано с возрастанием вклада двухфотонного поглощения при одноимпульсной обработке материалов в воздухе (Рис. 2). Данное предположение поддерживается динамикой измеренных $1/e^2$ радиусов лазерного луча, которые уменьшаются в аналогичном диапазоне в результате ограничения области воздействия лазерного излучения. Основным механизмом абляции был предположен откол слоя расплава, что подтверждается рельефом, состоящим из nanoострий, наблюдаемым с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (следы разрыва и затвердевания подповерхностных паровых полостей, Рис. 2, вставки), а также малой длительностью и интенсивностью оптико-эмиссионного излучения абляционных факелов, возникающего вследствие одиночного лазерного воздействия импульсами ультракороткой (0.3 пс) длительности в воздухе и изопропиловом спирте на массивные мишени (Рис. 3).

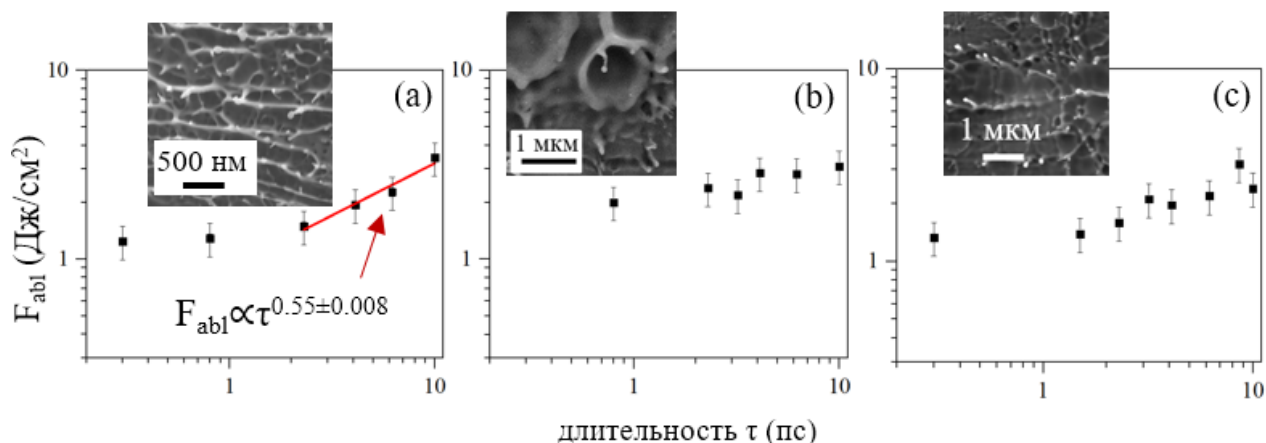


Рис. 2. Рассчитанные значения пороговых поверхностных плотностей энергии одноимпульсной абляции Au мишени, аблированной в воздухе (а), воде (b) и ИП (c). Вставки: СЭМ изображения морфологии внутренней поверхности соответствующих одноимпульсных кратеров.

Спектры оптической эмиссии факелов, возникающих в процессе одноимпульсного воздействия на кремниевую мишень в воздухе и ИП, демонстрируют значительное различие. Было показано, что продолжительность оптической эмиссии с поверхности серебра и кремния в воздухе в три раза превышает таковую в изопропанолe (10 нс и 30 нс; 5 нс и 15 нс, соответственно, Рис. 3). Наличие эмиссии атомных компонент свидетельствует об атомизации мишени. Дальнейшее их тушение вызвано быстрым подавлением расширения парового факела вследствие влияния окружающей жидкости и его быстрой конденсации с образованием кластеров. 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 Рэлея-Плато. Данное предположение подтверждается морфологией абляционных кратеров, обладающих характерным для откольной абляции рельефом, состоящим из наноструй.

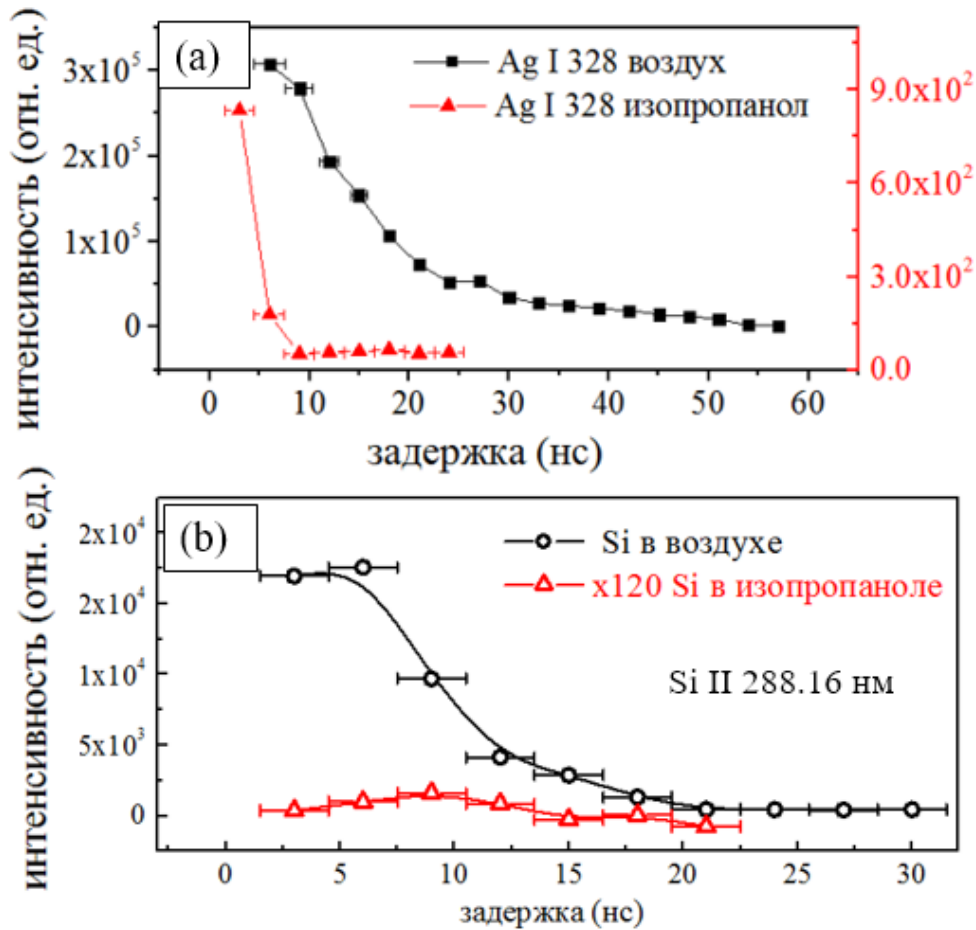


Рис. 3. Кинетика оптической эмиссии линий эмиссии Ag I 328 нм (a) и Si I 288.16 нм (b) для факелов в воздухе и ИП (задержка 3 нс). Поверхностная плотность лазерной энергии $F_0 \approx 5$ Дж/см².

В четвертой главе описывается процесс генерации коллоидных растворов наночастиц золота, серебра, кремния и селена при длительностях лазерного импульса от 0.3 пс до 10 пс ближнего ИК-диапазона (длина волны ≈ 1030 нм) методом лазерной абляции в жидких средах (деионизированная вода, изопропиловый спирт).

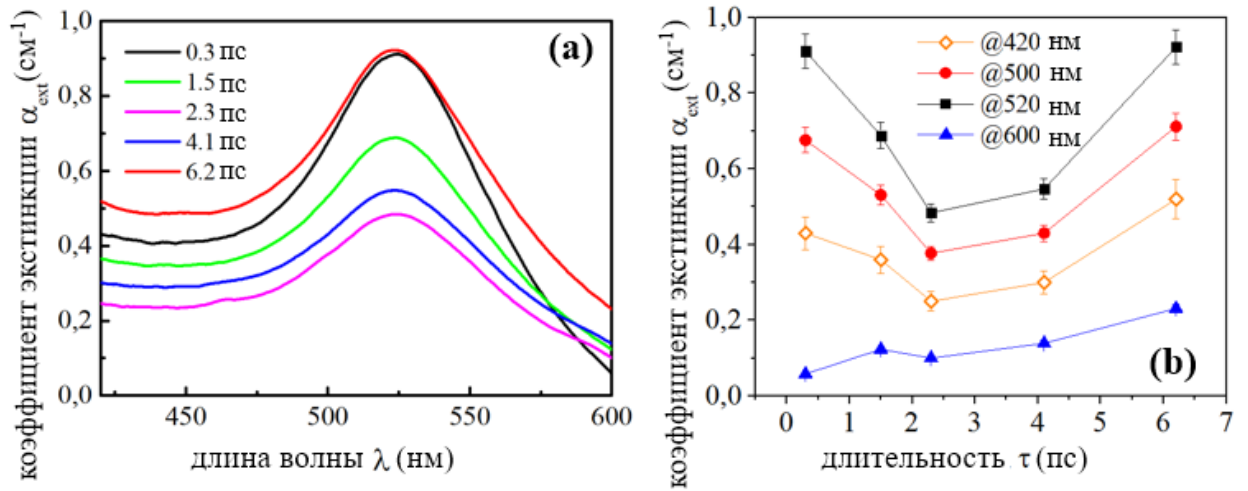


Рис. 4. (а) – Спектры экстинкции коллоидных растворов Au НЧ, полученных в деионизированной воде при различных длительностях импульса с основным спектральным пиком, соответствующим локализованному плазмонному резонансу; (b) – изменение коэффициента экстинкции в зависимости от длительности лазерного импульса.

Значения коэффициента экстинкции, измеренные на 420 нм, соответствуют области межзонных переходов (МЗП) в массивном золоте, в связи с чем динамика изменения α_{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. 5).

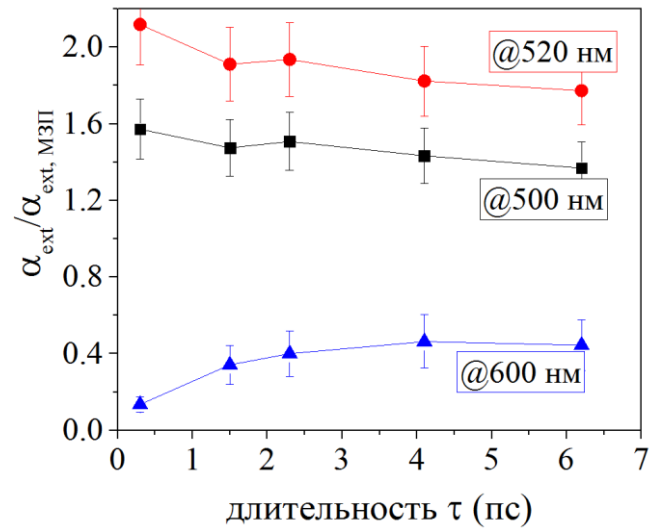


Рис. 5. Зависимости коэффициента экстинкции коллоидных растворов НЧ золота в воде, измеренные в различных спектральных точках, нормированные на зависимость в области межзонных переходов.

Так как нормированные зависимости на 500 и 520 нм остаются практически неизменными (Рис. 5), 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. 5, 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 [18], 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 [19].

Видно (Рис. 6), что при значениях пиковых мощностей P , превышающих критическое, наблюдается уменьшение выхода НЧ, тогда как при значениях меньше критического – его рост.

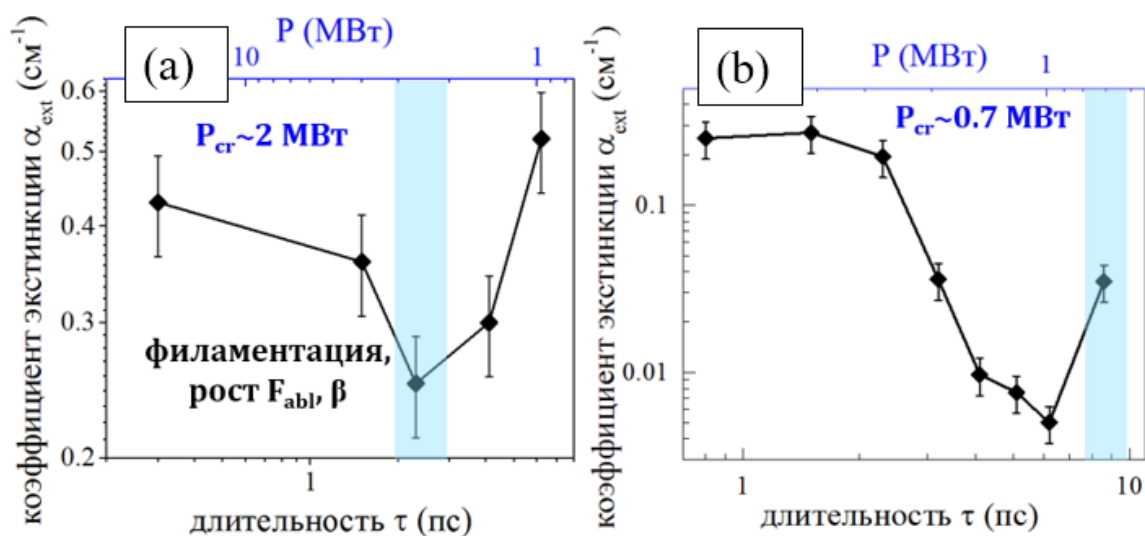


Рис. 6. Зависимость коэффициента экстинкции коллоидных растворов НЧ золота в воде (а) и в изопропаноле (б), измеренные в области межзонных переходов (420 нм) в зависимости от длительности импульса и соответствующей пиковой мощности излучения. Синей линией обозначена критическая мощность самофокусировки.

Данный характер изменения коэффициента экстинкции, зависящий от пиковой мощности самофокусировки в определенном типе жидкости, наблюдается для остальных материалов, используемых в данной работе – серебра, кремния и селена.

В пятой главе рассматриваются механизмы формирования наночастиц селена (Se). Представлены результаты высокопроизводительной (до мг/с) генерации НЧ Se в воде и в водных растворах изопропилового спирта методом фемтосекундной лазерной абляции массивной селеновой мишени, в том числе при различных длительностях импульса. Основные механизмы формирования НЧ и выноса массы были изучены путем оптической профилометрии и СЭМ-характеризации соответствующих глубин и топографий кратеров. Лазерный луч

фокусировался на поверхность образца в пятно диаметром 16 мкм (пиковая плотность энергии на поверхности составляла 2.2 Дж/см²), и производилось сканирование области 3x3 мм² с заполнением 100 линий/мм на различных скоростях 0-4.5 мм/с в воздушной среде. Массивы многоимпульсных кратеров с количеством импульсов в точку $N = 10, 10^2$ и 10^3 были записаны при различных энергиях в импульсе E в одинаковых условиях фокусировки. Визуализация топографии кратеров осуществлялась с помощью сканирующей электронной микроскопии, а их глубины в зависимости от плотности энергии и количества импульсов $X(F_0, N)$ определялись методом оптической профилометрии. Взвешивание образца производилось после каждого сканирования области 3x3 мм² в течение 10 с с параметрами воздействия $N = 2 \times 10^7$ импульсов в точку (750 импульсов в точку, 33 прохода) на скорости 3.5 м/с и частотой повторения 2 МГц, позволяя измерять изменение массы образца $\Delta M_{exp}(F_0, N)$ с точностью измерения 100 мкг (ВСЛ-200/0,1А, Невские весы).

Абляционный выход $X(F_0, N)$ монотонно возрастает в зависимости как от F_0 , так и от N (Рис. 10), однако соответствующая скорость абляции $X_1(F_0, N) = X(F_0, N)/N$ уменьшается. Эффективность абляции, $X_1(F_0, N)/F_0$, остается практически постоянной для $F_0 > F_{abl}$, незначительно уменьшаясь на минимальной и максимальной плотностях энергии с насыщением на $F_0 > 1.5$ Дж/см² (Рис. 10b). Данный факт свидетельствует о почти 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 .

Для исследования механизма абляции монокристаллический тригональный t -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 ($e \perp c$). В связи с этим, основным механизмом фотовозбуждения на длине волны 1030 нм (1.2 эВ) было предположено двухфотонное поглощение, приводящее к нелинейному (двухфотонному) уменьшению падающей плотности энергии F до значения F_{abl} по глубине

аблированного материала X с двухфотонным коэффициентом поглощения [20]. Линейная аппроксимация кривой $X_1(F_0, 10)$ (Рис. 9с) дает величину коэффициента $\beta \approx 13$ см/ГВт, сравнимую со значением в кремнии – от 2-4 см/ГВт [21] до 50 см/ГВт [22], и значение порога абляции $F_{abl} \approx 0.5$ Дж/см² (Рис. 9а и b), что также сравнимо с $F_{abl} \approx 0.5$ Дж/см² для Si. Соответствующая эффективная глубина двухфотонного поглощения, вычисленная вблизи порога F_{abl} , свидетельствует о том, что вблизи края поглощения селена процесс нелинейного поглощения преобладает над линейным ($n_o(1030 \text{ нм}) = 2.8$, $k_o(1030 \text{ нм}) = 2.3 \times 10^{-5}$) для поляризации лазерного излучения $e \perp c$. Кроме того, соответствующая пороговая плотность энергии (F_{abl}) $\approx (1-R)F_{abl}/2P(F_{abl})$ в грубом приближении для коэффициента отражения при нормальном падении луча $R \approx 0.22$ [22] равна 8 кДж/см³ (действительная отражательная способность фотовозбужденного кристаллического Se может быть в несколько раз выше – до ≈ 0.7 , как, например, в случае Si [22]), что превышает нормальную энтальпию кипения Se (3.7 кДж/см³ [23]). Данный факт может свидетельствовать о том, что фазовый взрыв является доминирующим механизмом фемтосекундной лазерной абляции, и основной выход массы происходит путем выброса паракапельной смеси продуктов абляции [22], тогда как сопутствующий процесс локального откола приводит к образованию множественных наноструй [26, 28], наблюдаемых на внутренней поверхности кратеров (Рис. 9d и e). Быстрый монотонный рост скорости абляции в зависимости от F_0 (Рис. 9b) также подтверждает протекание процесса фазового взрыва, тогда как в случае откольной абляции глубина кратеров не зависит от плотности энергии и является относительно малой величиной.

Используя зависимость $X(F)$, для радиального гауссова распределения энергии $F(r)$ можно вычислить соответствующий выход массы селена ΔM_{calc} , удаленной с поверхности за один лазерный импульс при различных значениях F_0 . Удаленная масса рассчитывается как интеграл с верхним пределом интегрирования R_{abl} - радиусу, зависящему от плотности энергии. Сравнение измеренного экспериментального ($\Delta M_{exp}(N = 1)$) и вычисленного ($\Delta M_{calc}(N = 1)$) значений удаленной массы демонстрирует их хорошее количественное совпадение (Рис. 9d),

с максимальным значением аблированной массы в импульс приближающимся к $\approx 0.5\text{--}0.6$ нг/импульс при $F > 1.5$ Дж/см², то есть более 1 мг/с на максимальной частоте повторения 2 МГц в проточном режиме. Данное значение скорости абляции находится в соответствии с аблированными областями глубиной до 1 мм (аблированная масса ~ 10 мг), каждый из которых получен за 10 с.

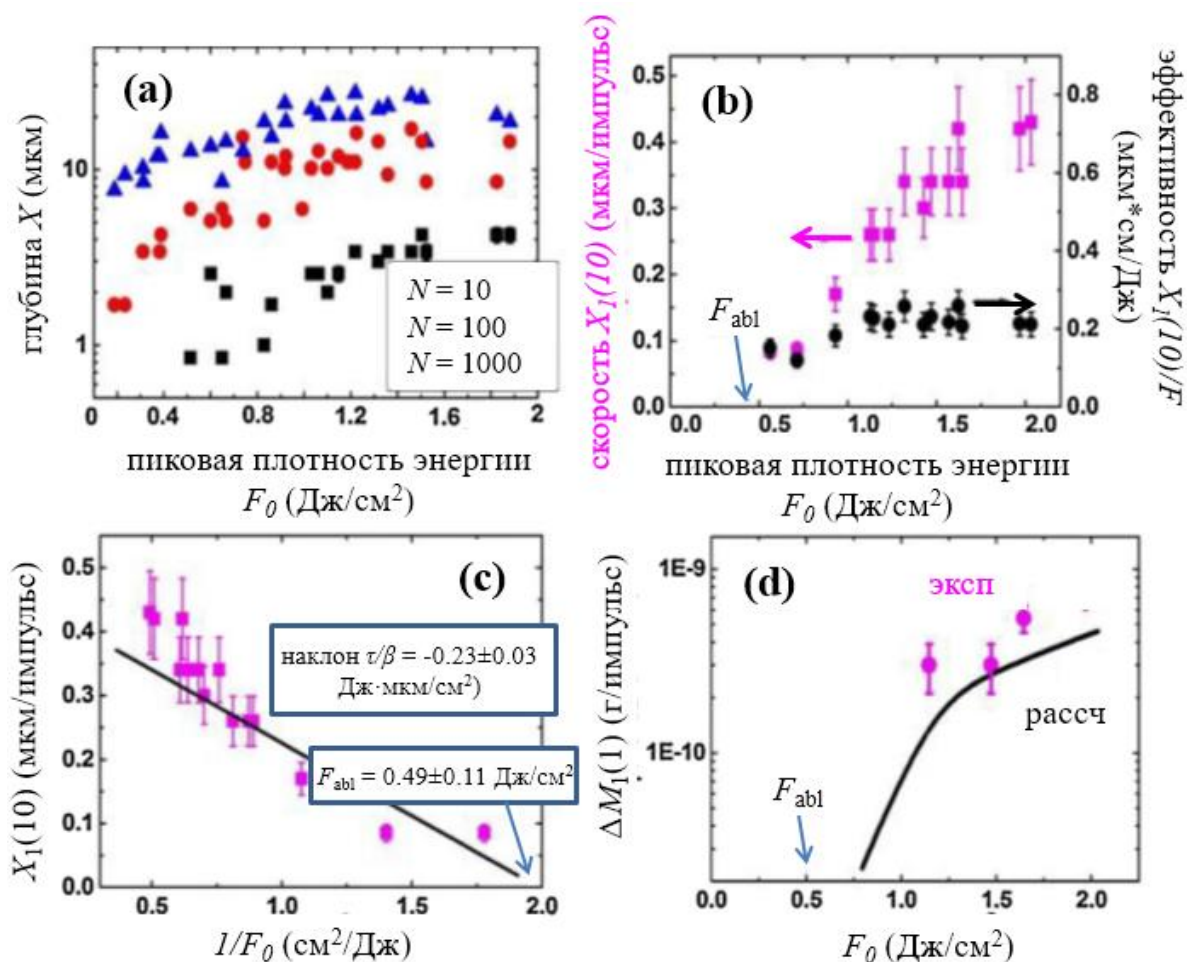


Рис. 9. (а) Зависимости глубины кратеров X от F_0 для различного количества импульсов $N = 10, 10^2$ и 10^3 . (б) Зависимость $X_1(10)$ от F_0 . F_{abl} – порог абляции. (с) Зависимость $X_1(10)$ от $1/F_0$ с линейной аппроксимацией с наклоном τ/β . (д) Вычисленная зависимость (сплошная черная кривая) и экспериментальные данные (точки) аблированной массы селена в импульс от F_0 для одноимпульсной поверхностной абляции.

В **Заключении** сформулированы основные результаты работы.

3. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

Проведенная работа была направлена на систематическое изучение влияния длительности ультракоротких лазерных импульсов ближнего ИК-диапазона (длина волны ≈ 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/см²;

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 (≈ 2 МВт при длительности ~ 3 пс) или изопропиловом спирте (≈ 0.7 МВт при длительности ~ 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) Оработана методика высокоэффективной генерации НЧ селена методом лазерной абляции в деионизированной воде с выносом массы до мг/с.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**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. A., Ivanova A. K., Khmel'nitskii R. A., Klevkov Y. V., Kudryashov S. I., Mel'nik N. N., Nastulyavichus A. A., Rudenko A. A., Saraeva I. N., Smirnov N. A., Zayarny D. A., «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.
- 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. Sci.*, 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. Sci.*, 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., Zayarniy 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., Zayarniy 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ, ЦИТИРУЕМОЙ В АВТОРЕФЕРАТЕ

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. 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.

3. 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.

4. Cho K., Wang X.U., Nie S., Shin D.M., «Therapeutic nanoparticles for drug delivery in cancer», *Clin. Cancer Res.*, т. 14, №5, pp.1310-1316, 2008.

5. Guisbiers G., Wang Q., Khachatryan E., Mimun L.C., Mendoza-Cruz R., Larese-Casanova P., Webster T.J., Nash K.L., «Inhibition of E. coli and S. aureus with selenium

nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in deionized water», *Int. J. Nanomed.*, т. 11, p.3731, 2016.

6. 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.

7. Mallin M.P., Murphy C.J., «Solution-phase synthesis of Sub-10 nm Au–Ag alloy nanoparticles», *Nano Lett.*, т. 2, №11, pp.1235-1237, 2002.

8. Ghosh Chaudhuri R., Paria S., «Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications», *Chem. Rev.*, т. 112, №4, pp.2373-2433, 2011.

9. Saraeva I.N., Van Luong N., Kudryashov S.I., Rudenko A.A., Khmel'nitskiy R.A., Shakhmin A.L.V., Kharin A.Y., Ionin A.A., Zayarny D.A., Van Duong P., Minh P.H., «Laser synthesis of colloidal Si@ Au and Si@ Ag nanoparticles in water via plasma-assisted reduction», *J. Photochem. Photobiol., A*, т. 360, pp.125-131, 2018.

10. Baudelet 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. Appl. Phys.*, т. 99, №8, p.084701, 2006.

11. Labutin T.A., Lednev V.N., Ilyin A.A., Popov A.M., «Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy», *J. Anal. At. Spectrom.*, т. 31, №1, pp.90-118, 2016.

12. 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.

13. 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. Phys. D: Appl. Phys.*, т. 41, №10, p.105216, 2008.

14. Harilal S.S., Farid N., Hassanein A., Kozhevin V.M., «Dynamics of femtosecond laser produced tungsten nanoparticle plumes», *J. Appl. Phys.*, т. 114, №20, p.203302, 2013.
15. Amoruso 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.
16. 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.
17. Kuzmin P. G., Shafeev G. A., Bukin V. V., Garnov S. V., Farcau C., Carles R., Warot-Fontrose B., Guieu V., Viau G., «Silicon nanoparticles produced by femtosecond laser ablation in ethanol: size control, structural characterization, and optical properties», *J. Phys. Chem. C*, т. 114, №36, pp. 15266-15273, 2010.
18. Boyd R.W., Shi Z., De Leon I., «The third-order nonlinear optical susceptibility of gold», *Opt. Commun.*, т. 326, pp. 74-79, 2014.
19. Couairon A., Mysyrowicz A., «Femtosecond filamentation in transparent media», *Phys. Rep.*, т. 441, pp. 47–189, 2007.
20. 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 surface ablation of silica glass», *JETP Lett.*, т. 103, №5, pp. 309-312, 2016.
21. 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.
22. 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. Exp. Theor. Phys.*, т. 116, №3, pp.347-362, 2013.
23. Grigor'ev I.S., Meylikhov E.Z., *Phys. Quantities*, Energoatomizdat, 1991.