

С.Є. ЗЕЛЕНСЬКИЙ, О.С. КОЛЕСНИК, В.П. ЯЩУК

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
(Вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601; e-mail: Zelensky@knu.ua)

## КІНЕТИКА ІНДУКОВАНОГО ЛАЗЕРОМ ТЕПЛООВОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ ПОРУВАТИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ: ЗАЛЕЖНІСТЬ ВІД ДОВЖИНИ ХВИЛІ ЛАЗЕРА

УДК 535.233, 536.331

---

*Досліджено форму імпульсних сигналів індукованого лазером теплового випромінювання поруватого вуглецевого матеріалу при збудженні першою та другою гармоніками неодимового лазера. Виявлено, що тривалість імпульсів теплового випромінювання суттєво залежить від довжини хвилі лазерного збудження, що зумовлено відмінностями глибини проникнення лазерного випромінювання у поверхневий шар. Зазначений ефект є актуальним за умови, якщо у досліджуваному матеріалі глибина проникнення лазерного випромінювання перевищує довжину теплової дифузії за час порядку тривалості лазерного імпульсу. Проведено комп'ютерне моделювання процесів імпульсного лазерного нагрівання і формування сигналу теплового випромінювання. Результати моделювання показали задовільне узгодження з результатами вимірювань.*

*Ключові слова:* індуковане лазером теплове випромінювання, кінетика, поруватий вуглець.

### 1. Вступ

У різноманітних застосуваннях лазерів, теплове випромінювання, яке виникає при локальному нагріванні опромінюваних об'єктів, привертає увагу дослідників як джерело інформації про властивості опромінюваного матеріалу і про процеси його взаємодії з лазерним випромінюванням [1–10]. При лазерному нагріванні мікрочастинок або поверхневих шарів світлопоглинальних матеріалів, важливим інструментом є дослідження кінетики розгоряння і загасання теплового випромінювання при імпульсному лазерному збудженні [11–

17]. Зазвичай для збудження індукованого лазером теплового випромінювання (ІЛТВ) поверхневих шарів світлопоглинальних матеріалів використовують лазерні імпульси наносекундної тривалості, що призводить до випромінювання імпульсів теплового випромінювання тривалістю порядку  $10^{-8}$ ... $10^{-7}$  с у різних середовищах. Як правило, передній фронт імпульсів ІЛТВ суттєво коротший за тривалість імпульсів лазерного збудження, що зумовлено сильно-нелінійною залежністю світимості нагрітої поверхні від її температури (відповідно до формули Планка). Що стосується заднього фронту імпульсів ІЛТВ, загасання теплового випромінювання визначається кінетикою зміни температури поверхні випромінюючого об'єкта (мікрочастинок або поверхневого шару опромінюваного матеріалу), яка, у свою чергу, залежить від теплових характеристик матеріалу, а також від глибини проникнення лазерного випромінювання у матеріал. У цьому контексті варто згадати про

*Цитування:* Зеленський С.Є., Колесник О.С., Ящук В.П. Кінетика індукованого лазером теплового випромінювання поруватих вуглецевих матеріалів: залежність від довжини хвилі лазера. *Укр. фіз. журн.* **69**, № 3, 143 (2024).

*Citation:* Zelensky S.E., Kolesnik O.S., Yashchuk V.P. Kinetics of laser-induced thermal emission of porous carbon materials: Dependence on laser wavelength. *Ukr. J. Phys.* **69**, No. 3, 143 (2024). <https://doi.org/10.15407/ujpe69.3.143>.

*ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2024. Т. 69, № 3*

неординарну кінетику загасання ІЛТВ вуглецевих матеріалів, у яких можна виділити дві компоненти з характерними часами загасання порядку  $10^{-8}$  с та  $10^{-7}$  с [11, 12]. Як показано в [11], “повільна” компонента у загасанні ІЛТВ спостерігається, коли глибина проникнення лазерного випромінювання всередину опромінюваного матеріалу перевищує відстань, на яку тепло здатне поширитись у даному матеріалі за час порядку тривалості лазерного імпульсу.

Вищезазначена умова виникнення “повільної” компоненти у загасанні ІЛТВ була сформульована у роботі [11] на основі комп’ютерного моделювання процесів нагрівання і охолодження поверхневих шарів матеріалів при імпульсному лазерному опроміненні. У подальших роботах [12, 14], присвячених дослідженню кінетики ІЛТВ поверхневих шарів вуглецевих матеріалів, проаналізовано вплив шорсткості поверхні на “повільну” кінетику загасання світіння, а також роль повітря у формуванні сигналів ІЛТВ поруватих матеріалів. Крім того, в роботі [14] запроваджено удосконалену розрахункову процедуру, яка враховує температурні залежності коефіцієнтів теплопровідності та теплоємності опромінюваного матеріалу та повітря. У продовження [11, 12, 14], у даній роботі продовжено аналіз кінетики загасання ІЛТВ поруватого вуглецевого матеріалу, зокрема, проведені експериментальні дослідження, які додатково обґрунтовують вищезгадану умову виникнення “повільної” компоненти у загасанні ІЛТВ. Ідея експериментів полягає у тому, що глибину проникнення лазерного випромінювання всередину опромінюваного матеріалу можна варіювати, змінюючи довжину хвилі лазерного випромінювання; при цьому теплові характеристики матеріалу, які визначають довжину поширення температури, залишаються незмінними.

## 2. Методика

Аналогічно попереднім роботам [11, 12, 14], у даній роботі використано неодимовий лазер з модуляцією добротності (тривалість імпульсу  $\tau_1 = 20$  нс) і систему реєстрації імпульсів теплового випромінювання у спектральному інтервалі  $430 \pm 20$  нм з використанням швидкісного фотопомножувача Н1949-51 (час наростання 1,3 нс) і цифрового осцилографа зі смугою частот 250 МГц.

Для вимірювань використовувались зразки поруватого вуглецю (таблетки фармацевтичного активованого вугілля) після попереднього прогрівання при температурі  $150$  °С протягом 15 хвилин. Вимірювання проводились при кімнатній температурі.

Відомо [18], що характеристики імпульсних сигналів ІЛТВ (амплітуда, тривалість імпульсів) помітно змінюються протягом опромінення першими 10–15 імпульсами лазера. Щоб уникнути впливу зазначених змін, у даній роботі вимірювання проводились після попереднього опромінення кожного зразка приблизно 20 лазерними імпульсами з густиною потужності близько  $30$  МВт см<sup>-2</sup>.

Вимірювання осцилограм здійснювалось двома серіями при збудженні лазерним випромінюванням з довжиною хвилі  $\lambda_1 = 1064$  нм та  $\lambda_2 = 532$  нм (перша та друга гармоніка випромінювання неодимового лазера). При проведенні вимірювань інтенсивність лазерного випромінювання підбиралась так, щоб амплітуда сигналів ІЛТВ була однаковою при збудженні як на  $\lambda_1$ , так і на  $\lambda_2$ . За таких умов, якщо перерізи лазерних пучків на  $\lambda_1$  і на  $\lambda_2$  є однаковими, обидві серії осцилограм будуть відповідати одній і тій самій максимальній температурі поверхневого шару при лазерному опроміненні. Відповідно, для забезпечення однаковості площ перерізів лазерних пучків  $1064$  та  $532$  нм, обидва пучки пропускалися крізь одну і ту ж діафрагму (діаметром  $0,5$  мм, який приблизно удвічі менший за діаметри обох використаних лазерних пучків). В процесі вимірювань, розташування лазерних пучків, досліджуваного зразка і реєструючої апаратури залишалась незмінною; напруга живлення фотопомножувача була стабілізована.

Що стосується комп’ютерного моделювання лазерного збудження теплового випромінювання, було використано метод, описаний в роботі [14]. Метод ґрунтується на класичному параболічному рівнянні теплопровідності з функцією теплових джерел у вигляді  $\alpha F(z, t)$ , де  $\alpha$  – коефіцієнт поглинання на довжині хвилі лазерного випромінювання,  $F$  – інтенсивність лазерного випромінювання як функція координати  $z$  уздовж лазерного пучка і часу (тут залежність інтенсивності лазера від  $z$  описується законом Бугера з коефіцієнтом поглинання  $\alpha$ , а залежність від часу задається функцією Гаусса з шириною  $\tau_1$ ).

Як і у попередніх роботах, для розрахунків сигналів ІЛТВ  $I(t)$  у вузькому спектральному інтервалі використовували формулу Планка для густини енергії теплового випромінювання чорного тіла  $\rho_\lambda$  з підстановкою розрахованої температури поверхні зразка  $T(z=0, t)$

$$I(t) = \text{const } \rho_\lambda(T(z=0, t)).$$

### 3. Результати та їх обговорення

При формуванні сигналів теплового випромінювання поверхневих шарів світлопоглинальних матеріалів при імпульсному лазерному збудженні основними фізичними характеристиками матеріалу є коефіцієнт теплопровідності  $\kappa$  ( $\text{Вт м}^{-1} \text{К}^{-1}$ ), теплоємність  $C_p$  ( $\text{Дж м}^{-3} \text{К}^{-1}$ ), та коефіцієнт поглинання  $\alpha$  ( $\text{м}^{-1}$ ) на довжині хвилі лазерного випромінювання. Важливо також врахувати поведінку перелічених характеристик з температурою в інтервалі від початкової температури зразка  $T_0$  до максимального значення  $T_{\text{max}}$ , яке досягається при лазерному опроміненні на поверхні зразка. У випадку, що розглядається у даній роботі, інтервал зміни температури становить приблизно 300–3000 К. Відомо [19, 20], що у зазначеному інтервалі температур коефіцієнт теплопровідності та теплоємність вуглецю суттєво змінюються. Наприклад, коефіцієнт теплопровідності вуглецю при нагріванні зменшується приблизно на порядок [20]. Крім того, як показано в [14], присутність повітря над поверхнею і всередині пор поруватого вуглецевого матеріалу може помітно вплинути на формування сигналів ІЛТВ. Зазначені обставини радикально впливають на результати комп'ютерного моделювання процесів лазерного нагрівання поверхневих шарів поруватих вуглецевих матеріалів.

Що стосується коефіцієнта поглинання  $\alpha$ , який входить у рівняння теплопровідності як параметр функції теплового джерела, наскільки нам відомо, в літературі не вистачає інформації щодо його температурної залежності. У даній роботі покладається  $\alpha = \text{Const}$ .

Поведінку коефіцієнта теплопровідності та теплоємності поруватого вуглецю при лазерному нагріванні проаналізовано в роботі [14]. При температурах 2000–3000 К, актуальних для спостереження ІЛТВ у видимому діалізонах світла, відстань, на яку поширюється температурна хвиля за час порядку тривалості лазерного імпульсу, можна

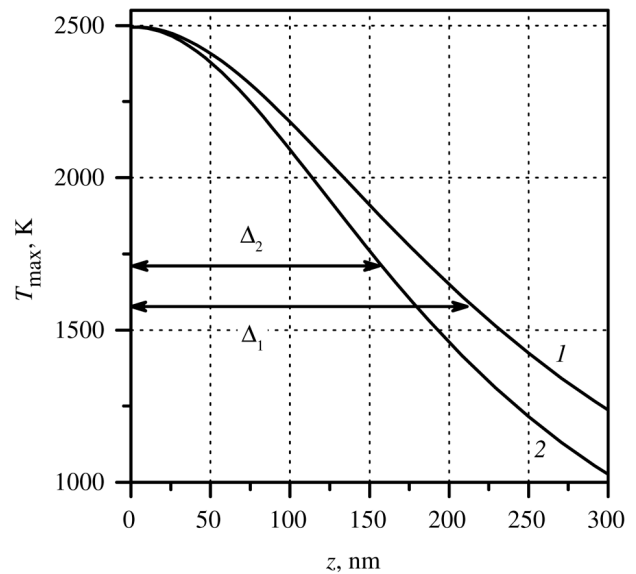


Рис. 1. Залежність максимальної температури від глибини під поверхню зразка при нагріванні лазерними імпульсами з довжиною хвилі  $\lambda_1 = 1064$  нм (крива 1) та  $\lambda_2 = 532$  нм (крива 2)

оцінити як  $\delta \approx \sqrt{\kappa\tau_1/C_p} \approx 60$  нм. З іншого боку, глибину проникнення лазерного випромінювання у матеріал можна оцінити як  $\Delta = 1/\alpha$ .

Для довжин хвиль лазерного випромінювання  $\lambda_1 = 1064$  нм та  $\lambda_2 = 532$  нм оцінку відповідних значень коефіцієнтів поглинання вуглецю  $\alpha_1$  та  $\alpha_2$  зробимо з використанням ресурсу [21]:  $\alpha_1 = 1,81 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ ,  $\alpha_2 = 2,45 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ , що призводить до таких оцінок (з урахуванням поруватості матеріалу 74% [14])  $\Delta_1 \approx 213$  нм та  $\Delta_2 \approx 157$  нм.

Таким чином, наведені вище оцінки свідчать, що реалізується співвідношення  $\Delta > \delta$ , і у загасанні ІЛТВ може спостерігатись “повільна” компонента. Розраховані розподіли температури під поверхню зразка наведено на рис. 1 для двох вищезазначених значень коефіцієнтів поглинання  $\alpha_1$  та  $\alpha_2$ . Наведені на рис. 1 графіки відповідають моменту часу, коли температура поверхні (і, відповідно, сигнал ІЛТВ) досягають своїх максимальних значень. Отже, ці графіки  $T_{\text{max}}(z)$  можна розглядати як початкові розподіли температури, які визначатимуть загасання свічення ІЛТВ.

Розраховані осцилограми сигналів ІЛТВ при збудженні на довжинах хвиль лазера 1064 та 532 нм наведено на рис. 2. Обидві криві відповіда-

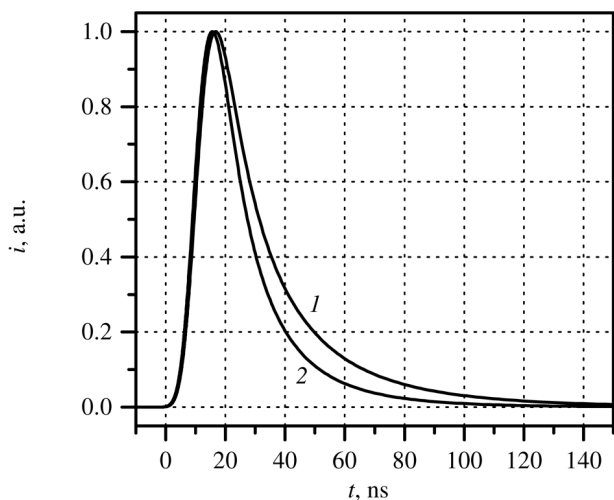


Рис. 2. Розраховані осцилограми ІЛТВ на довжині хвилі 430 нм при збудженні лазерними імпульсами з довжинами хвиль  $\lambda_1 = 1064$  нм (крива 1) та  $\lambda_2 = 532$  нм (крива 2)

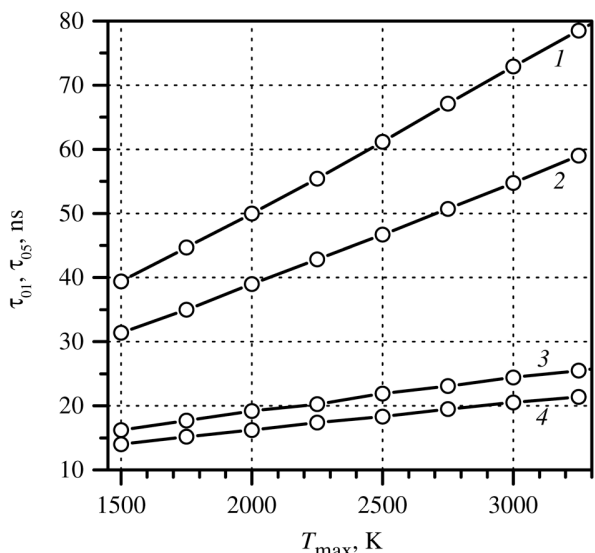


Рис. 3. Розраховані значення тривалості імпульсів теплового випромінювання на довжині хвилі 430 нм на рівні 0,1 (криві 1, 2) та 0,5 (криві 3, 4) для різних значень максимальної температури поверхні при збудженні лазерним випромінюванням з довжиною хвилі  $\lambda_1 = 1064$  нм (криві 1, 3) та  $\lambda_2 = 532$  нм (криві 2, 4)

ють одному і тому ж значенню максимальної температури поверхні 2500 К, що наближено відповідає умовам експериментів. Як видно з рис. 2, імпульси ІЛТВ, збудженого лазерним випромінюванням з  $\lambda_1 = 1064$  нм (крива 1) та  $\lambda_2 = 532$  нм

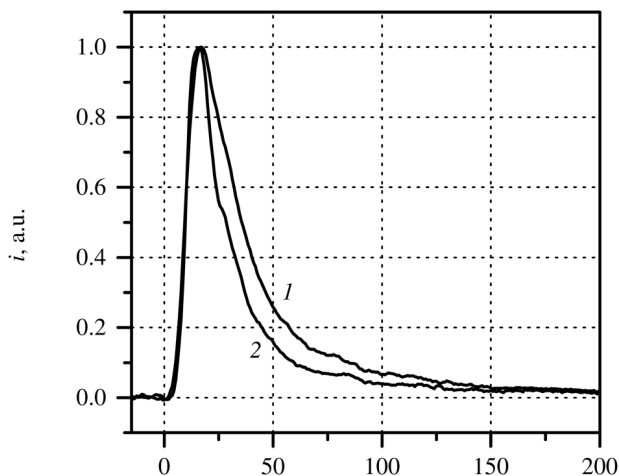


Рис. 4. Типові осцилограми сигналів ІЛТВ поруватого вуглецевого матеріалу при збудженні лазерним випромінюванням з довжиною хвилі  $\lambda_1 = 1064$  нм (крива 1) та  $\lambda_2 = 532$  нм (крива 2)

(крива 2), суттєво відрізняються за тривалістю заднього фронту.

Варто також звернути увагу на таку обставину. На рис. 2 момент  $t = 0$  відповідає положенню максимуму лазерного імпульсу. Як видно з рис. 2, максимум імпульсу теплового випромінювання зміщений по відношенню до максимуму імпульсу лазерного збудження на величину порядку тривалості лазерного імпульсу, що є характерною властивістю ІЛТВ у досліджуваних об'єктах.

Для порівняння результатів розрахунків з результатами експериментів виглядає доцільним ввести у розгляд такий параметр, як тривалість імпульсу ІЛТВ  $\tau_{01}$ , виміряну на рівні 0,1 від максимального значення сигналу. Уведений параметр  $\tau_{01}$  дозволить урахувати особливості імпульсів свічення, зумовлені наявністю “повільної” компоненти загасання.

Результати розрахунків тривалості імпульсів ІЛТВ наведено на рис. 3. Для порівняння, на рис. 3 наведено розраховані дані не тільки для тривалості імпульсу свічення  $\tau_{01}$ , а і для  $\tau_{05}$  на рівні 0,5 від максимуму. Як видно з рисунка, для  $\tau_{01}$  зміни, зумовлені варіюванням довжини хвилі лазерного збудження, проявляються суттєво сильніше, ніж для  $\tau_{05}$ . Так, зміна лазерної довжини хвилі з 532 нм на 1064 нм призводить до збільшення  $\tau_{01}$  на 25–33%, тоді як  $\tau_{05}$  збільшується на 16–19%.

Розрахункова та експериментальна тривалість імпульсів ІЛТВ поруватого вуглецевого матеріалу на довжині хвилі 430 нм при збудженні лазерним випромінюванням з довжиною хвилі  $\lambda_1 = 1064$  нм та  $\lambda_2 = 532$  нм

$\lambda_{1,2}$ , нм	$\tau_{01}$ , нс		$\tau_{05}$ , нс	
	Розрах.	Експ.	Розрах.	Експ.
1064	61,2	79,8	21,9	26,9
532	46,6	54	18,3	19,4

Результати експериментів підтверджують розрахункові передбачення щодо збільшення тривалості імпульсу свічення при зміні довжини хвилі лазерного збудження з 532 нм на 1064 нм. Типові експериментальні осцилограми наведені на рис. 4. Осцилограми на рис. 4 відповідають максимальній температурі поверхні зразка близько 2500 К. (Для оцінки  $T_{\max}$  на експерименті була використана звичайна двочастотна методика: проведено вимірювання амплітуд сигналів ІЛТВ на двох довжинах хвиль 430 та 570 нм, з попередньою калібрівкою реєструючої апаратури з використанням вольфрамової лампи розжарення і оптичного пірметра.)

Виміряні на експерименті та розраховані значення тривалості імпульсів ІЛТВ на рівні 0,1 та 0,5 для  $T_{\max} = 2500$  К наведені у таблиці. Як видно з таблиці, результати розрахунків задовільно узгоджуються з результатами експериментів, хоча і спостерігається тенденція до заниження результатів у розрахунках. Серед можливих причин такого заниження варто відзначити неточність визначення теплових та оптичних характеристик досліджуваного матеріалу, у тому числі похибки апроксимації їх температурних залежностей у широкому температурному інтервалі, та недосконалість методики моделювання теплових та оптичних характеристик поруватих матеріалів. Можна також припустити, що на результати розрахунків впливає той факт, що застосована модель не враховує внесків випромінювання глибоких шарів матеріалу у сукупний сигнал ІЛТВ. Стосовно останнього припущення, воно потребує окремого дослідження, що виходить за рамки даної роботи.

#### 4. Висновки

Підводячи підсумок, варто наголосити, що у даній роботі отримано пряме експериментальне свідчен-

ня впливу довжини хвилі (або глибини проникнення) лазерного випромінювання на характеристики ІЛТВ поверхневого шару поруватого вуглецевого матеріалу, зокрема, на тривалість заднього фронту імпульсу свічення. Комп'ютерне моделювання показує, що тривалість заднього фронту імпульсу ІЛТВ суттєво залежить від початкового розподілу температури під поверхнею зразка, який, у свою чергу, залежить від коефіцієнта поглинання лазерного випромінювання.

Крім того, варто також підкреслити, що отримані у роботі результати дають додаткове обґрунтування отриманих у попередніх роботах [11, 12] висновків щодо умови виникнення "повільної" компоненти загасання ІЛТВ: довжина теплової дифузії при лазерному нагріванні повинна бути меншою за глибину проникнення лазерного випромінювання у матеріал.

Нарешті, задовільна узгодженість результатів розрахунків з результатами експериментів свідчить на користь застосованої у розрахунках моделі і підтверджує правильність її наближень.

*Робота виконана за підтримки Міністерства освіти і науки України відповідно до Договору № БФ/30-2021 від 04 серпня 2021 року.*

1. L.T. Lin, D.D. Archibald, D.E. Honigs. Preliminary studies of laser-induced thermal emission spectroscopy of condensed phases. *Appl. Spectrosc.* **42**, 477 (1988).
2. S. Chen, C.P. Grigoropoulos. Noncontact nanosecond-time-resolution temperature measurement in excimer laser heating of Ni-P disk substrates. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3191 (1997).
3. D. Wasserman. Nanosecond modulation of thermal emission. *Light: Sci. Appl.* **8**, 68 (2019).
4. N. Moteki, N. Takegawa, K. Koizumi, T. Nakamura, Y. Kondo. Multiangle polarimetry of thermal emission and light scattering by individual particles in airflow. *Aerosol Sci. Technol.* **45**, 1184 (2011).
5. Z.H. Lim, A. Lee, Y. Zhu, K.-Y. Lim, C.-H. Sow. Sustained laser induced incandescence in carbon nanotubes for rapid localized heating. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 073106 (2009).
6. G. Aprilis, C. Strohm, I. Kupenko, S. Linhardt, A. Laskin *et al.* Portable double-sided pulsed laser heating system for time-resolved geoscience and materials science applications. *Rev. Sci. Instr.* **88**, 084501 (2017).
7. Y. Zhang, P. Sun, L. Liu, D.-X. Wang, S.-Y. Chen *et al.* Effects of Li ions on the thermal radiation induced by nirlaser in rare earth doped oxide. *Spectroscopy and Spectral Analysis* **38**, 2725 (2018).
8. J. Deng, Z. Du, L.R. Benedetti, K.K.M. Lee. The influence of wavelength-dependent absorption and temperature

- gradients on temperature determination in laser-heated diamond-anvil cells. *J. Appl. Phys.* **121**, 025901 (2017).
9. L. Landstrom, K. Elihn, M. Boman, C.G. Granqvist. Analysis of thermal radiation from laser-heated nanoparticles formed by laser-induced decomposition of ferrocene. *Appl. Phys. A* **81**, 827 (2005).
  10. H.A. Michelsen. Understanding and predicting the temporal response of laser-induced incandescence from carbonaceous particles. *J. Chem. Phys.* **118**, 7012 (2003).
  11. S.E. Zelensky, T. Aoki. Decay kinetics of thermal radiation emitted by surface layers of carbon materials under pulsed laser excitation. *Optics and Spectroscopy* **127**, 931 (2019).
  12. V. Karpovych, O. Tkach, K. Zelenska, S. Zelensky, T. Aoki. Laser-induced thermal emission of rough carbon surfaces. *J. Laser Appl.* **32**, 012010 (2020).
  13. K. Zelenska, S. Zelensky, A. Kopyshinsky, S. Rozouvan, T. Aoki. Laser-induced incandescence of rough carbon surfaces. *Jpn J. Appl. Phys. Conf. Proc.* **4**, 011106 (2016).
  14. S.E. Zelensky, O.S. Kolesnik, V.P. Yashchuk. The role of air in laser-induced thermal emission of surface layers of porous carbon materials. *Ukr. J. Phys.* **68**, 652 (2023).
  15. K.S. Zelenska, S.E. Zelensky, O.S. Kolesnik, T. Aoki, P.O. Teselko. Laser-induced thermal emission of carbon microparticles on transparent heat-sink substrates. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* **26**, 201 (2023).
  16. S.E. Zelensky, A.S. Kolesnik, A.V. Kopyshinsky, V.V. Garashchenko, K.S. Zelenska, V.M. Stadnytskyi, E.V. Shinkarenko. Thermal emission of carbon microparticles in polymer matrices under pulsed laser excitation. *Ukr. J. Phys.* **54**, 983 (2009).
  17. M. Kokhan, I. Koleshnia, S. Zelensky, Y. Hayakawa, T. Aoki. Laser-induced incandescence of GaSb/InGaSb surface layers. *Optics and Laser Technology* **108**, 150 (2018).
  18. V. Karpovych, K. Zelenska, S. Yablochkov, S. Zelensky, T. Aoki. Evolution of laser-induced incandescence of porous carbon materials under irradiation by a sequence of laser pulses. *Thai J. Nanosci. Nanotechnol.* **2** (2), 14 (2017).
  19. A. Savvatimskiy. Resistivity and heat capacity for solid graphite up to 3000 K. In: *Carbon at High Temperatures. Springer Series in Materials Science* (Springer, 2015).
  20. C.Y. Ho, R.W. Powell, P.E. Liley. Thermal conductivity of the elements: a comprehensive review. *J. Phys. and Chem. Reference Data* **3**, Suppl. No. 1 (1974).
  21. M.N. Polyanskiy. Refractive index database. <https://refractiveindex.info>.

Одержано 23.02.24

S.E. Zelensky, O.S. Kolesnik, V.P. Yashchuk

#### KINETICS OF LASER-INDUCED THERMAL EMISSION OF POROUS CARBON MATERIALS: DEPENDENCE ON LASER WAVELENGTH

For the porous carbon material excited by the first and second harmonics of a neodymium laser, the shape of pulsed signals of laser-induced thermal emission is investigated. It is found that the duration of thermal emission pulses significantly depends on the wavelength of the laser excitation, which is caused by the differences in the depth of penetration of laser radiation into the surface layer. The mentioned effect is actual, if the penetration depth of laser radiation exceeds the length of thermal diffusion in the studied material for a time of the order of the laser pulse duration. The computer modeling is carried out for the processes of pulsed laser heating and formation of thermal emission signal. The simulation results showed satisfactory agreement with the measurement results.

*Keywords:* laser-induced thermal emission, kinetics, porous carbon.