

# Зависимость коэффициента двухфотонного поглощения стали от длительности импульса при абляции фемто- и пикосекундными лазерными импульсами

С. И. Кудряшов<sup>+\*1)</sup>, Н. А. Смирнов<sup>+</sup>, Б. Гакович<sup>×2)</sup>, Д. Милованович<sup>×2)</sup>, С. Г. Бежанов<sup>+\*</sup>, С. А. Урюпин<sup>+\*</sup>,  
А. А. Ионин<sup>+</sup>

<sup>+</sup> Физический институт им. П. Н. Лебедева, 119991 Москва, Россия

<sup>\*</sup> Национальный ядерный исследовательский университет МИФИ, 115409 Москва, Россия

<sup>×</sup> Институт ядерных исследований ВИНКА, Белградский университет, 11000 Белград, Сербия

Поступила в редакцию 14 мая 2019 г.

После переработки 27 мая 2019 г.

Принята к публикации 28 мая 2019 г.

Зависимости глубины одноимпульсной абляции поверхности стали от плотности энергии ультракоротких лазерных импульсов (0.3–12 пс) с длиной волны 515 нм имеют вид, отличный от обычного логарифмического для линейного поглощения излучения. С учетом того, что плотность состояний свободных электронов проводимости в  $s$ -зоне низка, а  $d$ -зона сильно связанных электронов с высокой плотностью состояний расположена вокруг уровня Ферми, эти зависимости были аппроксимированы в рамках модели двухфотонного поглощения. Коэффициент двухфотонного поглощения практически линейно увеличивается с ростом длительности лазерных импульсов, что указывает на насыщение поглощения и позволяет оценить соответствующие параметры электронной подсистемы.

DOI: 10.1134/S0370274X19140042

**1.** Сверхбыстрая электронная динамика в переходных металлах под действием ультракоротких (фемто-пикосекундных) лазерных импульсов (УКИ) видимого-ближнего инфракрасного (ИК) диапазона позволяет генерировать твердотельные электроны с энергией порядка 1 эВ (“горячие” электроны), являющиеся основным действующим фактором при инициировании химических реакций и фотокатализа [1, 2]. Зачастую предполагается, что само воздействие УКИ благодаря высокой интенсивности излучения обеспечивает генерацию “горячих” электронов [1, 2], тогда как детали механизма фотовозбуждения и электронной динамики известны недостаточно хорошо.

Ранее, для переходных металлов широко исследовались процессы многофотонного поглощения [3–5], насыщения поглощения [6], оже-рекомбинации [7, 8], соотношение между которыми, тем не менее, неясно. Это связано с тем, что переходные металлы в оптическом диапазоне напоминают полупроводники благодаря межзонной фотоинжекции электронов в  $s$ ,  $p$ -зоны свободных носителей из  $d$ -зоны квазисвязанных

электронов с генерацией малоподвижных  $d$ -дырок, претерпевающих трехчастичную оже-рекомбинацию с генерацией “горячих” электронов [7]. Таким образом, не только многофотонные процессы межзонного поглощения, но и последующая оже-рекомбинация обеспечивают генерацию “горячих” электронов [5, 9–11], однако, в терминах интенсивности возбуждения данные процессы до сих пор практически не исследовались.

В настоящей работе впервые исследованы режимы взаимодействия и дана оценка коэффициента двухфотонного поглощения стали при ее абляции УКИ видимого диапазона.

**2.** В наших исследованиях для одноимпульсной абляции использовалась стальная пластина (12X18H10T, химический состав: Fe  $\approx$  67 ат.%, Cr  $\approx$  17–19 ат.%, Ni  $\approx$  9–11 ат.%, Mn  $<$  2 ат.%, остальные компоненты – менее 1 ат.% каждый) с поверхностью оптического качества, предварительно очищенная ультразвуковой обработкой с поверхностно-активным веществом и ополаскиванием деионизованной водой. Абляция проводилась на свежих участках мишени для одиночных УКИ видимого диапазона (длина волны – 515 нм, длительность импульса на полувысоте  $\tau \approx$  0.3–17 пс

<sup>1)</sup> e-mail: kudryashovsi@lebedev.ru

<sup>2)</sup> B. Gakovic, D. Milovanovic.

(отрицательное chirpирование по частоте с уширением без модуляции – см. [12]), максимальная энергия импульса в ТЕМ<sub>00</sub>-моду – 3 мкДж) с варьируемой энергией, фокусируемых микрообъективом с числовой апертурой NA = 0.65 в фокальное пятно с 1/e-радиусом по интенсивности ≈ 1 мкм (пиковая плотность энергии  $F_0$  в центре фокального пятна – до 20 Дж/см<sup>2</sup>). Глубина одноимпульсных кратеров  $Z_{abl}$  на поверхности измерялась с помощью оптического профилометра SWLI 7300 (ZYGO, латеральное разрешение – 0.3 мкм, вертикальное разрешение – 1 нм) для объектива с NA = 0.65. Характерный вид кратеров и зависимости глубины от локальной плотности энергии по фокальному пятну представлены на рис. 1.

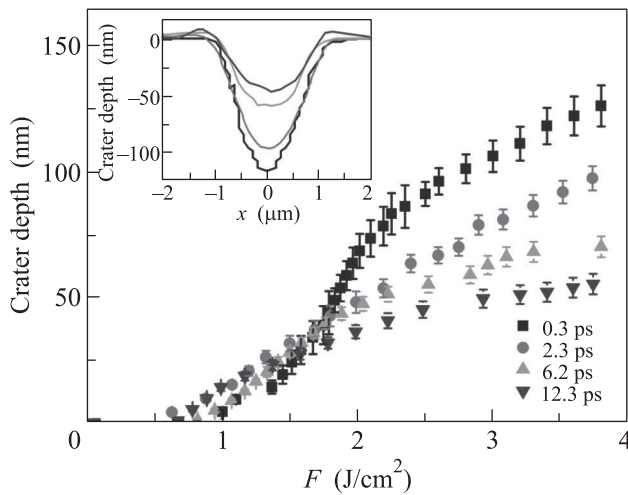


Рис. 1. (Цветной онлайн) Зависимости глубины  $Z_{abl}$  одноимпульсных кратеров на поверхности стали от локальной плотности энергии  $F$  для различных длительностей УКИ (указаны в сноске). Вставка: профили кратеров для различных для различных длительностей УКИ при  $F = 4$  Дж/см<sup>2</sup>

**3.** Зависимости глубины  $Z_{abl}$  одноимпульсных кратеров на поверхности стали от плотности энергии УКИ  $F$  с различной длительностью (рис. 1) имеют вид не логарифмических кривых, характерных для однофотонного поглощения [13], а, скорее, кривых с насыщением, более типичных для многофотонного межзонного поглощения [14]. Достижимые при этом максимальные глубины абляции для данных зависимостей (> 50 нм) указывают на закритический фазовый взрыв как механизм удаления материала, тогда как низкоэнергетический откольный механизм абляции, как известно, приводит к удалению порядка 10–20 нм [15]. Закритический фазовый взрыв предполагает вложение, как минимум, тепло-

ту испарения материала  $\lambda$ , что в случае железа – основной компоненты данной стали – составляет около  $3.5 \cdot 10^5$  Дж/моль [16] или  $5 \cdot 10^4$  Дж/см<sup>3</sup>. В отсутствие потерь на теплопроводность вложение такой плотности энергии предполагает общее число актов поглощения в течение УКИ  $N_1$  и  $N_2$  для одно- и двух-фотонного поглощения, а также энергии фотона УКИ  $\hbar\omega$ , соответственно,

$$N_1 \approx \frac{\lambda}{\hbar\omega}, \quad N_2 \approx \frac{\lambda}{2\hbar\omega} \sim (0.5 - 1) \cdot 10^{23} \text{ носителей/см}^3. \quad (1)$$

В данной работе мы аппроксимировали структуру спектра электронной плотности состояний (e-DOS) стали соответствующим спектром для объемно-центрированной кубической (оцк) структуры железа, взятой согласно данным [17] (рис. 2). Поскольку уровень Ферми в невозбужденном состо-

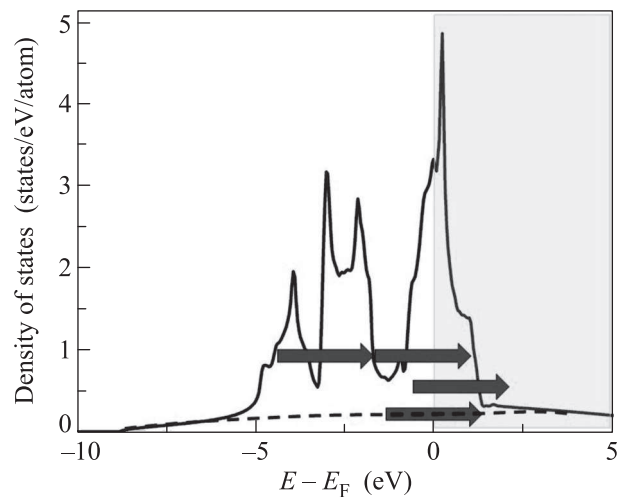


Рис. 2. (Цветной онлайн) Электронная плотность состояний для оцк-железа (по данным [16]) и возможные одно- и двухфотонные процессы фотовозбуждения. Пунктирная и сплошные кривые – плотности состояний, соответственно, для  $s$ - и  $d$ -зон. Область свободных состояний выше уровня Ферми ( $E - E_F > 0$ ) окрашена в светло-желтый цвет

янии железа лежит практически в центре  $d$ -зоны, возможны, по-видимому, во-первых, однофотонные переходы  $s \rightarrow d^*$  и  $d \rightarrow s^*$  (рис. 2), где  $s$ ,  $d$  и  $s^*$ ,  $d^*$  – заполненные и пустые зоны, соответственно. Однако плотность  $s$ ,  $s^*$ -состояний  $g_S < 0.2$  состояний/(эВ · атом) на интервале  $2\hbar\omega \approx 4.8$  эВ для плотности  $s$ -электронов  $\approx 6 \cdot 10^{22}$  см<sup>-3</sup>/состояние не обеспечивает требуемое вложение энергии УКИ с числом актов поглощения  $N_1$ . Гораздо более вероятным, как с точки зрения правил отбора, так и доступной плотности состояний, представляется

двухфотонный процесс  $d \rightarrow d^*$  через виртуальные  $s$ ,  $s^*$ -состояния (рис. 2) при плотности состояний вблизи уровня Ферми  $g_D \leq 5$  состояний/(эВ · атом).

На длине волны 515 нм расчетные линейные оптические константы железа  $n \approx 3.46$ ,  $k \approx 3.47$  [18], что соответствует  $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' = -0.07 + 24i$ . В этих условиях глубина проникновения поля составляет порядка  $\delta = 25$  нм. При этом даже при высокой неравновесной температуропроводности  $\chi_{2T}$  [19] за время  $\tau_{ep} \sim 2-5$  пс [15], в течение которого в решетку передается энергия, большая энергии абляции, тепло распространяется лишь на  $(\chi_{2T}\tau_{ep})^{1/2} \sim 30$  нм, что недостаточно для объяснения глубин кратеров свыше 50 нм и наличия зависимости их глубины от длительности импульса.

Поглощение импульса приводит к нагреву электронов и соответствующему росту частоты их столкновений, что уменьшает отрицательный вклад свободных электронов в величину  $\varepsilon'$ , которая становится положительной. Тем самым, глубина проникновения поля на длине волны 515 нм  $\delta = (515/2\pi \text{Im}(\sqrt{\varepsilon}))$  нм в основном обусловлена  $\varepsilon''$ . При быстром сильном нагреве электронов до температур  $\sim 10^4$  К вклад свободных электронов в  $\varepsilon''$  и, тем самым, в  $\text{Im}(\sqrt{\varepsilon})$ , уменьшается. Кроме того, величина  $\varepsilon''$  также уменьшается и за счет насыщения межзонного поглощения. Это приводит к увеличению глубины проникновения поля в несколько раз. Влияние насыщения поглощения на глубину вложения энергии тем выше, чем быстрее оно происходит по сравнению с процессами рекомбинации, теплопроводности и передачи энергии в решетку. Описанный эффект увеличения глубины области вложения энергии более выражен для коротких импульсов. Именно такая зависимость глубины кратеров наблюдается экспериментально (рис. 1) для больших плотностей вложенной энергии.

В результате, зависимости глубины одноимпульсных кратеров на поверхности стали от плотности энергии УКИ с различной длительностью (рис. 1) были аппроксимированы кривыми для двухфотонного поглощения в виде  $Z_{abl}(1/F)$  (рис. 3). Для аппроксимации использовалось выражение для коэффициента пропускания с эффектом двухфотонного поглощения (ДФП) для ранее измеренных значений отражения стали  $R \approx 0.5-0.6$  [14]

$$T(I) = \frac{T_0}{1 + \beta(1-R)Id}, \quad (2)$$

записанное в виде выражения для уменьшения падающей плотности энергии  $F$  до  $F_{abl}$  на глубине  $Z_{abl}$  вследствие ДФП

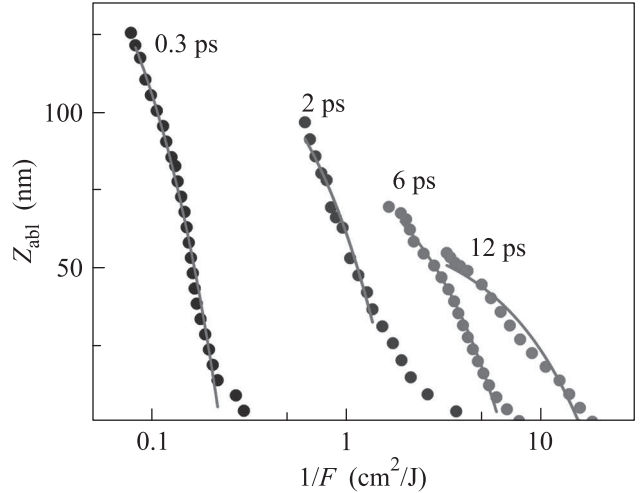


Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимости  $Z_{abl}(1/F)$  для различных длительностей УКИ  $\tau$  и их линейные аппроксимирующие линии (для удобства представления нижняя ось дана в десятичном логарифмическом масштабе)

$$F_{abl} = \frac{F}{1 + \beta(1-R)\frac{F}{\tau}Z_{abl}}, \quad (3)$$

с итоговым выражением

$$Z_{abl} = \frac{\tau}{\beta(1-R)} \left( \frac{1}{F_{abl}} - \frac{1}{F} \right). \quad (4)$$

По формуле (4) проведена аппроксимация зависимостей  $Z_{abl}(1/F)$  для различной длительности УКИ  $\tau$  (рис. 3), причем хвосты кривых при низкой плотности энергии аппроксимируются хуже, поскольку определяются фиксированной глубиной откольной абляции  $\approx 12$  нм [15]. Полученные величины коэффициента  $\beta$  варьируются в широких пределах  $24 - 5 \cdot 10^3$  см/ГВт (рис. 4), а сама зависимость  $\beta(\tau)$  является восходящей и слабо суперлинейной ( $\propto \tau^{1.4}$ ) в согласии с предыдущими измерениями  $\beta$  для золота [3], и согласуется с последней по порядку величин  $\beta$  и  $\tau$ . С другой стороны, такой вид зависимости ранее не нашел детального объяснения [3].

На наш взгляд, восходящий и суперлинейный характер  $\beta(\tau)$  указывает на насыщение ДФП для более коротких УКИ в связи с их более высокой интенсивностью ( $\propto 1/\tau$ ), квадратично усиливающей фотогенерацию (без учета лимитирующего эффекта ожерекомбинации) согласно

$$N_2(F) \approx \frac{\beta(1-R)^2 \frac{F_{abl}}{\tau}}{2\hbar\omega_{las}} F_{abl} \approx 1 \cdot 10^{23} \text{ носителей/см}^3, \quad (5)$$

что, в силу согласия с выражением (1), указывает на отсутствие заметной ожерекомбинации или же, скорее, ее самосогласованный учет в величине  $\beta$ . Сам

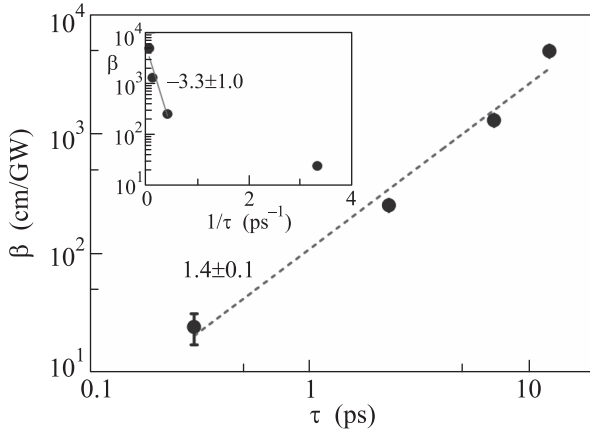


Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимость  $\beta(\tau)$  и ее линейная аппроксимация в координатах  $\lg \beta - \lg \tau$  с показателем степени  $1.4 \pm 0.1$ . Вставка: зависимость  $\beta(\tau)$  в координатах  $\lg \beta - 1/\tau$  и ее линейная аппроксимация с коэффициентом  $-3.3 \pm 1.0$  и нулевым значением  $\beta_0 \approx 6 \cdot 10^3$  см/ГВт согласно выражению (8)

эффект насыщения, с учетом гауссовского профиля интенсивности  $I(t) = (F/\tau)f(t)$ , аналогично [6], учитывался нами в виде

$$\frac{dN}{dt} \approx \left[ \beta_0 \left( 1 - \frac{N}{N_\infty} \right) \right] \frac{(1-R)^2 \left( \frac{F}{\tau} \right)^2}{2\hbar\omega_{\text{las}}} f^2(t), \quad (6)$$

или в интегральной форме

$$N(t) = N_\infty \left[ 1 - \exp \left\{ - \frac{(1-R)^2 \beta_0 \left( \frac{F}{\tau} \right)^2}{2\hbar\omega N_\infty} \int f^2(t) dt \right\} \right]. \quad (7)$$

Принимая во внимание выражения (6), (7), зависимость  $\beta(\tau)$  можно выразить как

$$\beta = \beta_0 \exp \left\{ - \frac{(1-R)^2 \beta_0 \left( \frac{F}{\tau} \right)^2}{2\hbar\omega N_\infty} \int f^2(t) dt \right\} \propto \beta_0 \exp \left\{ - \frac{C}{\tau} \right\}. \quad (8)$$

Соответствующая аппроксимация зависимости  $\beta(\tau)$  в виде  $\lg \beta - 1/\tau$  (рис. 4, вставка) позволяет оценить ключевые для оптической и электронной динамики величины  $\beta_0 \approx 6 \cdot 10^3$  см/ГВт и  $N_\infty \approx (7-15) \times 10^{22}$  см $^{-3}$  для порогов абляции 0.5–0.75 Дж/см $^2$  при  $\tau = 2-12$  пс (рис. 1). Завышенная по сравнению с  $N_{1,2}$  величина для более коротких импульсов может быть связана не столько с изменением материальной постоянной  $N_\infty$ , сколько с переносом тепла “горячими” электронами.

4. Таким образом, в данной работе при одноимпульсной абляции поверхности стали ультракороткими лазерными импульсами видимого диапазона и варьируемой фемтопикосекундной длительности получены зависимости глубины абляции от плотности энергии излучения, которые можно интерпретировать как результат насыщающегося двухфотонного поглощения. В рамках данной интерпретации оценены величины коэффициента двухфотонного поглощения с учетом насыщения и без него, а также характерная плотность электронов, обеспечивающая такое насыщение.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 17-02-00648).

1. E. Cortés, W. Xie, J. Cambiasso, A.S. Jermyn, R. Sundararaman, P. Narang, S. Schlücker, and S. A. Maier, *Nat. Commun.* **8**, 14880 (2017).
2. L. Zhou, D.F. Swearer, C. Zhang, H. Robotjazi, H. Zhao, L. Henderson, L. Dong, P. Christopher, E. A. Carter, P. Nordlander, and N. J. Halas, *Science* **362**(6410), 69 (2018).
3. R. W. Boyd, Z. Shi, and I. De Leon, *Opt. Commun.* **326**, 74 (2014).
4. M. Ren, B. Jia, J. Y. Ou, E. Plum, J. Zhang, K. F. MacDonald, A. E. Nikolaenko, J. Xu, M. Gu, and N. I. Zheludev, *Adv. Mater.* **23**(46), 5540 (2011).
5. С. И. Кудряшов, П. А. Данилов, С. Г. Бежанов, А. А. Руденко, А. А. Ионин, С. А. Урюпин, С. Ф. Уманская, Н. А. Смирнов, *Письма в ЖЭТФ* **109**(6), 387 (2019).
6. Е. В. Голосов, А. А. Ионин, Ю. Р. Колобов, С. И. Кудряшов, А. Е. Лигачев, Ю. Н. Новоселов, Л. В. Селезнев, Д. В. Сеницын, *ЖЭТФ* **140**(1), 21 (2011).
7. I. Campillo, A. Rubio, J. M. Pitarke, A. Goldmann, and P. M. Echenique, *Phys. Rev. Lett.* **85**(15), 3241 (2000).
8. M. Bauer, A. Marienfeld, and M. Aeschlimann, *Progress in Surface Science* **90**(3), 319 (2015).
9. P. S. Komarov, S. I. Ashitkov, A. V. Ovchinnikov, D. S. Sitnikov, M. E. Veysman, P. R. Levashov, M. E. Povarnitsyn, M. B. Agranat, N. E. Andreev, K. V. Khishchenko, and V. E. Fortov, *J. Phys. A: Mathematical and Theoretical* **42**(21), 214057 (2009).
10. S. G. Bezhanov, P. A. Danilov, A. V. Klekovkin, S. I. Kudryashov, A. A. Rudenko, and S. A. Uryupin, *Appl. Phys. Lett.* **112**(11), 113104 (2018).
11. J. Winter, S. Rapp, M. Schmidt, and H. P. Huber, *Applied Surface Science* **417**, 2 (2017).
12. Д. А. Заярный, А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, С. В. Макаров, А. А. Кучмижак, О. Б. Витрик, Ю. Н. Кульчин, *Письма в ЖЭТФ* **103**(12), 846 (2016).

13. S. Preuss, A. Demchuk, and M. Stuke, Appl. Phys. A **61**(1), 33 (1995).
14. S. I. Kudryashov, P. A. Danilov, E. D. Startseva, and A. A. Ionin, JOSA B **35**(10), В38 (2018).
15. И. А. Артюков, Д. А. Заярный, А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, С. В. Макаров, П. Н. Салтуганов, Письма в ЖЭТФ **99**(1), 54 (2014).
16. И. С. Григорьев, Е. З. Мейлихов, *Физические величины*, Атомиздат, М. (1991).
17. <http://www.faculty.virginia.edu/CompMat/Resources.html>.
18. W. S. M. Werner, K. Glantschnig, and C. Ambrosch-Draxl, J. Phys. Chem. Ref. Data **38**, 1013 (2009).
19. Ю. В. Петров, Н. А. Иногамов, К. П. Мигдал, Письма в ЖЭТФ **97**(1), 24 (2013).