

УДК 536.2.023;539.893

## СРАВНЕНИЕ ФЕМТОСЕКУНДНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ЗОЛОТА И НИКЕЛЯ

© 2019 г. Е. В. Струлева<sup>1</sup>\*, П. С. Комаров<sup>1</sup>, С. И. Ашитков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН), Москва, Россия

\*E-mail: struleva.evgenia@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.02.2019 г.

После доработки 30.05.2019 г.

Принята к публикации 30.05.2019 г.

Методом интерференционной микроскопии исследованы особенности абляции золота и никеля при однократном воздействии лазерных импульсов длительностью 80 фс умеренной интенсивности ( $10^{12}$ – $10^{13}$  Вт/см<sup>2</sup>). Измерены коэффициенты отражения и определены значения порогов термомеханической абляции по поглощенной плотности энергии. Исследованы морфология кратеров и зависимость их глубины от плотности энергии лазерных импульсов.

DOI: 10.1134/S0040364419050156

### ВВЕДЕНИЕ

Нагрев металла фемтосекундными лазерными импульсами (ФЛИ) умеренной интенсивности ( $10^{12}$ – $10^{13}$  Вт/см<sup>2</sup>) переводит его в двухтемпературное состояние, характеризующееся горячей электронной и холодной ионной подсистемами. После электрон-ионной термализации и переноса тепла вглубь мишени происходит объемное плавление поверхностного слоя, сопровождаемое акустическими явлениями: зарождением волн сжатия и разрежения, формированием ударной волны, возникновением мощных растягивающих напряжений. Действие растягивающих напряжений вызывает кавитационное разрушение в расплаве с последующим отрывом и разлетом части жидкого слоя в виде откольной пластины (термомеханическая абляция) [1–13]. В результате абляции на поверхности металла образуется кратер с характерной наноструктурированной поверхностью [14–16].

В настоящее время параметры, описывающие теплообмен и перенос энергии в двухтемпературном состоянии, определены неокончательно. Существуют различные теоретические модели зависимости указанных параметров от электронной и ионной температур, которые до сих пор остаются неподтвержденными экспериментально. Целенаправленных экспериментальных исследований для переходных металлов проведено недостаточно.

Эксперименты, описанные в данной работе, проводятся в режиме однократного воздействия с применением прецизионной интерферометрической методики измерений с нанометрическим пространственным разрешением. В отличие от работ по многоимпульсной лазерной абляции [17],

данные, полученные в одноимпульсном режиме, более просты и надежны в интерпретации, так как не требуют учета изменения свойств модифицированного в процессе воздействия поверхностного слоя.

В настоящей работе представлены новые экспериментальные результаты об абляции металлов (никель и золото) с сильно различающимися теплофизическими свойствами. Измерены значения порогов абляции по поглощенной плотности энергии. Полученные данные представляют интерес для тестирования и корректировки теоретических моделей взаимодействия металлов с ультракороткими лазерными импульсами, а также могут быть применены для развития методов прецизионной лазерной обработки и наноструктурирования поверхности материалов.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследование морфологии кратера проводилось с помощью “pump–probe”-методики фемтосекундной интерференционной микроскопии, которая позволяет регистрировать пространственное распределение фазы отраженной волны от поверхности образца. В качестве источника ФЛИ выбрана хром-форстеритовая лазерная система [18], входящая в состав центра коллективного пользования “Лазерный фемтосекундный комплекс” ОИВТ РАН. Нагревающий *p*-поляризованный лазерный импульс длительностью 80 фс на длине волны излучения  $\lambda_1 = 1240$  нм падал на поверхность мишени под углом 45°. Луч фокусировался линзой с фокусным расстоянием  $f = 30$  см. Падающая и отраженная от мишени энергии ФЛИ в каждом выстреле измерялись соответ-

ственно калиброванным фотодиодом и калориметром Sigma-3.

Измерительный узел представлял собой интерферометр Майкельсона. Для переноса изображения поверхности мишени в плоскость ПЗС-матрицы использовался микрообъектив с числовой апертурой  $NA = 0.2$ . Пространственное разрешение в плоскости мишени составляло  $\sim 2$  мкм. Зондирующий импульс длительностью 80 фс на длине волны второй гармоники  $\lambda_2 = 620$  нм направлялся в интерферометр. Генерация второй гармоники осуществлялась в кристалле LBO.

В качестве мишеней использовались пленки золота и никеля толщиной 500 и 1000 нм соответственно, нанесенные методом магнетронного напыления на полированные стеклянные подложки. После каждого воздействия нагревающего импульса мишень сдвигалась на новое место с помощью двухкоординатного микротранслятора. В каждом опыте записывались две интерферограммы: начальная (невозмущенной поверхности до воздействия) и конечная (спустя несколько секунд после воздействия).

Интерферограммы обрабатывались с помощью алгоритма двумерного фурье-анализа и процедуры нормировки изображений, что обеспечивало высокую точность измерения фазы диагностической волны  $\delta\varphi \approx \pi/200$  с погрешностью определения смещения поверхности образца на уровне  $\delta z \approx 1-2$  нм. Смещение поверхности  $\Delta z$  связано с изменением фазы  $\Delta\varphi$  соотношением  $\Delta z = \Delta\varphi\lambda_2/(4\pi)$ . Подробная экспериментальная схема, методика измерений и обработки интерферограмм описаны в работах [19–21].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Значения порогов абляции для золота и никеля получены с помощью методики измерения порогов для лазерных импульсов с гауссовым распределением интенсивности по сечению пучка [22]. На рис. 1 показаны зависимости квадратов радиусов эллиптического кратера вдоль большой  $r_x$  и малой  $r_y$  осей от логарифма падающей энергии лазерного импульса  $E$  ( $E_0 = 1$  мкДж). Точка пересечения прямых, аппроксимирующих экспериментальные значения (маркеры), с осью абсцисс соответствует значению пороговой энергии ФЛИ. Углы наклона аппроксимирующих прямых определяют пространственный параметр гауссова распределения  $r_{0x} = 52$  и  $76$  мкм и  $r_{0y} = 29$  и  $41$  мкм по уровню  $e^{-1}$  для золота и никеля соответственно. Полученные значения порога абляции по падающей плотности энергии для наклонного падения  $p$ -поляризованного излучения на длине волны 1240 нм составили  $F_{abl} = 0.87$  для Au и  $0.27$  Дж/см<sup>2</sup> для Ni.

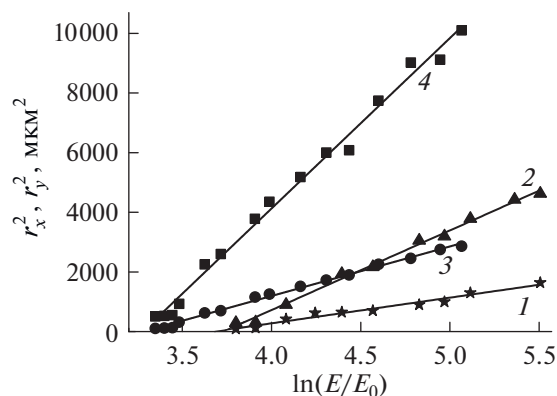


Рис. 1. Определение значений порогов абляции: 1, 3 –  $r_x$  и 2, 4 –  $r_y$  для Ni (1, 2) и для Au (3, 4).

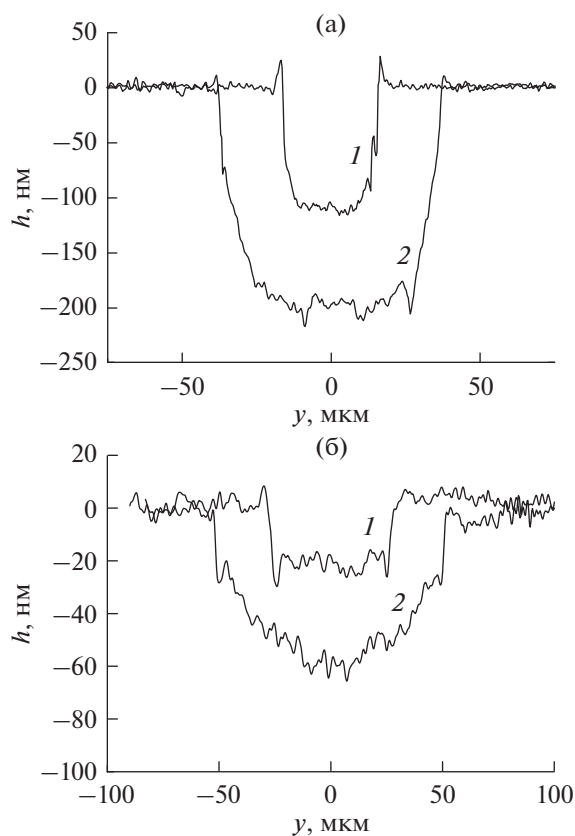


Рис. 2. Профили кратеров при различных значениях плотности энергии лазерного импульса (превышающей порог абляции): (а) Au: 1 – 1.4, 2 – 6; (б) Ni: 1 – 1.4, 2 – 5.3.

Характерные профили кратеров образцов Au и Ni в случае превышения порогового значения плотности энергии в 1.4 и более чем в 5 раз представлены на рис. 2. Профили кратеров обладают рядом особенностей. Во-первых, на всех профилях заметны резкие вертикальные границы кратера (ступенька), несмотря на гауссово распределе-

ние плотности энергии лазерного импульса. Во-вторых, вдоль наружной границы кратеров наблюдается бортик.

В работе [13] для Al показано, что остаточная деформация вдоль наружной границы кратера, образующаяся при фемтосекундном нагреве ниже порога абляции в диапазоне  $0.7 < F_0/F_{abl} < 1$ , обусловлена пористой структурой модифицированного поверхностного слоя. Образование нанополостей связано с возникновением пузырьков паровой фазы в расплаве под действием растягивающих напряжений и последующим их замерзанием при быстром остывании слоя. Естественно считать, что наличие бортиков на профилях исследуемых в экспериментах мишеней также обусловлено заморозкой кавитационных пузырьков при рекристаллизации.

Графики зависимости глубины в центре кратера  $h$  от  $F_0/F_{abl}$  показаны на рис. 3.

На рис. 4 приведены результаты измерения энергетического коэффициента отражения нагревающего импульса  $R = E_{refl}/E$  от мишени в зависимости от плотности энергии ФЛИ.

Здесь  $E$  и  $E_{refl}$  – энергии падающего и отраженного импульсов соответственно, измеренные с помощью калиброванного фотоприемника и калориметра.

По результатам измерений коэффициентов отражения нагревающего излучения вблизи  $F_{abl}$  получены  $R \approx 0.84$  для Au и  $R \approx 0.58$  для Ni. Отсюда найдены значения порогов абляции по поглощенной плотности энергии  $(1 - R)F_{abl}$ , составившие 0.14 и 0.11 Дж/см<sup>2</sup> для золота и никеля. Отметим, что экстраполяция зависимостей  $R(F)$  на рис. 4 в область малых интенсивностей дает хорошее согласие эксперимента с расчетом отражения по формулам Френеля ( $R_0 \approx 0.97$  для Au и  $R_0 \approx 0.73$  для Ni) для наклонного падения  $p$ -поляризованного излучения с  $\lambda = 1240$  нм при использовании данных измерения оптических констант [23, 24].

Анализируя полученные зависимости (рис. 3), можно выделить ряд особенностей. С увеличением  $F$  наблюдается рост глубины кратера, что, очевидно, обусловлено увеличением глубины прогрева вещества. При этом вблизи порога абляции для обоих металлов имеет место более быстрый рост глубины кратера, чем при больших  $F_0$ . Однако глубины кратеров у Ni и Au существенно различаются. Соответствующие значения  $h$  при  $F \approx F_{abl}$  составляют  $\sim 20$  нм для Ni и  $\sim 75$  нм для Au. Данное различие, с одной стороны, может быть объяснено большей длиной пробега тепловой волны  $d_T$  у золота, что связано как с большей теплопроводностью, так и с большим временем выравнивания электронной  $T_e$  и ионной  $T_i$  температур [3]. В то

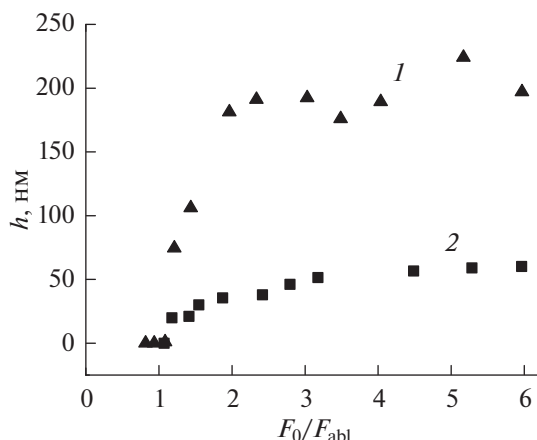


Рис. 3. Зависимость глубины кратеров  $h$  от  $F_0/F_{abl}$  для мишени из золота (1) и никеля (2).

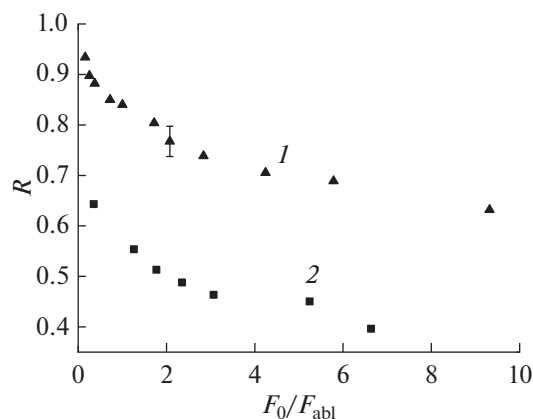


Рис. 4. Зависимость коэффициента отражения импульса накачки от  $F_0/F_{abl}$ : 1 – Au, 2 – Ni.

же время вблизи  $F_{abl}$  величина объемной поглощенной энергии, а следовательно, и давление в слое у Ni в несколько раз выше. Действительно, полагая значение коэффициента отражения на данной длине волны излучения  $R \approx 0.92$  для Au и 0.57 для Ni, а также считая, что разрыв происходит на половине глубины прогретого слоя [25], нетрудно оценить величину внутреннего давления в слое  $d_T$  с помощью выражения  $P = (1 - R)\Gamma F_{abl}/2h$ , где  $\Gamma \approx 2$  – коэффициент Грюнрайзена. Оценка  $P$  дает значения 19 ГПа для Au и 55 ГПа для Ni.

Здесь, однако, следует иметь в виду, что в процессе термомеханической абляции существенную роль играют как величина возникающих растягивающих напряжений, так и прочность конденсированного состояния вещества. По данным моделирования [26] Au величина растягивающих напряжений, приводящих к возникновению нук-

леации в расплаве вблизи  $F_{abl}$ , равна 2.6 ГПа. Для Ni данная величина в 2–2.5 раза больше [27].

Поглощение энергии ФЛИ эффективно создает отрицательные давления в поверхностном слое мишени при значениях отношения времен  $t_s/t_{eq} > 1$ , где  $t_s = d_T/c_s$  – характерное гидродинамическое время,  $t_{eq}$  – время выравнивания  $T_e$  и  $T_i$ ,  $c_s$  – скорость звука. При  $t_s/t_{eq} \sim 1$  эта эффективность снижается. В случае золота имеем  $d_T \approx 150$  нм,  $c_s = 3.2$  км/с,  $t_s \approx 50$  пс,  $t_{eq} \approx 20$  пс и отношение  $t_s/t_{eq} \approx 2.5$  [26]. В никеле  $d_T \approx 40$  нм,  $c_s = 5.6$  км/с,  $t_s \approx 7$  пс,  $t_{eq} \approx 5$  пс и  $t_s/t_{eq} \approx 1.2$  [28]. Таким образом, в Ni высокое значение порога по поглощенной плотности энергии при малой глубине кратера по сравнению с Au может быть объяснено более высокой прочностью расплава Ni и низкой эффективностью генерации отрицательных давлений вследствие быстрой разгрузки слоя  $d_T$ .

Грубая оценка средней температуры в поверхностном слое вблизи  $F_{abl}$  из соотношения  $T \approx (1 - R)F_{abl}/(2D\rho c + T_0)$  дает значение  $T \approx 4.0$  кК для Au и  $T \approx 5.8$  кК для Ni. Здесь  $T_0 = 300$  К, значения плотности  $\rho$  и удельной теплоемкости  $c$  соответственно взяты равными  $19.3$  г см<sup>-3</sup> и  $0.129$  Дж г<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> для золота и  $8.9$  г см<sup>-3</sup> и  $0.443$  Дж г<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> для Ni [29]. Полученные значения  $T$  в 2–3 раза превышают температуры плавления данных материалов в равновесных условиях, что характерно для термомеханической абляции металлов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом оптической интерференционной микроскопии с высоким пространственным разрешением в режиме однократного воздействия ФЛИ проведено сравнение термомеханической абляции металлов (золото и никель), существенно различающихся по теплофизическим свойствам. Исследовано изменение отражательной способности мишеней в зависимости от плотности энергии ФЛИ, определены значения порогов абляции по поглощенной плотности энергии, составившие  $0.14$  и  $0.11$  Дж/см<sup>2</sup> для золота и никеля соответственно. Полученные данные о порогах абляции и зависимости глубины кратера от величины плотности энергии лазерных импульсов представляют важное значение для построения и верификации физических моделей транспортных и термодинамических коэффициентов переходных металлов в двухтемпературном состоянии.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анисимов С.И., Лукьянчук Б.С. Избранные задачи теории лазерной абляции // УФН. 2002. Т. 172. № 3. С. 301.

2. Sokolowski-Tinten K., Bialkowski J., Cavalleri A., Von der Linde D., Oparin A., Meyer-ter-Vehn J., Anisimov S.I. Transient States of Matter During Short Pulse Laser Ablation // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 81. P. 224.
3. Ivanov D.S., Zhigilei L.V. Combined Atomistic-continuum Modeling of Short-pulse Laser Melting and Disintegration of Metal films // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 064114.
4. Bulgakova N.M., Stoian R., Rosenfeld A., Hertel I.V., Campbell E.B. Electronic Transport and Consequences for Material Removal in Ultrafast Pulsed Laser Ablation of Materials // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 054102.
5. Agranat M.B., Anisimov S.I., Ashitkov S.I., Zhakhovskii V.V., Inogamov N.A., Nishihara K., Petrov Yu.V., Khokhlov V.A., Fortov V.E. Dynamics of Plume and Crater Formation after Action of Femtosecond Laser Pulse // Appl. Surf. Sci. 2007. V. 253. Iss. 15. P. 6276.
6. Povarnitsyn M.E., Itina T.E., Sentis M., Khishchenko K.V., Levashov P.R. Material Decomposition Mechanisms in Femtosecond Laser Interactions with Metals // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. № 23. P. 235414.
7. Иногамов Н.А., Жаховский В.В., Ашитков С.И., Петров Ю.В., Агранат М.Б., Анисимов С.И., Нишихара К., Фортвов В.Е. О нанотопке после воздействия ультракороткого лазерного импульса // ЖЭТФ. 2008. Т. 134. Вып. 1. С. 5.
8. Zhao X., Shin Y.C. Femtosecond Laser Ablation of Aluminum in Vacuum and Air at High Laser Intensity // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 283. P. 94.
9. Струлева Е.В., Комаров П.С., Ашитков С.И. Особенности абляции тантала при фемтосекундном лазерном воздействии // ТВТ. 2018. Т. 56. № 5. С. 672.
10. Ashitkov S.I., Komarov P.S., Struleva E.V., Agranat M.B., Kanel G.I., Khishchenko K.V. The Behavior of Tantalum under Ultrashort Loads Induced by Femtosecond Laser // J. Phys.: Conf. Ser. 2015. V. 653. P. 012001.
11. Ашитков С.И., Комаров П.С., Овчинников А.В., Струлева Е.В., Агранат М.Б. Прочность жидкого олова в условиях предельно высоких скоростей деформации при фемтосекундном лазерном воздействии // Письма в ЖЭТФ. 2016. Т. 103. Вып. 8. С. 611.
12. Ashitkov S.I., Komarov P.S., Struleva E.V., Inogamov N.A., Agranat M.B. Laser Ablation of Tantalum, Two-Temperature Physics and Strength of Melt // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 946. P. 012002.
13. Ашитков С.И., Иногамов Н.А., Жаховский В.В., Эмиров Ю.Н., Агранат М.Б., Олейник И.И., Анисимов С.И., Фортвов В.Е. Образование нанополостей в поверхностном слое алюминиевой мишени при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 95. Вып. 4. С. 192.
14. Ашитков С.И., Комаров П.С., Овчинников А.В., Струлева Е.В., Жаховский В.В., Иногамов Н.А., Агранат М.Б. Абляция металлов и образование наноструктур под действием фемтосекундных лазерных импульсов // Квантовая электроника. 2014. Т. 44. № 6. С. 535.
15. Vorobyev A.Y., Guo C. Enhanced Absorbance of Gold Following Multipulse Femtosecond Laser Ablation // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 195422.
16. Romashevskiy S.A., Agranat M.B., Dmitriev A.S. Thermal Training of Functional Surfaces Fabricated with

- Femtosecond Laser Pulses // High Temp. 2016. V. 54. № 3. P. 461.
17. *Güdde J., Hohlfeld J., Müller J.G., Matthias E.* Damage Threshold Dependence on Electron–Phonon Coupling in Au and Ni Films // Appl. Surf. Sci. 1998. V. 127. P. 40.
  18. *Агранат М.Б., Ашитков С.И., Иванов А.А., Конященко А.В., Овчинников А.В., Фортвов В.Е.* Тераваттная фемтосекундная лазерная система на хромфорстерите // Квантовая электроника. 2004. Т. 34. № 6. С. 506.
  19. *Temnov V.V., Sokolowski-Tinten K., Zhou P., Von der Linde D.* Ultrafast Imaging Interferometry at Femtosecond-laser-excited Surfaces // J. Opt. Soc. Am. B. 2006. V. 23. № 9. P. 1954.
  20. *Агранат М.Б., Андреев Н.Е., Ашитков С.И., Вейсман М.Е., Левашов П.Р., Овчинников А.В., Ситников Д.С., Фортвов В.Е., Хищенко К.В.* Определение транспортных и оптических свойств неидеальной плазмы твердотельной плотности при фемтосекундном лазерном воздействии // Письма в ЖЭТФ. 2007. Т. 85. Вып. 6. С. 328.
  21. *Inogamov N.A., Zhakhovskii V.V., Ashitkov S.I., Khokhlov V.A., Petrov Yu.V., Komarov P.S., Agranat M.B., Anisimov S.I., Nishihara K.* Two-temperature Relaxation and Melting after Absorption of Femtosecond Laser Pulse // Appl. Surf. Sci. 2009. V. 255. № 24. P. 9712.
  22. *Liu J.M.* Simple Technique for Measurements of Pulsed Gaussian-beam Spot Sizes // Opt. Lett. 1982. V. 7. № 5. P. 196.
  23. *Johnson P.B., Christy R.W.* Optical Constants of the Noble Metals // Phys. Rev. B. 1972. V. 6. P. 4370.
  24. *Johnson P.B., Christy R.W.* Optical Constants of Transition Metals: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, and Pd // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. P. 5056.
  25. *Anisimov S.I., Inogamov N.A., Petrov Y.V., Khokhlov V.A., Zhakhovskii V.V., Nishihara K., Agranat M.B., Ashitkov S.I., Komarov P.S.* Thresholds for Front-side Ablation and Rear-side Spallation of Metal Foil Irradiated by Femtosecond Laser Pulse // Appl. Phys. A. 2008. V. 92. P. 797.
  26. *Demaske B.J., Zhakhovsky V.V., Inogamov N.A., Oleynik I.I.* Ablation and Spallation of Gold Films Irradiated by Ultrashort Laser Pulses // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 064113.
  27. *Mayer A.E., Mayer P.N.* Continuum Model of Tensile Fracture of Metal Melts and Its Application to a Problem of High-current Electron Irradiation of Metals // J. Appl. Phys. 2015. V. 118. P. 035903.
  28. *Петров Ю.В., Иногамов Н.А., Мигдал К.П.* Теплопроводность и коэффициент электрон-ионного теплообмена в конденсированных средах с сильно возбужденной электронной подсистемой // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 97. Вып. 1. С. 24.
  29. *Физические величины.* Спр. / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991.