Письма в ЖЭТФ, том 99, вып. 1, с. 54 – 58

Релаксационные процессы электронной и решеточной подсистем при абляции поверхности железа ультракороткими лазерными импульсами

И. А. Артюков, Д. А. Заярный, А. А. Ионин, С. И. Кудряшов[1]*, С. В. Макаров, П. Н. Салтуганов*

Физический институт им. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 6 декабря 2013 г.

Пороги одноимпульсной абляции поверхности железа ультракороткими лазерными импульсами по откольному и фрагментационному механизмам, а также глубины соответствующих абляционных кратеров измерены методом оптической интерферометрии для различных значений длительности лазерных импульсов, $\tau_{\rm las} = (0.3{-}3.6)$ пс. Немонотонная зависимость обоих порогов от $\tau_{\rm las}$ с минимумом вблизи 1.2 пс (характерное время электрон-фононной релаксации τ_{ep}) отражает релаксационные явления транспорта и эмиссии нетермализованных и термализованных носителей, соответственно, для суб- и пикосекундных лазерных импульсов. В отличие от относительно медленной откольной абляции более быстрое (пикосекундное) фрагментационное удаление материала путем гидродинамического разлета его закритического флюида практически исчезает при $\tau_{\rm las} > \tau_{ep}$ ввиду испарительного охлаждения поверхности материала.

DOI: 10.7868/S0370274X14010111

1. Пороговая плотность энергии $F_{\rm th}$ для абляции поверхности материалов ультракороткими (суб- и пикосекундными) лазерными импульсами (УКИ), являющаяся одним из ключевых параметров их лазерной обработки, существенно зависит от длительности УКИ $\tau_{\rm las}$ [1–5]. Ранее для случая диэлектрических материалов было показано, что $F_{\rm th}$ монотонно растет с увеличением $\tau_{\rm las}$ ($\propto \tau_{\rm las}^{1/2}$) в суб- и наносекундном диапазоне, однозначно отражая процесс теплопроводности для квазиравновесного состояния электронной и решеточной подсистем (характерные времена электрон-фононной релаксации $\tau_{ep} \sim 10$ пс) [1]. Вместе с тем изменение $F_{\rm th}$ в области суб- и пикосекундных значений $\tau_{\rm las} < \tau_{ep}$ оказалось неоднозначным: наблюдались как восходящие [1–3], так и плоские [4] или немонотонные (с минимумом) зависимости $F_{\rm th}(\tau_{\rm las})$ [5]. Действительно, в последнем случае ($\tau_{\rm las} < \tau_{ep}$) в течение УКИ температура неравновесных носителей на электронно-возбужденной поверхности материала может значительно превышать температуру решетки ($T_e \gg T_i$) вследствие во много раз меньшей теплоемкости электронной подсистемы C_e [6]. Это способно привести, например, как к усиленной (фото)термоэмиссии носителей, так и к более интенсивному транспорту энергии для более резких пространственных градиентов T_e, хотя и сам коэффициент теплопроводности κ_e существенно изменяется с ростом T_e [7]. Более того, для ряда металлов, имеющих вблизи уровня Ферми узкие населенные зоны с высокой плотностью состояний (переходные металлы, лантаноиды), теплоемкость электронной подсистемы C_e, характерное время электрон-фононной релаксации τ_{ep} (коэффициент электрон-фононной связи G_e) и коэффициент теплопроводности κ_e могут драматически (на порядок) изменяться с ростом T_e вследствие термических межзонных переходов [8], придавая дополнительную нестационарность электронной динамике. В результате влияния такого ряда разнообразных факторов, несмотря на ряд предшествующих исследований [9], ясное представление о ключевых процессах электронной динамики поверхности материалов, сильновозбужденных УКИ, до сих пор отсутствует.

В настоящей работе сообщается о наблюдении немонотонного изменения пороговой плотности энергии для абляции поверхности железа по откольному и фрагментационному механизмам под действием одиночных ультракоротких лазерных импульсов длительностью 0.3–3.6 пс с учетом их самоотражения. Анализ экспериментальных данных указывает на определяющую роль транспорта и эмиссии нетермализованных носителей для субпикосекундных импульсов, а также испарительного охлаждения на пикосекундных временах.

2. В наших исследованиях лазерное облучение свежих участков полированной поверхности мише-

[1]e-mail: sikudr@lebedev.ru

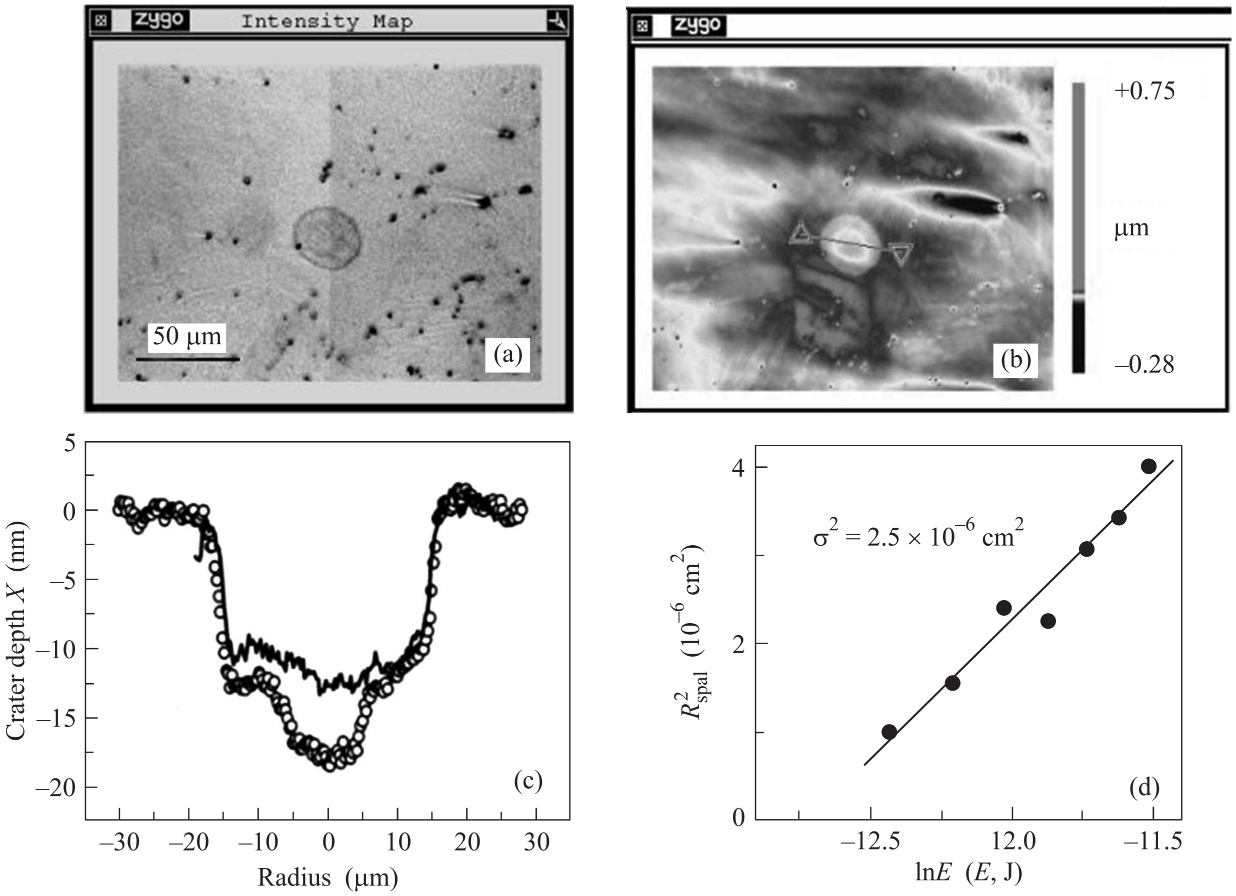

Рис. 1. Микроснимок (a) и 3D-профиль (b) кратера на поверхности железа при $F_0 \approx 1.1$ Дж/см^2 для $\tau_{\text{las}} \approx 0.3$ пс с серой градацией высоты рельефа. (c) – Характерные профили кратеров при $F_0 \approx 1$ Дж/см^2 для $\tau_{\text{las}} \approx 0.6$ пс (светлые кружки) и 3.6 пс (сплошная кривая). (d) – Зависимость квадрата радиуса откольного кратера R^2_{spal} от логарифма энергии УКИ для $\tau_{\text{las}} = 0.6$ пс с угловым наклоном $\sigma^2 \approx (16\,\text{мкм})^2$

ни железа оптического качества, расположенной на трехкоординатном моторизованном трансляционном столике с компьютерным управлением, осуществлялось одиночными импульсами волоконного лазера Satsuma (Amplitude Systemes) [10] с активной средой на ионах Yb (длина волны основной гармоники 1030 нм, с удвоением частоты – 515 нм, ширина спектра на полувысоте 9 нм, частота следования импульсов 0–2 МГц). Длительность УКИ (на полувысоте) τ_{las} варьировалась с помощью выходного компрессора в интервале 0.3–10 пс. Энергия УКИ в TEM$_{00}$-моде плавно изменялась с помощью встроенного выходного акустооптического модулятора в интервале 0.1–10 мкДж. Инфракрасные (ИК) УКИ фокусировались в нормальном падении на поверхности мишени стеклянной линзой (фокусное расстояние 35 мм) в пятно размером $2\sigma \approx 32$ мкм ($1/e$-диаметр), позволяя достичь пиковой (в центре пятна фокусировки) плотности энергии $F_0 \approx 1.3$ Дж/см^2. Отражение УКИ практически в нормальном падении ($\theta \approx 9°$) на свежих участках мишени железа измерялось по 10 точкам с помощью двух измерителей мощности (для падающего и отраженного излучения). Калибровка коэффициента отражения $R(9°)$ проверялась при аналогичных измерениях для алюминиевого зеркала. Диаметр D и глубина X кратеров на поверхности мишени измерялись с помощью оптического профилометра (интерферометра белого света) NewView 6400s (ZYGO) с объективом 50× (рис. 1).

3. В зависимости от пиковой плотности энергии F_0 и длительности τ_{las} УКИ наблюдаются или практически плоские одноимпульсные кратеры откольного характера, или такие же кратеры с дополнительным центральным углублением (рис. 1a–c), вызванным, по-видимому, более высокотемпературной (закритической) фрагментационной абляцией [11, 12]. Для известных параметров фокусировки УКИ (рис. 1d) пространственные профили кратеров были преобразованы в зависимости глубины абляции от локальной плотности энергии F (рис. 2). Это

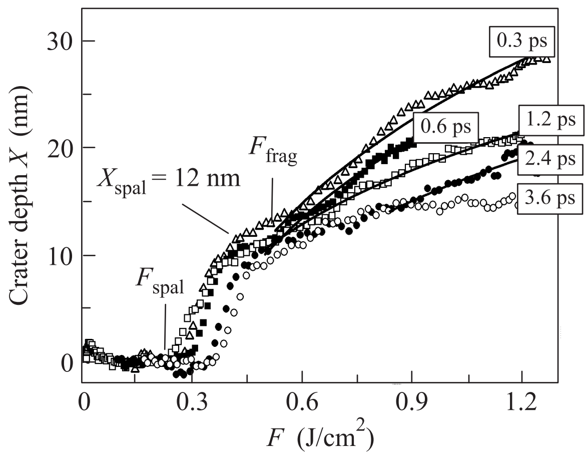

Рис. 2. Зависимости глубины кратера X от плотности энергии F для $\tau_{\rm las} = (0.3{-}3.6)$ пс. Стрелками показаны пороги откольной ($F_{\rm spal}$) и фрагментационной ($F_{\rm frag}$) абляции, а также характерная глубина откольной абляции $X_{\rm spal}$. Зависимости в области фрагментационной абляции аппроксимированы логарифмическими кривыми

позволяет установить пороговые значения плотности энергии $F_{\rm spal}$ и $F_{\rm frag}$ и характерные глубины абляции $X_{\rm spal}$ и $X_{\rm frag}$ для откольной и фрагментационной абляции соответственно в зависимости от $\tau_{\rm las}$ (рис. 2, 3) путем усреднения каждой величины по 6–8 кратерам.

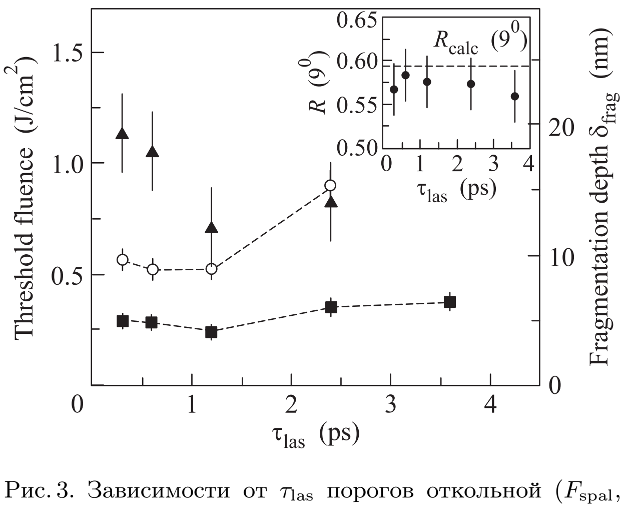

Рис. 3. Зависимости от $\tau_{\rm las}$ порогов откольной ($F_{\rm spal}$, темные квадраты) и фрагментационной ($F_{\rm frag}$, светлые кружки) абляции (левая ось), а также характерной глубины фрагментационной абляции $\delta_{\rm frag}$ (темные треугольники, правая ось). На вставке – зависимость отражения УКИ накачки $R(9^0)$ при $F_0 \approx 0.5$ Дж/см^2 от $\tau_{\rm las}$ с приведенным расчетным значением отражения $R_{\rm calc}(9^0)$ для невозбужденного железа (по данным [13])

Значения наших одноимпульсных измерений для откольной абляции в пределах экспериментальной точности неплохо согласуются с предыдущими многоимпульсными измерениями [14]. Так, порог откольной абляции $F_{\rm spal} \approx 0.29$ Дж/см^2 для $\tau_{\rm las} = 0.3$ пс примерно соответствует порогу ≈ 0.21 Дж/см^2 для $\tau_{\rm las} \approx 0.15$ пс, а значение $X_{\rm spal} \approx 12$ нм согласуется с минимальной скоростью абляции за импульс ≤ 15 нм [14]. Примечательно также, что значения $F_{\rm spal}$ немонотонно изменяются с ростом $\tau_{\rm las}$, демонстрируя выраженный минимум при $\tau_{\rm las} \approx 1.2$ пс (рис. 3), в отличие от глубины откольного кратера $X_{\rm spal}$, монотонно растущей в диапазоне 12–15 нм (рис. 2). При этом подобная немонотонность не связана с изменением оптических свойств поверхности образца в течение УКИ накачки. Это надежно и непосредственно подтверждается слабой зависимостью отражения однократных УКИ накачки с $F_{\rm spal} < F < F_{\rm frag}$ от $\tau_{\rm las}$ (см. вставку к рис. 3). В отличие о предшествующих исследований порогов модификации материала в зависимости от $\tau_{\rm las}$ [1–5], в настоящей работе данная зависимость была впервые одновременно измерена в комплексе с измерениями $F_{\rm spal}$ и $F_{\rm frag}$.

Вместе с тем при увеличении локальной плотности энергии F на рис. 2 отмечается дальнейший рост кривых $X(F)$ от уровня $X \approx X_{\rm spal}$ как минимум до 30 нм (в работе [15] – до 40–50 нм, когда при $F > 1.25$ Дж/см^2 включается другой механизм абляции). Как упоминалось выше, этот рост связан с формированием неплоских кратеров из-за дополнительной фрагментационной абляции поверхности расплава наряду с его последующим отколом [11, 12]. По мере роста длительности УКИ $\tau_{\rm las}$ скорость роста (наклон) кривых быстро падает вплоть до исчезновения при $\tau_{\rm las} \approx 3.6$ пс (рис. 2). Пороговая же плотность энергии $F_{\rm frag}$ для начала роста $X > X_{\rm spal}$ после плато на начальном участке $\tau_{\rm las} \leq 1.2$ пс монотонно увеличивается с выходом за исследуемый диапазон при $\tau_{\rm las} \approx 3.6$ пс (рис. 2 и 3), причем опять не вследствие изменения отражения УКИ (вставка на рис. 3). О наблюдении режима воздействия УКИ на поверхность материалов без фрагментационной абляции при сохранении откольной до сих пор не сообщалось. Однако практически он уже используется под названием “холодная абляция” при инновационной прецизионной пикосекундной абляционной обработке стекол по откольному механизму [15].

Оценки показывают, что характерное время появления минимума порога откольной абляции железа (≈ 1.2 пс) можно соотнести с характерным временем электрон-фононной релаксации τ_{ep} в данном материале. Действительно, доабляционная электронная и решеточная динамика описывается для металлов в рамках двухтемпературной модели [6]:

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\kappa_e \frac{\partial T_e}{\partial z}\right) - G_e(T_e - T_i) + Q^*,$$
$$C_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\kappa_i \frac{\partial T_i}{\partial z}\right) + G_e(T_e - T_i). \tag{1}$$

Здесь κ_i и C_i – коэффициенты теплопроводности и теплоемкости материала при T_i, а эффективный источник Q^* с учетом термоэлектронной эмиссии с характерной глубиной $l_{\rm esc}$ описывается как

$$Q^* = (1 - R)\alpha I - \frac{J_e(T_e)}{l_{\rm esc}} \exp\left(-\frac{z}{l_{\rm esc}}\right), \tag{2}$$

где R и α – мгновенные значения коэффициентов отражения и поглощения материала при интенсивности УКИ I, а J_e – плотность эмиссионного потока энергии [6]. Очевидно, что время электрон-фононной релаксации можно выразить как $\tau_{ep} \approx C_i/G_e$, где $C_i \approx 3.6$ Дж/см^3·К [16], а G_e также является функцией T_e [16] (см. также рис. 4). Для режима откольной абляции объемная плотность вложенной энергии на стадии электронной динамики с учетом сильной зависимости $C_e(T_e)$ [17] (рис. 4) должна составлять не менее $\varepsilon = \int C_e(T_e)dT_e \geq \Delta H(T_{\rm melt})$, где в случае железа энтальпия жидкой фазы в точке плавления при нормальном давлении $\Delta H^0(T_{\rm melt}) \approx$ ≈ 7 кДж/см^3 [16]. В результате имеем $T_{e,1} \approx 5$ кК и $G_e(5\,\text{кК}) \approx 2.9 \cdot 10^{12}$ Вт/см^3·К [17] (рис. 4), т.е. $\tau_{ep}(5\,\text{кК}) = C_i/G_e(5\,\text{кК}) \approx 1.3$ пс в количественном согласии с нашими наблюдениями (см. рис. 3). Как

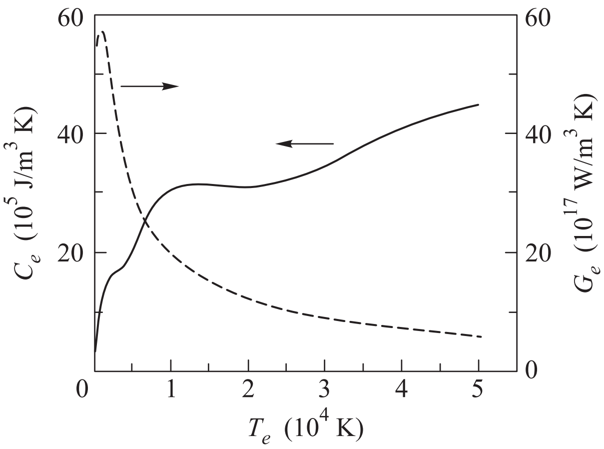

Рис. 4. Зависимости электронной теплоемкости C_e (левая ось) и константы электрон-фононной связи G_e (правая ось) железа от электронной температуры T_e (по данным [17])

известно [1], последующий рост $F_{\rm spal}$ от $\tau_{\rm las} > 1.2$ пс (рис. 3) (обычно вида $\propto \tau_{\rm las}^{1/2}$) можно связать с теплопереносом в объемном материале при $T_e \approx T_i$ и соответствующих слабых температурных градиентах для $\tau_{\rm las} > \tau_{ep}$. Спад же данных порогов в области $\tau_{\rm las} < \tau_{ep}$, где $T_e \gg T_i$, можно соотнести с более интенсивным теплопереносом в материале с учетом сильных температурных градиентов, а также с более высокими энергопотерями благодаря электронной эмиссии [18] и тепловому излучению [19]. Отметим, что величина $\tau_{ep} \approx 1.2$ пс, впервые измеренная в настоящей работе для железа при умеренных значениях $F \sim (0.1{-}1)$ Дж/см^2, существенно зависит от T_e через быстро спадающую зависимость $G_e(T_e)$ (рис. 4). Поэтому она существенно больше величины ≈ 0.24 пс аналогичного параметра для малых $F \sim (1{-}10)$ мДж/см^2 [20].

Аналогично в режиме фрагментационной абляции на стадии электронной динамики объемная плотность вложенной энергии ε должна превышать энтальпию расплава $\Delta H(T_{\rm boil})$ в точке кипения $T_{\rm boil}$, где $\Delta H(T_{\rm boil}) \approx 12$ кДж/см^3 [16], т.е. $T_{e,2} \approx 7$ кК и $G_e(7\,\text{кК}) \approx 2.4 \cdot 10^{12}$ Вт/см$^3 \cdot$ К [17] (рис. 4), что приводит к $\tau_{ep}(7\,\text{кК}) \approx 1.5$ пс. Ожидаемое из соотношения $\Delta H(T_{\rm boil})/\Delta H(T_{\rm melt}) \approx 1.7$ аналогичное соотношение для $F_{\rm frag}/F_{\rm spal}$ приблизительно выполняется ($\approx 1.8{-}1.9$ на рис. 3 для $\tau_{\rm las} \leq 1.2$ пс), а несколько большее соотношение порогов связано с более высокими диссипативными потерями при $T_{e,2} > T_{e,1}$. Рост $F_{\rm frag}$ на рис. 3 для $\tau_{\rm las} > 1.2$ пс также можно связать с теплопереносом в объемном материале при $T_e \approx T_i$ и соответствующих слабых температурных градиентах для $\tau_{\rm las} > \tau_{ep}$. При этом по сравнению с более медленным механизмом откольной абляции эффект длительности при $\tau_{\rm las} > 1.2$ пс проявляется для $F_{\rm frag}$ гораздо сильнее. Аппроксимация кривых $X(F)$ в диапазоне $F \geq F_{\rm frag}$, где отмечается их линейный рост с постепенным замедлением, логарифмической функцией вида $(X - X_{\rm spal})/\delta_{\rm frag} = \ln(F/F_{\rm frag})$ показывает монотонный спад характерной глубины фрагментационной абляции $\delta_{\rm frag}$ с ростом $\tau_{\rm las}$ (рис. 3, правая ось), стремящейся к нулю при $\tau_{\rm las} \geq 3.6$ пс, тогда как, напротив, при увеличении $\tau_{\rm las}$ ожидается монотонный рост глубины вложения энергии. Предполагается, что практически полное исчезновение быстрой (пикосекундной [11, 12]) фрагментационной абляции при $\tau_{\rm las} \geq 3.6$ пс указывает на дополнительный конкурирующий сверхбыстрый механизм энергопотерь. По отношению к гидродинамическому фрагментационному разлету закритического флюида таким механизмом может являться родственный процесс испарительного охлаждения на временах $\tau_{\rm las} \gg \tau_{ep}$ [21].

Заметим, что порог относительно медленного (при некоторых условиях субнаносекундного [12]) процесса откольной абляции расплава железа практически не затрагивается испарительным охлаждением, которое довольно незначительно при температурах, слабо превышающих температуру плавления материала [16]. Однако испарительное охлаждение поверхности расплава способно приводить к формированию подповерхностного максимума температуры вещества [22], что может проявляться в виде задержанного вплоть до 0.5 нс субнаносекундного кавитационного инициирования откола расплава [12].

4. Таким образом, в настоящей работе экспериментально исследованы особенности электронной и решеточной динамики железа, возбужденного ультракоротким лазерным импульсом с длительностью в интервале 0.3–3.6 пс, на примере порогов более медленных абляционных процессов. Показано, что при длительности лазерного импульса, превышающей впервые измеренное при высоких электронных температурах характерное время электрон-фононной релаксации железа (≈ 1 пс), теплопроводность имеет место при умеренных электронных/решеточных температурах, тогда как для более коротких импульсов характерен отрыв электронной температуры от решеточной. Это приводит к интенсивной теплопроводности при сильных температурных градиентах, а также к дополнительным электронно-эмиссионным и радиационным энергопотерям. С другой стороны, для пикосекундных лазерных импульсов наблюдается исчезновение фрагментационной абляции наряду с сохранением откольной. Это связывается со сверхбыстрым испарительным охлаждением поверхности расплава.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект # 13-02-00971-а), 14-02-00460 и 14.02.00748.

---

1. B. C. Stuart, M. D. Feit, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry, Phys. Rev. Lett. **74**, 2248 (1995); B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry, Phys. Rev. B **53**, 1749 (1996).
2. W. Kautek, J. Krüger, M. Lenzner, S. Sartania, C. Spielmann, and F. Krausz, Appl. Phys. Lett. **69**, 3146 (1996); M. Lenzner, J. Krüger, S. Sartania, Z. Cheng, C. Spielmann, G. Mourou, W. Kautek, and F. Krausz, Phys. Rev. Lett. **80**, 4076 (1998).
3. M. Li, S. Menon, J. P. Nibarger, and G. N. Gibson, Phys. Rev. Lett. **82**, 2394 (1999); M. Mero, W. Rudolph, D. Ristau, and K. Starke, Phys. Rev. B **71**, 115109 (2005).
4. O. Efimov, S. Juodkazis, and H. Misawa, Phys. Rev. A **69**, 042903 (2004).
5. D. Du, X. Liu, G. Korn, J. Squier, and G. Mourou, Appl. Phys. Lett. **64**, 3071 (1994).
6. С. И. Анисимов, Б. С. Лукьянчук, УФН **172**, 301 (2002).
7. Н. А. Иногамов, Ю. В. Петров, ЖЭТФ **137**, 505 (2010).
8. Z. Lin, L.V. Zhigilei, and V. Celli, Phys. Rev. B **77**, 075133 (2008).
9. Ю. В. Петров, Н. А. Иногамов, К. П. Мигдал, Письма в ЖЭТФ **97**, 24 (2013) и предшествующие работы.
10. http://www.amplitude-systemes.com/satsuma-fiber-laser.html.
11. E. Leveugle, D. S. Ivanov, and L. V. Zhigilei, Appl. Phys. A **79**, 1643 (2004).
12. А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, Л. В. Селезнев, Д. В. Синицын, А. Ф. Бункин, С. М. Першин, ЖЭТФ **143**, 403 (2013).
13. *Handbook of Optical Constants of Solids*, ed. by E. D. Palik, Academic Press, Orlando (1998).
14. P. T. Mannion, J. Magee, E. Coyne, G. M. O'Connor et al., Appl. Surf. Sci. **233**, 275 (2004).
15. http://www.coherent.com/Products/index.cfm?2074/SUPER-RAPID-HE.
16. И. С. Григорьев, Е. З. Мейлихов, *Физические величины*, Энергоатомиздат, М. (1991).
17. http://www.faculty.virginia.edu/CompMat/electron-phonon-coupling/.
18. W. Wendelen, D. Autrique, and A. Bogaerts, Appl. Phys. Lett. **96**, 051121 (2010).
19. М. Б. Агранат, С. И. Анисимов, С. И. Ашитков, Б. И. Макшанцев, И. Б. Овчинникова., ФТТ **29**, 3267 (1987).
20. E. Carpene, E. Mancini, C. Dallera, M. Brenna, E. Puppin, and S. De Silvestri, Phys. Rev. B **78**, 174422 (2008).
21. S. I. Anisimov and V. A. Khokhlov, *Instabilities in Laser-Matter Interaction*, CRC Press, Boca Raton (1995).
22. А. А. Самохин, *Действие лазерного излучения на поглощающие конденсированные среды*, *Труды ИОФАН*, Наука, М. (1988), т. 13.