Письма в ЖЭТФ, том 103, вып. 5, с. 350 – 354 © 2016 г. 10 марта

Нелинейные механизмы поглощения при фемтосекундной лазерной абляции поверхности силикатного стекла

*Д. А. Заярный[+], А. А. Ионин[+], С. И. Кудряшов[+*1)], И. Н. Сараева[+], Е. Д. Старцева[+], Р. А. Хмельницкий[+]*

[+]*Физический институт им. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия*

[*]*Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, 115409 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 11 января 2015 г.

После переработки 22 января 2016 г.

Измерены профили микрократеров, возникающих на поверхности силикатного стекла под действием одиночных жесткофокусированных фемтосекундных лазерных импульсов с варьируемой энергией в импульсе. Зависимости глубины кратера от плотности энергии излучения для разных энергий импульса имеют вид наложенных друг на друга насыщающихся кривых с общим порогом, что указывает на присутствие нелинейного поглощения и отсутствие нелокальных абляционных эффектов. Монотонное кратное 2 увеличение нелинейности поглощения с ростом интенсивности излучения связывается с переходом от насыщающегося поглощения на дефектных состояниях к многофотонному поглощению между основными зонами материала.

DOI: 10.7868/S0370274X16050040

1. Фемтосекундная (фс) лазерная абляция диэлектриков благодаря высокой пиковой мощности таких ультракоротких лазерных импульсов (УКИ) по сравнению с более длинными импульсами дает важные преимущества при поверхностной и объемной микро- и наномасштабной обработке диэлектриков (см. библиографию в обзорах [1, 2]). В первую очередь, высокая пиковая интенсивность средне- и жесткофокусированных УКИ позволяет через нелинейные механизмы многофотонной [3], туннельной [4] или лавинной [5] фотоионизации или их сочетания [6] локально создавать области с высоким оптическим поглощением и дозированно вкладывать туда энергию УКИ, необходимую для искомого типа модификации диэлектрической среды – генерации точечных дефектов, уплотнения, абляции [1, 2], без нежелательных эффектов последействия более длинных импульсов и связанных с ними латеральных областей механических и оптических повреждений. Вместе с тем из-за активного внутризонного оптического поглощения интенсивного фс-лазерного излучения и развития электронной лавины в электрон-дырочной плазме, возникающей, например, при многофотонной ионизации диэлектриков [3], а также конкуренции многофотонной, туннельной и столкновительной ионизации в реальных диэлектриках с ненулевой плотностью электронных состояний в запрещенной зоне [7] "чистые" механизмы фотоионизации диэлектриков под действием УКИ реализуются только в отдельных материалах в ограниченных диапазонах интенсивности УКИ. Определение фундаментальных параметров таких "чистых" механизмов, например сечений многофотонного поглощения, представляет большой интерес для моделирования процессов фотоионизации и вложения энергии УКИ в диэлектриках, которые являются фундаментом для последующих термических, фазовых и гидродинамических явлений лазерной нано- и микрообработки.

В настоящее время существуют два основных направления исследований механизмов фотоионизации диэлектриков под действием УКИ: 1) довольно косвенные исследования пороговых интенсивностей для формирования четко определенной пространственной модификации (повреждения, абляции) поверхности или объема материалов в зависимости от длины волны [4], что дает для анализа несколько экспериментальных значений с существенной погрешностью; 2) динамические измерения коэффициента пропускания сверхтонких образцов или отражения объемных образцов [3, 8, 9], что потенциально дает значительно больше информации для анализа; однако пространственная область взаимодействия материала с УКИ неоднородна (нефренелевская) и обычно плохо определена. Вместе с тем потенциально для тех же целей можно использовать гибридный метод одноимпульсной фемтосекундной лазерной абляции диэлектриков, в котором фокусированное на поверхности из-

1)e-mail: sikudr@lebedev.ru

лучение УКИ испытывает нелинейное поглощение в приповерхностном слое и вызывает на определенной глубине абляцию при четко определенной пороговой интенсивности УКИ (объемной плотности вложенной энергии) [10, 11]. В результате профиль кратера отражает нелинейное пропускание в материале пространственных областей гауссовского пучка с разной локальной интенсивностью I (при пиковой интенсивности в центре пучка I_0), достигающих на дне кратера одного порогового значения I_{abl}. Однако этот простой метод до сих пор практически не применялся из-за технических сложностей измерения профилей микрократеров на диэлектрических поверхностях.

В настоящей работе приведены результаты сравнительного конфокального лазерно-микроскопического исследования профилей кратеров на поверхности силикатного стекла, полученных при воздействии одиночных жесткофокусированных УКИ с варьируемой энергией. Эксперименты демонстрируют нелинейное поглощение излучения в материале со степенью нелинейности, возрастающей кратно 2 с ростом интенсивности УКИ, и коэффициентами нелинейного поглощения, впервые непосредственно свидетельствующими о начале кипения вещества вблизи порога абляции.

2. В наших исследованиях лазерное облучение свежих участков поверхности коммерческих предметных стекол из силикатного стекла (КИ-8) осуществлялось на стенде для лазерного нано/микроструктурирования [12] с использованием одиночных фемтосекундных импульсов второй гармоники волоконной лазерной установки на ионах Yb^+ (Satsuma, Amplitude Systemes): центральная длина волны второй гармоники 515 нм, длительность на полувысоте $\tau \approx 220$ фс, максимальная энергия в импульсе $E_{\max} = 4$ мкДж в TEM_{00}-моде, частота следования импульсов 0–2 МГц. Лазерное излучение через тринокулярный вход оптического микроскопа Levenhuk 630 проходило через делительное зеркало с пропусканием 50 % и фокусировалось на поверхность образца в воздухе через микрообъектив с числовой апертурой NA = 0.25 в пятно с радиусом $R_{1/e} \approx 2.2$ мкм, установленным как расчетным, так и экспериментальным путем (по абляционным отверстиям на субмикронных серебряных пленках). Образцы стекла размещались на трехкоординатной моторизированной трансляционной платформе с минимальным шагом 150 нм и перемещались от импульса к импульсу. Для каждого значения падающей на образец энергии лазерного импульса $E = (0.25{-}1.75)$ мкДж $\leq 0.5E_{\max}$ (пиковая плотность энергии $F_0 = (1.5{-}10.5)$ Дж/см^2) записывалась серия из 10 кратеров. Визуализация профиля кратеров проводилась при помощи трехмерного сканирующего конфокального лазерного микроскопа OLS4100 LEXT (Olympus) на длине волны лазерного диода 405 нм с использованием 100-кратного объектива (латеральное разрешение 120 нм, разрешение по глубине 10 нм).

3. Одноимпульсное воздействие УКИ на поверхность стекла приводит к формированию абляционных кратеров (рис. 1a), латеральный размер которых быстро уменьшается от 3–4 мкм практически до нуля при уменьшении E до 0.44 мкДж (рис. 1a и b). Кратеры имеют гладкий профиль и характерный откольный выступ [13] по внешнему краю (рис. 1b–d), достигая глубины $Z_{\text{abl},\infty} \approx 0.4$ мкм при $F_0 = 10.5$ Дж/см^2 (рис. 1b) и плавно уменьшаясь при меньших значениях, $F_0 \geq 1.5$ Дж/см^2. Изменение поперечного размера (радиуса) кратеров с ростом энергии УКИ хорошо аппроксимируется линейной зависимостью в координатах $R^2 - \ln E$ с угловым наклоном $R^2_{\text{abl}} \approx (1.6 \pm 0.2\,\text{мкм})^2$ и пороговым значением $E_{\text{abl}} \approx (0.21 \pm 0.03)$ мкДж (рис. 1e), что согласуется с известным значением $1/e$-радиуса фокального пятна $R1/e \approx 2.2$ мкм в предположении двухфотонного поглощения ($\propto F_0^2$) в виде $R_{1/e}/\sqrt{2}$ [14]. При этом соответствующая пороговая плотность энергии составляет $F_{\text{abl}} = E_{\text{abl}}/\pi R^2_{1/e} \approx 1.4$ Дж/см^2 ($I_{\text{abl}} = F_{\text{abl}}/\tau \approx 6$ ТВт/см^2).

Зависимости глубины кратеров Z_{abl} от локальной интенсивности внутри фокального пятна $I_S(r)$ для всех надпороговых значений $E \geq 0.44$ мкДж с соответствующими пиковыми значениями I_0 имеют вид практически наложенных друг на друга кривых с тем же самым порогом $I_{\text{abl}} \approx 6$ ТВт/см^2 (рис. 2). Однако они достигают более высоких значений Z_{abl} с ростом I_0 вплоть до отчетливого насыщения при $I_S > 35$ ТВт/см^2, которое ранее наблюдалось для других диэлектриков [10, 11]. Наложение зависимостей указывает на отсутствие заметных нелокальных эффектов при такой микромасштабной абляции стекла, например гидродинамических потоков расплава вдоль поверхности кратера или существенного переосаждения аблированного материала.

В свою очередь, насыщение зависимости $Z_{\text{abl}}(I_S)$ указывает на нелинейный характер поглощения УКИ в стекле [10, 11], описываемый в простейшем случае наличия в материале только многофотонного поглощения и его одностепенной зависимости выражением вида

$$\frac{dI(r)}{dz} = -\beta_n I(z,r)^n, \tag{1}$$

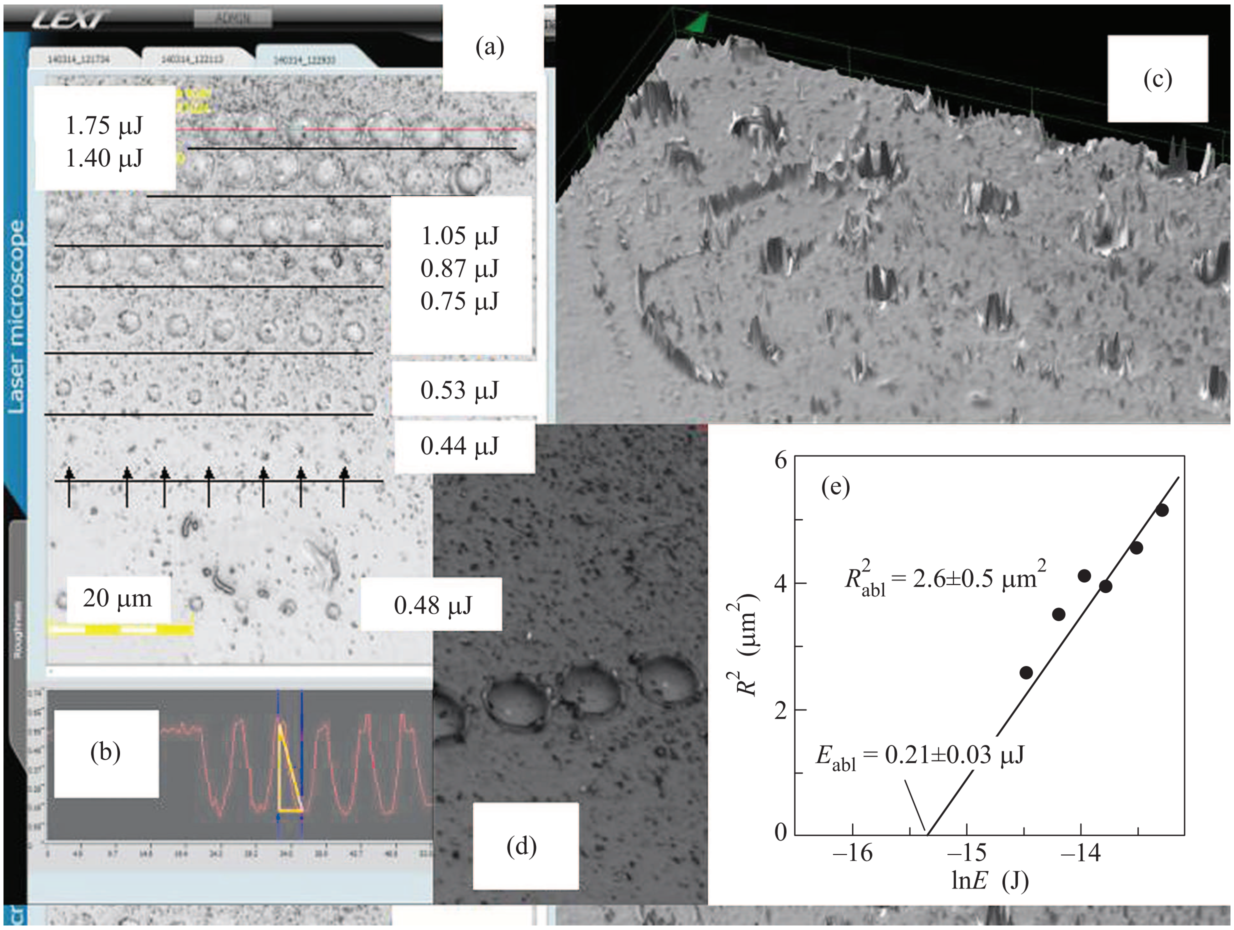

Рис. 1. (Цветной онайн) Лазерно-конфокальные снимки участка поверхности стекла с кратерами для разных энергий (вид сверху (a) и под углом (b, c) с профилями линии кратеров, записанной при $E = 1.75$ мкДж (b). (e) – Экспериментальная зависимость $R^2 - \ln E$ для радиуса кратеров и ее линейная аппроксимация с угловым наклоном $R^2_{\mathrm{abl}} \approx 2.6$ мкм^2

где $I(z, r)$ – локальная интенсивность УКИ на глубине z на расстоянии r от оси пучка, β_n – коэффициент n-фотонного поглощения. С учетом граничных условий $I(z = 0, r) = I_S(r)$ и $I(z = \infty, r) = 0$ (на поверхности $I_S(0) = I_0$) интенсивность на глубине z с учетом коэффициента отражения R на поверхности объемного образца (без интерференции) для $\beta'_n = \beta_n(n-1)$ можно записать в виде

$$I(z, r) = (1-R) I_S(r) e^{-\alpha z} \quad (n = 1),$$

$$I(z, r) = \frac{(1-R) I_S(r)}{\sqrt[n-1]{1 + \beta'_n (1-R)^{n-1} I_S^{n-1}(r) z}} \quad (n > 1). \tag{2}$$

Это позволяет выразить глубину абляции Z_{abl} для фиксированной пороговой интенсивности абляции I_{abl} [11] (в отличие от некоторой произвольной объемной плотности вложенной энергии [10]) в виде функции интенсивности УКИ $I_S(r)$:

$$Z_{\mathrm{abl}}[I_S(r)] = \frac{1}{\alpha} \ln\left[\frac{(1-R) I_S(r)}{I_{\mathrm{abl}}}\right] \quad (n = 1),$$

$$Z_{\mathrm{abl}}[I_S(r)] = \frac{1}{\beta'_n}\left[\frac{1}{I_{\mathrm{abl}}^{n-1}} - \frac{1}{(1-R)^{n-1} I_S(r)^{n-1}}\right] \approx$$

$$\approx Z_{\mathrm{abl}\infty} - A I_S(r)^{1-n}, \ (n > 1), \tag{3}$$

где $Z_{\mathrm{abl},\infty}$ – максимальная асимптотическая глубина абляции при $I_S \to \infty$, A – нормировочный коэффициент согласно выражению (3). С учетом примерно известного из рис. 2 значения $Z_{\mathrm{abl},\infty}$, разность $Z_{\mathrm{abl},\infty} - Z_{\mathrm{abl}}$ в выражении (3) имеет вид простой степенной функции с показателем степени $n - 1$, который является угловым наклоном прямой, аппроксимирующей зависимость $\ln[1/(Z_{\mathrm{abl},\infty} - Z_{\mathrm{abl}})] - \ln I_S$. В результате, зависимость $\ln(Z_{\mathrm{abl},\infty} - Z_{\mathrm{abl}}) - \ln I_S$ (рис. 3), построенная с учетом экспериментальных данных рис. 2 для максимальной асимптотической глубины абляции $Z_{\mathrm{abl},\infty} \approx 0.41$ мкм, демонстрирует

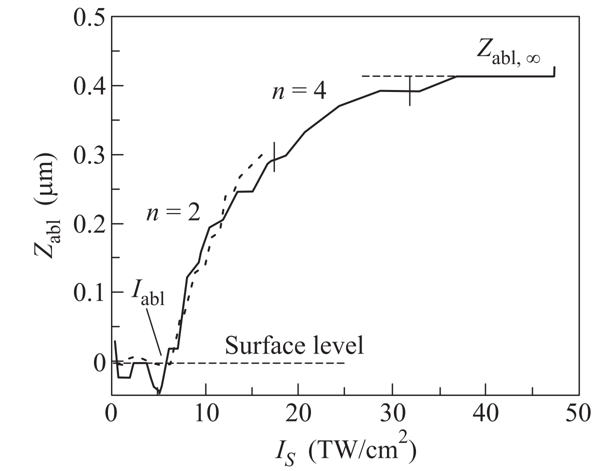

Рис. 2. Зависимости глубины кратеров Z_{abl} от I_S для $I_0 = 30$ (штриховая линия) и $50\,\text{ТВт/см}^2$ (сплошная линия). Короткие вертикальные линии показывают разбиение кривой по режимам поглощения разной нелинейности n (по данным рис. 3)

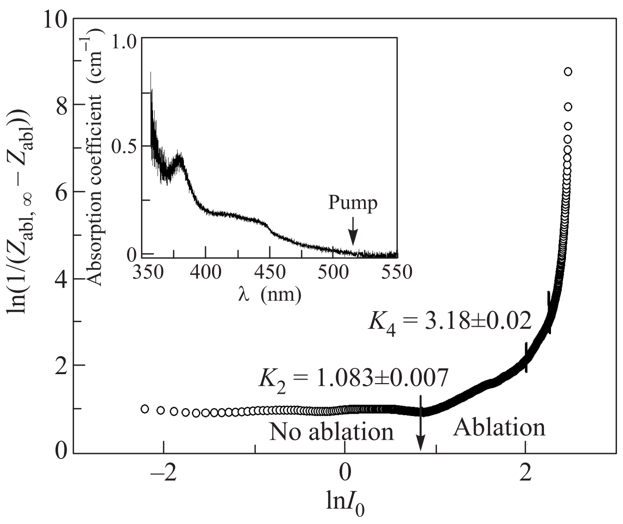

Рис. 3. Зависимость $\ln[1/(Z_{\text{abl},\infty} - Z_{\text{abl}})] - \ln I_S$, построенная по данным рис. 2 для $I_0 = 50\,\text{ТВт/см}^2$, с характерными линейными участками с угловыми наклонами K_n. Вставка – линейный спектр коэффициента поглощения стекла в УФ видимой области

выше порога абляции характерные линейные участки с разными целочисленными угловыми наклонами, $n = 2$ и 4 (нелинейность с $n = 2$ уже отмечалась выше при обсуждении калибровки плотности энергии на рис. 1e), тогда как далее погрешность определения разности $Z_{\text{abl},\propto} - Z_{\text{abl}}$ быстро нарастает и делает процедуру определения нелинейности n ненадежной. Возможно также, что в данной области высоких интенсивностей излучения поглощение (вложение) энергии излучения в материале переходит от многофотонного к туннельному или столкновительному механизму с экспоненциальным характером нелинейности. Наблюдаемая впервые непостоянная (плавно растущая с ростом I_0 кратно 2) степень нелинейности с учетом правил отбора в нецентросимметричном материале типа SiO_2, по-видимому, отражает факт постепенного фотонасыщения состояний хвоста плотности электронных состояний, распространяющегося в силикатах в запрещенную зону (плавленого) кварца шириной около 9 эВ [7] (см. вставку к рис. 3). При этом для использованной в работе энергии лазерного фотона ≈ 2.4 эВ, начиная с $n = 4$, многофотонное поглощение использованного силикатного стекла можно считать собственным (между основными зонами – валентной и зоной проводимости), а не связанным с дефектными состояниями в запрещенной зоне.

Для оценки коэффициентов $\beta_{2,4}$ на основании данных рис. 2 используем соотношения (2), (3) в виде

$$\begin{aligned} \beta_2 &= \frac{1}{I_1 \Delta Z} - \frac{1}{I_2 \Delta Z} \quad (n = 2), \\ \beta_4 &= \frac{1}{3 I_1^3 \Delta Z} - \frac{1}{3 I_2^3 \Delta Z} \quad (n = 4) \end{aligned} \tag{4}$$

для диапазонов $I_1 - I_2$ действия двухфотонного и четырехфотонного поглощения на рис. 2 6–17 ТВт/см^2 ($\Delta Z \approx 0.29$ мкм) и 17–32 ТВт/см^2 ($\Delta Z \approx 0.1$ мкм), соответственно. Рассчитанные для данных параметров коэффициенты составляют $\beta_2 \approx 3.7 \cdot 10^3$ см/ТВт и $\beta_4 \approx 6.8$ см^5/ТВт^3. Соответствующий энерговклад $\beta_2 I_{\text{abl}} F_{\text{abl}}$ в стекле вблизи порога абляции $F_{\text{abl}} \approx \approx 1.4$ Дж/см^2 ($I_{\text{abl}} \approx 6$ ТВт/см^2) с учетом двухфотонного поглощения и без учета самонаведенного отражения составляет $\approx 3 \cdot 10^4$ Дж/см^3 (≈ 2.3 эВ/атом), что качественно согласуется с типичными значениями для энтальпии кипения материалов [15].

4. Таким образом, в настоящей работе были впервые экспериментально прецизионно измерены профили микрократеров, возникающих на поверхности силикатного стекла под действием одиночных жесткофокусированных фемтосекундных лазерных импульсов с варьируемой энергией в импульсе. Анализ профилей микрократеров показал наличие двухфотонного поглощения на дефектных состояниях в запрещенной зоне и четырехфотонного собственного межзонного поглощения с нелинейностью, увеличивающейся с ростом интенсивности лазерного излучения, а также отсутствие нелокальных абляционных эффектов, связанных, например, с движением расплава вдоль поверхности микрократера. Оценки коэффициентов многофотонного поглощения и соответствующего энерговклада вблизи порога абляции показали, что абляция, по-видимому, происходит путем выкипания вещества.

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований (проекты # 13-02-00971-а, 15-52-04037 бел_мол-а, 16-52-540002_Вьет-а) и программы президиума РАН. Авторы признательны компании "Мелитек" за предоставленную возможность использования микроскопа OLS4100 LEXT.

---

1. P. Balling, J. Schou, Rep. Prog. Phys. **76**, 036502 (2013).
2. W. Watanabe, Y. Li, and K. Itoh, Opt. Las. Tech. **78**, 52 (2016).
3. V. V. Temnov, K. Sokolowski-Tinten, P. Zhou, A. El-Khamhawy, and D. von der Linde, Phys. Rev. Lett. **97**, 237403 (2006).
4. A. Joglekar, H. Liu, E. Meyhofer, G. Mourou, and A. J. Hunt, Proc. Nat. Academy Sci. **101**, 5856 (2004).
5. B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry, Phys. Rev. B **53**, 1749 (1996).
6. N. M. Bulgakova, R. Stoyan, A. Rosenfeld, I. V. Hertel, and E. E. B. Campbell, Phys. Rev. B **69**, 054102 (2004).
7. А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, Л. В. Селезнев, Д. В. Синицын, and Ц. Апостолова, Опт. журнал **81**, 262 (2014).
8. S. S. Mao, F. Quere, S. Guizard, X. L. Mao, R. E. Russo, G. Petite, and P. Martin, Appl. Phys. A **79**, 1695 (2004).
9. A. Q. Wu, I. H. Chowdhury, and X. Xu, Phys. Rev. B **72**, 085128 (2005).
10. S. Guizard, A. Semerok, J. Gaudin, M. Hashida, P. Martin, and F. Quere, Appl. Surf. Sci. **186**, 364 (2002).
11. D. Puerto, J. Siegel, W. Gawelda, M. Galvan-Sosa, L. Ehrentraut, J. Bonse, and J. Solis, J. Opt. Soc. Am. B **27**, 1065 (2010).
12. Д. А. Заярный, А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, С. В. Макаров, А. А. Руденко, С. Г. Бежанов, С. А. Урюпин, А. П. Канавин, В. И. Емельянов, С. В. Алферов, С. Н. Хонина, С. В. Карпеев, А. А. Кучмижак, О. Б. Витрик, Ю. Н. Кульчин, Письма в ЖЭТФ **101**(6), 428 (2015).
13. А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, Л. В. Селезнев, Д. В. Синицын, А. Ф. Бункин, В. Н. Леднев, С. М. Першин, ЖЭТФ **143**, 403 (2013).
14. F. Korte, J. Serbin, J. Koch, A. Egbert, C. Fallnich, A. Ostendorf, and B. N. Chichkov, Appl. Phys. A **77**, 229 (2003).
15. И. С. Григорьев, Е. З. Мейлихов, *Физические величины*, Энергоатомиздат, М. (1991).