

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
**“САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ,  
МЕХАНИКИ И ОПТИКИ”**

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА**

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЖИМА ВОЗДЕЙСТВИЯ СДВОЕННЫХ  
ФЕМТОСЕКУНДНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ  
НА ПОВЕРХНОСТЬ МЕТАЛЛОВ**

Автор Голубев Ярослав Дмитриевич \_\_\_\_\_  
(Фамилия, Имя, Отчество) (Подпись)

Направление подготовки (специальность) 16.03.01 \_\_\_\_\_  
(код, наименование)  
«Техническая физика»

Квалификация бакалавр \_\_\_\_\_  
(бакалавр, магистр)\*

Руководитель Самохвалов А. А., к.т.н. \_\_\_\_\_  
(Фамилия, И., О., ученое звание, степень) (Подпись)

**К защите допустить**

Зав. кафедрой Викторов Е. А., к.ф.-м.н. \_\_\_\_\_  
(Фамилия, И., О., ученое звание, степень) (Подпись)

“ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ г.

Санкт-Петербург, 2018 г.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	6
<b>1.1 Обработка различных материалов и плёнок</b> .....	6
<b>1.2 Микро- и наноструктурирование поверхности металлов</b> .....	9
<b>1.3 Спектроскопия лазерно-индуцированной плазмы</b> .....	13
<b>1.4 Выводы</b> .....	17
<b>ГЛАВА 2. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ</b> .....	19
<b>2.1 Поглощение фемтосекундного импульса (пороги абляции)</b> .....	19
<b>2.2 Короткие задержки (меньше 10 пс)</b> .....	24
<b>2.3 Длинные задержки (больше 10 пс)</b> .....	25
<b>2.4 Выводы</b> .....	27
<b>ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b> .....	28
<b>3.1 Материалы</b> .....	28
<b>3.2 Схема эксперимента и оборудование</b> .....	28
<b>3.3 Алюминий</b> .....	30
<b>3.3.1 Результаты экспериментов</b> .....	30
<b>3.3.2 Анализ результатов</b> .....	37
<b>3.4 Сталь</b> .....	39
<b>3.4.1 Результаты экспериментов</b> .....	39
<b>3.4.2 Анализ результатов</b> .....	42
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	45
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	46

## ВВЕДЕНИЕ

Появление и развитие лазерных технологий имело далеко идущие последствия как в сфере производства, так и в науке, так как открывало доступ к новым свойствам излучения: высокой степени когерентности, сверхвысокой плотности мощности, ультракороткому времени воздействия и другим. Одним из основных направлений развития лазерных технологий и техники являлось именно уменьшение длительности импульса. Это связано с тем, что большинство технологических применений лазера, а также многие фундаментальные исследования, опираются на взаимодействие лазерного излучения с веществом, при котором имеют место различные процессы, протекающие в разных временных масштабах (Рисунок 1) [1].

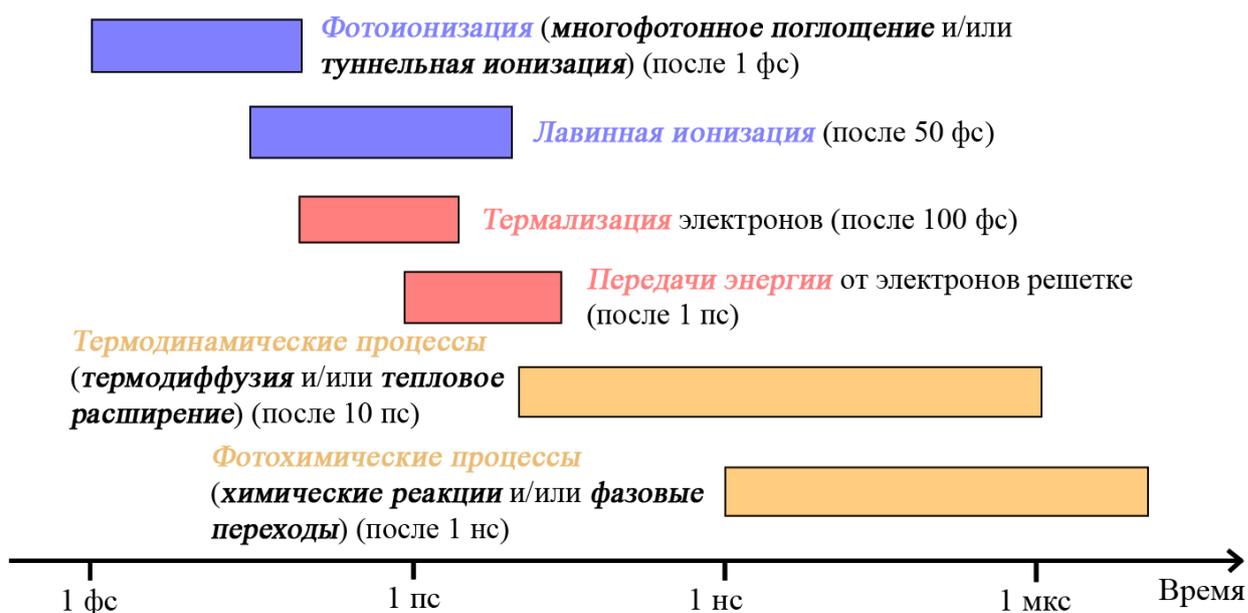


Рисунок 1. Временная шкала процессов, имеющих место при поглощении излучения веществом. [1]

Сейчас активно развиваются технологии, основанные на работе фемтосекундных лазеров, и происходит их внедрение в промышленность. С одной стороны, короткая длительность импульса позволяет лучше контролировать влияние сверхбыстрых процессов (электрон-фононное взаимодействие, поверхностные электромагнитные волны, генерация и распространение лазерной

плазмы) на поглощение излучения веществом, то есть использовать их для достижения необходимых целей. С другой стороны, как показывает опыт исследования фемтосекундных импульсов и применения их в промышленности, часто отверстия и разрезы, полученные с помощью фемтосекундных импульсов, обладают более высоким качеством чистоты, отсутствует валик расплава. Еще в 1996 году [2] был проведен анализ отверстий, сделанных нано-, пико- и фемтоимпульсами (Рисунок 2).

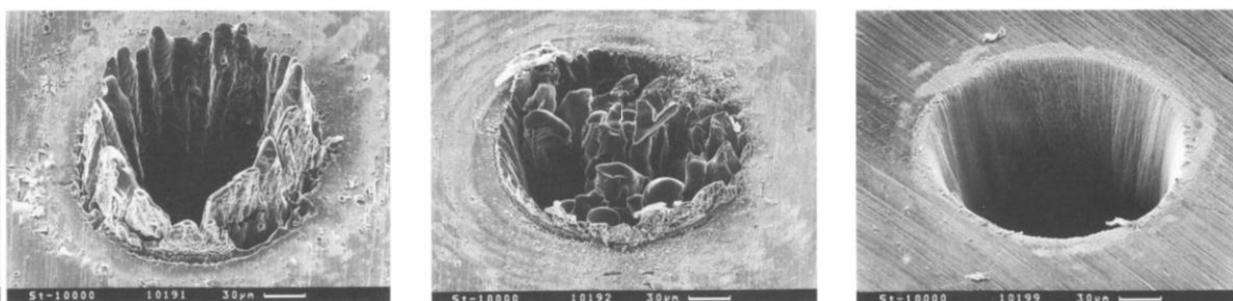


Рисунок 2. Отверстия, сделанные в стальной фольге толщиной в 100 мкм, используя лазеры со следующими параметрами:  $\lambda = 780$  нм; (а)  $\tau = 3.3$  нс,  $E = 1$  мДж,  $F = 4.2$  Дж/см<sup>2</sup>; (б)  $\tau = 80$  пс,  $E = 900$  мкДж,  $F = 3.7$  Дж/см<sup>2</sup>; (с)  $\tau = 200$  фс,  $E = 120$  мкДж,  $F = 0.5$  Дж/см<sup>2</sup>. [2]

Можно заметить, что микрообработка фемтосекундными импульсами является более прецизионной, и в отверстии уменьшается количество жидкой фазы.

Отдельным интересным способом обработки материалов фемтосекундным излучением является использование сдвоенных импульсов. Его особенностью является то, что второй импульс воздействует на область, модифицированную первым импульсом. Ключевое значение здесь имеет задержка между импульсами, в зависимости от которой состояние материала после первого импульса будет различным. Эта дополнительная степень свободы позволяет с большой эффективностью оптимизировать метод для различных материалов, а её комплексное и широкое исследование представляет интерес как с фундаментальной точки зрения (влияние различных процессов), так и с сугубо прикладной (оптимизация режима).

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1 Обработка различных материалов и плёнок

Лазерная абляция металлов (их резка, сверление, удаление поверхностного слоя) является не только одной из основных сфер применения лазерных технологий в промышленности, но и одной из важнейших задач промышленности вообще. В аэрокосмической, военной и других индустриальных сферах потоковая обработка различных металлов (стали, титана, алюминия, никеля и др.) является повседневным явлением. Перед обработкой ставятся следующие требования: скорость, аккуратность, точность, высокое разрешение.

Кроме того, актуальной сейчас является обработка тонких металлических плёнок (в особенности алюминия и благородных металлов [3–6]), которые активно применяются в солнечной энергетике [4], сенсорике [5, 6], микрофотонике, микрофлюидике и многих других областях науки и техники.

Фемтосекундная лазерная обработка — уникальный инструмент, позволяющий быстро и прецизионно обрабатывать различные материалы. Исследования [2, 7, 8] показывают, что благодаря сверхбыстрой теплопередаче, фемтосекундные лазеры лучше показывают себя в задачах микрообработки: в сравнении с другими лазерами, они демонстрируют меньшую зону прогрева, меньшее количество жидкой фазы в кратере, более высокую скорость абляции и др. Однако использование одиночных фемтосекундных импульсов не позволяет получить полный контроль над процессом абляции. Для более точного управления абляционными параметрами используют пачки фемтосекундных импульсов. Простейшим вариантом такого режима является режим сдвоенных фемтосекундных импульсов, когда два фемтосекундных лазерных импульса разделены задержкой в промежутке от фемто- до наносекунд.

Исследования данного режима показали, что для различных материалов скорость абляции может как увеличиваться, так и уменьшаться в зависимости от задержки между фемтосекундными импульсами [9].

В [10] исследуется абляция тонких (145 нм) плёнок хрома на стеклянной подложке под действием фемтосекундного лазерного излучения в режиме сдвоенных импульсов ( $\lambda = 800$  нм,  $\tau = 100$  фс,  $f = 76$  МГц). В работе показано, что даже если энергия в каждом из сдвоенных импульсов меньше пороговой, абляция все равно происходила, если задержка между импульсами находилась в пределах 400 пс. При увеличении задержки абляция прекращалась и резко возрастал показатель отражения поверхности (Рисунок 3).

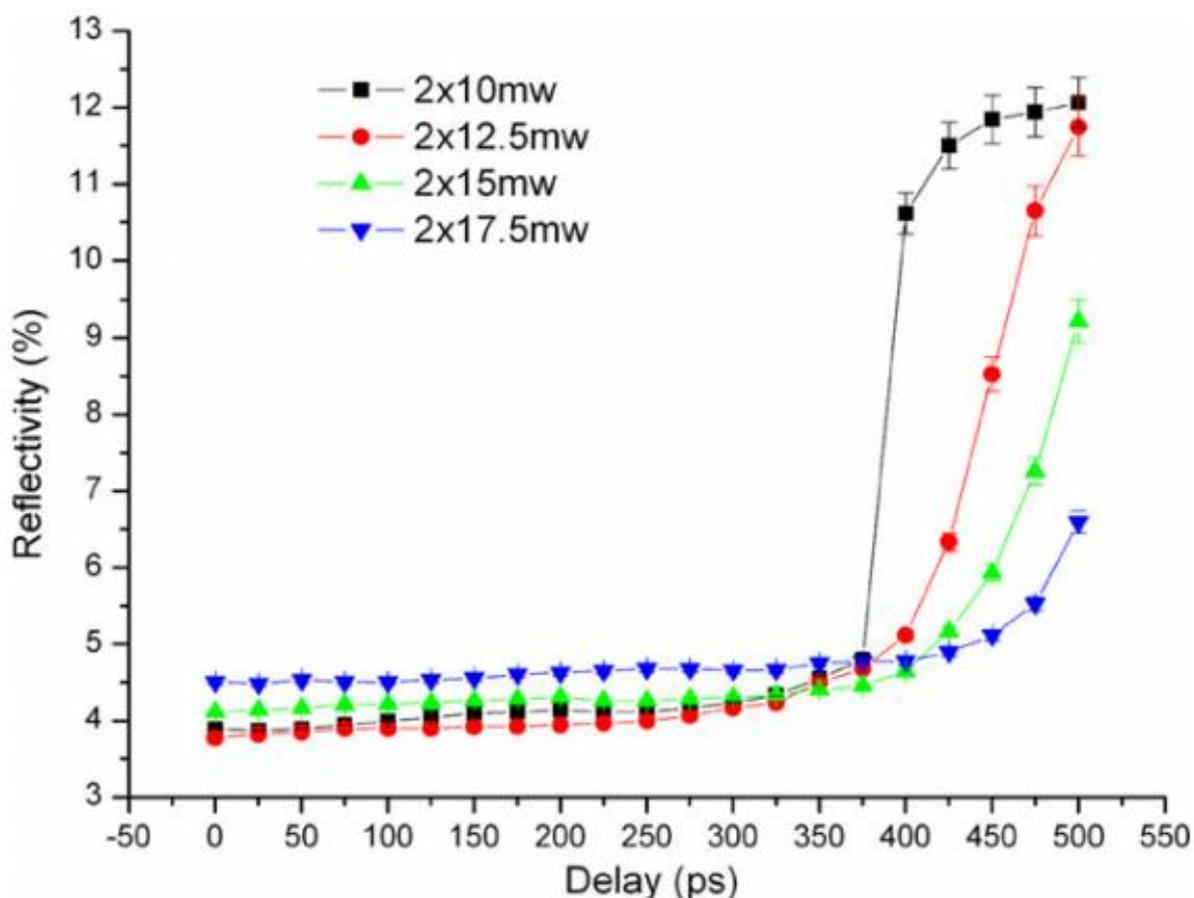


Рисунок 3. Показатель отражения хрома после обработки сдвоенными фемтосекундными импульсами на разной мощности лазерного излучения в зависимости от задержки между импульсами. [10]

В другой работе, посвященной обработке металлов [11], авторы исследуют сверление алюминиевой и медной фольги (50 мкм) пачками фемтосекундных импульсов ( $\lambda = 800$  нм,  $\tau = 100$  фс,  $f = 1$  КГц,  $E_{pulse} = 0.7$  мДж), в том числе

сдвоенными импульсами. Сверление является значительно более сложной технической задачей, чем абляция кратеров, в силу таких процессов как частичный проход излучения через отверстие, переосаждение аблированного материала на стенки отверстия, влияние окисления и давления внешней среды на процесс сверления и других. Авторы отмечают, что несмотря на то, что необходимое для сверления количество импульсов в режиме сдвоенных УКИ растёт (Рисунок 4), использование данного режима позволяет более эффективно контролировать процесс сверления.

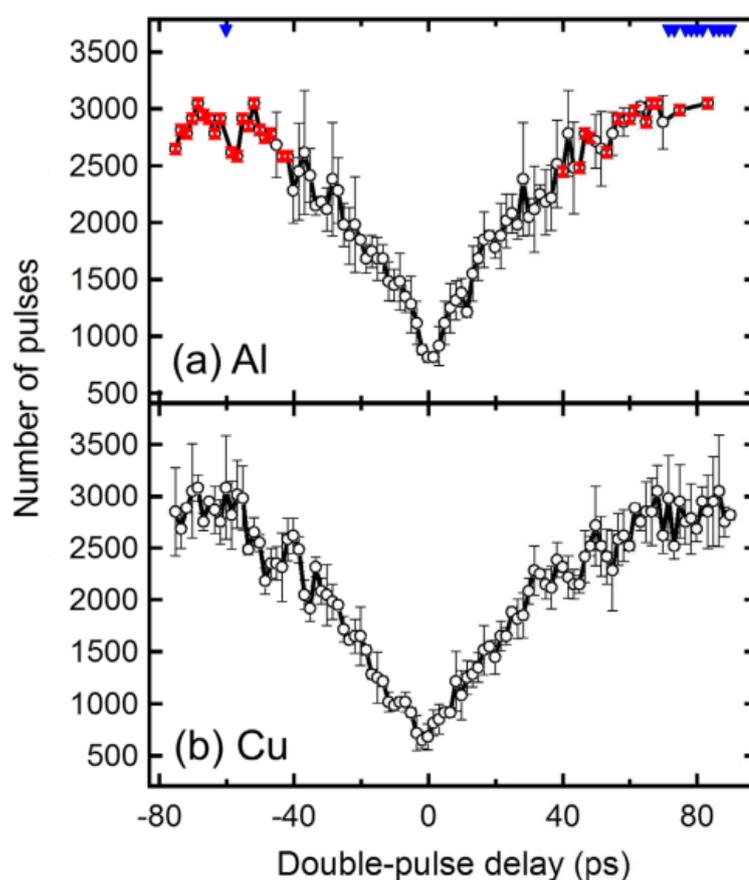


Рисунок 4. Количество импульсов, необходимых для того, чтобы просверлить насквозь 100 мкм фольгу (а) алюминия и (б) меди в режиме сдвоенных фемтосекундных импульсов в зависимости от задержки между импульсами. [11]

Очень подробный анализ абляции серебряной фольги (25 мкм и 50 мкм) одиночными и сдвоенными фемтосекундными импульсами ( $\lambda = 795$  нм,  $\tau = 130$  фс,  $f = 1$  КГц,  $E_{pulse}$  до 1.05 мДж) был проведен в [12]. Авторы делают

вывод, что на коротких задержках между фемтосекундными импульсами глубина абляции не зависит от задержки вплоть до достижения времени электрон-решеточной релаксации, а на больших задержках доходит до значений, соответствующих режиму моноимпульсного облучения.

## **1.2 Микро- и наноструктурирование поверхности металлов**

Другая важная область применения абляции металлов — это создание на их поверхности периодических структур. Такие структуры применяются в цветной маркировке [13, 14], биомедицине [15, 16], трибологии [17] и других научных и прикладных сферах.

При обработке и нанесении структур у металлов меняются оптические, электрические, трибологические и другие свойства. Возможно создание периодических рельефов для поверхностно-усиленной спектроскопии комбинационного рассеяния, в солнечной энергетике и медицине также применяются антиотражающие структуры.

Кроме лазерных методов микро- и наноструктурирования существует множество других. Традиционным, но до сих пор часто встречающимся, является метод химического травления. В нём используются реагенты, с помощью которых удаляются поверхностные слои материала. Этот метод применяют по отношению к стали, титану, меди, никелю. Примером современного использования этой технологии может служить [18].

Недостатком химического травления металлов в различных растворах кислот являются неравномерное растворение дефектного слоя, неизбежное перетравливание поверхности и затраты времени.

Более технически совершенным является метод плазменного напыления. При плазменном способе нанесения покрытий напыляемый материал разогревается до жидкого состояния и переносится на обрабатываемую поверхность при помощи потока плазмы с высокой температурой. Напыляемый материал выпускается в виде прутков, порошков или проволоки. Порошковый способ наиболее распространен.

Так, в работе [19] плазменное напыление исследовалось применительно к созданию тонких плёнок диоксида титана.

Недостатками плазменно-напыленных покрытий являются низкие прочность сцепления с основой, адгезионная прочность и термостойкость покрытия.

Кроме того, активно применяется нанообработка ионным пучком. Меняя вид ионов, их энергию, возможно получать различные структуры на металлах. В обзоре [20] обсуждаются различные применения и преимущества наноструктур, получаемых на тонких плёнках благородных металлов. Отмечается, что использование метода ионной бомбардировки открывает доступ к эффектам каплеобразования на тонких плёнках, а также изменения положения плазмонного резонанса.

К недостаткам данного метода можно отнести низкую производительность и необходимость создания вакуума.

Тем не менее, одним из самых распространенных методов является именно лазерное микро- и наноструктурирование поверхности. Лазерная обработка не имеет конкурентов в области цветной маркировки металлов, которая активно изучается, например, группой авторов вышеупомянутой работы [14]. Преимуществами лазерного метода являются химическая чистота, прецизионность, возможность подобрать свойства излучения под конкретный материал и задачу.

Фемтосекундное лазерное микро- и наноструктурирование отдельно интересно, так как ультракороткие импульсы, как упоминалось выше, позволяют значительно уменьшать влияние жидкой фазы на процесс абляции и открывают доступ к целому ряду интересных поверхностных эффектов.

Множество работ [21–24] посвящены исследованиям влияния режима вдвоенных фемтосекундных импульсов на параметры абляции кремния. Авторы отмечают возможность получения высокоупорядоченных поверхностных периодических структур (ППС) при изменении поляризации излучения. Так [24] обнаружили, что при изменении задержки между импульсами с 100 до 1600 фс,

зависящая от поляризации морфология ППС меняется с изотропной на анизотропную. Той же группой учёных [21, 22] были исследованы также свойства титана [25] и установлено, что существует возможность изменения формы и геометрии ППС на титане, меняя время задержки между импульсами. Параметры излучения и получившиеся структуры представлены на Рисунке 5.

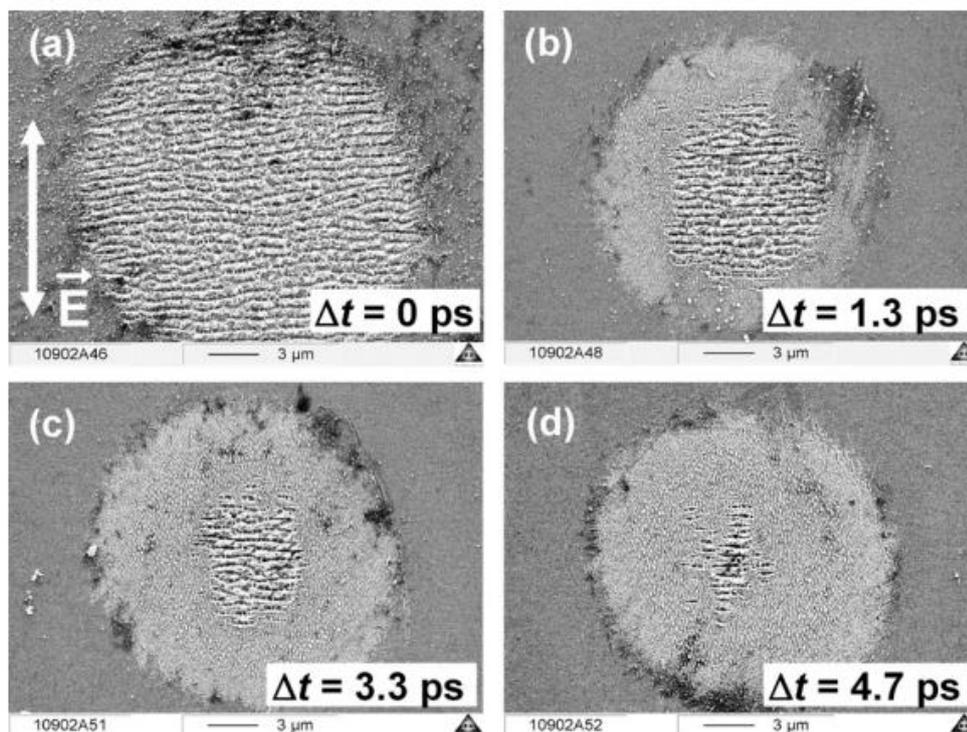


Рисунок 5. СЭМ-фотографии поверхности титана после обработки 50-ю сдвоенными фемтосекундными импульсами ( $\lambda = 800$  нм,  $\tau = 50$  фс,  $F = 0.16$  Дж/см<sup>2</sup>, задержка между импульсами (a) 0 пс, (b) 1.3 пс, (c) 3.3 пс, (d) 4.7 пс). [25]

В [26], авторы используют сдвоенные УКИ ( $\lambda = 810$  нм,  $\tau = 40$  фс,  $F = 70$  и  $140$  мДж/см<sup>2</sup>) для демонстрации уменьшения выносимой массы титана в режиме сдвоенных импульсов. Они делают вывод, что первый импульс модифицирует поверхность так, что подавляет абляцию вторым импульсом, несмотря на то, что на поверхности не образуется плазма. Этот эффект сохраняется в течение нескольких сотен пикосекунд.

Авторы [27] применяют сдвоенные фемтосекундные импульсы ( $\lambda = 805$  нм,  $\tau = 40$  фс,  $f = 10$  Гц) с фиксированной задержкой между импульсами 160 фс для

образования поверхностных структур на титане. Первый импульс имел плотность энергии ниже пороговой для образования ППС ( $59 \text{ мДж/см}^2$ ), а плотность энергии второго менялась, но всегда была выше пороговой. После облучения поверхности титана одним таким импульсом на поверхности образовывались наночастицы, но не образовывались ППС. Однако после облучения поверхности 25 удвоенными импульсами, появлялись ППС. У авторов получилось контролировать период получающихся структур, меняя плотность энергии второго импульса.

В [28] исследуются наноструктуры, полученные фемтосекундным лазерным излучением на стали AISI 304 ( $\lambda = 800 \text{ нм}$ ,  $\tau = 35 \text{ фс}$ , линейная поляризация,  $F = 300, 700$  и  $1000 \text{ мДж/см}^2$ ). Авторы указывают, что после облучения увеличивается процент хрома и марганца в стали, а процент никеля уменьшается. Таким образом, управляя параметрами фемтосекундного лазерного излучения, возможна некоторая степень управления составом стали. Также в этой работе устанавливается, что изменение поляризации лазерного излучения позволяет управлять направлением образования наночастиц.

Еще одним интересным случаем фемтосекундного лазерного создания наноструктур является образование на поверхности алюминия «нанопены», подробно описанное в работах [29, 30]. В последней из этих работ фемтосекундными лазерными импульсами ( $\lambda = 800 \text{ нм}$ ,  $\tau = 40 \text{ фс}$ ) с разной плотностью энергии были облучены плёнки микронной толщины алюминия, никеля и тантала. Было обнаружено, что при облучении у поверхности металлов образуются кавитационные пузырьки, которые затвердевают и сохраняют свою структуру, образуя таким образом на поверхности область с пониженной плотностью. В работе проведено сравнение экспериментальных данных с модельным расчётом. Эксперимент показывает, что пенообразные структуры алюминия значительно больше, чем у других металлов. Авторы работы объясняют этот факт различиями в коэффициентах поверхностного натяжения расплава и теплопроводности, которые они используют в моделировании. СЭМ-снимок и результаты их моделирования представлены на Рисунке 6.

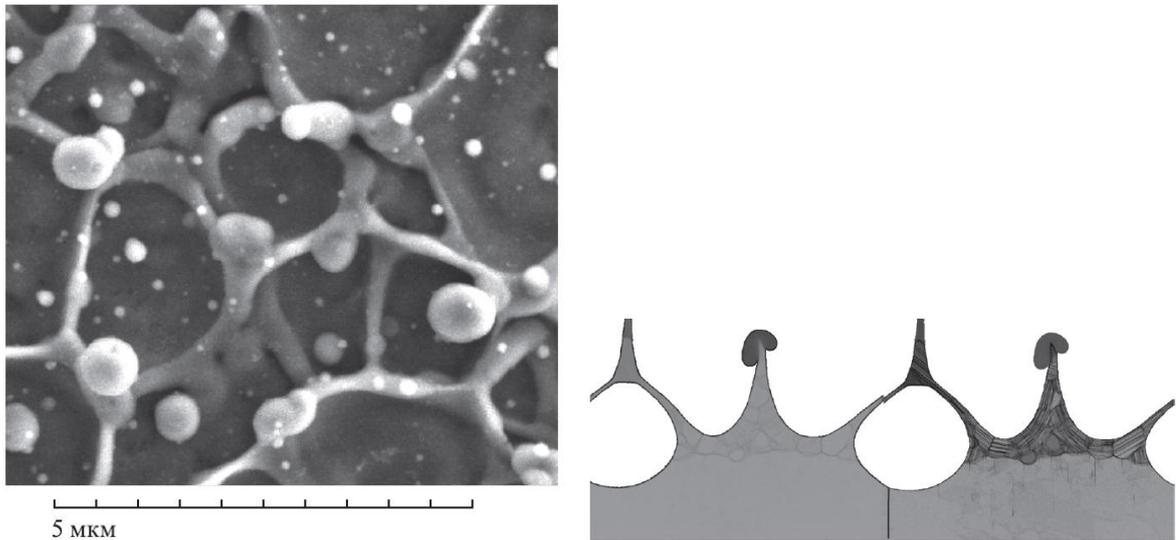


Рисунок 6. Слева: СЭМ-снимок алюминия после воздействия фемтосекундного лазерного импульса с  $F/F_a = 2$ ; справа: морфология застывающей поверхности алюминия при моделировании с  $F/F_a = 1.8$ . [30]

Морфология и особенности нанопены подробно рассмотрены в [31]. Наноструктуры на металлах в данной работе были получены химическими методами, авторы отмечают, что их возможные применения включают в себя катализ, топливные элементы, акустическая и термоизоляция и другие. С учётом этого особенно перспективными видятся исследования возможности эффективного получения подобных пористых структур лазерным воздействием, которое, как упоминалось выше, лишено многих недостатков химических методов.

### 1.3 Спектроскопия лазерно-индуцированной плазмы

Отдельно стоит отметить, что не всегда целью абляции является удаление вещества. На данный момент одним из самых точных и применяемых методов исследования состава вещества является спектроскопия лазерно-индуцированной плазмы (LIBS). При использовании этого метода, лазерное излучение индуцирует образование плазмы. Остывая, лазерная плазма рекомбинирует, излучая фотоны с определенной энергией, соответствующей тем или иным электронным переходам в веществе. Наиболее интенсивные линии получившегося спектра позволяют

оценить наличие различных элементов. В настоящее время LIBS активно применяется в археологических исследованиях [32, 33], контроле качества пищевых продуктов [34, 35], медицине, экологии (мониторинге окружающей среды) и других областях знания. Кроме того, LIBS часто применяется для анализа металлических сплавов [36] для уточнения примесей в них.

Развитие фемтосекундных лазерных технологий коснулось и LIBS. В работе [37] 2007 года анализируются преимущества и перспективы использования фемтосекундных лазерных источников в спектроскопии. Отмечаются следующие особенности: более эффективная абляция благодаря локализации энергии, меньше перегрева и повреждения образца, меньшее влияние расплава на результаты, более высокая повторяемость результатов, более равномерная структура кратеров.

Использование фемтосекундного излучения позволяет также применять технологию LIBS на микронных и субмикронных масштабах. Так, в работе [38] у исследователей получилось зарегистрировать спектральные линии Cu после лазерной абляции при формировании кратера с минимальным диаметром около 2 мкм (Рисунок 7).

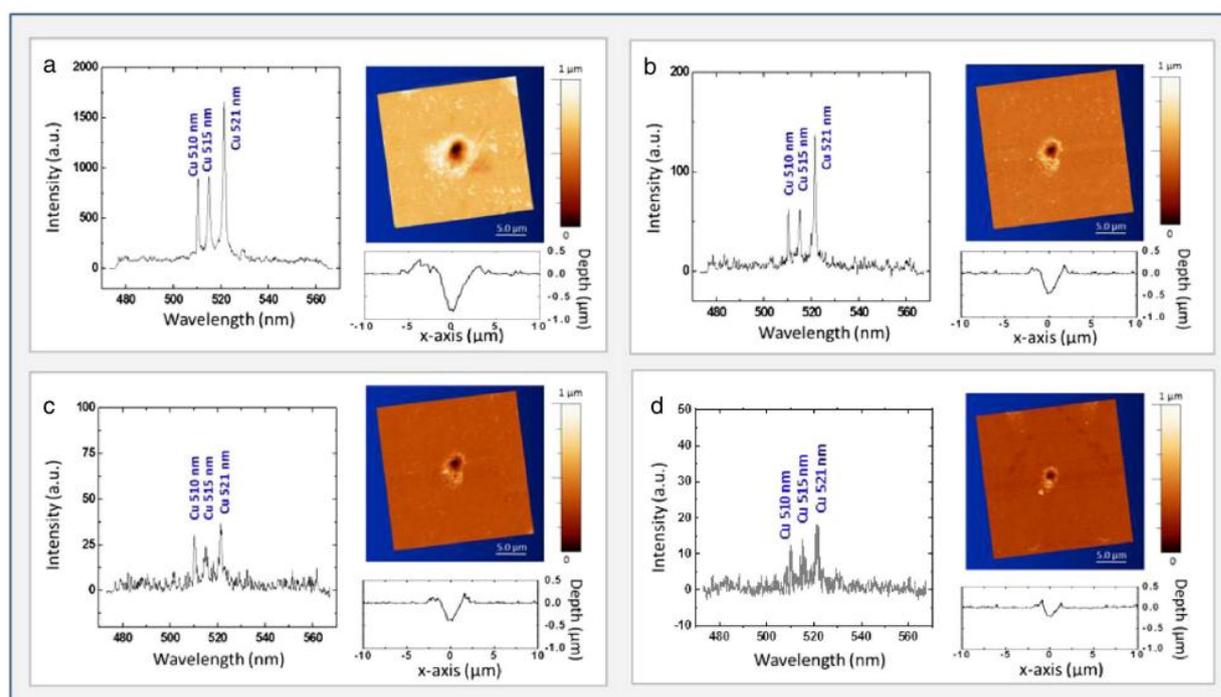


Рисунок 7. Спектры LIBS и микрофотографии кратеров. ( $\lambda = 400$  нм,  $\tau = 100$  фс,  $E =$  (a) 2.53 мкДж (b) 250 нДж (c) 160 нДж (d) 100 нДж). [38]

В работе [39] проводятся исследования возможности регистрации LIBS линий многослойных веществ. Лазер с длиной волны  $\lambda = 800$  нм, длительностью импульса  $\tau = 130$  фс и максимальной энергией в импульсе  $E = 600$  мкДж использовался для возбуждения плазмы двух образцов, представляющих собой чередующиеся слои хрома, меди и кремния. Показано, что фемтосекундная LIBS является чувствительным методом нахождения тонких плёнок вещества в структуре образца.

Главной технической трудностью LIBS всегда являлась сложность распознавания всех спектральных линий. Для оптимизации технологии LIBS в различных её применениях изменяют длину волны лазера, энергию в импульсе, а также среду, в которой регистрируется спектр плазмы. Однако в последние годы предпринимаются активные попытки усовершенствовать метод путём увеличения интенсивности линий спектра. Так, в [40] для усиления интенсивности линий спектра после индуцирования плазмы фемтосекундным лазерным излучением ( $\lambda = 1032$  нм,  $\tau = 600$  фс,  $E = 150$  мкДж) к области регистрации прикладывалось постоянное магнитное поле, а в [41] для этой цели используются наночастицы серебра, предварительно нанесенные на образец. Авторы статьи объясняют этот эффект тем, что использование наночастиц ведет к значительному снижению порога абляции, что приводит к усилению интенсивности эмиссии на 1-2 порядка в случае металлов и практическому отсутствию изменения в случае некоторых полупроводников и диэлектриков. К недостаткам данного метода следует отнести необходимость предварительной обработки образцов, а также необходимость проводить предварительные «очищающие импульсы» (“cleaning shots”).

Значительно более эффективным является усиление интенсивности линий спектра с помощью изменения условий облучения, так как для этого необходимо только изменить оптическую схему эксперимента. Это достигается благодаря переходу от моноимпульса к сдвоенным импульсам.

В работе [42] LIBS-спектры алюминия и титана после возбуждения плазмы сдвоенными фемтосекундными импульсами исследуются и сравниваются с

аналогичными спектрами для моноимпульса. Так, например, основная линия алюминия (395 нм) усилилась в 40 раз. Экспериментально было получено, что линии спектра максимально усиливаются при задержке между импульсами в 800 пс. Спектры и параметры лазерного излучения представлены на Рисунке 8.

Кроме этого, возможно также использование сдвоенных фемтосекундных импульсов разных длин волн. Это продемонстрировано в [43], где авторы реализовали схему, которая пропускает часть излучения через кристалл бета бората бария, который преобразует длину волны с 800 нм в 400 нм. Затем после создания задержки импульсы сводятся вместе и производится абляция меди (Рисунок 9).

Таким образом, ультракороткие импульсы активно применяются для спектроскопии лазерной плазмы, а использование сдвоенных УКИ-импульсов позволяет усиливать интенсивность спектральных линий при исследовании металлов.

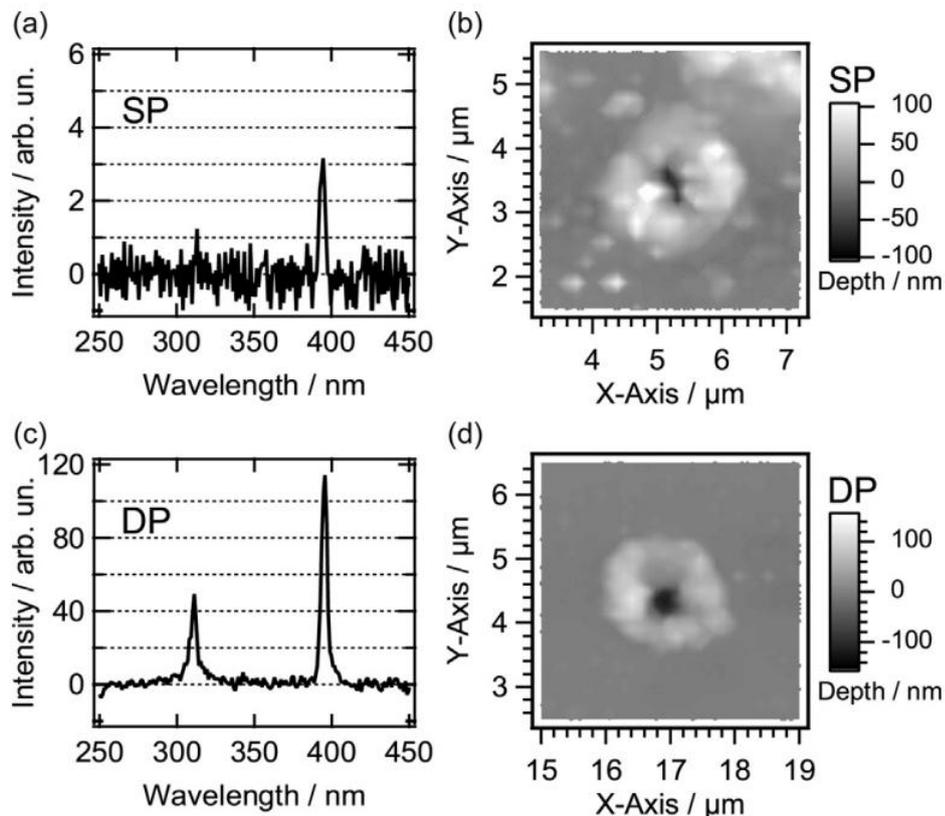


Рисунок 8. LIBS-спектры (a, c) и АСМ-снимки (b, d) алюминия после спектроскопии одиночными (a, b) и сдвоенными (c, d) фемтоимпульсами с задержкой в 800 пс ( $\lambda = 785$  нм,  $\tau = 30$  фс,  $E = 65$  нДж). [42]

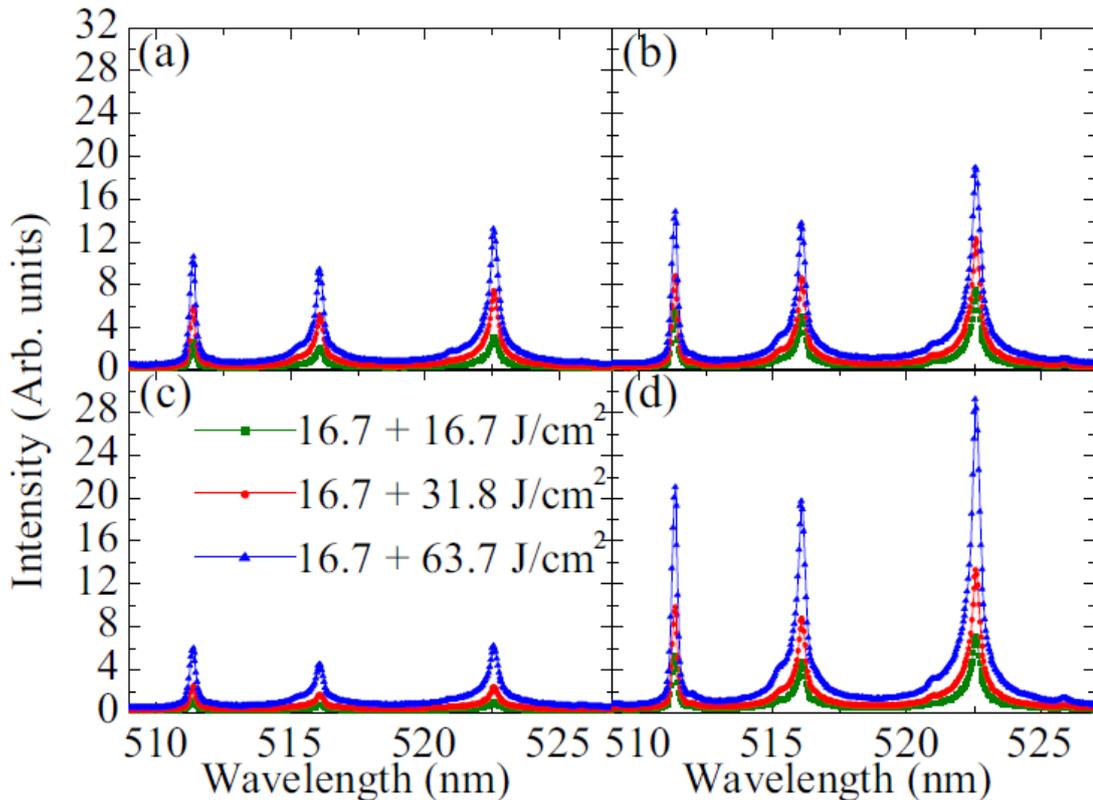


Рисунок 9. Сравнение интенсивностей LIBS-спектров при облучении меди двойными фемтосекундными импульсами различных длин волн на различных плотностях энергии ( $\lambda = 800 + 400$  нм,  $\tau = 50$  фс, задержка между импульсами (a) 300 пс, (b) – 150 пс, (c) 0 пс, (d) 150 пс). [43]

#### 1.4 Выводы

Из обзора существующей литературы становится понятно, что технологии, основанные на использовании двойных фемтосекундных импульсов, востребованы и активно развиваются в настоящее время. Вместе с тем ясно, что из-за большого числа различных процессов, происходящих при таком воздействии, абляция металлов двойными фемтосекундными импульсами нуждается в более подробном изучении.

Исходя из вышесказанного, в данной работе ставится следующая цель:

Исследование влияния временной задержки между двойными фемтоимпульсами на возможные сдвиги порогов абляции различных металлов и

тонких металлических плёнок, изучение влияния различных процессов на поглощение излучения при различных задержках и анализ возможностей применения данного режима лазерной обработки в различных областях науки и техники.

Для достижения данной цели, в работе ставятся следующие задачи:

1. Провести абляцию различных материалов (тонкоплёночный и объемный алюминий, сталь), используя сдвоенные фемтоимпульсы с задержками от 330 фс до 4 нс.
2. Рассчитать пороги абляции, установить их зависимость от физических свойств материала и длительности задержки, сравнить их с порогами абляции одиночными импульсами, исследовать структуру абляционных кратеров и треков, а также фотоакустический отклик.
3. Объяснить полученные результаты, установив то, какие процессы в материале влияют на поглощение сдвоенных импульсов.

## ГЛАВА 2. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для того, чтобы интерпретировать и объяснить результаты экспериментов, необходимо установить, какие процессы взаимодействия излучения с веществом оказывают принципиальное влияние на абляцию вещества. Физической основой изменения порогов абляции при использовании сдвоенных импульсов является тот факт, что второй импульс попадает в область, модифицированную первым. В зависимости от времени между ними, изменения в веществе и в среде будут различны и будут по-разному влиять на поглощение второго импульса.

В литературе существует различная номенклатура для описания задержек между сдвоенными импульсами, но в нашей работе, для удобства, мы будем делить их в соответствии с процессами, которые успевают произойти в металле и в среде вблизи от него: короткие задержки (до 10 пс) характеризуются активными процессами в самом металле — передача энергии от электронов ионам, изменение оптических и электрических свойств металла и др.; длинные задержки (более 10 пс) характеризуются активным разлётом вещества и расширением плазменного факела.

### 2.1 Поглощение фемтосекундного импульса (пороги абляции)

Очень подробный анализ процессов, происходящих при поглощении веществом фемтосекундного лазерного импульса и их математическое описание приведены в [44] и [45].

При облучении твёрдого тела фемтосекундными лазерными импульсами оказывается, что длительность импульса короче всех характерных времён релаксации: времени передачи энергии от электронов ионам и времени термализации электронов. Таким образом, получается, что фемтосекундный лазерный импульс взаимодействует с веществом при практически неизменной плотности во время самого импульса.

Одним из основных процессов при взаимодействии между излучением и веществом является нагревание электронов лазерным электромагнитным полем. Взаимодействие поля и вещества описывается совокупностью уравнений Максвелла и уравнений состояния вещества. Данная система без труда решается, когда все параметры материала постоянны во времени и пространстве. Однако, при взаимодействии фемтосекундных лазерных импульсов с веществом плотность числа электронов  $n_e$  (и, соответственно, плазменная частота  $\omega_{pe}$ ), эффективная частота электрон-ионных соударений  $\nu_{eff}$ , коэффициент поглощения  $A$  и глубина проникновения поля  $l_s$  являются функциями интенсивности лазерного излучения и времени.

При нормальном скин-эффекте, электромагнитное поле экспоненциально затухает по мере распространения в мишени:

$$E(x) = E(0) \exp\left[-\frac{x}{l_s}\right] \quad (1)$$

где  $l_s$  — глубина проникновения поля (скин-глубина),  $E(0)$  — изначальная интенсивность поля (поверхность мишени соответствует значению  $x = 0$ , а уравнение верно для  $x > 0$ ).

Глубина поглощения описывается следующим выражением:

$$l_s = \frac{c}{\omega k} \quad (2)$$

где  $\omega$  — это частота лазера,  $c$  — скорость света, а  $k$  — это комплексная часть показателя поглощения  $N = \varepsilon^{1/2} = n + ik$ . Диэлектрическая функция для дальнейших расчетов берется из теории Друде:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\omega_{pe}^2}{\omega(\omega + i\nu_{eff})} \quad (3)$$

где  $\omega_{pe} = (4\pi e^2 n_e / m_e)^{1/2}$  — это плазменная частота, а  $\nu_{eff}$  — эффективная частота соударений электронов с решеткой (ионами). Когда велико число соударений ( $\nu_{eff} \gg \omega$ ), уравнение (2) можно переписать в обычное выражение для скин-глубины для сильно-поглощающих металлов:

$$l_s = \frac{c}{\omega k} \approx \frac{c}{\omega_{pe}} \left( \frac{2\nu_{eff}}{\omega} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

Что касается непосредственно поглощения излучения в веществе, существуют различные его механизмы: внутризонное поглощение, межзонное поглощение и возбуждение молекул, поглощение квазичастицами (экситонами, фононами), поглощение на дефектах и неоднородностях. При высоких плотностях мощности (порядка  $10^{13} - 10^{14} \frac{\text{Вт}}{\text{см}^2}$ , соответствующих нашим экспериментам), энергия осцилляции электронов в электромагнитном поле лазерного излучения примерно соответствует потенциалу ионизации. В работе [44] для расчёта показателя поглощения используется формула Френеля с диэлектрической функцией Друде, данные расчёты позволяют учесть, что плотность вещества не меняется. Стандартные формулы показателей отражения и поглощения выглядят следующим образом:

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2}; A = 1 - R \quad (5)$$

В пределе, когда  $A \ll 1$  (что верно для сильно-проводящих идеальных металлов), возможно получить более простую формулу:

$$A \approx \frac{2\omega l_s}{c} \quad (6)$$

Для того, чтобы рассчитать частоту электрон-ионных соударений, авторы прибегают к следующему методу: они аппроксимируют частоту при низких и высоких температурах, используя различные модели, и сравнивают результаты. Опираясь на [46], авторы приходят к выводу, что для оценки порога абляции подходит высокотемпературная аппроксимация  $\nu_{eff} \approx \omega_{pe}$ . Кроме того, возможно рассчитать время передачи энергии от электронов ионам в плотной плазме:

$$\tau_{ei} = \frac{M}{m_e} \nu_{eff} \quad (7)$$

где  $M$  — молярная масса вещества, а  $m_e$  — масса электрона.

Данное время для металлов составляет приблизительно 2–15 пс, что значительно больше, чем длительность импульса. Это означает, что во время взаимодействия лазерного импульса с веществом ионы остаются холодными. Кроме того, время теплопередачи электронов (время, за которое температура электронов выровняется во всём скин-уровне) составляет порядка десятков пикосекунд, что также на порядки больше длительности импульса.

Закон сохранения энергии принимает вид уравнения изменения температуры электронов  $T_e$  за счёт поглощения в скин-уровне:

$$c_e(T_e)n_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = -\frac{\partial Q}{\partial x}; \quad Q = AI_0 \exp\left[-\frac{2x}{l_s}\right] \quad (8)$$

где  $Q$  – поглощенный поток энергии в скин-уровне,  $A = I/I_0$  – коэффициент поглощения,  $I_0 = cE^2/4\pi$  – интенсивность падающего лазерного излучения,  $n_e$  и  $c_e$  – плотность количества и удельная теплоемкость электронов проводимости. Авторы упрощают данное выражение, используя приближение энергией Ферми  $\varepsilon_F$ :

$$T_e = \frac{4 AI_0 t}{3 l_s n_e} \exp\left[-\frac{2x}{l_s}\right]; \quad T_e \approx \varepsilon_F \quad (9)$$

Кроме того, из уравнения (6) можно получить практически независящее от температуры соотношение:

$$\frac{A}{l_s} = \frac{2\omega}{c} \quad (10)$$

Авторы сравнивают получившееся уравнение температуры электронов (9) с экспериментальными данными и устанавливают хорошую корреляцию.

Таким образом, свободные электроны в скин-уровне могут приобретать энергию, превышающую необходимую энергию для покидания мишени. Электроны покидают образец, в результате чего, благодаря разделению заряда с покинутыми ионами формируется электрическое поле. Сила этого поля зависит исключительно от кинетической энергии электронов  $\varepsilon_e \sim T_e - \varepsilon_{esc}$  (где  $\varepsilon_{esc}$  — работа выхода) и от градиента плотности электронов вдоль нормали к поверхности мишени (при одномерном разлете):

$$E_a = -\frac{\varepsilon_e(t)}{e} \frac{\partial \ln n_e}{\partial z} \quad (11)$$

Данное поле способно вытянуть ионы из твёрдой мишени, если энергия электрона больше, чем энергия связи ионов в решетке  $\varepsilon_b$ . Максимальная энергия ионов, вытянутых из образца, достигает  $\varepsilon_i \approx T_e - \varepsilon_{esc} - \varepsilon_b$ . Время, необходимое на ускорение ионов, покидающих твёрдое тело, можно приблизительно посчитать с помощью уравнения изменения импульса ионов:

$$\frac{dp_i}{dt} \approx eE_a \quad (12)$$

Типичное расстояние распространения электронного облака — это дебаевская длина  $l_D \sim v_e / \omega_{pe}$ , где  $v_e = [(T_e - \varepsilon_{esc}) / m_e]^{1/2}$  — тепловая скорость электрона. Таким образом, время, необходимое иону, чтобы приобрести энергию  $\varepsilon_e$ , можно выразить из (12) как:

$$t_{acc} = \frac{l_D}{v_i} \approx \frac{2}{\omega_{pe}} \left( \frac{m_i}{m_e} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{T_e - \varepsilon_{esc}}{T_e - \varepsilon_{esc} - \varepsilon_b} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

Ниже порога абляции верно соотношение  $T_e \sim \varepsilon_{esc} + \varepsilon_b$ , и время ускорения значительно больше длительности импульса. Однако, как только плотность энергии лазерного излучения переходит порог абляции, время становится сравнительно равно или даже меньше длительности импульса.

Итого, исходя из уравнения (13), минимальная энергия, необходимая электрону, чтобы покинуть тело, равна работе выхода. Чтобы вытянуть ион из мишени, у электрона должна быть дополнительная энергия, равная энергии связи иона с решеткой. Тогда порог абляции металлов может быть определен следующим условием: к концу лазерного импульса в поверхностном слое  $d \ll l_s$  энергия электрона должна достигать значения, равного сумме энергии связи иона с решеткой и работы выхода. Используя уравнение (9) для электронной температуры, можно получить энергетическое условие для порога абляции:

$$\varepsilon_e = \varepsilon_b + \varepsilon_{esc} = \frac{4 A I_0 t_p}{3 l_s n_e} \quad (14)$$

Тогда порог плотности энергии для металлов определяется так:

$$F_{th}^m \equiv I_0 t_p = \frac{3}{4} (\varepsilon_b + \varepsilon_{esc}) \frac{l_s n_e}{A} \quad (15)$$

При этом предполагается, что плотность электронов проводимости не меняется в ходе процесса взаимодействия излучения и вещества. Подставляя (10) в (15), получаем итоговую аппроксимирующую формулу:

$$F_{th}^m \equiv I_0 t_p \approx \frac{3}{8} (\varepsilon_b + \varepsilon_{esc}) \frac{c n_e}{\omega} \equiv \frac{3}{8} (\varepsilon_b + \varepsilon_{esc}) \frac{\lambda n_e}{2\pi} \quad (16)$$

В наших экспериментах мы будем изучать пороги абляции алюминия, поэтому воспользуемся данной формулой, чтобы рассчитать приблизительный порог абляции алюминия одним фемтосекундным импульсом на длине волны 800 нм. Параметры алюминия взяты из работы [47] той же группы авторов, что выводила эту формулу.

$\lambda = 800$  нм, энергия связи  $\varepsilon_b = 3.065$  эВ, работа выхода  $\varepsilon_{esc} = 4.08$  эВ, концентрация электронов  $n_e = 1.22 \times 10^{23}$  см<sup>-3</sup>. Расчёт даёт значение порога абляции алюминия  $F_{th} = 0.41 \frac{\text{Дж}}{\text{см}^2}$ . Данное значение хорошо коррелирует с экспериментальными значениями [45, 48].

## 2.2 Короткие задержки (меньше 10 пс)

Как было сказано выше, в режиме сдвоенных фемтосекундных импульсов итоговый порог абляции может меняться в силу того, что второй импульс попадает в область, модифицированную первым. Это проявляется принципиально по-разному в зависимости от длительности задержки. Короткие задержки отличаются тем, что основные процессы в их временном масштабе протекают внутри вещества. В предыдущем пункте показано, что одним из важнейших процессов является передача энергии от электронов ионам. Это имеет непосредственное отношение к использованию сдвоенных фемтосекундных лазерных импульсов. Так, авторы [12], исследовавшие абляцию серебра, делают вывод, что при задержках, меньших времени электрон-решеточной релаксации после первого импульса (то есть когда

второй импульс попадает на поверхность с ещё холодными ионами), глубина абляции одинакова, то есть не зависит от длительности задержки.

В [49] авторы занимаются симуляцией поглощения фемтосекундного лазерного излучения ( $\lambda = 400$  нм,  $\tau = 150$  фс) в веществе и сравнивают его с экспериментальными данными из работы [50]. Они делают вывод, что время электрон-решеточной релаксации алюминия равно приблизительно 10–20 пс, то есть находится как раз на границе коротких задержек.

Исходя из этих данных, можно предположить, что в экспериментах с абляцией алюминия сдвоенными фемтосекундными лазерными импульсами, порог абляции алюминия не будет меняться при коротких задержках между импульсами.

### **2.3 Длинные задержки (больше 10 пс)**

В свою очередь, на длинных задержках между импульсами, кроме того, что заканчиваются процессы, протекающие в течение первых 10 пс, важную роль начинает играть изменение среды над образцом. К тому моменту, как к образцу будет подведен второй импульс, будут происходить отрыв части материала и распространение плазмы, которые, меняя свойства среды вокруг образца, влияют на фокусировку и поглощение второго импульса.

В работе [51] авторы исследуют процесс разлёта алюминия после поглощения фемтосекундного лазерного импульса. Авторы проводят компьютерные симуляции и исследуют изменение фазового состава и структуры отрывающегося слоя. Авторы отмечают, что одним из механизмов разлета вещества является релаксация лазерно-индуцированных напряжений в металле, и что получающаяся структура зависит от плотности энергии лазерного излучения: если она ниже порога откола, на поверхности алюминия возникают поры, которые затем схлопываются, и происходит перезатвердевание, если же она выше порога откола, то рост и развитие пор приводят к отрыву тонкого поверхностного слоя от основного материала.

Пример результатов авторов представлен на Рисунке 10.

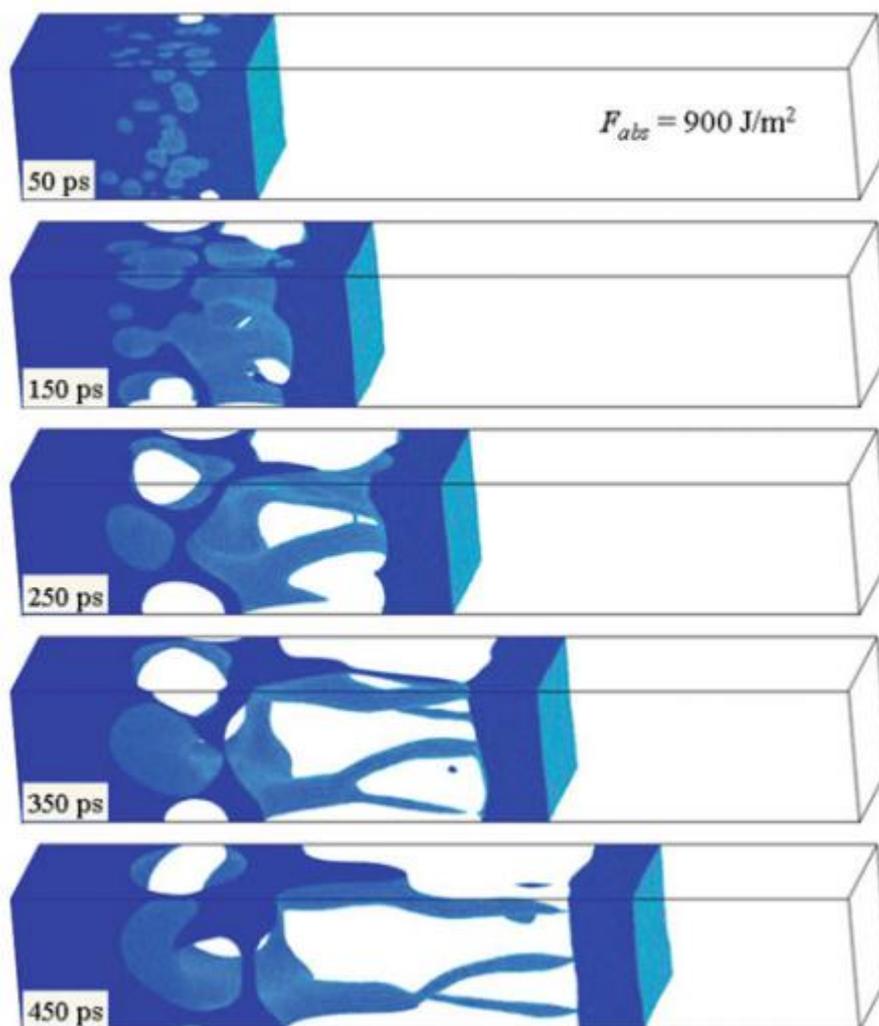


Рисунок 10. Атомные конфигурации алюминия при отлёте тонкого слоя вещества в различные моменты времени после поглощения лазерного импульса ( $\lambda = 800 \text{ нм}$ ,  $\tau = 100 \text{ фс}$ ,  $F_{abs} = 900 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}$ ), полученные методами молекулярной динамики. [51]

Другим важным процессом является формирование и развитие плазменного факела. В [52] авторы исследуют режим сдвоенных фемтосекундных лазерных импульсов с различными длительностями импульса, энергиями в импульсе и задержками между импульсами для исследования параметров абляции меди и алюминия, а также для исследования свойств плазмы. Авторы делают вывод, что при задержке между импульсами больше 10 пс плазма экранирует второй импульс, и он поглощается в ней, значительно усиливая её эмиссию и время жизни. Наиболее эффективное поглощение в плазме наблюдается при задержках в 100–200 пс.

## 2.4 Выводы

Анализ теоретической модели позволил нам дать физико-математическое описание порога абляции при облучении металлов фемтосекундным лазерным импульсом, а также вывести его аппроксимирующую формулу. Расчёт для алюминия показал приблизительное значение  $F_{th} = 0.41 \frac{\text{Дж}}{\text{см}^2}$ .

В режиме сдвоенных фемтосекундных импульсов, учитывая характерное время передачи энергии от электронов к ионам, можно предположить, что на коротких задержках порог абляции будет оставаться неизменным. На длинных же задержках разлетающееся вещество и распространяющаяся плазма после первого импульса могут частично экранировать второй или перераспределять его энергию.

## ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 3.1 Материалы

В качестве материалов для экспериментов были выбраны алюминий и сталь, как наиболее востребованные в промышленности. Подобный выбор позволяет так же провести дополнительное сравнение абляционных параметров у чистого металла и сплава.

В качестве алюминиевых мишеней использовались четыре тонкие плёнки и пластина. Наличие мишеней различной толщины позволяет, во-первых, проверить зависимость порогов абляции от толщины, а во-вторых, убедиться, что общая зависимость порогов абляции от задержки между импульсами будет сохраняться для всех образцов. Плёнки толщиной в 30, 60, 90 и 120 нм были получены магнетронным напылением на стекло. Пластина алюминия была предварительно отшлифована и отполирована до состояния оптического зеркала.

Для второй серии экспериментов использовалась распространённая марка нержавеющей стали AISI 304 (08X18H10) с составом: Fe – 66–74%, Cr – 18–20%, Ni – 8–10,5%, C – макс. 0.08% и др. Стальная пластина также была отполирована до состояния оптического зеркала.

### 3.2 Схема эксперимента и оборудование

Для проведения исследования была собрана установка, изображённая на Рисунке 11. В качестве источника излучения использовалась лазерная система, состоящая из задающего лазера Авеста-Проект TiF-F4 и регенеративного усилителя Avesta RAP-1500, со следующими параметрами: длина волны  $\lambda = 800$  нм, длительность импульса  $\tau = 100$  фс, энергия в импульсе  $E = 1$  мДж. Данная система позволяет производить излучения с частотой следования импульсов 1 Гц и 10 Гц, в нашей работе мы использовали оба режима.

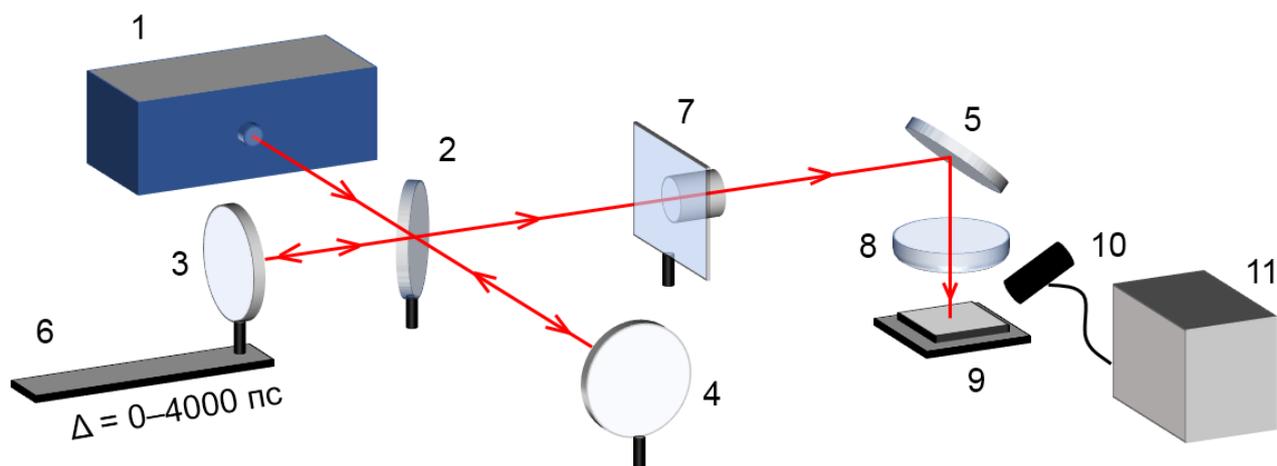


Рисунок 11. Оптическая схема эксперимента: 1 – лазерная система, 2 — полупрозрачное зеркало, 3, 4, 5 – зеркала, 6 – трансляционный столик, 7 – дифракционный ослабитель, 8 – собирающая линза, 9 – мишень, 10 – УЗ датчик, 11 – осциллограф.

Выходящий из источника пучок попадал в схему интерферометра Майкельсона: полупрозрачное зеркало делило его на два, затем каждая из половин светового потока отражалась от непрозрачного зеркала и возвращалась. Одно из зеркал было расположено статично, а второе располагалось на подвижке, которая позволяла перемещать его на расстояние до 60 см, а в пределах 1,5 см двигать с точностью до 10 мкм. Из-за разницы в оптическом пути это позволяло нам создавать задержку между импульсами в пределах от 0 до 4 нс с точностью до сотен фемтосекунд. После разделения сдвоенный импульс проходил через дифракционный ослабитель, необходимый нам для формирования кратеров при различной плотности энергии излучения для определения порога абляции. Далее на оптическом пути находилась линза, которая жёстко фокусировала излучение приблизительно на 300 мкм под поверхность образца. Это сделано с целью избежать эффекта филаментации [53, 54]. Данный эффект применяется в лазерной обработке металлов, однако в нашем случае он затрудняет исследование порогов абляции из-за деформации падающего пучка.

На всех образцах были записаны кратеры на различных задержках между импульсами, эти кратеры были исследованы на оптическом микроскопе Axio

Imager.A1 в отраженном свете и для тонких плёнок алюминия также в проходящем свете. Кроме того, на пластинах алюминия и стали были записаны абляционные треки для более подробного изучения их структуры. Для этого использовался профилометр Hommel Tester T8000 с координатным столиком.

В отдельном эксперименте нами были исследованы фотоакустические отклики, позволяющие охарактеризовать параметры ударной волны и косвенно судить о выносе массы вещества. Для этого приблизительно в 2 см от мишени был установлен ультразвуковой датчик на ПВДФ с полосой пропускания в 5 МГц, сигнал с которого выводился и регистрировался на осциллографе Tektronix 3052C. Для фиксирования времени прихода звуковой волны к осциллографу был также подключен фотодиод Thorlabs с временем нарастания фронта 1 нс, на который попадал блик от одного из зеркал и который тем самым обеспечивал синхронизацию регистрации сигналов.

### **3.3 Алюминий**

#### **3.3.1 Результаты экспериментов**

Вначале были проведены эксперименты с алюминием. Нами была записана строка кратеров на всех алюминиевых мишенях с задержками между импульсами от 0 до 4 нс. Далее в программе Axio Vision были сделаны микрофотографии всех кратеров (примеры представлены на Рисунке 12) и измерены их диаметры. Каждое значение диаметра получено усреднением как минимум трёх экспериментальных значений. Кроме того, нами были записаны калибровочные кратеры при различной энергии в импульсе для одиночного и для сдвоенных импульсов. Это было сделано для того, чтобы перевести диаметры кратеров в пороги абляции методом, подробно описанным в [55]. Имея ряд кратеров с разным диаметром, записанных при разной энергии в импульсе, мы можем построить зависимость квадрата радиуса от натурального логарифма энергии при условии, что распределение интенсивности лазерного пучка имеет гауссов профиль. Эта зависимость хорошо аппроксимируется прямой линией.

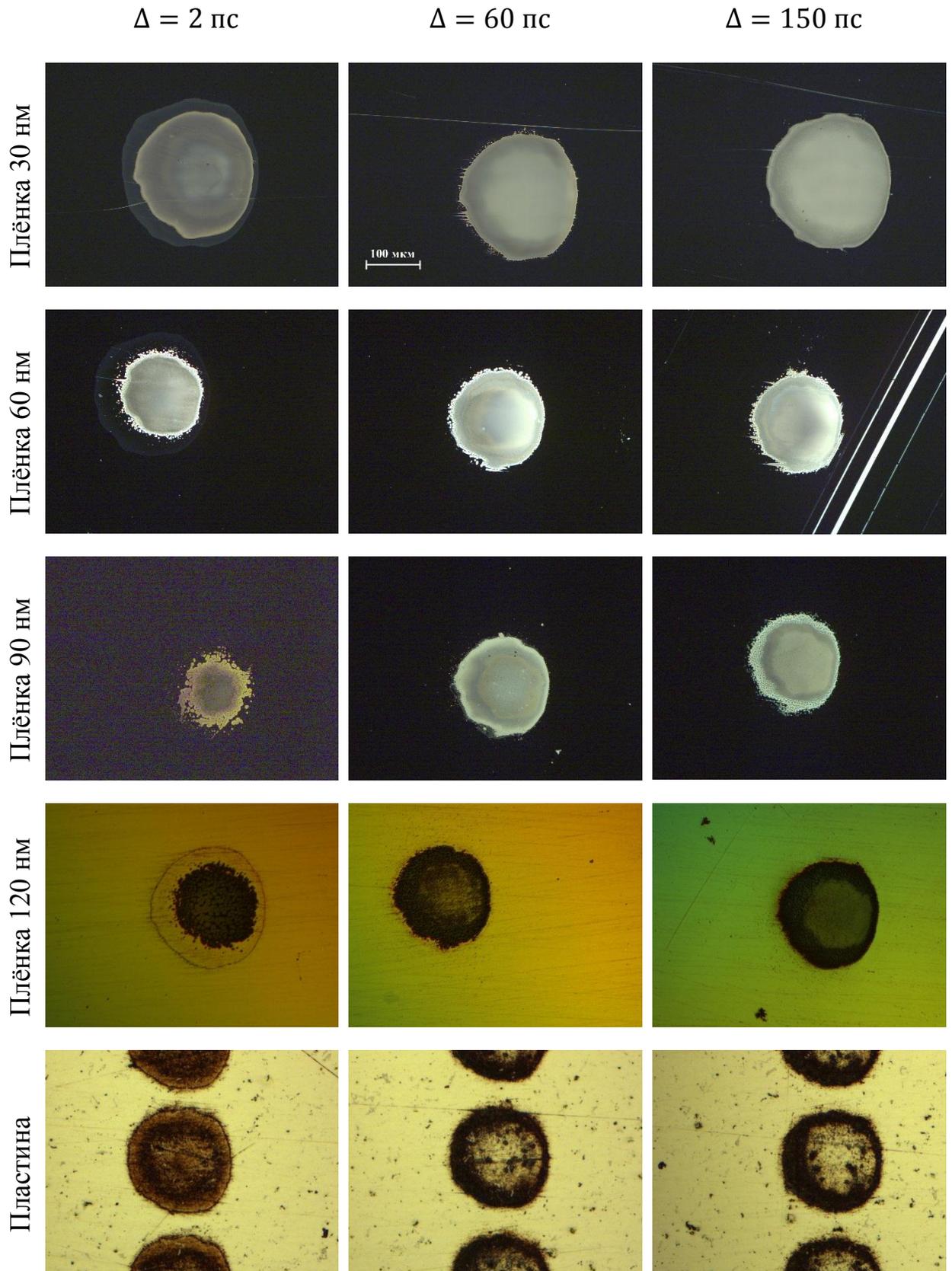


Рисунок 12. Микрофотографии кратеров на всех алюминиевых мишенях для задержек между импульсами в 2, 60 и 150 пс. (масштаб каждой фотографии одинаков и равен указанному сверху)

Корень из угла наклона этой прямой даёт примерное значение радиуса лазерного пучка  $r_0$ , а точка пересечения этой прямой с осью абсцисс даёт нам такое значение натурального логарифма  $x$ , что  $E_{th} = e^x$  — это пороговая энергия абляции, то есть такая энергия, при которой на поверхности металла начнет образовываться кратер. Тогда, зная эту энергию и радиус лазерного пучка, можно получить пороговую плотность энергии:

$$F_{th} = \frac{E_{th}}{\pi r_0^2} \quad (17)$$

Эта операция даёт нам постоянное значение порога абляции для одиночного импульса. Мы можем также провести аналогичную калибровку для сдвоенных импульсов и аналогичным образом рассчитать радиус пучка. Так как радиус пучка и энергия в импульсе постоянные, изменение диаметра кратера свидетельствует об изменении порога абляции.

Для каждой задержки его можно получить из выражения:

$$F_{th} = \frac{E_{pulse}}{\pi r_0^2} \exp\left(-\frac{r^2}{r_0^2}\right) \quad (18)$$

где  $E_{pulse}$  — энергия в сдвоенном импульсе,  $r$  — радиус кратера,  $r_0$  — радиус лазерного пучка.

Получившиеся результаты представлены на Рисунке 13.

Кроме того, для плёнки толщиной в 30 нм, для которой пороги абляции были ниже остальных, было дополнительно измерено пропускание. Фотодиод ставился за стеклянную подложку, на которую была напылена тонкая пленка, соосно с лазерным пучком и регистрировал проходящее излучение, которое впоследствии было переведено в проценты от падающего на образец. Результаты этого эксперимента и сравнение с порогами абляции представлены на Рисунке 14.

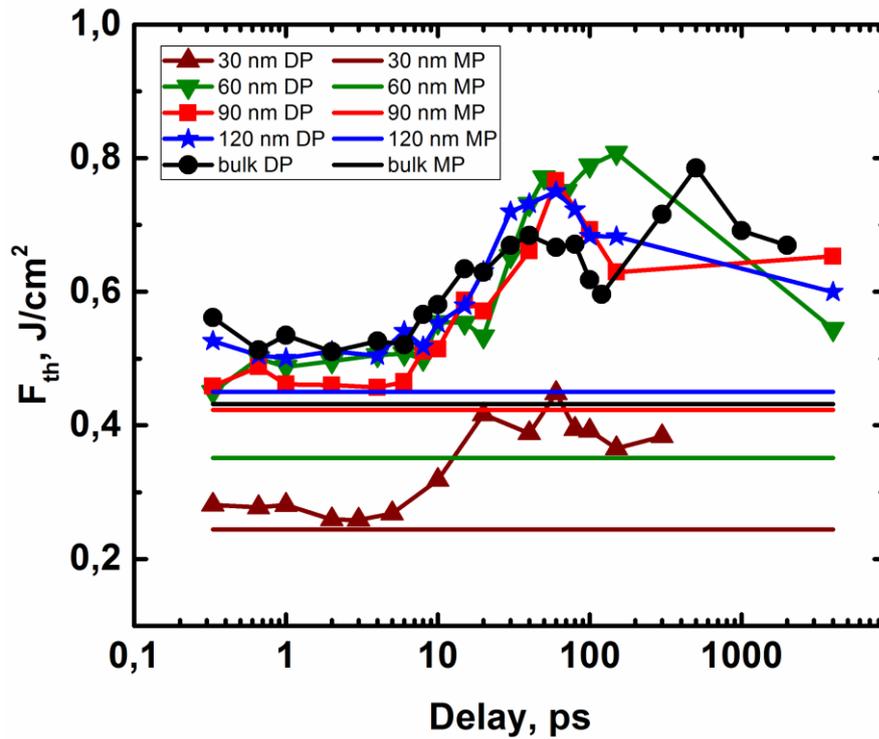


Рисунок 13. Зависимость порогов абляции алюминия от задержки между импульсами: прямые линии соответствуют моноимпульсу, кривые — сдвоенным импульсам. Коричневые линии — плёнка 30 нм, зелёные — 60 нм, красные — 90 нм, синие — 120 нм, чёрные — пластина алюминия.

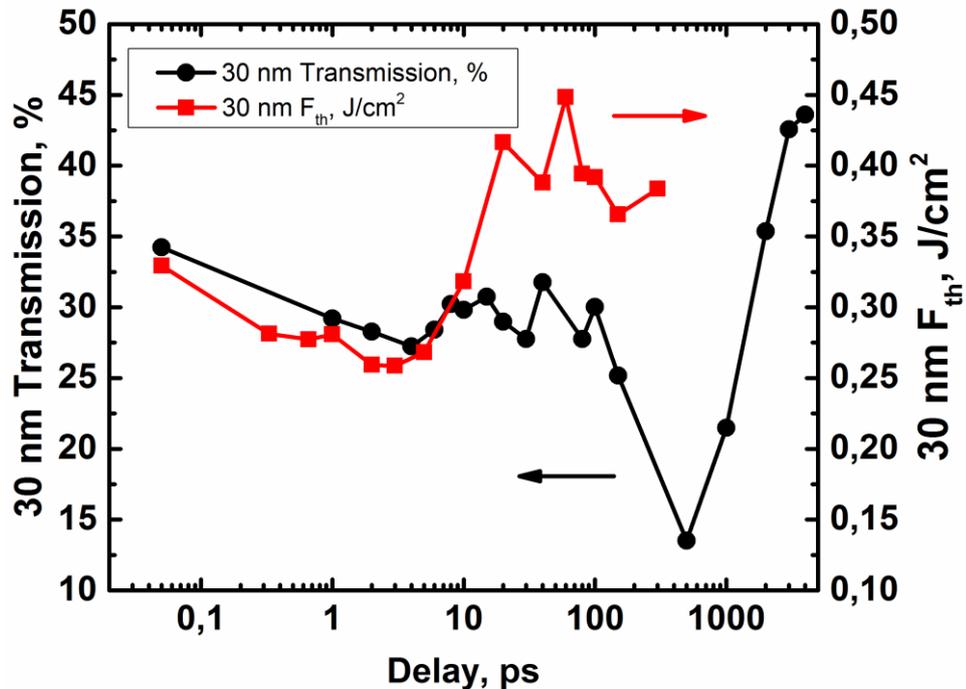


Рисунок 14. Зависимость порога абляции и пропускания от задержки между импульсами для алюминиевой плёнки толщиной в 30 нм.

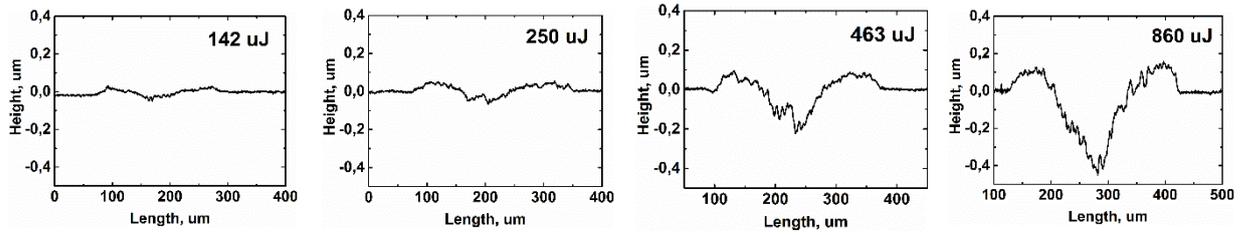


Рисунок 15. Профили абляционных треков на алюминиевой пластине для одиночного импульса с разной энергией ( $v = 0.1$  мм/с).

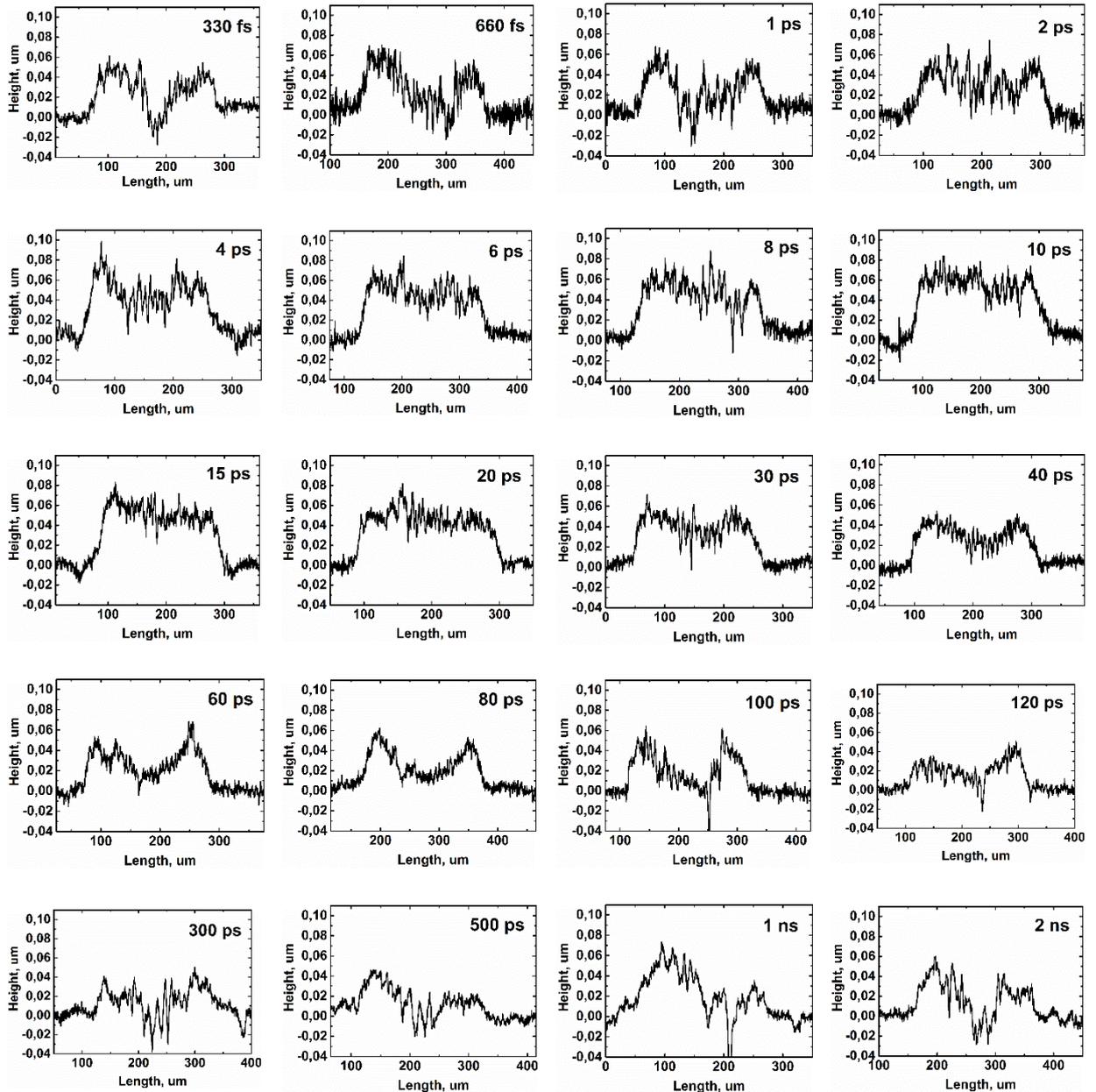


Рисунок 16. Профили абляционных треков на алюминиевой пластине в режиме сдвоенных импульсов для всех задержек между импульсами ( $v = 0.3$  мм/с).

Также на пластине были записаны абляционные треки со скоростью  $v = 0.3$  мм/с и  $0.1$  мм/с. Для исследования структуры абляционного трека было проведено профилометрическое исследование. Для каждого трека было снято 11 профилей с шагом между ними в  $2.5$  мкм, которые далее были усреднены для уменьшения шумов и выровнены горизонтально по нулевому уровню для сравнения. Получившиеся профили для одиночных импульсов с разной энергией и сдвоенных импульсов ( $E = 463$  мкДж) с разной задержкой между ними представлены на Рисунке 15 и Рисунке 16.

Чтобы количественно оценить получившиеся структуры, необходимо было ввести некий изменяющийся параметр. Так как высота структуры не отражает заметное изменение её формы, было решено определить площадь под графиком относительно нулевого уровня, то есть площадь образовавшейся наноструктуры на поперечном срезе. Зависимость этой площади от задержки представлена на Рисунке 17.

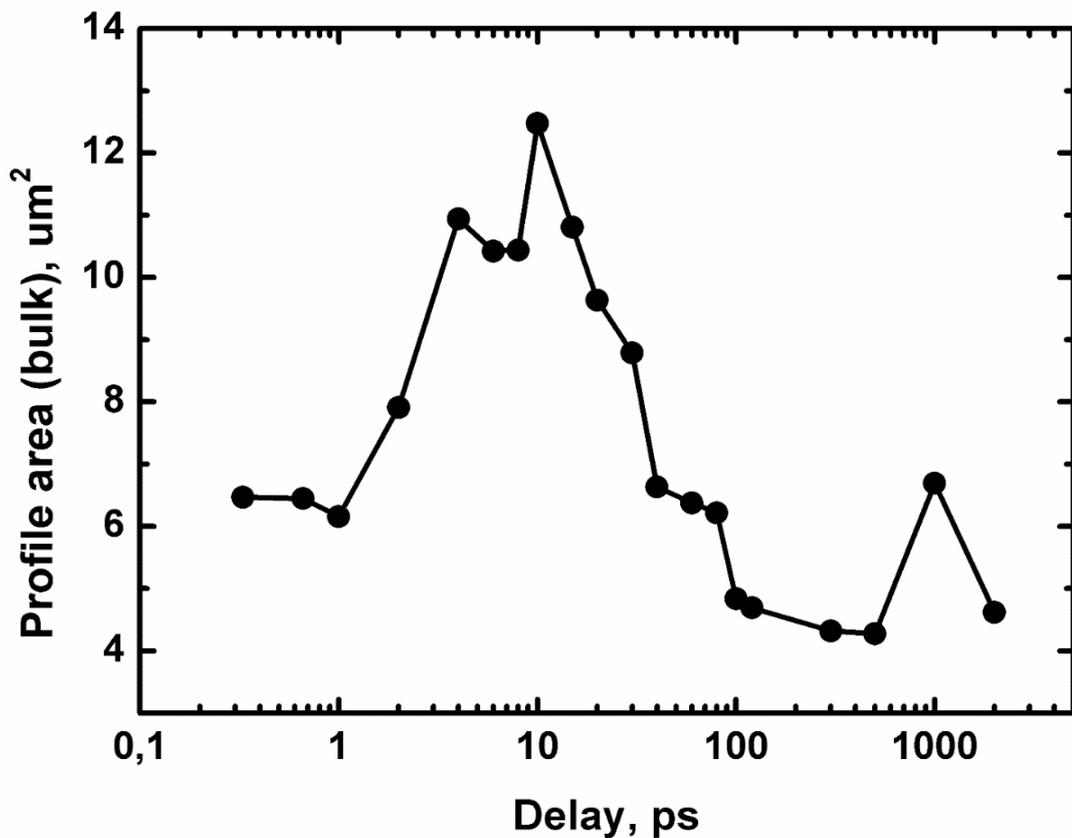


Рисунок 17. Зависимость площади профиля трека на пластине алюминия от задержки между импульсами.

На конечной стадии проводились фотоакустические исследования. Расположение УЗ-датчика и фотоакустический отклик при задержке между импульсами в 4 пс изображены на Рисунке 18. Итоговая зависимость амплитуды сигнала фотоакустического отклика и времени его прихода от задержки между импульсами изображено на Рисунке 19.

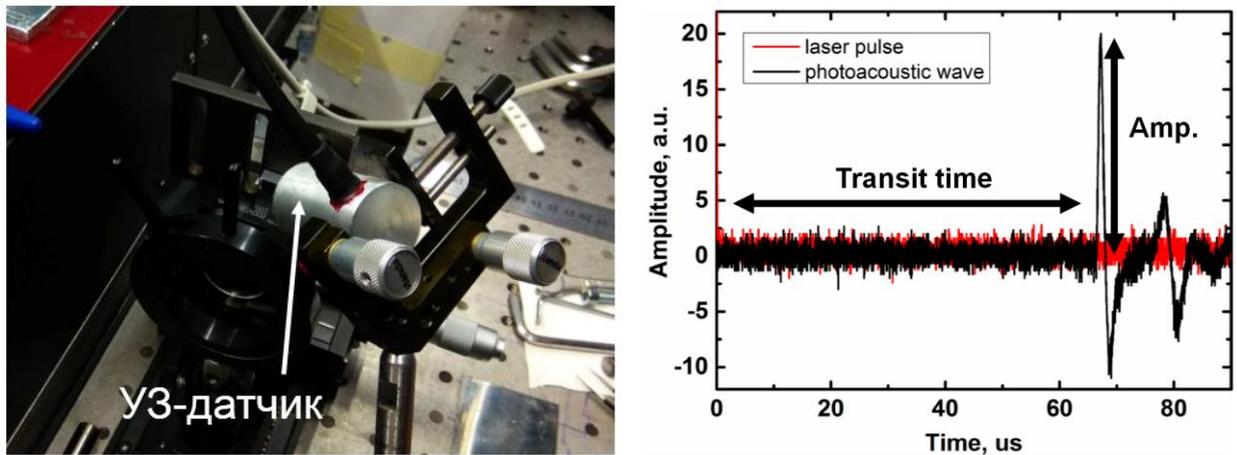


Рисунок 18. Слева: положение УЗ-датчика, справа: пример фотоакустического сигнала для задержки в 4 пс.

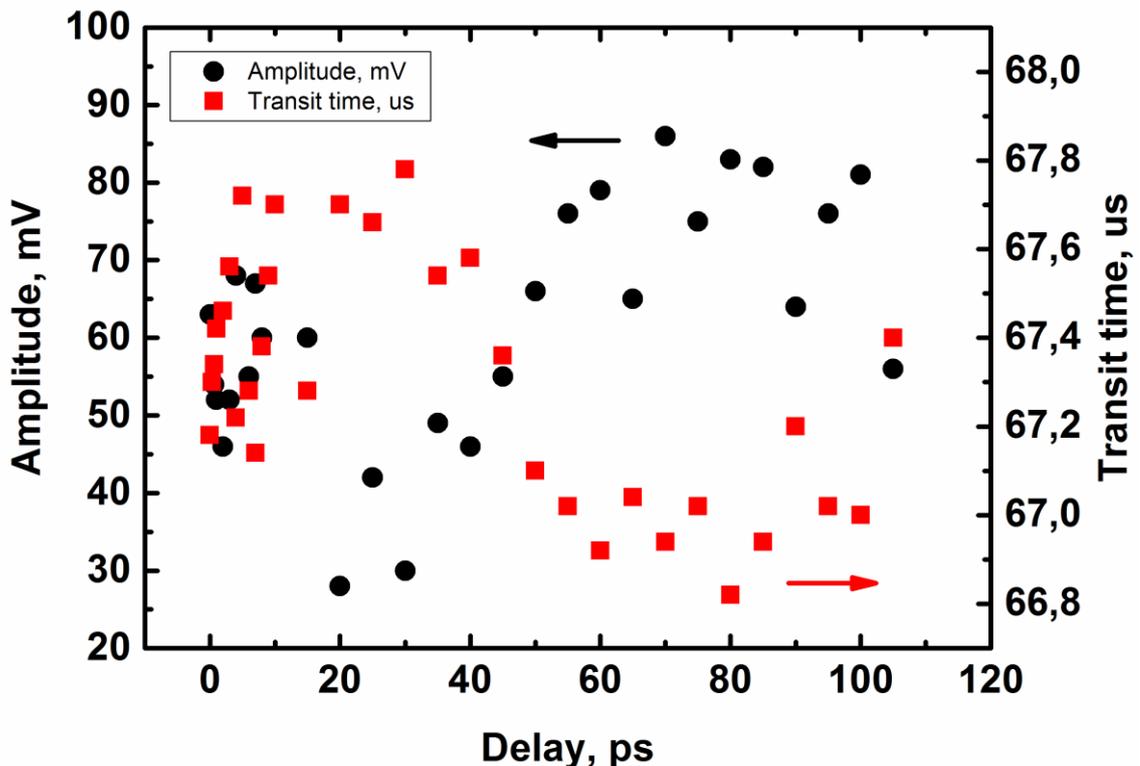


Рисунок 19. Зависимость амплитуды сигнала фотоакустического отклика и времени его прихода от задержки между импульсами (алюминий).

### 3.3.2 Анализ результатов

Анализ порогов абляции алюминия одиночными импульсами демонстрирует, что, во-первых, получившиеся результаты ( $F_{th} = 0.43 \frac{\text{Дж}}{\text{см}^2}$  для пластины) хорошо соотносятся как с расчётной аппроксимацией (по уравнению 16), так и со значениями, полученными в литературе [45, 48], а во-вторых, что для тонких плёнок алюминия пороги абляции растут вместе с толщиной плёнки. Можно заметить, что порог абляции для плёнки в 30 нм заметно ниже остальных. Возможное объяснение этого эффекта даётся в [56] (в работе речь идёт о плёнке 20 нм): в тонких плёнках толщина образца сравнима с длиной баллистического пробега фотовозбужденных электронов, имеющих большую энергию. Из-за этого плёнка прогревается равномерно, и отсутствуют эффекты диффузии горячих электронов, из-за чего в материале накапливается большая плотность энергии. В свою очередь при увеличении толщины горячие электроны диффундируют вглубь материала, следовательно, энергия лазерного импульса распространяется глубже в материал и плотность энергии у поверхности вещества оказывается ниже.

Форма зависимости порога абляции в режиме сдвоенных импульсов одинакова для всех алюминиевых мишеней: порог всегда больше, чем для одиночного импульса, его значение практически не меняется до 8–10 пс, а затем увеличивается. Как было сказано в Главе 2, неизменность порога на коротких задержках может быть объяснена тем, что характерное значение времени электрон-решеточной релаксации алюминия составляет 10-20 пс и второй импульс попадает на поверхность алюминия с еще нетермализованными «холодными» ионами. Дальнейший рост порога абляции и его достижение максимального значения в пределах задержек от 40 до 100 пс может объясняться тем, что на этих задержках вещество разлетается после первого импульса, и часть второго импульса поглощается в отлетающем слое.

Исследования пропускания плёнки толщиной в 30 нм показывают, что пропускание плёнки пропорционально порогу абляции, а также что при задержке в

500 пс наблюдается резкое падение пропускания. Возможно, оно вызвано плазменным экранированием.

Профилометрические исследования абляционного трека показывают, что если увеличение энергии в одиночном импульсе приводит к увеличению глубины трека, то изменение задержки в режиме сдвоенных импульсов меняет и форму структуры. На всех задержках на поверхности наблюдаются наноформирования. Скорее всего, это области с пониженной плотностью, нанопена, описанная в [30], которая получается при перезатвердевании осаждающегося алюминия. С изменением задержки между импульсами меняется форма получающихся структур: при задержках до 4 пс и больше 30 пс заметна «ямка» на треке, а при задержках от 4 до 30 пс наблюдается «ступенька». В этой же области задержек наблюдается максимальная поперечная площадь получаемых структур. Возможно, это связано с тем, что второй импульс частично рассеивается и его энергия перераспределяется. Для более подробного исследования данного эффекта и данных структур, в дальнейшем мы собираемся провести их СЭМ-исследование.

Фотоакустические исследования показали, что амплитуда фотоакустического отклика и время его прихода обратно пропорциональны. Также можно заметить, что амплитуда ФА-отклика больше при длинных задержках. Скорее всего, это связано с тем, что часть второго импульса поглощается в отлетающем слое алюминия, происходит его нагрев, и источник ударной волны смещается ближе к акустическому датчику.

В целом, можно заметить, что с точки зрения порогов абляции режим сдвоенных фемтосекундных лазерных импульсов не является более эффективным для обработки алюминия, что соответствует выводам авторов [11]. Однако, использование сдвоенных импульсов позволяет управлять параметрами абляции, что впоследствии можно использовать для более точного контроля над процессом (особенно в многоимпульсном режиме), а также позволяет создавать на поверхности алюминия наноструктуры и управлять их геометрией.

### 3.4 Сталь

#### 3.4.1 Результаты экспериментов

Следующей была произведена серия экспериментов со стальной пластиной. Измерение порогов абляции проводилось аналогично алюминию. Примеры фотографий кратеров приведены на Рисунке 20, а итоговые пороги абляции — на Рисунке 21.

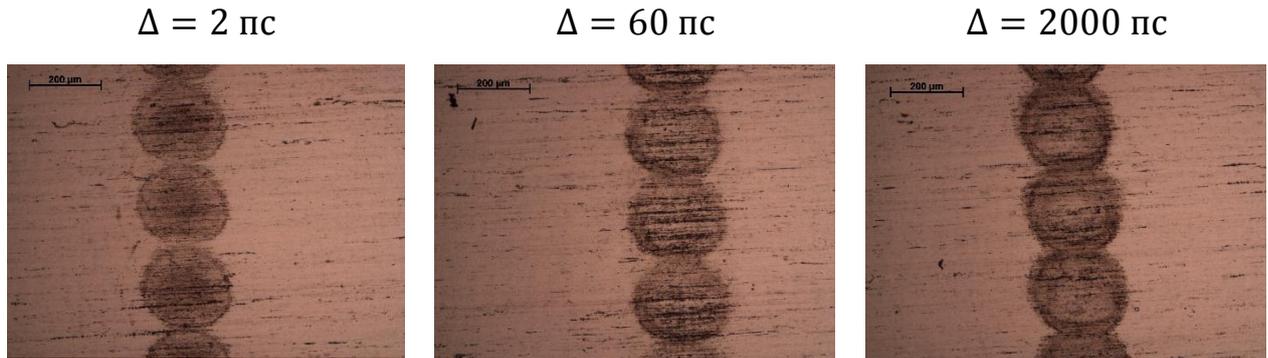


Рисунок 20. Микрофотографии кратеров на пластине стали для задержек между импульсами в 2, 60 и 2000 пс.

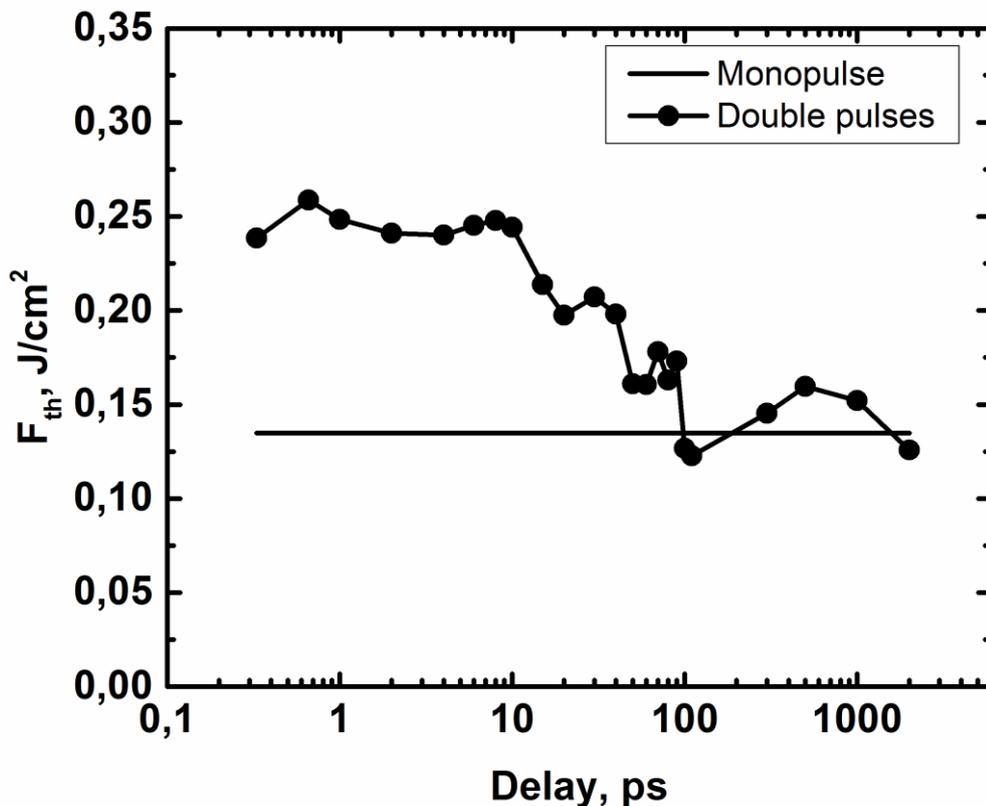


Рисунок 21. Зависимость порогов абляции стали от задержки между импульсами (прямая линия — моноимпульс, кривая — двойные импульсы).

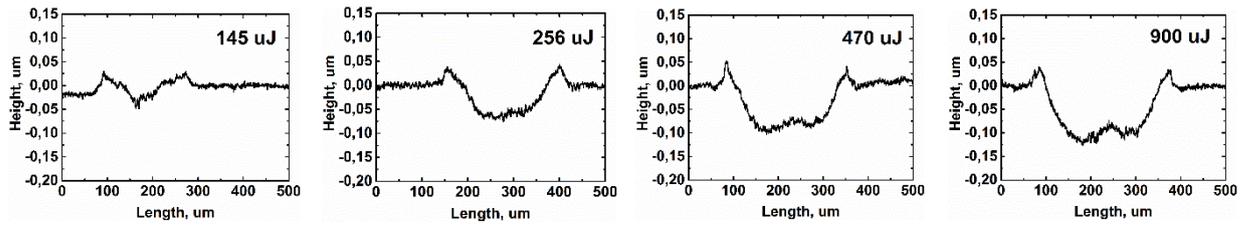


Рисунок 22. Профили абляционных треков на стальной пластине для одиночного импульса с разной энергией ( $v = 0.1$  мм/с).

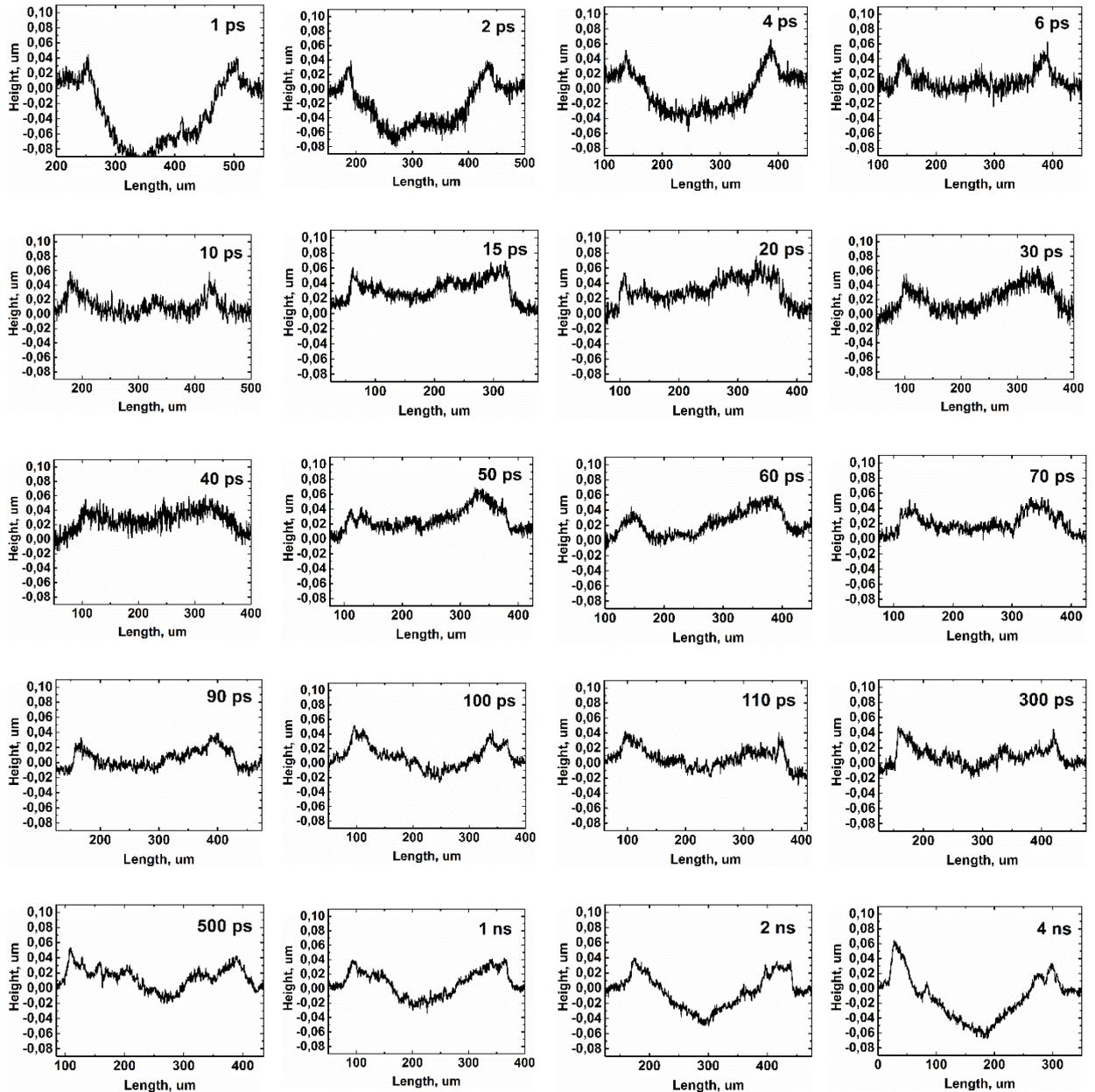


Рисунок 23. Профили абляционных треков на стальной пластине в режиме двоянных импульсов для всех задержек между импульсами ( $v = 0.1$  мм/с).

На стали были записаны абляционные треки со скоростью  $v = 0.1$  мм/с. Измерения также проходили аналогично экспериментам с алюминием. Получившиеся профили для одиночных импульсов с разной энергией и сдвоенных импульсов ( $E = 470$  мкДж) с разной задержкой между ними представлены на Рисунке 22 и Рисунке 23.

Наноструктуры над уровнем поверхности наблюдаются в пределах задержек от 10 до 2000 пс. Для анализа нами был построен график зависимости площади профиля абляционного трека от задержки между импульсами. Он представлен на Рисунке 24.

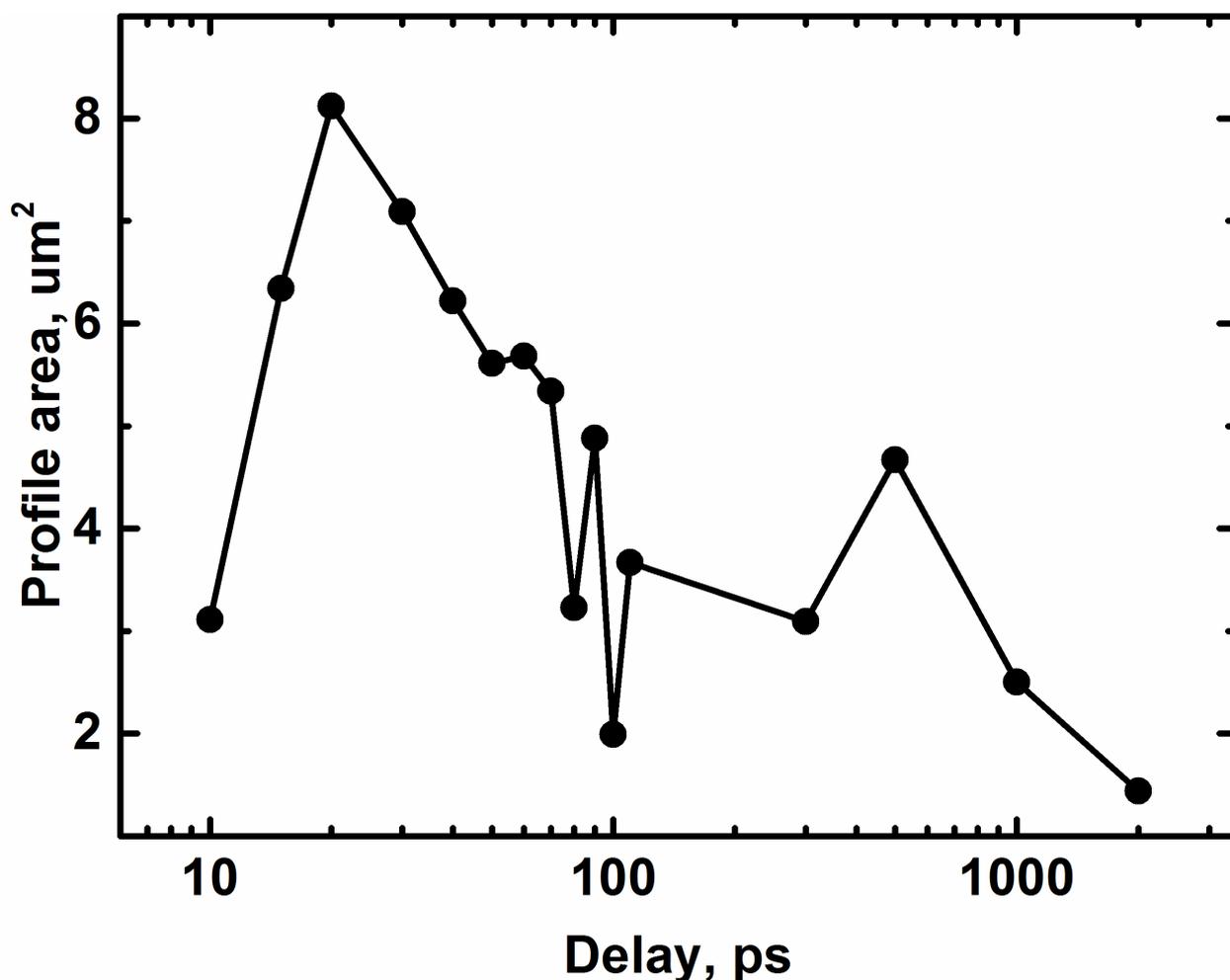


Рисунок 24. Зависимость площади профиля трека на пластине стали от задержки между импульсами.

На последнем этапе были проведены исследования фотоакустического отклика, аналогично алюминию. Результаты представлены на Рисунке 25.

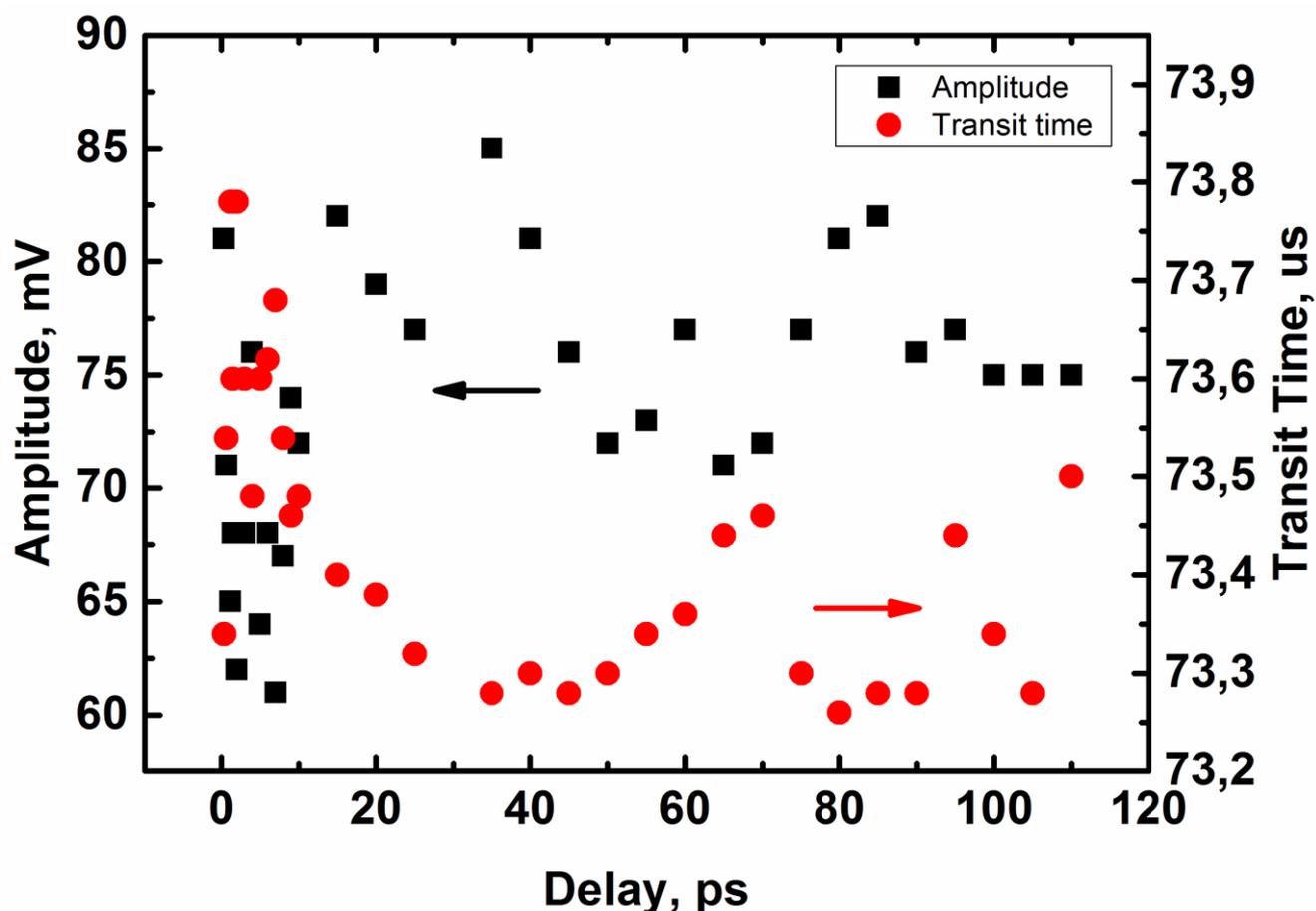


Рисунок 25. Зависимость амплитуды сигнала фотоакустического отклика и времени его прихода от задержки между импульсами (сталь).

### 3.4.2 Анализ результатов

Порог абляции стали для одиночного фемтосекундного импульса получился равным  $F_{th} = 0.13 \frac{\text{Дж}}{\text{см}^2}$ . В литературе можно найти похожие значения:  $\approx 0.17 \frac{\text{Дж}}{\text{см}^2}$  для нержавеющей стали VI 138 (Cr – 17.5%, Ni – 14%, C – макс. 0.025%) [57],  $0.21 \frac{\text{Дж}}{\text{см}^2}$  для нержавеющей стали SAE 316L (Cr – 16–18%, Ni – 10–14%, C – макс. 0.03%) [58].

Как и в случае с алюминием, пороги абляции стали в режиме сдвоенных фемтосекундных импульсов остаются постоянными при задержках до 10 пс. Возможно, это вызвано теми же вышеописанными причинами. Однако для стали порог абляции при коротких задержках значительно выше, чем для одиночного импульса. Некоторое увеличение порога абляции при увеличении количества

импульсов с одного до нескольких отмечалось в работе [57], однако авторы не привели объяснения этому. Данное явление может быть связано с тем, что в данной марке стали присутствует значительный процент примесей, обладающих различными теплофизическими, электрическими и оптическими свойствами, а также различной электронной структурой. Из-за этого время передачи энергии от электронов ионам различно для каждой примеси.

По мере увеличения задержки порог абляции уменьшается, и на задержках длиннее 100 пс становится примерно равным порогу абляции для одиночного импульса. Скорее всего, это свидетельствует о том, что, в отличие от алюминия, у стали отрыв слоя материала не так значителен и происходит позже, так как необходимо большее время на термализацию всех примесей, а изменение свойств поверхности после релаксации от первого импульса и восстановление равновесного состояния позволяют усилить итоговую абляцию. Для более подробного исследования этих свойств и уточнения выводов, необходимо провести аналогичные эксперименты с другими различными сплавами.

Профилометрические исследования абляционных треков показали для одиночного импульса углубление с увеличением энергии в импульсе, как и для алюминия. Для сдвоенных импульсов также на самых коротких и самых длинных задержках заметна «ямка» ниже поверхности стали. При задержках от 10 до 1000 пс можно заметить наномасштабные образования, которые при задержках в 15–20 пс также принимают вид «ступеньки», что, скорее всего, свидетельствует о перераспределении энергии второго импульса. Как и в случае с алюминием, необходимо провести дополнительное СЭМ-исследование.

Фотоакустические исследования обнаруживают картину, похожую на алюминий: с увеличением задержек амплитуда отклика увеличивается, однако, следует заметить, что относительные изменения отклика и времени его прихода для стали меньше, чем для алюминия, что может свидетельствовать о меньшем поглощении излучения в разлетающемся веществе.

В целом, исследование стали демонстрирует, что несмотря на то, что пороги абляции при использовании сдвоенных импульсов выше, чем для одиночных, как и при исследовании алюминия, зависимость данных порогов от задержки между импульсами имеет принципиально другой вид. Для объяснения этого необходимы новые теоретические модели, которые были бы способны учесть параметров различных примесей в сплавах. Исследования фемтосекундной абляции стали также демонстрируют, что использование сдвоенных импульсов позволяет управлять параметрами абляции и геометрией образующихся структур.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе нами были исследованы пороги абляции, структура абляционных треков и фотоакустический отклик алюминия и нержавеющей стали в режиме облучения сдвоенными фемтосекундными импульсами.

Пороги абляции алюминия показали увеличение с ростом толщины плёнки, а также хорошо совпали с теоретическим значением, рассчитанным нами в аналитической части. И для алюминия, и для стали при задержках между импульсами до 10 пс пороги оставались неизменными, при длинных задержках у алюминия начали расти, а у стали уменьшаться, что может объясняться структурными особенностями материалов.

Профилометрические исследования показали, что изменение задержки между импульсами влияет на геометрию образующихся абляционных треков. На средних задержках (10–20 пс) можно получить ровные наноструктуры без типичной «ямки». Для более подробного исследования данных эффектов, планируется провести СЭМ-исследования получившихся структур.

Фотоакустические исследования демонстрируют рост амплитуды фотоакустического отклика и уменьшение времени его прихода при увеличении задержки между импульсами, что может быть вызвано поглощением второго импульса в разлетающемся веществе, индуцированном первым импульсом. Данный эффект сильнее проявляется для алюминия.

Перспективы продолжения исследований в данном направлении видятся в следующем: необходимо более подробно исследовать изменение морфологии и геометрии образующихся наноструктур и их свойства, необходимо изучить абляционные параметры других металлов и сплавов с целью установления зависимостей между порогами абляции и составом облучаемого материала, а также провести целый ряд дополнительных исследований, посвященных усилению эмиссии лазерно-индуцированной плазмы при помощи изменения задержки в режиме облучения сдвоенными фемтосекундными импульсами.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Royon A. et al. Femtosecond laser induced photochemistry in materials tailored with photosensitive agents //Optical Materials Express. – 2011. – Т. 1. – №. 5. – С. 866-882.
2. Chichkov B. N. et al. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids //Applied Physics A. – 1996. – Т. 63. – №. 2. – С. 109-115.
3. Todorov R. et al. Microstructure and ellipsometric modelling of the optical properties of very thin silver films for application in plasmonics //Thin Solid Films. – 2017. – Т. 628. – С. 22-30.
4. Antonaia A. et al. Adhesion and structural stability enhancement for Ag layers deposited on steel in selective solar coatings technology //Surface and Coatings Technology. – 2014. – Т. 255. – С. 96-101.
5. Tan H. et al. Improved light trapping in microcrystalline silicon solar cells by plasmonic back reflector with broad angular scattering and low parasitic absorption //Applied Physics Letters. – 2013. – Т. 102. – №. 15. – С. 153902.
6. Addanki S., Nedumaran D. Fabrication of ozone sensors on porous glass substrates using gold and silver thin films nanoislands //Optik-International Journal for Light and Electron Optics. – 2017. – Т. 150. – С. 11-21.
7. Zoppel S. et al. Elimination of cracking during UV laser ablation of SrTiO<sub>3</sub> single crystals by employing a femtosecond laser //Applied surface science. – 2005. – Т. 252. – №. 5. – С. 1910-1914.
8. Zeng X. et al. Experimental investigation of ablation efficiency and plasma expansion during femtosecond and nanosecond laser ablation of silicon //Applied Physics A. – 2005. – Т. 80. – №. 2. – С. 237-241.
9. Preuss S. et al. Time resolved dynamics of subpicosecond laser ablation //Applied physics letters. – 1993. – Т. 62. – №. 23. – С. 3049-3051.

10. Han Z. et al. Ultrafast double pulses ablation of Cr film on glass //Optics Communications. – 2008. – T. 281. – №. 18. – C. 4723-4726.
11. Wang Q. et al. Drilling of aluminum and copper films with femtosecond double-pulse laser //Optics & Laser Technology. – 2016. – T. 80. – C. 116-124.
12. Roberts D. E., Du Plessis A., Botha L. R. Femtosecond laser ablation of silver foil with single and double pulses //Applied Surface Science. – 2010. – T. 256. – №. 6. – C. 1784-1792.
13. Dusser B. et al. Controlled nanostructures formation by ultra fast laser pulses for color marking //Optics express. – 2010. – T. 18. – №. 3. – C. 2913-2924.
14. Veiko V. et al. Controlled oxide films formation by nanosecond laser pulses for color marking //Optics express. – 2014. – T. 22. – №. 20. – C. 24342-24347.
15. Wennerberg A., Albrektsson T. Effects of titanium surface topography on bone integration: a systematic review //Clinical oral implants research. – 2009. – T. 20. – №. s4. – C. 172-184.
16. Liu X., Chu P. K., Ding C. Surface nano-functionalization of biomaterials //Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2010. – T. 70. – №. 3-6. – C. 275-302.
17. Bonse J. et al. Tribological performance of femtosecond laser-induced periodic surface structures on titanium and a high toughness bearing steel //Applied Surface Science. – 2015. – T. 336. – C. 21-27.
18. Yoshihara N., Noda M. Chemical etching of copper foils for single-layer graphene growth by chemical vapor deposition //Chemical Physics Letters. – 2017. – T. 685. – C. 40-46.
19. Dell'Orto E. C. et al. Growth and properties of nanostructured titanium dioxide deposited by supersonic plasma jet deposition //Applied Surface Science. – 2017. – T. 425. – C. 407-415.
20. Meng X. et al. Ion beam surface nanostructuring of noble metal films with localized surface plasmon excitation //Current Opinion in Solid State and Materials Science. –

2017. – Т. 21. – №. 4. – С. 177-188.
21. Höhm S. et al. Femtosecond laser-induced periodic surface structures on silicon upon polarization controlled two-color double-pulse irradiation // *Optics Express*. – 2015. – Т. 23. – №. 1. – С. 61-71.
22. Höhm S. et al. Femtosecond laser-induced periodic surface structures on silica // *Journal of Applied Physics*. – 2012. – Т. 112. – №. 1. – С. 014901.
23. Chen T. et al. Deposition and melting behaviors for formation of micro/nano structures from nanostructures with femtosecond pulses // *Optical Materials*. – 2018. – Т. 78. – С. 380-387.
24. Han W. et al. Anisotropy modulations of femtosecond laser pulse induced periodic surface structures on silicon by adjusting double pulse delay // *Optics express*. – 2014. – Т. 22. – №. 13. – С. 15820-15828.
25. Höhm S. et al. Area dependence of femtosecond laser-induced periodic surface structures for varying band gap materials after double pulse excitation // *Applied Surface Science*. – 2013. – Т. 278. – С. 7-12.
26. Furukawa Y. et al. Demonstration of periodic nanostructure formation with less ablation by double-pulse laser irradiation on titanium // *Applied Physics Letters*. – 2016. – Т. 108. – №. 26. – С. 264101.
27. Gemini L. et al. Periodic surface structures on titanium self-organized upon double femtosecond pulse exposures // *Applied Surface Science*. – 2015. – Т. 336. – С. 349-353.
28. Yao C. et al. Polarization and fluence effects in femtosecond laser induced micro/nano structures on stainless steel with antireflection property // *Applied Surface Science*. – 2017. – Т. 425. – С. 1118-1124.
29. Ашитков С. И. и др. Абляция металлов и образование наноструктур под действием фемтосекундных лазерных импульсов // *Квантовая электроника*. – 2014. – Т. 44. – №. 6. – С. 535-539.

30. Ашитков С. И. и др. Образование наноструктур при фемтосекундной лазерной абляции металлов // Квантовая электроника. – 2015. – Т. 45. – №. 6. – С. 547-550.
31. Tappan B. C. et al. Ultralow-density nanostructured metal foams: combustion synthesis, morphology, and composition // Journal of the American Chemical Society. – 2006. – Т. 128. – №. 20. – С. 6589-6594.
32. Singh P. et al. A study of archaeological pottery of Northeast India using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) // Journal of Cultural Heritage. – 2018.
33. Awasthi S. et al. Study of archaeological coins of different dynasties using LIBS coupled with multivariate analysis // Optics and Lasers in Engineering. – 2016. – Т. 79. – С. 29-38.
34. Velioglu H. M. et al. Identification of offal adulteration in beef by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) // Meat science. – 2018. – Т. 138. – С. 28-33.
35. Markiewicz-Keszycka M. et al. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for rapid analysis of ash, potassium and magnesium in gluten free flours // Food chemistry. – 2018. – Т. 244. – С. 324-330.
36. Suchoňová M. et al. Analysis of LiSn alloy at several depths using LIBS // Fusion Engineering and Design. – 2017. – Т. 117. – С. 175-179.
37. Gurevich E. L., Hergenröder R. Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy: physics, applications, and perspectives // Applied spectroscopy. – 2007. – Т. 61. – №. 10. – С. 233A-242A.
38. Zorba V., Mao X., Russo R. E. Femtosecond laser induced breakdown spectroscopy of Cu at the micron/sub-micron scale // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2015. – Т. 113. – С. 37-42.
39. Banerjee S. P., Fedosejevs R. Single shot depth sensitivity using femtosecond laser induced breakdown spectroscopy // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2014. – Т. 92. – С. 34-41.
40. Lu Y. et al. Magnetic field enhancement for femtosecond-laser-ablation mass

- spectrometry in ambient environments //Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2015. – T. 30. – №. 11. – C. 2303-2306.
41. De Giacomo A. et al. Nanoparticle-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy of metallic samples //Analytical chemistry. – 2013. – T. 85. – №. 21. – C. 10180-10187.
42. Mildner J. et al. Emission signal enhancement of laser ablation of metals (aluminum and titanium) by time delayed femtosecond double pulses from femtoseconds to nanoseconds //Applied Surface Science. – 2014. – T. 302. – C. 291-298.
43. Zhang D. et al. Enhancement mechanism of femtosecond double-pulse laser-induced Cu plasma spectroscopy //Optics & Laser Technology. – 2017. – T. 96. – C. 117-122.
44. Gamaly E. G. et al. Ablation of solids by femtosecond lasers: Ablation mechanism and ablation thresholds for metals and dielectrics //Physics of plasmas. – 2002. – T. 9. – №. 3. – C. 949-957.
45. Gamaly E. G., Rode A. V. Physics of ultra-short laser interaction with matter: From phonon excitation to ultimate transformations //Progress in Quantum Electronics. – 2013. – T. 37. – №. 5. – C. 215-323.
46. Perry M. D. et al. Ultrashort-pulse laser machining of dielectric materials //Journal of applied physics. – 1999. – T. 85. – №. 9. – C. 6803-6810.
47. Gamaly E. G. et al. Ablation of metals with picosecond laser pulses: Evidence of long-lived nonequilibrium conditions at the surface //Physical Review B. – 2005. – T. 71. – №. 17. – C. 174405.
48. Bezhanov S. G. et al. Femtosecond laser induced nanostructuring of aluminum films of variable thickness //Laser Physics Letters. – 2017. – T. 15. – №. 1. – C. 015901.
49. Eidmann K. et al. Hydrodynamic simulation of subpicosecond laser interaction with solid-density matter //Physical Review E. – 2000. – T. 62. – №. 1. – C. 1202.
50. Price D. F. et al. Absorption of ultrashort laser pulses by solid targets heated rapidly to temperatures 1–1000 eV //Physical review letters. – 1995. – T. 75. – №. 2. – C. 252.

51. Wu C., Zhigilei L. V. Microscopic mechanisms of laser spallation and ablation of metal targets from large-scale molecular dynamics simulations // *Applied Physics A*. – 2014. – T. 114. – №. 1. – C. 11-32.
52. Semerok A., Dutouquet C. Ultrashort double pulse laser ablation of metals // *Thin solid films*. – 2004. – T. 453. – C. 501-505.
53. Kammel R. et al. Enhancing precision in fs-laser material processing by simultaneous spatial and temporal focusing // *Light: Science & Applications*. – 2014. – T. 3. – №. 5. – C. e169.
54. Butkus S. et al. Analysis of the Micromachining Process of Dielectric and Metallic Substrates Immersed in Water with Femtosecond Pulses // *Micromachines*. – 2015. – T. 6. – №. 12. – C. 2010-2022.
55. Liu J. M. Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes // *Optics letters*. – 1982. – T. 7. – №. 5. – C. 196-198.
56. Kandyla M., Shih T., Mazur E. Femtosecond dynamics of the laser-induced solid-to-liquid phase transition in aluminum // *Physical Review B*. – 2007. – T. 75. – №. 21. – C. 214107.
57. de Rossia W. et al. Effects of ultrashort laser ablation in copper and stainless steel. // *Laser in Manufacturing Conference*, 2015.
58. Mannion P. T. et al. The effect of damage accumulation behaviour on ablation thresholds and damage morphology in ultrafast laser micro-machining of common metals in air // *Applied surface science*. – 2004. – T. 233. – №. 1-4. – C. 275-287.