

Электронная эмиссия и сверхбыстрое низкопороговое плазмообразование при одноимпульсной фемтосекундной лазерной абляции поверхности материалов

А. А. Ионин⁺, С. И. Кудряшов^{+*1)}, С. В. Макаров^{+∇}, П. Н. Салтуганов^{+×}, Л. В. Селезнев⁺, Д. В. Сеницын⁺,
В. А. Леднев[°], С. М. Першин[°]

⁺ Физический институт им. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

^{*} Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, 115409 Москва, Россия

[×] Московский физико-технический институт (государственный университет), 141700 Долгопрудный, Россия

[°] Институт общей физики им. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

[∇] Университет ИТМО, 197101 С.-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 22 октября 2014 г.

После переработки 21 января 2015 г.

Эмиссия эрозионной плазмы обнаружена при электрических коллекторных и оптико-эмиссионных спектральных исследованиях продуктов одноимпульсной фемтосекундной лазерной абляции поверхности оптического качества различных материалов (меди, титана, кремния) существенно ниже пороговой плотности энергии для термической абляции этих материалов. Она сменяет преимущественно электронную эмиссию при меньших плотностях энергии. Появление эрозионной плазмы коррелирует с насыщением зависимостей от плотности энергии коэффициента отражения самих мощных возбуждающих фемтосекундных лазерных импульсов накачки, отвечая “замораживанию” параметров (плотности, температуры носителей) электронной подсистемы материалов в масштабе возбуждающего ультракороткого лазерного импульса при монотонно растущей плотности энергии накачки.

DOI: 10.7868/S0370274X15050057

1. Традиционно для коротких (пико-, нано- и микросекундных) лазерных импульсов низкопороговая термическая абляция поверхности материалов рассматривается предшествующей их более высокопороговой лазерно-плазменной абляции [1–3], в том числе потому, что формирование лазерной плазмы инициируется оптическим пробоем абляционно-го (эрозионного) факела термической природы [3]. Аналогичная точка зрения общепринята и для абляции ультракороткими (как правило, фемтосекундными) лазерными импульсами (УКИ) [4–5], хотя в этом случае термическая динамика вещества предваряется высокотемпературной электронной динамикой и электронной эмиссией [6–8], причем последняя считается быстро насыщающейся уже при низких плотностях энергии УКИ ($F \sim \text{мДж/см}^2$) из-за сильного запирающего эффекта пространственного электронного заряда [6]. В результате электронная эмиссия считалась практически насыщенной во всем диапазоне от низких ($\sim \text{мДж/см}^2$) до

высоких ($\sim \text{Дж/см}^2$) плотностей энергии УКИ, т.е. вплоть до режима формирования низкотемпературной электрон-ионной плазмы ($F \gg 10 \text{ Дж/см}^2$) [9], и в энергетическом балансе сверхбыстрой электронной динамики ею обычно пренебрегалось [10].

Вместе с тем в последние годы для различных материалов был обнаружен интенсивный нелинейный рост эмиссии заряженных частиц обоих знаков (электронов, положительных и отрицательных ионов) уже при умеренных ($\sim 0.1 \text{ Дж/см}^2$) плотностях энергии как множественных, так и одиночных УКИ [7, 11–16]. Хотя этот наблюдаемый эффект пока не получил должного объяснения (иногда он связывался с многоимпульсным наноструктурированием поверхности ниже порога термической абляции [13, 14]), очевидно, что разлет с поверхности квазинейтрального двойного электрон-ионного электрического слоя может снимать “запирающее” действие пространственного заряда на эмиссию заряженных частиц, т.е. на формирование тонкой приповерхностной эрозионной плазмы, уже при умеренных плотностях энергии УКИ ($F \sim 0.1–1 \text{ Дж/см}^2$). В результате

¹⁾e-mail: sikudr@lebedev.ru

появляются новые возможности для сверхбыстрых наномасштабных (по глубине удаления) лазерной абляции и наноструктурирования (в плоскости мишени) поверхности материалов под действием УКИ с существенным уменьшением роли транспорта энергии в мишени. Однако за счет такой приповерхностной плазмы ухудшается контраст мишеней при взаимодействии с высокоинтенсивными УКИ суб- и релятивистской интенсивности.

Настоящая работа посвящена систематическому исследованию эффекта эмиссии заряженных частиц с поверхности меди, титана и кремния в режиме их одноимпульсной абляции УКИ с помощью оригинальной низковакуумной коллекторной электрической схемы и оптико-эмиссионной спектроскопии лазерного факела в сочетании с измерениями мгновенного отражения возбуждающих УКИ, представляющих сверхбыструю электронную динамику в течение возбуждающего лазерного импульса.

2. В наших исследованиях осуществлялась одноимпульсная лазерная абляция свежих участков различных мишеней: незащищенного медного зеркала оптического качества с толщиной металлического слоя около 25 нм, полированной пластины титана с оптически гладкой поверхностью (механическая полировка пастой со средним размером зерна ≈ 150 нм), атомно-гладкой пластины нелегированного кремния Si(100) толщиной 0.45 мм с естественным оксидным слоем толщиной в 2–3 нм. При этом использовался электромеханический затвор, а мишень перемещалась от одного лазерного импульса к другому на трехкоординатном моторизованном микростолике. Перед облучением поверхность образцов очищалась обработкой в ультразвуковой ванне (DR-LQ13) в растворе поверхностно-активного вещества (Weber MS) в течение 5 мин. Плазменная очистка (SC7620, Quorum) для низковакуумных исследований не применялась. Облучение осуществлялось одиночными импульсами титан-сапфирового лазера (длина волны 744 нм, длительность импульса на полувысоте $\tau_{\text{las}} \approx 100$ фс, энергия импульса в TEM₀₀-режиме до нескольких мДж, частота следования 10 Гц), сфокусированными непросветленной стеклянной сферической линзой (К-8, $f = 50$ мм) в эллиптическое пятно с гауссовскими радиусами ($1/e$ -уровень) ≈ 0.10 и ≈ 0.05 мм [7, 11–12]. Энергия УКИ плавно изменялась в сторону уменьшения с помощью полуволновой пластины и призмы Глана от уровня ≈ 0.3 мДж во избежание деградации волнового фронта импульса вследствие самофокусировки в воздухе (критическая мощность самофокусировки в воздухе для данной длины волны ≈ 3 ГВт, т.е. ≈ 0.3 мДж для

УКИ длительностью 100 фс) и рассеяния/рефракции на воздушной плазме.

Для измерения коэффициентов отражения возбуждающего УКИ использовалась оптическая схема, представленная в [7, 8]. Отражение возбуждающего УКИ, падающего наклонно с p -поляризацией (углы падения 20° или 45°), изучалось на воздухе путем измерения энергии фокусированного падающего и отраженного УКИ с помощью двух калиброванных калориметров.

В электрической схеме сбора эмитированных заряженных частиц [7, 8, 11, 12] стационарный медный собирающий электрод с отверстием диаметром около 4 мм с потенциалом $\pm(0-300)$ В размещался в откачиваемой газовой ячейке на расстоянии 1 мм от мишени, расположенной на заземленном электроде (все вместе они находились на трехкоординатной моторизованной микроплатформе). Ультракороткие импульсы накачки, проходя через оптическое окно газовой ячейки, фокусировались стеклянной линзой в нормальном падении на поверхность мишени на оси апертуры коллектора электронов. При атмосферном давлении эмитированные электроны на наносекундном масштабе времени “прилипали” к молекулам кислорода. Далее они медленно двигались в приложенном электрическом поле на субмиллисекундных временах как отрицательные ионы, наводя на коллекторе ток (потенциал) изображения I . Последний регистрировался с помощью мегаомного входа цифрового осциллографа [7, 11–12]. При использовании 50-омной нагрузки наблюдались наносекундные (ширина на полувысоте ≈ 5 нс) токи изображения [8].

При спектральных измерениях пространственно-временной динамики эмиссии расширяющегося в атмосферу абляционного факела его фронтальное изображение с помощью двух кварцевых линз проецировалось в схему обратного рассеяния на входную щель спектрометра Spectro-Physics 74050, оборудованного ПЗС-камерой Andor iStar с усилителем яркости. Данная схема позволяла регистрировать с временным разрешением до 3 нс спектры лазерного факела с разверткой по длине волны в диапазоне 200–600 нм. Именно там расположены наиболее интенсивные атомные и ионные линии элементов мишеней при их абляции в диапазоне $F = (0.015-1.5)$ Дж/см².

3. Зависимости эмиссионных токов I от плотности энергии F для всех использованных материалов имеют аналогичный вид (рис. 1–3). В области небольших $F < F_{pl}$ (пороговое значение F_{pl} для указанных материалов варьируется от 0.2 до 0.6 Дж/см²) токи имеют электронный (термо-, фото- или комбинированный) характер, проверяемый пол-

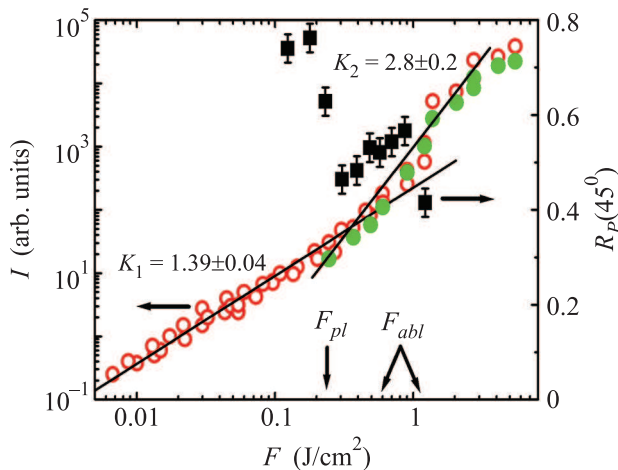


Рис. 1. (Цветной онлайн) Экспериментальные зависимости сигналов электронной (полые красные кружки) и ионной (зеленые кружки) эмиссии меди $I(F)$ в двойных логарифмических координатах с линейной аппроксимацией первой зависимости с угловыми наклонами $K_{1,2}$. (правая ось) Экспериментальная зависимость коэффициента отражения меди $R_P(45^\circ)$ от F (темные квадраты). Вертикальными стрелками обозначены экспериментально измеренное значение порога плазмообразования F_{pl} и известные из литературы величины порога одноимпульсной термической абляции меди $F_{abl} \approx 0.6$ и 1.1 ± 0.1 Дж/см² [17, 18]

ным подавлением сигнала эмиссии при смене полярности потенциала коллектора на отрицательную, и близкую к линейной зависимость $I_e \propto F$. Далее, при превышении F_{pl} начинается интенсивный (на протяжении трех-четырех порядков) нелинейный рост эмиссионного сигнала вида $I_{ei} \propto F^\gamma$, где показатель степени γ варьируется в пределах 2–4 (рис. 1–3). Характер и амплитуда сигнала эмиссии заряженных частиц в этом режиме практически не меняются при смене полярности коллектора, указывая на присутствие обеих (электронной и ионной) компонент токов эмиссии I_{ei} . Примечательно, что пороги F_{abl} одноимпульсной термической абляции под действием УКИ для исследуемых материалов оказываются значительно выше или близкими к F_{pl} : для меди $F_{abl} \approx 0.6$ Дж/см² [15, 17–18] против $F_{pl} \approx 0.25$ Дж/см² (рис. 1), для титана $F_{abl} \approx 0.3$ Дж/см² [17, 19] против $F_{pl} \approx 0.07$ Дж/см² (рис. 2), для кремния $F_{abl} \approx 0.75$ Дж/см² [20] против $F_{pl} \approx 0.6$ Дж/см² (рис. 3). В данных случаях рассматривался высокотемпературный механизм абляции в виде гидродинамического плазмо-паро-капельного разлета закритического флюида, а не субкритическая откольная абляция в виде микромасштабных фрагментов оторванного жидкого слоя [20].

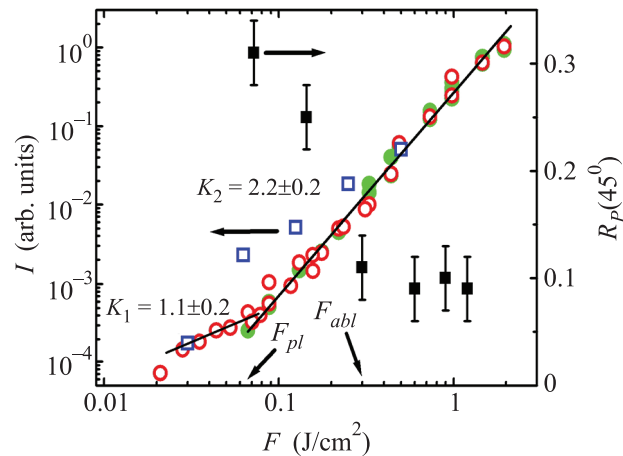


Рис. 2. (Цветной онлайн) Экспериментальные зависимости сигналов электронной (полые красные кружки), ионной (зеленые кружки), ионной (полые синие квадраты, TiII 336 нм) эмиссии титана $I(F)$ в двойных логарифмических координатах с линейной аппроксимацией первой зависимости с угловыми наклонами $K_{1,2}$. Экспериментальная зависимость коэффициента отражения титана $R_P(45^\circ)$ от F (темные квадраты). Вертикальными стрелками обозначены экспериментально измеренное значение порога плазмообразования F_{pl} и известные из литературы величины порога одноимпульсной термической абляции титана $F_{abl} \approx 0.28$ и 0.3 Дж/см² [17, 19]

Для выяснения динамики эмиссии была рассмотрена корреляция зависимостей от F эмиссионных токов и коэффициентов отражения возбуждающих ИК (R_P) УКИ в течение накачки мишени (рис. 1–3). Вопреки ожиданиям монотонных изменений, данные зависимости демонстрируют насыщение спада коэффициента отражения для металлов (рис. 1 и 2) и его роста для полупроводников/полуметаллов (рис. 3), начиная с соответствующих значений F_{pl} . Для металлов эффекты насыщения отражения в данном диапазоне значений F ранее неоднократно наблюдались [21–24]. Однако из-за отсутствия вспомогательных данных по электронной эмиссии и т.п. они не связывались с какими-либо конкретными физическими явлениями. Для полупроводников плато повышенного отражения также неоднократно наблюдались и исследовались в течение нескольких десятилетий. Однако они связывались со сверхбыстрым нетермическим структурным разупорядочением или даже плавлением полупроводников или полуметаллов [25–28], предельно возможной электронной перенормировкой зонного спектра [7]. Сравнение процессов эмиссии плазмы и изменения отражательной способности фотовозбужденных мишеней показывает,

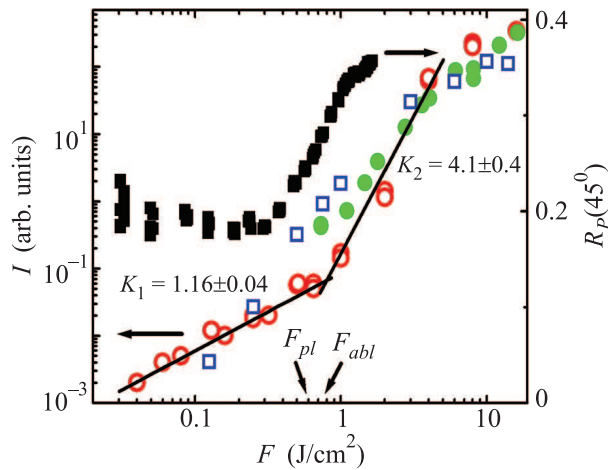


Рис. 3. (Цветной онлайн) Экспериментальные зависимости сигналов электронной (полые красные кружки), ионной (зеленые кружки) и атомной (полые синие квадраты, SiI 288 нм) эмиссии кремния $I(F)$ в двойных логарифмических координатах с линейной аппроксимацией первой зависимости с угловыми наклонами $K_{1,2}$. Экспериментальная зависимость коэффициента отражения кремния $R_p(45^\circ)$ от F (темные квадраты). Вертикальными стрелками обозначены экспериментально измеренное значение порога плазмообразования F_{pl} и известное из литературы значение порога одноимпульсной термической абляции кремния $F_{abl} \approx 0.75$ Дж/см² [20]

что стабилизация, даже “замораживание” электронной динамики в режиме $F > F_{pl}$ вне зависимости от изменения F соответствует образованию и разлету плазмы, что можно рассматривать как своего рода испарительный “электронный” фазовый переход 1-го рода. Такой переход стабилизирует параметры электронной подсистемы за счет удаления избыточной вложенной энергии в виде плазмы, однако только в определенном диапазоне F . При величинах $F \sim (1-10)$ Дж/см² будут достигаться плотность и толщина приповерхностной низкотемпературной плазмы, достаточные для экранирования поверхности и преимущественного поглощения, а также нагревания плазменного слоя, как это прослеживается в исследованиях оптического отражения материалов в диапазоне $0.1-10^3$ Дж/см² [21–24]. Следует отметить, что указанный механизм лазерно-плазменной абляции поверхности материалов под действием УКИ ранее выдвигался в виде теоретической гипотезы, но при этом его реализация связывалась с многократно более высокими плотностями энергии ($F \sim 10$ Дж/см²) [5]. Точно также, аномалии в энергетических спектрах электронов и ионов, а именно наличие высокоэнергетической (~ 1 кэВ) и низко-

энергетической (~ 1 эВ) компонент, экспериментально наблюдались в масс-спектрах продуктов фемтосекундной лазерной абляции меди и золота с квазинейтральным характером эмиттированной плазмы, в случае меди – с аналогичными порогом высокоэнергетической компоненты плазмы ($\approx 0.3-0.4$ Дж/см²) и показателем нелинейности выхода частиц (≈ 3) [15] (ср. рис. 1).

Поскольку объемная плотность вложения энергии в мишени вблизи порога эмиссии плазмы ($F \geq F_{pl}$) еще не достигает величин ~ 10 эВ/атом, лазерно-плазменная абляция поверхности незначительна по сравнению с толщиной поглощающего слоя (~ 10 нм) и практически не проявляется в изменении рельефа поверхности [8]. Напротив, более чувствительная оптическая эмиссионная спектроскопия абляционного факела демонстрирует резкий рост оптической эмиссии однозарядных ионов титана при нулевой задержке съемки спектра [29] (рис. 4), начиная уже с F_{pl} (рис. 2). Плазменный характер выхода ионов титана на рис. 4 (согласно линиям, приведенным в [29]) подтверждается сильным непрерывным фоном спектров с температурой плазмы ~ 1 эВ. Линии атомов в спектральной области выше 400 нм, очевидно, имеют рекомбинационный характер.

Как упоминалось выше, наблюдаемый эффект дает новые возможности применения сверхбыстрой, наномасштабной по глубине фемтосекундной лазерной абляции материалов для задач ультрапрецизионной обработки или пробоотбора нанокolicеств вещества мишени в методах количественного ультрамикрoанализа. С другой стороны, при мгновенной (в масштабе УКИ-накачки) лазерно-плазменной абляции поверхности материалов роль транспорта энергии в мишени существенно снижается при более высокой локализации вложенной энергии в области поглощения. Это позволяет осуществлять удаление материала по лазерно-плазменному механизму непосредственно из области оптической фокусировки, в том числе с учетом порогового характера данного типа абляции ($F > F_{pl}$). Более того, обнаруженный лазерно-плазменный режим абляции материалов под действием УКИ заполняет огромную нишу между режимами термо/фотоэлектронной эмиссии фотовозбужденных материалов при низких плотностях энергии УКИ и формирования низкотемпературной абляционной плазмы при высоких плотностях энергии УКИ. Характерно, что оба крайние состояния вещества – твердый проводник с электронной температурой существенно ниже температуры Ферми T_F , и низкотемпературная плазма с температурой порядка нескольких T_F – являются довольно хорошо описан-

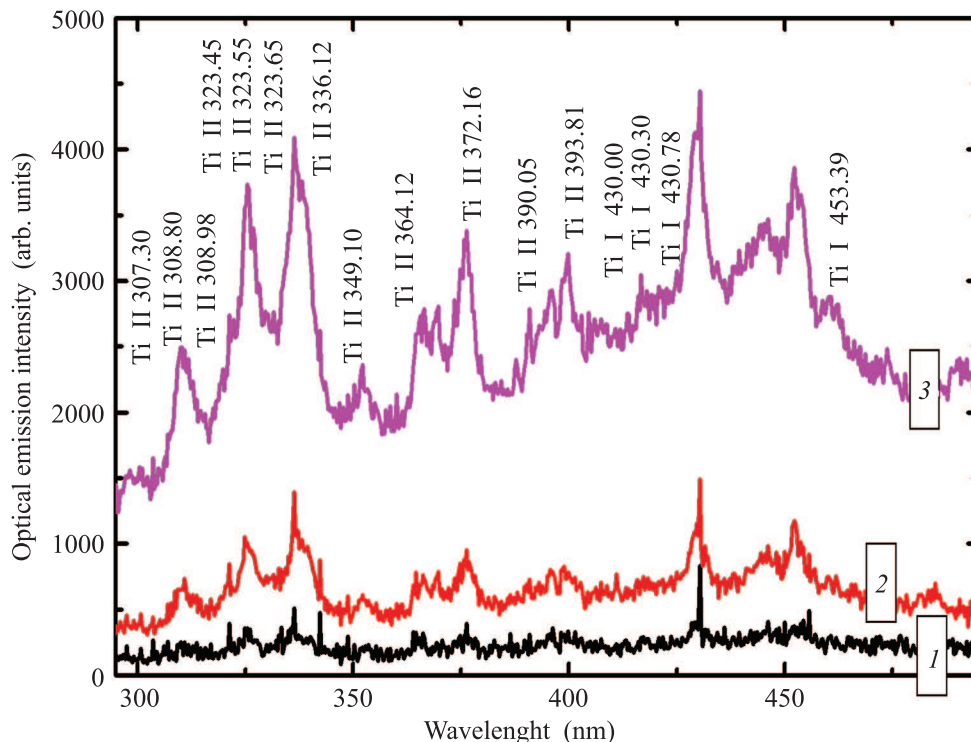


Рис. 4. Спектры лазерно-плазменного факела при абляции титана при $F \approx 0.06$ (1), 0.125 (2) и 0.25 (3) Дж/см² при нулевой задержке строба длительностью ≈ 10 нс. Отнесение линий сделано согласно данным [29]

ными системами, однако промежуточное переходное состояние твердое тело–плазма обычно описывается экстраполяцией известных зависимостей для одного из этих состояний (иначе говоря, интерполяцией зависимостей между этими состояниями). Поэтому выяснение феноменологической картины отклика материалов на воздействие УКИ в данном режиме является очень важным для построения целостной универсальной модели. Наконец, неожиданно низкопороговое формирование приповерхностной плазмы под действием УКИ может создавать преплазму и таким образом влиять на контраст (крутизну градиента массовой или плазменной плотности) твердых мишеней при их взаимодействии с высокоинтенсивными УКИ суб- и релятивистской интенсивности, сопровождающимися предимпульсами с плотностью энергии порядка F_{pl} .

4. Таким образом, в настоящей работе для различных материалов – металлов и полупроводников – впервые экспериментально продемонстрирован эффект “замораживания” высокотемпературной твердотельной электронной динамики, инициированной интенсивным фемтосекундным лазерным импульсом, вследствие низкопорогового поверхностного плазмообразования с нелинейным выходом заряженных частиц в масштабе ультракороткого воз-

буждающего лазерного импульса. Эффекты плазмообразования и твердотельной электронной динамики, а также их ключевые параметры предполагается далее дополнительно исследовать методами оптической эмиссионной спектроскопии и оптического зондирования с временным разрешением.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты #13-02-00971-а, 14-02-00460-а и 14-02-00748) и грантом программы #24 Президиума РАН. Работа выполнена при государственной финансовой поддержке ведущих университетов Российской Федерации (субсидия 074-U01) в рамках программы ИТМО Post-Doctoral Fellowship.

1. Ю. В. Афанасьев, В. А. Исаков, О. Н. Крохин, ЖЭТФ **81**, 1714 (1981).
2. J. M. Liu, R. Yen, H. Kurz, and N. Bloembergen, Appl. Phys. Lett. **39**, 755 (1981).
3. А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, and Л. В. Сеlezнев, Phys. Rev. E **82**, 016404 (2010).
4. С. И. Анисимов, Б. С. Лукьянчук, УФН **172**, 302 (2002).
5. E. G. Gamaly, A. V. Rode, B. Luther-Davies, and V. T. Tikhonchuk, Phys. Plas. **9**, 949 (2002).

6. X. Y. Wang, D. M. Riffe, Y.-S. Lee, and M. C. Downer, *Phys. Rev. B* **50**, 8016 (1994).
7. А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, С. В. Макаров, П. Н. Салтуганов, Л. В. Селезнев, Д. В. Синицын, А. Р. Шарипов, *Письма в ЖЭТФ* **96**, 413 (2012).
8. A. A. Ionin, S. I. Kudryashov, S. V. Makarov, L. V. Seleznev, and D. V. Sinitsyn, *Appl. Phys. A* **117**, 1757 (2014).
9. S. I. Kudryashov, A. A. Ionin, S. V. Makarov, N. N. Mel'nik, L. V. Seleznev, and D. V. Sinitsyn, *AIP Conf. Proc.* **1464**, 244 (2012).
10. B. Y. Mueller and B. Rethfeld, *Phys. Rev. B* **87**, 035139 (2013).
11. M. A. Gubko, W. Husinsky, A. A. Ionin, S. I. Kudryashov, S. V. Makarov, C. Nathala, A. A. Rudenko, L. V. Seleznev, D. V. Sinitsyn, and I. V. Treshin, *Las. Phys. Lett.* **11**, 065301 (2014).
12. S. I. Kudryashov and N. N. Mel'nik, *Structural mimicry of carbon driven by ultrashort laser pulses*, in: *Graphite: Properties, Occurrences and Uses*, ed. by Q. C. Campbell, Nova Science Publishers, Washington (2013), p. 69.
13. V. Schmidt, W. Husinsky, and G. Betz, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3516 (2000).
14. H. Dachraoui and W. Husinsky, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 107601 (2006).
15. S. Amoroso, X. Wang, C. Altucci, C. de Lisio, M. Armenante, R. Bruzzese, N. Spinelli, and R. Velotta, *Appl. Surf. Sci.* **186**, 358 (2002).
16. M. Hada, D. Zhang, K. Pichugin, J. Hirscht, M. A. Kochman, S. A. Hayes, S. Manz, R. Y. N. Gengler, D. A. Wann, T. Seki, G. Moriena, C. A. Morrison, J. Matsuo, G. Sciaini, and R. J. D. Miller, *Nat. Commun.* **5**, 3863 (2014).
17. P. T. Mannion, J. Magee, E. Coyne, G. M. O'Connor, and T. J. Glynn, *Apl. Surf. Sci.* **233**, 275 (2004).
18. S. E. Kirkwood, A. C. van Popta, Y. Y. Tsui, and R. Fedosejevs, *Appl. Phys. A* **81**, 729 (2005).
19. Y. Me and C. P. Grigoropoulos, *J. Appl. Phys.* **89**, 5183 (2001).
20. 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).
21. H. M. Milchberg, R. R. Freeman, S. C. Davey, and R. M. More, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2364 (1988).
22. M. K. Grimes, A. R. Rundquist, Y.-S. Lee, and M. C. Downer, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4010 (1999).
23. J. P. Colombier, P. Combis, E. Audouard, and R. Stoian, *Phys. Rev. E* **77**, 036409 (2008).
24. P. S. Komarov, S. I. Ashitkov, A. V. Ovchinnikov, D. S. Sitnikov, M. E. Veysman, P. R. Levashov, M. E. Povarnitsyn, M. B. Agranat, N. E. Andreev, and K. V. Khishchenko, *J. Phys. A: Math. Theor.* **42**, 214057 (2009).
25. C. V. Shank, R. Yen, and C. Hirlimann, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 900 (1983).
26. H. W. Tom, G. D. Aumiller, and C. H. Brito-Cruz, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1438 (1988).
27. P. Saeta, J. K. Wang, Y. Siegal, N. Bloembergen, and E. Mazur, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1023 (1991).
28. K. Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, and D. von der Linde, *Phys. Rev. B* **51**, 14186 (1995).
29. http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html