

# Абляция поверхности алюминия и кремния ультракороткими лазерными импульсами варьируемой длительности

Д. А. Заярный<sup>+</sup>, А. А. Ионин<sup>+</sup>, С. И. Кудряшов<sup>+\*×1)</sup>, С. В. Макаров<sup>+∇</sup>, А. А. Кучмижак<sup>×°</sup>, О. Б. Витрик<sup>×°</sup>,  
Ю. Н. Кульчин<sup>×</sup>

<sup>+</sup>Физический институт им. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

<sup>\*</sup>Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, 115409 Москва, Россия

<sup>×</sup>Институт автоматики и систем управления ДВО РАН, 690041 Владивосток, Россия

<sup>°</sup>Дальневосточный федеральный университет, 690041 Владивосток, Россия

<sup>∇</sup>Университет ИТМО, 197101 С.-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 12 мая 2016 г.

После переработки 18 мая 2016 г.

Пороги одноимпульсной абляции поверхности алюминия и кремния ультракороткими лазерными импульсами ИК и видимого диапазона по откольному механизму измерены методом оптической микроскопии для длительности импульсов  $\tau_{\text{las}}$  в диапазоне 0.2–12 пс. По мере увеличения длительности лазерных импульсов для  $\tau_{\text{las}} < 3$  пс обнаружено резкое, почти трехкратное снижение порога абляции алюминия в видимом диапазоне при очень слабом изменении порога абляции материала ИК-излучением. Напротив, для кремния с ростом длительности импульсов отмечается практически трехкратный рост порога ИК-лазерной абляции, тогда как порог абляции видимым излучением остается практически неизменным. Для алюминия снижение порогов абляции связывается с резким уменьшением температурных градиентов для длительностей импульсов, превышающих характерное время электрон-фононной релаксации. Для кремния рост порога ИК-абляции объясняется двухфотонным поглощением, тогда как в видимом диапазоне постоянство порога связано с линейным поглощением материала.

DOI: 10.7868/S0370274X16120031

1. Фундаментальные механизмы, а также пороговые значения плотности энергии  $F_{\text{th}}$  для абляции поверхности материалов ультракороткими – суб- и пикосекундными – лазерными импульсами (УКИ) существенно зависят от длительности УКИ  $\tau_{\text{las}}$  [1–7], что позволяет исследовать физику процесса абляции, варьируя длительность УКИ. Для случая диэлектрических материалов было показано, что  $F_{\text{th}}$  монотонно растет с увеличением  $\tau_{\text{las}}$  ( $\propto \tau_{\text{las}}^{1/2}$ ) в суб- и наносекундном диапазоне, отражая процесс теплопроводности для квазиравновесного состояния электронной и решеточной подсистем (характерные времена электрон-фононной релаксации  $\tau_{\text{ep}} \sim 10$  пс) [1]. Однако, изменения  $F_{\text{th}}$  в области (суб)пикосекундных значений  $\tau_{\text{las}} < \tau_{\text{ep}}$  оказались довольно неоднозначными – имеют место восходящие [1–3, 7], постоянные [4] или даже немонотонные (с минимумом) зависимости  $F_{\text{th}}(\tau_{\text{las}})$  [5, 6]. Действительно, для  $\tau_{\text{las}} < \tau_{\text{ep}}$  в течение УКИ температура неравновесных носителей  $T_e$  на электронно-

возбужденной поверхности материала может значительно превышать температуру решетки  $T_i$  ( $T_e \gg T_i$ ) ввиду многократно меньшей теплоемкости электронной подсистемы по сравнению с теплоемкостью ионной подсистемы –  $C_e \ll C_i$  [8], что вызывает как усиленную (фото)термоэмиссию носителей, так и более интенсивный теплоперенос для более резких пространственных градиентов  $T_e$  (коэффициент теплопроводности  $\kappa_e$  также существенно изменяется с ростом  $T_e$  [9]). Это может приводить к увеличению диссипативных потерь при абляции более короткими УКИ. Напротив, для материалов с нелинейным фотовозбуждением увеличение длительности УКИ резко уменьшает скорость возбуждения, нелинейно зависящую от интенсивности УКИ, что должно приводить к росту  $F_{\text{th}}$  по мере увеличения  $\tau_{\text{las}}$  в конкуренции с вышеописанным процессом теплопроводности. Вместе с тем такие исследования, проясняющие различные стороны электронной и решеточной динамики фотовозбужденных материалов, а также перспективы их технологической лазерной обработ-

<sup>1)</sup>e-mail: sikudr@lebedev.ru

ки фемто- и пикосекундными лазерными импульсами, до сих пор не проводились.

В настоящей работе сообщается о наблюдении противоположных, спектрально-зависимых тенденций в изменении порога одноимпульсной абляции алюминия и кремния по откольному механизму под действием УКИ с длительностью, варьируемой в диапазоне 0.2–12 пс. Анализ экспериментальных данных указывает на определяющую роль электрон-фононной релаксации и транспорта носителей для металла, тогда как для полупроводника характер зависимости определяется нелинейным ИК-фотовозбуждением.

2. В данных исследованиях лазерное облучение свежих участков поверхности оптического качества мишеней алюминия и нелегированного кремния (пластина ориентации [100]), расположенных на трехкоординатной моторизованной трансляционной платформе с компьютерным управлением, осуществлялось на экспериментальном стенде для нано/микроструктурирования [10] одиночными импульсами волоконного лазера с активной средой на ионах иттербия: длина волны основной гармоники (ПГ) – 1030 нм (с удвоением частоты – 515 нм, ВГ), ширина спектра на полувысоте – 9 (1.7) нм, частота следования импульсов – 0–2 МГц. Длительность УКИ ПГ (на полувысоте)  $\tau_{\text{las}}$  варьировалась с помощью выходного компрессора в интервале 0.3–12 пс (для ВГ – 0.2–8 пс) и измерялась с помощью сканирующего интерференционного автокоррелятора АА-20DD (Авеста проект, диапазон – 10–30000 фс) (рис. 1), показывая монотонно спадающие плечи

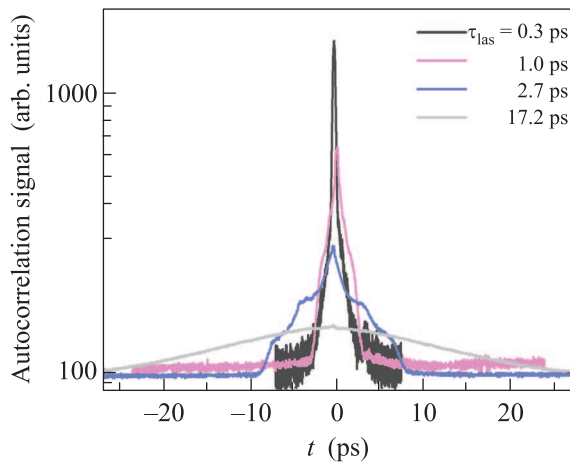


Рис. 1. (Цветной онлайн) Экспериментальные интерференционные автокорреляционные сигналы для ИК УКИ с варьируемой полушириной  $\tau_{\text{las}}$

как для коротких (суб-пикосекундных), так и более длинных – пикосекундных лазерных импульсов

(некоторая ступенчатость автокорреляционных временных профилей проявлялась только в переходном режиме для  $\tau_{\text{las}} = 2\text{--}6$  пс). Энергия  $E$  для УКИ ПГ в ТЕМ<sub>00</sub>-моду плавно изменялась с помощью встроенного выходного акусто-оптического модулятора в интервале 0.1–10 мкДж (для УКИ ВГ – тонкопленочного отражательного ослабителя). Лазерное излучение ВГ и ПГ через тринокулярное входное окно микроскопа Levenhook BioView630 и последующее делительное зеркало с пропусканием 50% слабо фокусировалось на поверхность образца в воздухе через объектив с числовой апертурой  $NA = 0.25$  в пятно радиусом  $R_{1/e} \sim 3$  (ВГ) и 11 (ПГ) мкм, соответственно. Визуализация топографии рельефа облученной поверхности и измерения радиусов абляционных кратеров  $R$  в зависимости от  $E$  для различных длительностей УКИ  $\tau_{\text{las}}$  в интервале 0.2–12 пс проводились в отраженном свете при помощи металлографического оптического микроскопа Альтами-6.

3. Полученные для мишени алюминия зависимости  $R^2 - \ln E$  для  $\tau_{\text{las}}$  в интервале 0.2–12 пс показывают монотонное уменьшение как пороговой энергии  $E_{\text{abl}}$ , так и характерного  $1/e$ -радиуса области абляции  $w_{\text{abl}}$  (рис. 2, вставки). Пороговые энергии более сильно – почти в 5 раз – убывают с ростом  $\tau_{\text{las}}$  для более слабо поглощающегося видимого излучения [11], тогда как для сильно поглощающегося ИК-излучения [11] уменьшаются не более, чем на 10%. Уменьшение  $E_{\text{abl}}$  с ростом  $\tau_{\text{las}}$  можно связать с более медленным вводом энергии УКИ в материал, что становится очень существенным в случае  $\tau_{\text{las}} > \tau_{\text{ep}}$ , поскольку в этом случае теплоперенос направляется небольшими градиентами  $T_e \approx T_i$ . Действительно, с ростом  $\tau_{\text{las}} > \tau_{\text{ep}}$  размер  $w_{\text{abl}}$  по этой же причине заметно убывает для УКИ видимого излучения (рис. 2), но довольно слабо для ИК-излучения. Рассчитанные с использованием  $E_{\text{abl}}$  и  $w_{\text{abl}}$  пороговые плотности вложенной (без учета отражения) энергии  $F_{\text{th}} = E_{\text{abl}}/(\pi w_{\text{abl}}^2)$  неплохо согласуются с известными значениями порога откольной абляции алюминия –  $\approx 0.5$  Дж/см<sup>2</sup> (744 нм, 110 фс) [12] и довольно значительно – почти в три раза – уменьшаются с увеличением  $\tau_{\text{las}}$  для УКИ видимого излучения, тогда как довольно слабо – практически в пределах экспериментальной ошибки – для ИК-излучения (0.8–0.95 Дж/см<sup>2</sup>). Соответственно, для обоих спектральных диапазонов наблюдаемое начальное быстрое снижение порогов откольной абляции поверхности алюминия с ростом  $\tau_{\text{las}}$  примерно до 3 пс можно связать с достижением времени термализации поглощенной энергии в конденсированной фазе  $\tau_T$

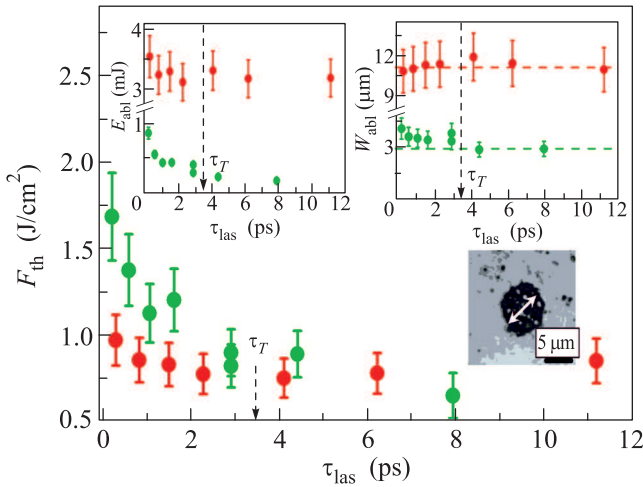


Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимости порога откольной абляции алюминия  $F_{th}$  от длительности УКИ  $\tau_{las}$  для видимого (515 нм, зеленые кружки) и ИК (1030 нм, красные кружки) излучения. Вставки: сверху – зависимости от  $\tau_{las}$  для пороговой энергии  $E_{abl}$  и  $1/e$ -радиуса абляции  $w_{abl}$  с радиусами фокусировки  $R_{1/e}$ , показанными цветными горизонтальными пунктирными линиями, внизу – оптический микроснимок кратера на поверхности алюминия при ее абляции УКИ видимого диапазона и его диаметр, показанный белой стрелкой. На всех рисунках вертикальная пунктирная стрелка показывает оценку  $\tau_T$

( $T_e \approx T_i$ ), что резко уменьшает теплоперенос и его влияние на энергетику абляции, а последующее слабое изменение или насыщение – с выглаживанием температурных градиентов из-за спада  $T_e$  при быстрой электрон-фононной релаксации уже в масштабе УКИ ( $\tau_{las} \gg \tau_T$ ). Время термализации  $\tau_T$  составляет, как минимум,  $(2-3)\tau_{ep}$  или  $\sim 5\tau_e$ , где характерное время релаксации энергии электронной подсистемы  $\tau_e \approx C_e/G$  и  $\tau_{ep} \approx C_i/G > \tau_e$  для константы электрон-фононной связи  $G$  [8]. С учетом этих оценок  $\tau_{ep} \approx 1$  пс и  $\tau_e \sim 0.1$  пс, что согласуется с оценками [7, 13, 14].

Аналогичные зависимости  $R^2 - \ln E$  для разных  $\tau_{las}$  для мишени кремния показывают для пороговой энергии  $E_{abl}$ , напротив, начальное трехкратное (ПГ) или 50%-ое (ВГ) увеличение с последующим насыщением и даже небольшим спадом, а также похожий характер зависимости  $w_{abl}$  от  $\tau_{las}$ , но с гораздо меньшим размахом – практически в пределах экспериментальной ошибки 10–15% (рис. 3, вставки). В результате, рассчитанные значения пороговой плотности вложенной (без учета отражения) энергии  $F_{th}$  практически не изменяются с ростом  $\tau_{las}$  для УКИ видимого излучения, однако, очень значи-

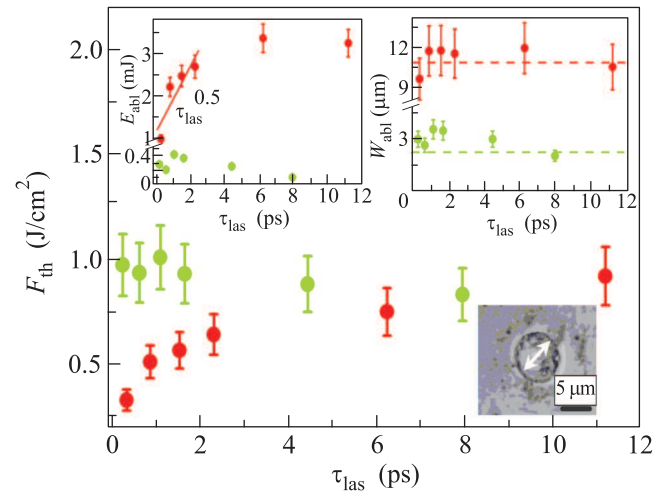


Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимости порога откольной абляции кремния  $F_{th}$  от длительности УКИ  $\tau_{las}$  для видимого (515 нм, зеленые кружки) и ИК (1030 нм, красные кружки) излучения. Вставки: сверху – зависимости от  $\tau_{las}$  для пороговой энергии  $E_{abl}$  и  $1/e$ -радиуса абляции  $w_{abl}$  с радиусами фокусировки  $R_{1/e}$ , показанными цветными горизонтальными пунктирными линиями, внизу – оптический микроснимок кратера на поверхности кремния при ее абляции УКИ видимого диапазона и его диаметр, показанный белой стрелкой. На вставке для  $E_{abl}$  дана степенная аппроксимация начального участка с показателем  $0.50 \pm 0.12$

тельно – в три раза – возрастают с увеличением  $\tau_{las}$  для ИК-излучения (0.3–0.9 Дж/см<sup>2</sup>). Для субпикосекундных УКИ пороги  $F_{th} \approx 0.32$  Дж/см<sup>2</sup> (1030 нм) и 0.95 Дж/см<sup>2</sup> (515 нм) неплохо согласуются с известным значением порога откольной абляции материала –  $\approx 0.5$  Дж/см<sup>2</sup> (744 нм, 110 фс) [15], при этом существенно более высокий порог абляции для УКИ видимого диапазона можно объяснить более сильным оптическим отражением и поглощением [11], а также более существенными потерями энергии при (суб)пикосекундной амбиполярной диффузии фотозвужденной электрон-дырочной плазмы из тонкого скин-слоя в объем материала. Напротив, ИК-излучение (1030 нм) слабо поглощается в слабо- или нелегированном кремнии в линейном режиме [11], тогда как в двухфотонном режиме характерная глубина нелинейного поглощения может достигать 140 нм [15–18], что практически предотвращает электронный теплоперенос в объем материала в результате амбиполярной диффузии (характерный масштаб –  $(D\tau_{las})^{1/2} \sim 10-100$  нм для  $\tau_{las} \sim 0.1-10$  пс и коэффициента диффузии  $D \sim 10$  см<sup>2</sup>/с [19]. В то же время с ростом  $\tau_{las}$  при фиксированной плотности энергии УКИ монотонно падает пиковая интенсивность из-

лучения  $\sim (F/\tau_{\text{las}})$  и еще более значительно падает скорость двухфотонного возбуждения  $\sim (F/\tau_{\text{las}})^2$ , а также вложенная за время объемная плотность энергии  $\varepsilon$

$$\varepsilon \propto \left(\frac{F}{\tau_{\text{las}}}\right)^2 \tau_{\text{las}}, \quad (1)$$

что для фиксированной порогой величины  $\varepsilon_{\text{abl}}$  позволяет выразить  $F_{\text{th}}$  как функцию  $\tau_{\text{las}}$

$$F_{\text{th}} \propto \sqrt{\varepsilon_{\text{abl}} \tau_{\text{las}}}, \quad (2)$$

или в общем случае  $n$ -фотонного поглощения, как очевидно,  $F_{\text{th}} \propto \tau_{\text{las}}^{(n-1)/n}$ .

Как отмечалось выше, ранее для диэлектрических материалов и УКИ уже наблюдались сублинейные зависимости порога повреждения поверхности от  $\tau_{\text{las}}$  [1–7], однако, за исключением зависимости  $\tau_{\text{las}}^{1/2}$ , которая связывалась преимущественно с теплопереносом на временах  $\tau_{\text{las}} > \tau_{\text{ep}}$  [1], такие соотношения объяснения пока не получили. В настоящей работе показывается, что такие сублинейные зависимости могут быть связаны с нелинейным поглощением в материале с сильно выраженным межзонным поглощением, однако для детальных исследований – вплоть до определения степени нелинейности фотопроцесса – необходимо контролировать поглощательную способность материала при данных  $F_{\text{th}}$ , которая может существенно зависеть от  $\tau_{\text{las}}$ . В частности, при воздействии УКИ на длине волны 1030 нм на поверхность кремния в абляционном режиме наблюдаемое только для ИК-излучения соотношение  $F_{\text{th}} \propto \tau_{\text{las}}^{1/2}$  с последующим насыщением (рис. 3) характеризует, по-видимому, не теплоперенос [1], а двухфотонное поглощение и связанное с ним фотовозбуждение плотной электрон-дырочной плазмы. Такая плазма может вызывать в кремнии существенную безынерционную электронную перенормировку ширины прямой запрещенной зоны [20], составляющей около 3–3.5 эВ [11], что хорошо заметно для зависимости  $F_{\text{th}}(\tau_{\text{las}})$  для УКИ видимого диапазона, демонстрирующих, по-видимому, с учетом перенормировки зонной щели прямое линейное поглощение, несмотря на энергию фотона (около 2.4 эВ), меньшую указанной выше ширины прямой запрещенной зоны.

Наконец, в случае алюминия (рис. 2) эффект электрон-фононной релаксации проявился не в возрастании порога абляции для  $\tau_{\text{las}} > \tau_{\text{ep}}$ , как предполагалось для диэлектрических материалов в работе [1], а, напротив, в очень значительном спаде порогов для  $\tau_{\text{las}} < \tau_{\text{ep}}$  с их последующим насыщением, по-видимому, в связи с выглаживанием температурных градиентов после быстрой электрон-фононной

релаксации. Вместе с тем авторами планируются дальнейшие исследования в области субпикосекундных длительностей УКИ для уточнения характера наблюдаемых размерных соотношений для порогов абляции поверхности металлов, полупроводников и диэлектриков в зависимости от длительности и длины волны УКИ.

4. Таким образом, в результате экспериментальных исследований откольной абляции поверхности алюминия и кремния под действием одиночных лазерных импульсов ИК и видимого диапазона с варьируемой фемто/пикосекундной длительностью обнаружено уменьшение, а не увеличение порогов для металла в результате быстрой электрон-фононной релаксации и выглаживания температурных градиентов после термализации поглощенной энергии, тогда как для полупроводника установлено ожидаемое увеличение порогов с ростом длительности УКИ, но вследствие двухфотонного поглощения ИК-излучения в материале, а не теплопереноса.

Работа поддержана грантом Российского научного фонда (проект # 16-12-10165).

1. B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry, *Phys. Rev. B* **53**, 1749 (1996).
2. M. Lenzner, J. Krüger, S. Sartania, Z. Cheng, C. Spielmann, G. Mourou, W. Kautek, and F. Krausz, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4076 (1998).
3. M. Li, S. Menon, J. P. Nibarger, and G. N. Gibson, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2394 (1999).
4. M. Mero, W. Rudolph, D. Ristau, and K. Starke, *Phys. Rev. B* **71**, 115109 (2005).
5. D. Du, X. Liu, G. Korn, J. Squier, and G. Mourou, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 3071 (1994).
6. И. А. Артюков, Д. А. Заярный, А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, С. В. Макаров, П. Н. Салтуганов, *Письма в ЖЭТФ* **99**, 54 (2014).
7. R. Le Harzic, D. Breitting, M. Weikert, S. Sommer, C. Föhl, S. Valette, C. Donnet, E. Audouard, and F. Dausinger, *Appl. Surf. Sci.* **249**, 322 (2005).
8. Н. А. Иногамов, Ю. В. Петров, *ЖЭТФ* **137**, 505 (2010).
9. Z. Lin, L. V. Zhigilei, and V. Celli, *Phys. Rev. B* **77**, 075133 (2008).
10. П. А. Данилов, Д. А. Заярный, А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, Ч. Т. Х. Нгуен, А. А. Руденко, И. Н. Сараева, А. А. Кучмижак, О. Б. Витрик, Ю. Н. Кульчин, *Письма в ЖЭТФ* **103**, 617 (2016).
11. *Handbook of Optical Constants of Solids*, ed. by E. D. Palik, Academic Press, Orlando (1998).

12. А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, А. Е. Лигачев, С. В. Макаров, Л. В. Селезнев, Д. В. Сеницын, Письма в ЖЭТФ **94**, 289 (2011).
13. J. P. Girardeau-Montaut, M. Afif, C. Girardeau-Montaut, S. D. Moustazis, and N. Papadogiannis, Appl. Phys. A **62**, 3 (1996).
14. S. Valette, PhD thesis, Saint Etienne, 2003.
15. А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, Л. В. Селезнев, Д. В. Сеницын, А. Ф. Бункин, В. Н. Леднев, С. М. Першин, ЖЭТФ **143**, 403 (2013).
16. D. H. Reitze, T. R. Zhang, Wm. M. Wood, and M. C. Downer, J. Opt. Soc. Am. B **7**, 84 (1990).
17. D. J. Hwang, C. P. Grigoropoulos, and T. Y. Choi, J. Appl. Phys. **99**, 083101 (2006).
18. S. Lee, D. Yang, and S. Nikumb, Appl. Surf. Sci. **254**, 2996 (2008).
19. J. F. Young and H. M. van Driel, Phys. Rev. B **26**, 2147 (1982).
20. P. A. Danilov, A. A. Ionin, S. I. Kudryashov, S. V. Makarov, A. A. Rudenko, P. N. Saltuganov, L. V. Seleznev, V. I. Yurovskikh, D. A. Zayarny, and T. Apostolova, ЖЭТФ **147**, 1098 (2015).