

ПРЕПРИНТ



Н.Е.БЫКОВСКИЙ

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫХ КОЛЕЦ В АБЛЯЦИОННЫХ СЛОЯХ РАЗЛИЧНЫХ СРЕД ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ИХ МОЩНЫМИ СУБПИКОСЕКУНДНЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

ISSN 2410-4914

Препринты ФИАН им. П. Н. Лебедева

ISSN 2410-4914

Главный редактор В.И.Ритус, *зам. главного редактора* А.А.Гиппиус, *научный секретарь* С.А.Богачев, *ответственный секретарь* Л.В.Селезнев

Редакционная коллегия: В.С.Бескин, А.А.Горбацевич, О.Д.Далькаров, Е.И. Демихов, И.Г.Зубарев, К.П.Зыбин, А.А.Ионин, Н.Н.Колачевский, Е.Р.Корешева, С.Ф.Лихачев, А.С.Насибов, И.Д.Новиков, В.Н.Очкин, Н.Г.Полухина, В.С.Лебедев, Н.Н.Сибельдин, Д.Р.Хохлов, С.А.Чайковский

Информация

Препринты ФИАН им. П. Н. Лебедева издаются с 1964 г.

Издатель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук (ФИАН)

Адрес редакции: Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53, ФИАН Тел.: +7 (499) 132-6137, +7 (499) 783-3640; E-mail: *preprins@sci.lebedev.ru, irinakh@sci.lebedev.ru*

Страница сборника «Препринты ФИАН им. П. Н. Лебедева» в интернете: *http://preprints.lebedev.ru/*

© Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 2016

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. П.Н. ЛЕБЕДЕВА

Н.Е. Быковский

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫХ КОЛЕЦ В АБЛЯЦИОННЫХ СЛОЯХ РАЗЛИЧНЫХ СРЕД ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ИХ МОЩНЫМИ СУБПИКОСЕКУНДНЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

<u>№</u> 5

Москва 2016

С появлением мощных субпикосекундных лазерных импульсов появилось большое число работ, в которых описываются интерференционные кольца в отражённом от различных поверхностей излучении при превышении порога абляции. Несмотря на большой экспериментальный материал чёткого анализа происходящих процессов представлено не было. Нами предлагается механизм, описывающий в качественной форме все стадии этого процесса.

Фазовый переход металл – диэлектрик в тонких испаряющихся металлических слоях и формирование в них интерференционных колец при субпикосекундном вложении в них энергии.

Формирование кристаллической решётки происходит в результате объединения атомов, сопровождающееся взаимной перестройкой орбит их валентных электронов, или их волновых функций, что приводит к упрочению связей между атомами и понижению энергии системы.

Что такое металлы, и в чём суть фазового перехода металл-диэлектрик.

Большинство элементов таблицы Менделеева – это металлы, и в конденсированном состоянии за счёт свободных электронов они обладают высокой электрической проводимостью. Связи между атомами в металлах, как правило, образуются за счёт перекрытия волновых функций электронов последних полностью заполненных оболочек, которые обладают достаточной сферической симметрией для того, чтобы образовать из атомов плотноупакованную кристаллическую решётку. При этом валентные электроны становятся относительно свободными, находясь между атомами, нейтрализуя положительный заряд решётки. Так как заряд ядра атомов металла выше, чем у ближайшего нейтрального атома, чья электронная оболочка используется для их связи, то её диаметр уменьшается пропорционально увеличившемуся заряду ядра, что приводит к соответствующему уменьшению периода кристаллической решётки и увеличению энергии связи между атомами. Но с увеличением концентрации свободных электронов (до 4-5 на атом) их влияние приводит к уменьшению энергии связи, и элементы переходят на другой вид устойчивой связи за счёт валентных электронов, в результате чего свободные электроны исчезают. Т.е. образуются диэлектрики.

Но есть значительная часть металлов, образующих особую группу переходных металлов, у которых внутренние оболочки не полностью заполнены, и такие ме-

nbykovsky@sci.lebedev.ru

таллы из-за создаваемых ими несимметричных полей используют для построения решёток часть валентных электронов, что приводит к уменьшению координационных чисел атомов и, соответственно, к переходу от плотноупакованной решётки (ГЦК и ГЕК) к менее упакованным (ОЦК и др.), с соответствующим уменьшением энергии связи.

Несмотря на то, что атомы металлов заимствуют для своего объединения электронные оболочки ближайших нейтральных атомов, структура их кристаллических решёток может существенно отличаться от них. Так как единственное их отличие (наличие свободных электронов практически не влияет на структуру связей) — это наличие дополнительных нуклонов в ядрах, то отсюда можно предположить, что именно структура ядра влияет на структуру их связей при формировании кристаллической решётки.

Итак, металлы – это среды, в которых для образования устойчивых связей между атомами нет необходимости использовать все электроны внешних оболочек. В результате, оставшиеся незадействованными электроны становятся электронами проводимости, которые по мере роста их концентрации ослабляют межатомные связи, заставляя атомы объединяться в устойчивые структуры с использованием дополнительных электронов – происходит изменение структуры решётки с изменением её проводимости.

Процесс перехода среды из металлического состояния в диэлектрическое начинается при превышении относительной (друг относительно друга) энергией атомов энергии связи между ними, и сопровождается разрывом этих связей и увеличением расстояний между ионами. На определённом этапе разлёта освободившиеся ионы, если их энергии меньше энергии их ионизации, захватывают свободные электроны проводимости (происходит локализация свободных электронов на атомы), что равносильно переходу металла в диэлектрик, и что приводит к просветлению среды. Но под диэлектриком здесь понимается газообразное состояние вещества, когда увеличившееся расстояние между атомами уже не позволяет образовывать устойчивые связи между атомами. О том, что основным фактором, влияющим на этот фазовый переход, является возрастание расстояния между атомами показано в работах [1,2]. В своё время Н.Ф.Мотт [2] показал, что если мы будем уменьшать концентрацию атомов, то в какой-то момент металлическая проводимость исчезнет. Этот переход является очень резким, а критическая концентрация перехода металл-диэлектрик близка к равновесной концентрации электронного газа в известных металлах. Его аргументы сводятся к тому, что если постоянная решётки велика, то для создания электрона в зоне проводимости нужна энергия, близкая к энергии ионизации атома. Если мы создадим

больше свободных электронов в зоне проводимости (например, лазерным импульсом), то они будут экранировать заряды ионов. Потенциал иона теперь будет $V = -\frac{e^2}{r} \exp(-\frac{r}{r_s})$, где r_s – радиус экранирования, который уменьшается с ростом концентрации свободных электронов. При некотором расстоянии между атомами ширина запрещённой зоны окажется равной нулю и произойдёт перекрытие валентной зоны и зоны проводимости. Это и есть точка перехода Мотта. Для свободных электронов $r_s = \sqrt{\frac{\mu}{6\pi e^2 n}} = \sqrt{\frac{\hbar}{4me^2} \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{\frac{1}{3}}}$, где n - концентрация ато-

мов. Расчёт показывает, что исчезновение связанного состояния происходит при $r_h/r_s = 1.19$, где $r_h = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2mE}}$ - эффективный боровский радиус, а E – энергия ионизации. При этом все валентные электроны оказываются свободными. Т.е. вещество становится металлом. Условие исчезновения связанного состояния можно записать в виде критерия Мотта: $n^{\frac{1}{3}}r_h \ge 0.36$. При концентрации меньшей, чем следует из этой формулы, кристалл должен быть диэлектриком.

Итак, для того, чтобы произошёл фазовый переход металл-диэлектрик необходимо выполнение двух условий: первое – энергия ионов должна быть выше энергии их связи в кристаллической решётке, но быть меньше энергии ионизации атомов, второе – расстояние между атомами должно быть достаточным, чтобы был нарушен их ближний порядок. Для ртути, например, это 20% понижение плотности в закритическом состоянии или 2х кратное в жидкой фазе [3], приводящее к увеличению сопротивления среды на 4 порядка.

В случае лазерного импульсного нагрева этот процесс происходит в результате взрывного расширения области энерговклада. Но со временем, если это неограниченное расширение, то в направлениях, в которых относительные энергии близко летящих атомов меньше энергии их связи, они начинают образовывать увеличивающиеся по мере их столкновений кластеры, в которых опять появляются делокализованные электроны, и происходит обратный процесс – переход диэлектрик-металл. Но так как импульсы у атомов различны, то мы получаем поток разлетающихся металлических капель различного размера, который используется для получения нанопорошков.

В принципе, здесь описан процесс динамического охлаждения, при котором две энергичные частицы из-за близких скоростей и направления разлёта взаимодействуют между собой как низкоэнергичные. Взаимодействие фотонов с орбитальными электронами, в отличие от их взаимодействия со свободными электронами, не приводит к перераспределению этой энергии между другими электронами и кристаллической решёткой, вызывая её нагрев, а без потерь передаётся атомам, переводя их в возбуждённое состояние, переводя электроны на виртуальные уровни с последующим излучением фотонов. Именно поэтому, металлы прозрачны для ультрафиолетового и более коротковолнового излучения, при котором фотоны взаимодействуют с внутренними электронными оболочками атомов, а не с электронами проводимости. Подобное происходит и в плазме, из-за чего коэффициент её преломления для прошедшего света меньше единицы. А отсутствие свободных электронов (в металле – это электроны проводимости) делает атомный газ прозрачным для фотонов, энергии которых находятся в промежутке между атомными переходами.

Быстрый процесс разрыва связей в кристаллической решётке в результате импульсного воздействия на неё мощным лазерным излучением нельзя связывать с термическим плавлением, при котором в значительной степени сохраняются межатомные связи не только в ближнем, но и частично в дальнем порядке. Здесь же, в результате нарушения устойчивых межатомных связей, происходит разориентация атомов в кристаллической решётке, нарушающая в ней как ближний, так и дальний порядок, и, как и в работе [4], подобное состояние вещества можно назвать нетермическим плавлением. Подобное нарушение не только дальнего, но и ближнего порядка в кристаллической решётке под действием короткого лазерного импульса изучалось в работе [5], в которой возбуждение алюминиевой 20 нм плёнки осуществлялось 120 фс импульсом Ti:Sap лазера ($\lambda = 775$ нм) с энергией 70 мДж/см², что ещё меньше энергии, используемой другими авторами при наблюдении интерференционных колец, которое диагностировали по дифракции синхронизированного с лазером 500 фс электронного пучка. Было показано, что через 3,5 пс дифракция полностью исчезала, что говорит о полной потери дальнего порядка в кристаллической решётке, вызванное разориентацией атомов и их хаотизацией (значительного увеличения радиуса корреляции). Это говорит, что основную роль в этом процессе "плавления" играет длительность импульса, при которой одни электроны проводимости коллективно синхронно смещаются относительно ионов кристаллической решётки, приводя её, как было показано выше, к дезинтеграции. При этом на освободившиеся связи, что происходит при увеличении расстояния между ионами, начинается локализация свободных электронов, что и характеризует частичный фазовый переход металл – диэлектрик и, как следствие, частичное просветление среды, которое возрастает по мере дополнительного подвода энергии и возрастающего числа разорванных связей. Этот процесс затормаживается при превышении атомами энергии ионизации - образовании плазмы.

Если подвод энергии происходит быстрее, чем происходит её рассасывание за счёт теплопроводности, то движение области просветления будет происходить внутрь со скоростью пропорциональной внешнему подводу энергии и, как показано в работе [6], может превосходить скорость звука в этой среде (в работе она оценивается как ~ 10^6 см/с). В случае короткого ($\tau \sim 10^{-13}$ с) импульса накачки область перегрева, в которой произошёл фазовый переход, начинает интенсивно расширяться со скоростью ~ 10^5 см/с, оставаясь прозрачной.

Формирование интерференционных колец в расширяющихся абляционных слоях.

На фронте этой волны из-за быстрого энерговклада в тонкий (~ 10-100 нм) подповерхностный слой среды образуется тонкая (несколько нм), но достаточно плотная оболочка, распространяющаяся, практически, с постоянной скоростью, и из-за наличия в ней избыточных свободных электронов даже в случае диэлектриков, частично сохраняющая свои отражающие свойства. Если оптическая толщина расширяющегося под оболочкой слоя станет сравнимой или превысит длину волны падающего на него света, то на его границах, если их фронты много меньше длины волны, возникнет интерференция. При медленном плавном подводе энергии происходит простое испарение поверхностного слоя, а без плотной отражающей оболочки становится невозможным наблюдение интерференции. В работе [7] облучение образцов Al, Si, Ti, Au производилось на длине волны 620 нм импульсами 120 фс с интенсивностью ~ $4 \cdot 10^{12}$ Вт см², и через различные промежутки времени смотрели картину отражения таким же коротким, но ослабленным диагностическим импульсом. Пороговая энергия, вызывающая интерференционные кольца, для различных материалов существенно отличается. Интерференционные кольца наблюдаются не только в металлах и полупроводниках, но и в диэлектриках с большой шириной запрещённой зоны. Но в диэлектриках и полупроводниках, в отличие от металлов, возможен только фазовый переход диэлектрик-плазма-газ, в котором по мере его охлаждения начинают образовываться кластеры. На рисунке 1. из работы [7] представлены кадры отражения от поверхности алюминия и кремния через различные промежутки времени после облучения. Эти интервалы для Si варьировались от долей пикосекунд, до десятков наносекунд. Уже через 1 пс от области облучения кремния резко возрастало отражение, что говорит о почти мгновенной (т~10⁻¹² с) металлизации среды в области вложения в неё энергии, а через 100 пс на том же рисунке в центральной области образовывалось тёмное пятно, соответствующее



Рис. 1а. Последовательность картин отражения от поверхности алюминия через различные промежутки времени. Размер кадров 330х220 мкм. Энергия накачки 1,2 Дж/см², $\tau = 120$ фс.



Рис. 1б. Последовательность картин отражения от поверхности кремния через различные промежутки времени. Размер кадров 330х220 мкм. Энергия накачки 0,47 Дж/см², τ = 120. первому минимуму интерференции. В районе сотен пикосекунд в картине отра-

жения начинали появляться многочисленные интерференционные кольца (рис.1б). Это говорит нам, что у нас имеются две, на начальном этапе, параллельные отражающие поверхности со слабо поглощающим слоем между ними. В работе [8] первое тёмное кольцо в LiNbO³ (Рис.2), соответствующее формированию двух отражающих поверхностей и пропускающей свет среды, находящейся между дном кратера и сформировавшейся оболочкой, наблюдалось уже через 10 пс, что говорит о скорости протекающих процессов.



Рис.2. Кадры отражения от поверхности LiNbO₃ через различные промежутки времени при энергии накачки 2 Дж/см², длине волны 800 нм и длительности импульса 120 фс. Размеры пятен по уровню *е* 98,4х59,0 мкм.

В принципе, чтобы наблюдать интерференцию необходимо иметь, как правило, две отражающие поверхности расположенные рядом. Поверхность металла из-за наличия в нём свободных электронов хорошо отражает свет, а наличие интерференционных колец при ультракоротком воздействии на неё говорит о гладкой отражающей поверхности оболочки аблирующего слоя. Отражающие свойства оболочки обусловлены тем, что при своём распространении она сохраняет достаточно высокую плотность ~ 2 г/см³[9], в которой, в значительной степени, сохраняются межатомные связи и наличествуют свободные электроны. Но мы не наблюдали бы никакой интерференции, если бы между поверхностью металла и удаляющейся от неё оболочкой (фронтом абляции) была непрозрачная среда. Правда, на среду с максимальной толщиной в несколько микрон (толщина слоя абляции) нет необходимости накладывать особые требования на пропускание. В кремнии (рис.1б) мы наблюдаем интерференционные кольца на протяжении более 5 нс. Но кремний не показатель, так как отражение от него возникает при разрыве части его кристаллических связей в результате быстрого вложения в поверхностный слой энергии и образовании в нём свободных электронов, рекомбинация которых, о которой мы судим по спаду отражения, происходит через \sim 5 нс. В кремнии же мы наблюдаем скачок отражения (свечение) от всей области облучения уже через 2 пс, а не только в области абляции, в которой наблюдаются кольца интерференции. Это означает, что энергия, вложенная вне зоны абляции, была меньше пороговой, но достаточной, чтобы перевести часть валентных электронов в электроны проводимости, что и сделало её отражающей, пока не произошла их рекомбинация. То, что мы наблюдаем на фотографиях отражение в центральной части пятна ещё и через 20 нс, скорее всего, связано не с поверхностью кристалла, а с поверхностью движущейся оболочки, рекомбинация электронов в которой в значительной мере заморожена из-за ограниченной возможности их перемещения.

В принципе, подобная интерференционная картина должна наблюдаться при воздействии коротким лазерным импульсом на любой диэлектрик, если энергия фотонов превышает ширину запрещённой зоны, или если это происходит в результате многофотонного поглощения. В работе [10] такие же кольца наблюдались в другом полупроводнике GaAs, а в работе [8] в диэлектриках LiNbO₃, Al₂O₃, стекле.

Механизм вложения лазерной энергии в различные среды.

Процесс взаимодействия лазерного излучения со средой можно разбить на несколько этапов. Если это металл, то на первом этапе электроны, находящиеся в поверхностном слое (толщину поверхностного слоя, в котором происходит поглощение фотонов, можно оценить по толщине поглощения излучения, которое для алюминиевых плёнок составляет примерно 5 нм), поглощая фотоны, начинают передавать свою энергию ионам кристаллической решётки. При поглощении фотонов электроны получают кинетическую энергию и импульс, под действием которого они перемещаются вглубь на длину свободного пробега (Л ~ 10⁻⁶ см). В случае короткого мощного импульса лазерной накачки происходит коллективное, синхронное, в пределах длительности импульса, смещение поглотивших фотоны электронов примерно на одну и ту же глубину. Если взять за основу данные по энергии из работы [10], в которой использовали одинаковые потоки 0,47 Дж/см² и длину волны 620 нм, то при её поглощении электронами это соответствует примерно потоку электронов 3·10¹⁸ см⁻². При толщине слоя, в который перемещаются электроны, порядка 10⁻⁵-10⁻⁶ см их концентрация в этом слое будет ~ $3 \cdot (10^{23} - 10^{24} \text{ см}^{-3})$, что на один или два порядка превышает концентрацию атомов в кристаллической решётке. Резкое изменение плотности электронов внутри кристаллической решётки искажает периодическую структуру её полей, так как в этом случае на атомы действуют не внешние поля, а внутренние, и на расстояниях меньших межатомных. В результате проявляет себя упругая электронная поляризуемость атомов, которая приводит к хаотическим смещениям их электронных оболочек, кардинально нарушая периодическую струк-10

туру кристаллических полей. Происходит разориентация атомов. Длина свободного пробега электронов в этой области уменьшается с ~ 10⁻⁶ см до межатомного расстояния ~ 10⁻⁸ см, что резко увеличивает частоту их взаимодействия с атомами и скорость передачи им своей энергии. Электроны оказываются запертыми в этой области, и им не остаётся ничего другого, как передать свою энергию атомам этого слоя. При этом на один атом приходится от ~ $3 \cdot 10^1$ до ~ $3 \cdot 10^2$ электронов с энергией поглощённых ими квантов hv. Даже если энергия кванта находится в пределах 1-2 эВ, то всё равно на один атом приходится энергия, во много раз превышающая энергию его связи в кристаллической решётке, что и способствует взрывному вскипанию этой области. Так как поверхностный слой оказывается обеднённым свободными электронами (часть из них убежала вглубь), и кроме того, в нём сохраняется большая длина свободного пробега электронов, то и выделение энергии в нём незначительное, что сохраняет его целостность. Скачкообразное повышение концентрации электронов в тонком слое должно проявиться в скачке коэффициента отражения от этой поверхности. И действительно, резкий скачок отражения в алюминии, связанный с резким возрастанием концентрации электронов в разогреваемом слое, действительно наблюдался в работе [5]. В ней поверхность алюминия облучалась 40 фс импульсом Ti:Sap лазера с энергией 121 мДж/см² (на порядок ниже порога абляции) квантами 2,1 эВ под углом 70° к поверхности. В течении ~ 100 фс коэффициент отражения возрастал до 80%, после чего за 2 пс экспоненциально спадал до ~ 67% (фактически до исходного), что говорит нам о скорости уменьшения концентрации электронов, которую можно связать с их захватом ионами.

В кремнии и ниобате лития коэффициент отражения спадает медленно, что говорит о высокой энергии ионов.

Если энергия фотонов ~ 2 эВ, что соответствует скорости электронов ~ 10^8 см/с, то за время порядка 100 фс электроны сместятся вглубь на ~ 10^{-5} см (100 нм), что близко к глубине абляции при пороговой для неё энергии импульса. Когда относительные (друг относительно друга) скорости ионов, или разница их кинетических энергий ($\Delta W = \frac{m_{am}\Delta v^2}{2}$), превысит энергию их связи между собой, начинается их разлёт, сопровождающийся захватом ими электронов, что и является фазовым переходом металл – диэлектрик. Кроме того, необходимо учитывать силы кулоновского расталкивания, возникающие за счёт образовавшегося переизбытка электронов в этом слое, и также стремящиеся расширить эту область и образовать оболочку. До разлёта эта среда остаётся перегретой жидкостью, состоящей из электронов и ионов и обладающей проводимостью, и только когда рас-

стояние между ионами превышает расстояние устойчивой связи между ними, а их относительные энергии станут меньше энергии ионизации, на них начинается локализация электронов, характеризующая этот фазовый переход. Лишние электроны в диэлектриках концентрируются на поверхности кратера и на оболочке, увеличивая коэффициент отражения от них. Если разлёт происходит в одном направлении с близкими скоростями ($\Delta \upsilon \approx 0$), что соответствует разлёту оболочки или переднему фронту абляции, то между атомами оболочки сохраняются связи и полного фазового перехода не происходит. Благодаря этому коэффициент отражения остаётся достаточно высоким, чтобы возникли интерференционные кольца. В диэлектриках, примерно через $t \geq 5$ нс происходит рекомбинация электронов, и отражение от этих поверхностей вместе с интерференционной картиной исчезает.

Кроме того, в случае диэлектриков, чтобы произошла абляция, необходимо образовать свободные электроны, для чего необходимы энергии фотонов превышающие ширину запрещённой зоны, или чтобы интенсивность была достаточной для возбуждения многофотонных процессов поглощения, запускающих процесс абляции. Но коэффициент отражения оболочки в случае диэлектриков будет определяться не наличием связей между атомами, а наличием лишних (свободных) электронов в её кристаллической решётке.

Косвенно о таком механизме выделения энергии в глубине поверхностного слоя говорит то обстоятельство, что при толщине покрытия сравнимого с глубиной свободного пробега электронов в нём (~ 20-30 нм) часто наблюдается его отслаивание от подложки [11,12], указывающее на выделение энергии на её внутренней границе с подложкой.

При малой энергии накачки электроны синхронно передают свой импульс атомам кристаллической решётки, возбуждая в ней акустические колебания с периодом, определяемым обратной длительностью импульса накачки - когерентные оптические фононы. Чем короче импульс накачки и чем тоньше слой поглощения его энергии, тем более высокочастотные оптические колебания (когерентные фононы) развиваются в кристаллической решётке. Но если энергия импульса превышает пороговую, то происходит дезинтеграция атомов в этом слое, выражающаяся в их разориентации и потере на определённое время возможности объединяться с другими атомами в единую кристаллическую решётку (образовывать дальний порядок). Радиус корреляции в расположении атомов становится такой, что полностью нарушается их порядок. Никакие периодические колебания (когерентные оптические фононы) в этом слое становятся невозможными. Если же этой энергии достаточно для перевода заключённой в этой области среды в газ, то образуется полость, которая начинает расширяться, растягивая холодный наружный слой (выделение энергии происходит под поверхностью), передавая ему свою кинетическую энергию. Этот слой (оболочка) сохраняет свою устойчивость за счёт сил поверхностного натяжения. Толщина внутреннего слоя определяется максимальной глубиной, на которую проникают электроны, которая зависит от концентрации свободных электронов. В титане (Ti), с его четырьмя электронами на внешней оболочке, концентрация электронов максимальная, а глубина образуемого кратера и порог абляции минимальны ~ 7 нм и 0,18 Дж/см², а в золоте (Au), где на атом приходится всего один электрон, глубина кратера достигает ~ 60 нм, а порог увеличивается до 0,41 Дж/см² [13]. Примерно такая же глубина кратера и у кремния (Si) ~ 80 нм, но больший порог, так как у него половина энергии фотонов тратилась на перевод электронов в зону проводимости.

Если считать, что скорость расширения слоя порядка 10^5 см/с, то за время ~ 10^{-9} с его толщина увеличивалась до ~ 10^{-4} см, что примерно соответствует длине волны диагностического импульса. Через 2-4 нс, в зависимости от облучаемого материала, та область облучения, где произошёл фазовый переход (Ti, $\tau = 2$ нс) заполнялась интерференционными кольцами (рис.3 из работы [7]). Остающееся после облучения на поверхности кремния резкое кольцо внутри области облучения, которое соответствует области формирования интерференционных колец, говорит о пороговом характере абляции и связанного с ней фазового перехода.

В данной работе плотность энергии поддерживалась ниже порога образования плазмы в металлах. Прозрачность слоя, обусловленная фазовым переходом металл – диэлектрик, как показывает прохождение световых импульсов через тонкие металлические покрытия [23], сохранялась на протяжении десятков наносекунд. Это говорит о том, что обратный переход диэлектрик – металл происходит гораздо медленнее, чем прямой, так как для этого атомам необходимо объединится в большие кластеры, в которых длина свободного пробега делокализованных электронов станет достаточной, чтобы отнять существенную долю энергии у волны накачки. Как правило, металлические покрытия толщиной меньше 50 ангстрем не приводят к существенным потерям излучения [14], что позволяет говорить о предельных размерах кластеров, при которых область перехода остаётся прозрачной. С другой стороны, проводимость слоёв, по которой можно судить о вкладе свободных электронов, резко возрастает при возрастании толщины слоя выше трёх атомных слоёв, даже при отсутствии сплошного покрытия.

Скорость движения оболочки и изменение показателя преломления слоя абляции.

Исходя из картин, приведённых в работе [7,9], и учитывая скорость движения оболочки расширяющего слоя, оцененная там же, как 10⁵ см/с, можно, по аналогии с кольцами Ньютона, оценить показатель преломления для моментов наблюдения интерференционных колец. Максимальная толщина слоя *d*, на кото-

ром образуется *m*-тое кольцо равно $d = \frac{m\lambda}{2n}$, откуда $n = \frac{m\lambda}{2d}$. Увеличение толщины

слоя при его плоском разлёте (вдоль одной координаты) не приводит к дополнительному, определяемому наличием среды в этом слое, набегу фазы, так как количество атомов в этом слое не меняется. Меняется, зависящий от плотности атомов, показатель преломления в нём.

Если скорость разлёта оболочки постоянна (за времена нескольких наносекунд изменение кинетической энергии оболочки возможно только за счёт сопротивления или сил противодействующих её растяжению, но последнее проявляется только на её краях), то на временах, при которых ещё наблюдаются кольца интерференции ($t \sim 5$ нс), когда её плотность за счёт расширения становится малой, показатель преломления среды внутри оболочки равен единице. Так как коэффициент преломления среды под оболочкой из-за уменьшения её плотности почти на два порядка приближается к единице, то зная точное число колец по формуле $\upsilon = \frac{m\lambda}{2nt}$ можно определить скорость разлёта оболочки на этот момент. Например, для пятен на рис.1 из работы [10] эта скорость для оболочки Si при энергии 0,47 Дж/см², длительности импульса 120 фс и длине волны 620 нм вычисленная таким образом равна 0,97 · 10⁵ см/с, а для алюминия при энергии 1,2 Дж/см² она – 1,16 · 10⁵ см/с. Подсчитанные таким образом скорости по представленным в этих работах картинкам (рис.3) для золота и титана равны $\upsilon_{Au} = 0,54 \cdot 10^5$ см/с и $\upsilon_{Ti} = 1,55 \cdot 10^5$ см/с.

Подобные вычисления для LiNbO₃ по картинкам из работы [8] для энергии накачки 1,55 Дж/см² (Рис.2), длине волны накачки 800 нм и диагностической длине волны 400 нм дают для скорости оболочки 1,34·10⁵ см/с, что превышает оцененную в этой работе скорость 780 м/с. Расстояние, пройденное к этому моменту (895 пс) равно $\frac{m\lambda}{2} = \frac{6 \cdot 4 \cdot 10^{-5}}{2} = 1,2 \cdot 10^{-4} c_M$.



Рис.3. Интерференционные кольца на поверхности различных материалов: Ti, Au, Al, Si. Накачка для Si и Au 0,47Дж/см², а Al – 1,2 Дж/см²

Скорость разлёта зависит от вложенной энергии и объёма, в который она была вложена. У титана, как показано в работе [13] минимальная глубина образуемого кратера (~ 7 нм), что говорит о максимальной энергии, приходящейся на один атом, а следовательно, о максимальной скорости разлёта. Как мы вычислили, у титана скорость в 1,7 раза больше чем у кремния, в то время как глубина кратера почти на порядок меньше. Видно, что скорости у алюминия и кремния почти одинаковы, как и должно быть при почти одинаковых массах атомов, но энергия, вложенная в алюминиевую мишень, была в ~ 2,5 раза больше. Возможно, здесь играет роль больший коэффициент отражения от алюминия.

Скорости разлёта в первую очередь зависят от вложенной в нагреваемый слой энергии. Скорость разлёта оболочки Ті при двух энергиях накачки (0,41 и 0,27 Дж·см⁻²) при длительности импульса 40 фс на длине волны 800 нм измеренная в момент 1,8 нс после воздействия, оцененная по рисунку из работы [13] равна, соответственно, $1,3 \cdot 10^5$ и $0,78 \cdot 10^5$ см/с.

Приравняв скорости для различных моментов времени разлёта, мы получим выражение, связывающее их показатели преломления $n_i = \frac{m_0 t_i}{n_0 m_i t_0}$, где m_0 , n_0 – соответственно, количество колец интерференции и показатель преломления на момент времени t_o , а m_i и n_i на момент времени t_i . Если за t_o взять время, когда показатель преломления равен единице ($n_0 = 1$), то можно получить динамику изменения показателя преломления при расширении оболочки. Так как m и t можно взять из последовательности кадров, представленных в работах [7,8], то можно построить графики n(t) для использованных в них сред (рис.4). Из этих



Рис.4. Зависимость показателя преломления для абляционного слоя в различных средах от времени.

графиков видно, что у кремния и ниобата лития показатель преломления возрастает до единицы как на графике (рис.4), только у ниобата лития он растёт от очень малой величины ($n_{(t=10nc)} = 0,13$), а у алюминия, наоборот, он спадает от 1,6 до единицы за 1,5-2 нс. Скорее всего, у кремния и ниобата лития, как и в других средах, при развале кристаллической решётки образуется плазма с постепенно уменьшающейся по мере её динамического охлаждения концентрацией электронов, у которой показатель преломления меньше единицы. Из вида этих кривых получается, что чем больше ширина запрещённой зоны, тем меньше начальный показатель преломления. Если для Si через 100 пс после облучения он равен n_{Si} = 0,42, то для LiNbO₃ он через 10 пс составляет $n_{LiNbO3} = 0,13$, после чего почти по экспоненте растёт со временем до единицы. В алюминии тенденция противоположная: при малых задержках (t =300 пс) показатель преломления равен $n \sim 1,5$, после чего к 1 нс спадает до единицы. Для алюминия показана величина ошибки, которая, в основном, связана с точностью определения числа интерференционных колец при малых временах разлёта, которая выше чем в кремни. Скорее всего, это связано с достаточно высоким коэффициентом преломления в алюминии, из-за чего кольцевая структура при близких скоростях разлёта развивается медленнее, чем в диэлектриках.

Показатель преломления n < 1 говорит о том, что внутри оболочки среда находится в виде плазмы. О наличии плазмы говорит многократно возросший коэффициент отражения области подвергнутой облучению, наблюдаемый в Si и LiNbO₃, благодаря которому мы имеем возможность наблюдать в них интерференционные кольца – это результат появления в поверхностных слоях свободных (избыточных) электронов. Резкий скачок показателя преломления, наблюдаемый в Si в районе 1 нс, скорее всего, связан с динамическим охлаждением среды к этому времени (энергия частиц становится меньше энергии ионизации) и началом быстрой локализации электронов на атомы. Подобный скачок в обратную сторону в районе 1 нс наблюдается в алюминии, но данное выше объяснение скачка в кремнии не подходит для скачка в алюминии. Скорее всего, этот скачок связан с кластеризацией атомов, в результате чего их концентрация резко уменьшается.

В алюминии коэффициент отражения после скачкообразного роста через 2 пс возвращается на исходный уровень, что говорит о быстрой электрон-ионной рекомбинации и отсутствию при дальнейшем разлёте частиц плазмы, а формирование интерференционных колец – о наличии оболочки и прозрачного абляционного слоя. Т.е. в данном случае этот абляционный слой является результатом фазового перехода металл - диэлектрик. Наличие в металлах большого количества свободных электронов позволяет разорвать кристаллическую решётку при малых энергиях электронов за счёт их коллективного воздействия на ионы. При этом их энергия может быть меньше энергии ионизации атомов, о чём говорится в работах [9], поэтому после развала решётки они сразу же ($\tau \sim 2$ пс) захватываются ионами. Происходит переход металл – диэлектрик. В диэлектриках же необходимо затратить энергию по переводу электронов в зону проводимости, и дополнительную энергию для развала ими кристаллической решётки. Чем больше ширина запрещённой зоны, тем выше необходимая энергия электронов. Если эта энергия превышает энергию ионизации, то образуется плазма с большим временем рекомбинации, которая в кремнии превышает 1 нс, что видно по изменению показателя преломления от 0,42, до 1 за этот промежуток времени. У алюминия, как практически у большинства металлов, координационное число 12, а у кремния 4, и при близких энергиях связи электронам в алюминии необходимо в три раза меньшая энергия для дезинтеграции кристаллической решётки из-за меньшей энергии, приходящейся на одну связь. При этом энергия атомов не превосходит энергию ионизации, и плазма не образуется. В кремнии атомы связаны валентными электронами, и разрыв их связей возможен только в результате отрыва от них электронов, что сопровождается образованием плазмы. Рекомбинация же плазмы становится возможной при уменьшении относительной энергии между электронами и ионами ниже энергии ионизации за счёт её динамического охлаждения при разлёте.

В принципе, показатель преломления среды определяется как $n^2 = 1 + 4\pi N\alpha$, где N – концентрация атомов, а α – электронная поляризуемость атома. Считая, что в нашем случае происходит плоский разлёт, и концентрация атомов в слое уменьшается обратно пропорционально расстоянию $N(x) = N_0 \frac{x_0}{x}$, можно показатель преломления представить $n^2 = 1 + 4\pi N_0 \alpha \frac{x_0}{x} = 1 + C \frac{x_0}{x}$, где C – const. Если предположить, что в начале разлёта, когда мы наблюдаем в образце Al только первое тёмное кольцо ($m \sim 0,7$) на рис.4 в момент 300 пс, когда фазовый переход в абляционном слое металл – диэлектрик уже произошёл, а плотность атомов ещё мало изменилась, то взяв показатель преломления среды из нашего графика (n = 1,6), и вычислив толщину абляционного слоя $x_0 = \frac{m\lambda}{2n} = 1,35 \cdot 10^{-5} cm$, можно, приравняв $x = x_0$ определить постоянную $C \approx 1,56$ и по формуле $n(x) = \sqrt{1 + C \frac{x_0}{x}}$ по-

строить график (рис.5).



Рис.5. Изменение показателя преломления слоя атомов Al на длине волны λ – 620 нм от его толщины при плоском разлёте из конденсированного состоя-

Из графика видно, что основной спад показателя преломления происходит на первых двухстах нанометрах, после чего он медленно приближается к единице. Так как двести нанометров – это примерно один период интерференции, то при расчёте скорости при большем количестве колец можно считать, что показатель преломления равен единице. Так как скорость оболочки постоянна, то этот график одновременно показывает зависимость n(t).

Подобный механизм выделения энергии – её перекачка от фотонов накачки атомам среды – действует не только вблизи поверхности металлов, но и в глубине диэлектриков, в случае нелинейных взаимодействий, когда образуются свободные электроны (ионизация атомов). Это с большей вероятностью происходит при пересечении оптических лучей в случае их жёсткой фокусировки или самофокусировки, что обычно приписывают оптическому пробою, существование, да и саму возможность которого до сих пор никто не доказал. В этом случае образовавшиеся электроны концентрируются на оси. Высокая концентрация свободных электронов приводит к росту поглощённых ими фотонов, вызывая лавинообразный рост дополнительного числа электронов, а вместе с этим и высокую концентрацию энергии. Не имея возможности вырваться из этой области электроны выделяют свою энергию в узком канале. При превышении атомами в канале энергии их связи с окружающими в нём происходит вскипание, приводящее к образованию филаментов. Сам процесс образования филаментов происходит в два этапа: на первом энергичные атомы из центральной области диффундируют в виде междоузельных атомов вглубь кристаллической решётки, а на втором, образовавшиеся в центре вакансии образуют полость. Так как атомы разлетаются из приосевой области симметрично по радиусу, то они, внедряясь в решётку (междоузельные атомы) передают ей свой импульс, что приводит к возбуждению цилиндрических ударных волн, наблюдаемых в работах [12,15].



Рис.6. Области воздействия фемтосекундного (100 фс, $\lambda = 0.8$ мкм) импульса 10 мДж сфокусированным аксиконом в ПММА через различные временные интервалы; 0 нс, 0,5 нс и 1,0 нс.

Естественно, при этом происходит возбуждение атомов, приводящее к широкому спектру излучения. Потери на это излучение ограничивают энергию атомов. Если энергии для образования полости недостаточно, то образуется область с изменённой структурой и коэффициентом преломления за счёт пересыщения междоузлиями. Но и при образования филаментов, она возникает вокруг него и в его конце, иногда за фокусом, что связано с направленным движением электронов в поле световой волны, передающих свою энергию атомам, которые её и образуют. Образуемые при этом вакансии движутся в противоположную сторону, навстречу накачке, облегчая образование каналов - филаментов. Но так как основной получаемый атомами импульс направлен вдоль оси, в направлении накачки, то значительная часть атомов диффундирует вперёд, в то время как вакансии движутся в обратную сторону. Это приводит к тому, что за пустотелым каналом (филаментом) образуется область пересыщенная междоузлиями, которые проявляют себя за счёт изменённого показателя преломления. Такая картина наблюдается во многих работах [16].

Из-за неравномерного подвода энергии по сечению скорость различных участков оболочки будет отслеживать эту зависимость, что со временем приводит к искривлению оболочки.

Энергия атомов в абляционном слое тратится на преодоление сил препятствующих растяжению оболочки. Если радиальное смещение при равномерном растя-

жении сферической оболочки ζ , то относительное растяжение $\frac{2\pi\zeta}{2\pi R} = \frac{\zeta}{R}$ [17]. Это

отношение стремится к нулю при $R \to \infty$. Тензор деформации растяжения порядка ζ/R , соответствующий тензор напряжений ~ $E \zeta/R$, а энергия деформации (отнесённая к единице площади) ~ $Eh(\zeta/R)^2$, где h – толщина оболочки, а E – модуль упругости. Т.е. энергия, затрачиваемая на растяжение оболочки линейно зависит от её толщины и обратно пропорциональна квадрату её радиуса. Наибольшее влияние здесь оказывает толщина оболочки и её радиус не по её центру, где радиус большой, а толщина малая, а на её краях, где они максимально неоднородны. Так как h на краях обратно пропорционально растяжению ζ , то энергия будет пропорциональна $W \sim Eh\zeta/R^2$, и при вытягивании оболочки R растёт, а затрачиваемая энергия уменьшается. В комплексе со временем это уменьшает затрачиваемую атомами энергию на увеличение диаметра оболочки. Всё это касается краёв. В центральной же части радиус при плоском разлёте практически равен бесконечности и энергия на её растягивание не затрачивается, что обеспечивает постоянство её скорости. А так как на временах порядка нескольких наносекунд измеренная скорость оболочки практически постоянна, то сопротивление внешней среды также можно не учитывать.

Если посмотреть на картинки из работы [7], то видно, что у различных сред контраст наблюдаемых интерференционных колец различен. Наиболее контрастные они в титане и в кремнии, и сильно размытые у магния и ртути. Это можно связать с прочностью образующейся оболочки, которая зависит от энергии связи составляющих её атомов. У магния и ртути они равны, соответственно, Mg – 1,53 эВ и Hg – 0,694 эВ, в то время как у титана и кремния они Ti – 4,85 эВ и Si – 4,64 эВ, что позволяет наблюдать в них чёткие интерференционные кольца высоких порядков.

Порог абляции.

В работах [7,10] из наблюдения картин абляции говорится о различных её порогах для различных сред, но не объясняется с чем это связано. Попытаемся выявить эту связь, предполагая, что фотоны накачки поглощаются свободными электронами (электронами проводимости), которые последовательно передают полученную энергию атомам кристаллической решётки. Механизм быстрой передачи этой энергии атомам был рассмотрен нами выше. Если считать, что энергия, получаемая свободными электронами от фотонов накачки одна и та же, то передача этой энергии атомам будет определяться концентрацией этих электронов и массой атомов. Ограничившись усреднённым объёмом, содержащим один атом кристаллической решётки ($V_{\rm ar.\ ячейки}$), и зная число обобществлённых электронов (валентных), приходящихся на атом (*n*), и размер ионов ($r_{\rm ион.}$), находим вероятность взаимодействия электронов с атомами $P \sim \frac{4\pi r_{\rm uon.}^3 n}{3V_{\rm am.sy.}}$.

ячейки находится из молярного объёма, делённого на число Авогадро - $V_{am.яч.} = V_{MOR.} / N_A$. Умножив вероятность на отношение масс электрона и атома, мы получим относительную эффективность передачи энергии от электронов атомам $K \sim \frac{4\pi r_{uon.}^3 n \cdot m_e}{3m_m V_m m_e}$ в классическом приближении ($m_p/m_e = 1836$). Если этот коэффи-

циент умножить на энергию электрона, которую можно считать равной поглощённой им энергии фотона, то этот коэффициент будет определять энергию, передаваемую электроном атому при одном акте взаимодействия. Разделив энергию связи атома ($E_{cвязu}$) на наш коэффициент, мы получим минимальное число соударений, необходимое для вырывания атома из кристаллической решётки, соответствующее началу абляции $N_{mun} \sim \frac{E_{cвязu} 3m_{am} V_{am,su}}{4\pi r_{uou}^3 n \cdot m_e hv}$. В кремнии эта формула

не совсем верна, так как на перевод валентных электронов в свободные необходимо затратить энергию, равную ширине запрещённой зоны. В этом случае энергия электронов будет не hv, а hv- ε , где ε - ширина запрещённой зоны, что существенно уменьшает энергию передаваемую атомам (ширина запрещённой зоны в Si - $\varepsilon \sim 1,1$ эB, что существенно меньше энергии кванта $hv \sim 2,0$ эB). Кроме того, в кремнии из-за первоначально малой (по сравнению с металлами) концентрации электронов проводимости бо́льшая глубина проникновения излучения, что соответствует меньшей плотности вложенной энергии.

В этих расчётах не учтён рост концентрации электронов *n* в области их локализации, что значительно увеличивает полученные значения для *N*_{мин}.

	<i>r_{ион.}</i> (Å)	<i>m_{am.}</i> (ат.ед)	$\frac{4\pi r_{uoh.}^{3} n}{3m_{am.}}$ (10 ⁻²⁴ cM ³)	V _{мол.} (см ³)	$V_{am,R4.} = V_{MOT.} / N_A$ (10 ⁻²³ cm ³)	<i>K</i> (10 ⁻⁴)	N _{мин.} минимальное число актов взаимодействия
Si ⁴⁺	0,42	28	0,0443	12,1	2,01	1,20	18278
Al^{3+}	0,51	27	0,0617	10,0	1,66	1,72	9709
Au^+	1,37	197	0,0546	10,2	1,694	1,76	10738
Ti ⁴⁺	0,68	48	0,1097	10,6	1,765	3,38	7197

Эти величины можно свести в таблицу.

Число соударений, необходимое для вырывания атома из кристаллической решётки, умноженное на усреднённый размер атомной ячейки и делённое на скорость электронов ($v_e \sim 10^8$ см/с), равно времени дезинтеграции (разрушения связей атомов) кристаллической решётки, после чего начинается их разлёт (абляция) - $t = \frac{N_{MUH.} \sqrt[3]{V_{am.sq.}}}{\nu_{e.}}$. Это время для рассматриваемых сред находится в пределах \sim (1-2)·10⁻¹² с, что вполне согласуется с временем, за которое происходит спад коэффициента отражения у алюминия после резкого скачка через 100 фс после облучения ~ 2 пс, что, скорее всего, связано с рекомбинацией свободных электронов в результате фазового перехода металл - диэлектрик. Скорее всего, у сред с низким порогом абляции: Ti, Au, это время будет ещё меньше. При таких временах у нас работает только электронная теплопроводность. Кроме того, так как время воздействия меньше или порядка периода оптических колебаний, то атомы облученного слоя (поверхностного слоя, в котором произошло поглощение) получают одновременный однонаправленный импульс, который в случае превышения порога разрушает связи по периметру воздействия. В результате образуется ступенька. Подобная ступенька наблюдалась нами в работе [18], но там она была связана с пластической деформацией под действием периодической последовательности ударных волн, и на её краю был выдавленный бортик, который наблюдался и в работе [8].

Так как максимальный коэффициент отражения от поверхности кремния достигается к моменту максимального перехода валентных электронов в электроны проводимости ($t \sim 1-2$ пс), при котором только и начинается разрушение кристаллической решётки, то в металлах, у которых электронов проводимости изначально на 12 порядков больше (концентрация электронов собственной проводимости в Si при 300⁰ K равна 1,4·10¹⁰ см⁻³), процесс начала абляции начинается раньше и происходит в слое меньшей толщины. Если посмотреть таблицу из диссертации [19], то из неё следует, что из Al, Ti, Au наименьший порог абляции и наименьшая глубина образуемого кратера у титана.

Если судить по рисунку (рис.3), на котором представлены микрофотографии воздействия лазерного импульса на различные материалы: Al, Si, Ti, Au, то видно, что размер абляции, характеризующий область фазового перехода металлдиэлектрик, в которой наблюдаются интерференционные кольца, значительно отличается в этих материалах. Это говорит о различных порогах абляции в них. Так как за поглощение энергии в этих средах ответственны электроны проводимости (так как ширина запрещённой зоны в Si ~ 1,1 эB, что намного меньше энергии кванта ~2,0 эB, то валентные электроны кремния можно считать свободными), то порог абляции будет зависеть от концентрации электронов и эффективности перераспределения их энергии между атомами среды. Этого нельзя сказать о диэлектриках, у которых ширина запрещённой зоны выше энергии квантов (например: LiNbO₃ с его $\varepsilon = 3,5$ эB или Al₂O₃ с $\varepsilon = 9,9$ эB), и в которых также наблюдаются интерференционные кольца [8]. Здесь уже основную роль играют многофотонные процессы.

Из приведённой выше таблицы видно, что минимальная вероятность взаимодействия свободных электронов с атомами, и максимальное число их соударений, необходимое для вырывания атома из решётки, у кремния, что и проявляется в минимальном размере пятна абляции, а максимальная вероятность и минимальное число соударений у титана, у которого это пятно занимает практически всю область облучения. Так как у золота и алюминия близкие вероятности, то и размеры пятен почти одинаковые.

Таким образом, при быстром вложении энергии в среду, когда «решёточная» теплопроводность не успевает проявиться (длительность импульса меньше или порядка периода оптических колебаний кристаллической решётки), порог "взрывной" абляции определяется; глубиной слоя, в котором происходит поглощение энергии, которая в свою очередь зависит: от концентрации свободных электронов в исследуемом материале, от концентрации атомов, их ионных радиусов и масс.

По приведённым выше картинкам, измеряя радиусы пятен абляции (области, в которой формируются интерференционные кольца), можно попытаться определить относительные пороги абляции. Если взять случай, когда интенсивность излучения в используемых лазерных пучках одинаковая и распределена по Гаус-

су, то порог абляции будет соответствовать $I_{nopor} = I_0 e^{-\frac{n^2}{a^2}}$, где r_1 – радиус, на котором находится граница абляции, а *a* – радиус, на котором интенсивность спадает в е раз. Определив радиус абляции для различных сред по представленным кар-

тинкам можно определить их относительные пороги: $\frac{I_1}{I_2} = \frac{e^{-\frac{r_1^2}{a^2}}}{e^{-\frac{r_2^2}{a^2}}} = e^{\frac{r_2^2 - r_1^2}{a^2}}$. Если за ос-

нову взять кремний, у которого $r \sim 14,7$ мм (радиус измерялся по рисунку, и совершенно не важно, каков он в реальности, так как для нас важно отношение радиусов) и приравнять его *a*, а у золота $r \sim 19,3$ мм, то отношение порога для кремния к порогу для золота будет: $\frac{I_{Si}}{I_{si}} = 2,05$.

Если представить, что о пороге абляции можно судить по числу актов взаимодействия электронов с атомами, необходимое для разрыва их связей в кристаллической решётке, которое мы посчитали в приведённой выше таблице, то мы получим немного другое соотношение: $\frac{N_{Si}}{N_{Au}}$ 1,7. Но это и понятно, так как мы

не учли изменение концентрации электронов в области их локализации, в которой и происходит разогрев среды, и реальный радиус пятна. Так что, эти цифры только приближённо характеризуют порог абляции. Для более точного его расчёта необходимо знать продольное распределение электронов по глубине, которое зависит от глубины их локализации, которая для Ті минимальная из рассматриваемых сред, так как поглощение излучения происходит в тонком поверхностном слое, а для диэлектриков и полупроводников с достаточно большой шириной запретной зоны глубина поглощения зависит от энергии квантов и, в случае, если энергия квантов меньше ширины запрещённой зоны, то в значительной степени от интенсивности. Чем больше ширина запрещённой зоны, тем на большую глубину проникают фотоны, и тем более размытой получается зона выделения энергии, что дополнительно увеличивает порог абляции.

Чем тоньше слой, в котором происходит поглощение фотонов, и чем выше в нём концентрация и энергия электронов, тем ниже порог абляции. Если для металлов эти параметры близки, и предложенный подход позволяет приблизительно оценить относительные пороги абляции, то для полупроводников и диэлектриков эти оценки оказываются весьма условными, так как в большей степени зависят от энергии квантов и интенсивности облучения.

При абляции в значительной степени нарушается связь между соседними атомами, и говорить в этом случае о скорости звука в этой среде не совсем корректно. Колебания коэффициента отражения, которые наблюдались в работе [4] при допороговой плотности энергии, скорее всего, связаны с когерентными оптическими колебаниями кристаллической решётки в поверхностном слое [20,21], которые и модулировали отражение диагностического импульса. Об этом говорит и изменяющийся со временем период колебаний, который наблюдался в указанных работах.

Области с различными порогами разрушения.

Если энергия атомов внутри оболочки превышает энергию их связи, то оболочка и связанные с ней интерференционные кольца не образуются – для LiNbO₃ [8] порог находится в пределах 1,55-2,05 Дж/см².

Самое плохое качество интерференционных колец, как мы видим из работ [7] у аморфных сред (стекло) и у жидкостей (ртуть). Кольца получаются не резкие, размытые. Скорее всего, это объясняется тем, что из-за отсутствия чёткой периодической структуры в этих средах глубина проникновения электронов неоднородна и выделение энергии происходит неравномерно по сечению, что искажает как форму оболочки, так и дно кратера, с другой стороны, здесь важны и энергия связи между атомами в оболочке, также влияющая на её однородность.

Разрушение поверхности при воздействии на неё мощного лазерного излучения имеет, как правило, три различных порога, отличающиеся своими проявлениями. Первый порог соответствует плавлению поверхностного слоя без его абляции и образования разлетающейся оболочки. Второй соответствует испарению с образованием на фронте абляции тонкой оболочки, благодаря которой мы и наблюдаем интерференционные кольца. Для LiNbO₃ этот порог находится в пределах 1,55 – 2,0 Дж/см². Третий порог соответствует простой абляции без образования оболочки. Это происходит, если в металлах энергия электронов превысит энергию ионизации, то также образуется плазма с коэффициентом преломления меньше единицы. Подобная структура наблюдается в работе [7] в центральной части абляционного слоя в магнии, в котором наблюдаются три зоны: внешняя зона плавления, вторая – зона образования интерференционных колец, третья - центральная зона образования плазмы и поверхностных полосчатых структур. При превышении соответствующей пороговой энергии одновременно просматриваются зоны, соответствующие двум (Au, при накачке 0,47 Дж·см⁻²) или трём (Mg при накачке 2,1 Дж·см⁻²) порогам. В Au вокруг области интерференции видна зона плавления, ограниченная резким краем, а у магния, кроме внешней зоны плавления наблюдается вторая зона с интерференционными кольцами в виде широкого кольца, в центре которого оболочка отсутствует и происходит простая абляция. Для образования оболочки с дыркой по центру на короткий промежуток времени нет никаких преград, но со временем силы поверхностного натяжения приведут к тому, что внутренняя граница кольца

начнёт увеличиваться в диаметре, приближаясь к внешней, пока кольцо не перестанет существовать. Время существования такого кольца определяется скоростью звука, с которой распространяются по оболочке возмущения, и шириной кольца. Если взять ширину кольцевой оболочки ~ 15 мкм, как в работе [7], а скорость звука ~ $5 \cdot 10^5$ см/с, то это время превышает ~ 3 нс. Кадры, которые на мой взгляд соответствуют описанным случаям, представлены на следующем рисунке (рис.7).



Рис.7. Наблюдаемые картины отражения от поверхности Mg и Au из описанной работы.

Выводы.

В работе предложен новый механизм взаимодействия мощных субпикосекундных световых импульсов с различными средами. В основе этого механизма лежит коллективное синхронное смещение электронов, поглотивших фотоны накачки, из поверхностного слоя вглубь кристаллической решётки и их запирание в нём до завершения дезинтеграции атомов кристаллической решётки в этом слое и фазового перехода металл – диэлектрик в нём.

Механизм просветления поверхностного металлического слоя при быстром введении в него энергии.

Проблемой быстрого просветления металлизированных покрытий занимались многие исследователи, но чёткого механизма просветления до сих пор предложено не было.

Металлы из-за наличия свободных электронов не пропускают падающий на них свет. Чтобы свет проходил через такую среду, необходимо лишить его свободных электронов. Для этого необходимо разорвать связи между атомами, тем самым не позволяя электронам убегать от атомов. Т.е. необходимо рассыпать кристаллическую решётку на отдельные атомы, так как разбиение на крупные кластеры, в которых сохраняется кристаллическая структура, не приведёт к полно-26

му просветлению среды из-за остающихся в них свободных электронов (электронов проводимости). Другими словами, необходимо осуществить фазовый переход металл-диэлектрик. В этом случае фотоны, из которых состоит падающее излучение, будут поглощаться этими атомами на виртуальные уровни с последующим их излучением под действием следующих фотонов волны (вынужденное излучение), как это происходит в прозрачных диэлектриках, или рассеиваться в 4π , как это происходит при рэлеевском рассеянии. Если концентрация атомов по сечению пучка однородная, что происходит при одновременной абляции алюминиевого слоя под действием плоского фронта с однородной по сечению интенсивностью волны накачки, то после прохождения этого слоя, несмотря на то, что атомы в этом слое распределены случайным образом, фазовый набег по сечению будет одинаковый, так как показатель преломления линейно зависит от концентрации атомов, и волновой фронт волны не исказится. В экспериментах по лазерному испарению конденсированных веществ многократно отмечалось, что с началом интенсивного испарения резко меняется характер отражения света от металлической поверхности и величина ее отражательной способности, и что значительную часть в продуктах лазерного разрушения металлов составляет жидкая фаза, а средняя удельная энергия разрушения всегда оказывается ниже удельной теплоты испарения (см., например [22]), что говорит о нетермическом характере плавления. Экспериментальное исследование электропроводности жидких металлов [3] показало, что вблизи критической точки перехода жидкость - пар малое изменение плотности металла приводит к резкому изменению его электропроводности. По данным обзора [22] понижение плотности ртути на 20% в закритическом состоянии приводит к падению ее электропроводности на четыре порядка. Примерно такое же падение электропроводности происходит и в жидкой фазе ртути при уменьшении ее плотности вдвое от нормального значения. Таким образом, небольшое изменение расстояния между атомами ($r\sqrt[3]{2}$) приводит к локализации электронов проводимости на атомы, что способствует фазовому переходу металл – диэлектрик, или просветлению этого слоя. Отсюда следует, что момент просветления отстаёт от момента поглощения на время, за которое поглотивший энергию слой расширился примерно вдвое. В работе [23] было показано, что при лазерном нагреве [наносекундными импульсами] переход металл-диэлектрик сопровождается распространением волны просветления в расплаве с одновременным уменьшением коэффициента поглощения лазерного излучения. В данном режиме процесс кипения не развивается и часть импульса, прошедшая через расплав, тратиться на плавление металла (не термическое плавление, так как при термическом плавлении слой непрозрачен). Понятно, что распространению волны просветления способствует медленный подвод энергии ($\tau \sim 20$ нс), при котором плотность в слое просветления успевает уменьшится до величины, при которой происходит локализация электронов проводимости на атомы. В работе [23] при вырезании диафрагмой из пучка 20 нс импульса накачки однородной части просветление происходило через ~ 10 нс с резким (до ~ 1 нс) передним фронтом прошедшего импульса, что вполне укладывается в наше объяснение. На рисунке 8, взятой из этой работы, показана форма прошедшего импульса в зависимости от ограничивающей излучение диафрагмы.



Рис.8. Прохождение излучения через металлизированную плёнку (b-c) в зависимости от диаметра вырезанной части падающего на неё пучка. Первый импульс – это импульс накачки, а второй – импульс, прошедший сквозь плёнку. На осциллограмме *а* плёнка от-сутствует, *b* – диаметр пучка 5 мм, *c* – диаметр 1 мм.

Процесс просветления происходит уже при потоках $10^7 - 10^8$ Вт/см² не приводящих к образованию плазмы, которая внесла бы свой отрицательный вклад в пропускание этого слоя. Так как фазовый переход металл-диэлектрик происходил на начальном этапе облучения при низких потоках, то дальнейшее взаимодействие уже более мощного излучения происходило уже не с плазмой, а с диэлектрической средой, которая прозрачна для этого излучения, и не вызывало её дальнейшей ионизации.

Всё это справедливо для наносекундных импульсов с не очень коротким передним фронтом и тонких (~ 50 нм) металлических слоёв, которые становятся прозрачными до прихода более энергичной части импульса, вызывающей ионизацию атомов. В случае более толстых слоёв просветление происходит при больших интенсивностях, вызывающих ионизацию, в результате которой мы наблюдаем [24] загиб кривой просветления (рис.19). Здесь наверняка важно превышение энергией накачки порога многократной ионизации, в результате которой появляются дополнительные электроны, приводящие к дополнительному поглощению излучения накачки и уменьшению коэффициента пропускания (загиб кривой T(E)).



Рис.9. Зависимость пропускания Т плёнок разной толщины от плотности энергии падающего на слой светового импульса длительностью 30 нс при различном начальном пропускании T₀. 1 – 2,2%; 2 – 1,0%; 3 – 0,5%; 4 – 0,05%

При малой толщине плёнки (~ 50 нм), сравнимой с глубиной свободного пробега электронов, происходит взрывное вскипание по всей толщине при меньших потоках на переднем фронте импульса накачки, и дальнейшее увеличение интенсивности не приводит к увеличению поглощения. Увеличение, же толщины плёнки приводит, как следствие, к увеличению пороговой интенсивности и росту концентрации энергии в области абляции, и дополнительной ионизации атомов с ростом концентрации электронов, вызывающей рост поглощения.

Таким образом, можно считать, что просветление металлических слоёв возможно не только при испарении металла. Для этого достаточно разрушить связи между атомами, и немного увеличить расстояние между ними, как это происходит при фемтосекундном воздействии [7,9,25,26], не дожидаясь испарения и полного разлёта атомов. При этом возникает промежуточное состояние вещества с нарушенными связями между атомами кристаллической решётки за счёт их разориентации, которое происходит при нестационарном процессе воздействия, при котором происходит локализация на них, или на малых их кластерах, электронов. Пока энергия этих атомов превышает энергию связи они не в состоянии объединяться с другими атомами. Расширение этой области увеличивает расстояние между атомами, способствуя локализации на них электронов проводимости и переходу металла в диэлектрик. Дальнейший разлёт и, как следствие, охлаждение этой среды приводит к постепенному снижению относительных энергий между атомами, силы сцепления между атомами начинают превалировать, и начинается процесс их объединения во всё более крупные кластеры, в которых и происходит делокализация электронов. Пока электроны проводимости локализованы в области существенно меньшей длины волны падающего света, среда может оставаться прозрачной из-за малых потерь света на этих электронах.

Заключение.

В заключении выражаю огромную благодарность Ю.В.Сенатскому за инициирование этой работы и помощь в поиске необходимой литературы, без которой эта работа не состоялась бы.

И как обычно это бывает с моими работами, она не поддерживалась никакими грантами.

Литература.

1. Ф. В. Бункин, М. И. Трибелъский УФН, Том 130, вып. 2, стр. 192-239 (1980) "Нерезонансное взаимодействие мощного оптического излучения с жидкостью"

2. Н.Ф.Мотт. Переходы металл-изолятор. Издательство ИЛ, Москва, 1979.

3. В.А.Алексеев, А.А.Андреев, В.Я.Прохоренко УФН, т. 106, с. 393–429 (1972). «Электрические свойства жидких металлов и полупроводников»

4. А.А.Ионин, С.И.Кудрявцев, Л.В.Селезнёв и др. ЖЭТФ, том 148, вып.5(11), стр.846-856 (2015), "Предабляционная электронная и решёточная динамика поверхности кремния, возбуждённой фемтосекундым лазерным импульсом"

5. Maria Kandyla, Doctor of Philosophy. Harvard University Cambridge, Massachusetts September 2006, "Ultrafast dynamics of the laser-induced solid-to-liquid phase transition in aluminum"

6. С.Н.Андреев, В.И.Мажукин, Н.М.Никифорова, А.А.Самохин. Квантовая электроника, 33, №9, с.771-776(2003) - "О возможных проявлениях эффекта просветления при испарении металлов под действием лазерного излучения"

7. K.Sokolowski-Tinten, J.Bialkowski, A.Cavalleri and al. Phys. Rev. Let. Vol.81, №1, p.224-227(1998) – "Transient States of Matter during Short Pulse Laser Ablation"

8. M.Garcia-Lechuga, J.Siegel, J.Hernandez-Rueda, and J.Solis Applied Physics Letters 105, 112902 (2014) "Femtosecond laser ablation of dielectric materials in the optical breakdown regime: Expansion of a transparent shell"

9. Н.А.Иногамов, А.М.Опарин Ю.В.Петров, Н.В.Шапошников, С.И.Анисимов, Д. фон дер Линде, Ю.Майер-тер-Фен. Письма в ЖЭТФ, том 69, вып.4, стр.284-289 (1999) "Разлёт вещества, нагретого ультракоротким лазерным импульсом"

10. D. von der Linde, K. Sokolowski-Tinten. Applied Surface Science 154–155 _(2000). 1–10 "The physical mechanisms of short-pulse laser ablation"

11. Д.А. Заярный, А.А. Ионин, С.И. Кудряшов, С.В. Макаров, А.А. Руденко, С.Г. Бежанов, С.А. Урюпин, А.П. Канавин, В.И. Емельянов, С.В. Алферов, С.Н. Хонина, С.В. Карпеев, А.А. Кучмижак, О.Б. Витрик, Ю.Н. Кульчин, Письма в ЖЭТФ, 2015, 101, (6), с.428-432, "Наномасштабные процессы кипения при одноимпульсной фемтосекундной лазерной абляции золотых пленок".

12. R. Bernath, C. G. Browna, J. Aspiotisa, M. Fishera, & M. Richardson. Proc. of SPIE Vol. 6219, 62190A, (2006) "Shock-wave generation in transparent media from ultra-fast lasers"

13. Nikola Stojanovic. Dissertation der Universität Duisburg-Essen 2008 "Laser ablation driven by femtosecond optical and XUV pulses"

14. Г.В.Розенберг Оптика тонкослойных покрытий Москва.: ФМЛ, 1958

15. A.A.Babin, A.M.Kiselev, D.I.Kulagin, K.I.Pravdenko and A.N.Stepanov - JETP Letters, Vol.80, №5, p.298-302, 2004. "Shock-wave generation upon a[ion focusing of femtosecond laser radiation in transparent dielectrics"

16. Chris B.Schaffera, Alan O.Jamison, and Eric Mazur. Applied Physics Letters Vol. 84, No. 9, 1441 (2004) "Morphology of femtosecond laser-induced structural changes in bulk transparent materials"

17. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц Теоретическая физика. Т. VII. М.: Наука, 1987.

18. Н.Е.Быковский, Е.В.Заведеев, Ю.В.Сенатский. Физика тввёрдого тела. Т.57, вып.4 р778-783(2015). "О механизме деформации поверхности кристалла иттрий-алюминиевого граната под действием наносекундного лазерного импульса с широким спектром"

19. Nikola Stojanovic. Dissertation der Universität Duisburg-Essen 2008 "Laser ablation driven by femtosecond optical and XUV pulses"

20. D. Boschetto, E. G. Gamaly, A.V. Rode, B. Luther-Davies, D. Glijer, T. Garl, O. Albert, A. Rousse, and J. Etchepare Physical Review Letters 100, 027404 (2008)

"Small Atomic Displacements Recorded in Bismuth by the Optical Reflectivity of Femtosecond Laser-Pulse Excitations"

21. Muneaki Hase, Masayuki Katsuragawa, Anca Monia Constantinescu and Hrvoje Petek. Nature Photonics, Vol. 6, 243-247 (2012) "Frequency comb generation at terahertz frequencies by coherent phonon excitation in silicon"

22. С.И.Анисимов, Я.А.Имае, Г.С.Романов, Ю.В.Ходыко – Действие излучения большой мощности на металлы. М.: Наука, 1970.

23. Н.Е.Быковский, С.М.Першин, А.А.Самохин, Ю.В.Сенатский – К.Э. №2, с.128, 2016. "Скачок пропускания тонкого слоя алюминия при лазерной абляции."

24. М. П. Ванюков, В. И. Исаенко, П. П. Пашинин, В. А. Серебряков, В. Н. Сизов, А. Д. Стариков Квантовая электроника № 1, с. 35-41(1971) "Формирование мощных импульсов с крутым передним фронтом в лазерной системе с пассивными нелинейными элементами"

25. Sokolowski-Tinten K., Von der Linde D., Appl. Surf. Sci., Vol. 154-155, p.1-10 (2000) "The physical mechanisms of short-pulse laser ablation"

26. Sokolowski-Tinten K., et al. Phys. Rev. Lett. 87, 225701 (2001) "Femtosecond X-Ray Measurement of Ultrafast Melting and Large Acoustic Transients"

Николай Евсеевич БЫКОВСКИЙ Механизм формирования интерференционных колец в абляционных слоях различных сред при облучении их мощными субпикосекундными лазерными импульсами

Формат 60х84/16. Бумага офсетная. Печать офсетная. Тираж 140 экз. Заказ № 20 Отпечатано с оригинал-макета заказчика в типографии РИИС ФИАН 119991 Москва, Ленинский проспект 53