

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Физический институт им. П.Н. Лебедева

Российской академии наук

На правах рукописи

Смирнов Никита Александрович

**АБЛЯЦИОННЫЕ КРАТЕРЫ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ
ФЕМТО- И ПИКОСЕКУНДНЫХ ЛАЗЕРНЫХ
ИМПУЛЬСОВ НА ПОВЕРХНОСТЬ ЗОЛОТА И
КРЕМНИЯ В ВОЗДУШНОЙ И ВОДНОЙ СРЕДЕ**

1.3.19 - Лазерная физика

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

доктор физико-математических наук, доцент

Кудряшов Сергей Иванович

Москва – 2022

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Литературный обзор.....	14
1.1 Взаимодействие ультракоротких лазерных импульсов с веществом	14
1.2. Механизмы выноса вещества с поверхности материала при воздействии ультракоротких лазерных импульсов.....	25
1.3. Эффективность абляции в зависимости от длительности лазерного импульса.....	29
1.4. Нелинейное распространение фемтосекундных лазерных импульсов в среде	33
1.5. Лазерная абляция ультракороткими импульсами в жидкости	35
Заключение к главе 1.....	40
Глава.2. Экспериментальная часть.....	41
2.1. Экспериментальная установка	41
2.2. Материалы и методы исследования	44
2.3. Метод расчета пороговой плотности энергии при лазерной абляции	45
Глава 3. Характеристики кратеров на поверхности золотой мишени при фемто- и пикосекундной лазерной абляции в воздушной и водной среде.	48
3.1. Одноимпульсная абляция золотой мишени ультракороткими лазерными импульсами варьируемой длительности в воздухе и воде на длине волны 515 нм.	48
3.1.1. Влияние среды и длительности лазерного импульса на рельеф кратера на поверхности золотой мишени.....	48
3.1.2. Пороги абляции золотой мишени в воздухе и воде	51
3.1.3. Зависимость глубины кратера от длительности лазерного импульса при абляции золотой мишени.....	52
3.2. Одноимпульсная абляция золотой мишени ультракороткими лазерными импульсами варьируемой длительности в воздухе и воде на длине волны 1030 нм.	54
3.2.1. Влияние среды и длительности лазерного импульса на рельеф кратера на поверхности золотой мишени.....	54
3.2.2. Пороги абляции золотой мишени на воздухе и воде.....	56
3.2.3. Эффективность абляции золотой мишени от длительности лазерного импульса при абляции в воздухе и в воде	57
3.3. Визуализация плазменного канала в воде.....	62
Заключение к главе 3.....	66
Глава 4. Характеристики кратеров на поверхности кремниевой мишени при фемто- и пикосекундной лазерной абляции в воздушной и водной среде	68
4.1 Одноимпульсная абляция золотой мишени ультракороткими лазерными импульсами варьируемой длительности в воздухе и воде на длине волны 515 нм.....	69

4.1.1. Влияние среды и длительности лазерного импульса на рельеф кратера на кремниевой мишени	69
4.1.2. Пороги абляции кремниевой мишени на воздухе и воде, время электрон-фононной релаксации.....	70
4.1.3 Эффективность абляции кремниевой мишени	72
4.2. Одноимпульсная абляция кремниевой мишени ультракороткими лазерными импульсами варьируемой длительности в воздухе и воде на длине волны 1030 нм	75
4.2.1 Влияние среды и длительности лазерного импульса на рельеф кратера на кремниевой мишени	75
4.2.2. Измерение эффективной скорости расширения электрон-дырочной плазмы и времени электрон-фононной термализации.....	77
4.2.3 Пороги абляции кремниевой мишени.....	83
4.2.4. Эффективность абляции кремния	83
4.3. Роль протяженного филаментационного фокуса при абляции поверхности кремния в водной среде ультракороткими лазерными импульсами	88
4.4. Микроспектроскопия комбинационного рассеяния света для абляционного рельефа кремниевой мишени.	92
Заключение к главе 4.....	99
Заключение.....	101
Список сокращений	103
Благодарности.....	104
Литература.....	105

Введение

Лазерные ультракороткие импульсы (УКИ) являются эффективным инструментом для обработки широкого круга материалов – таких, как полупроводники [1–4], диэлектрики [5,6], полимеры [7,8], керамика [9,10], металлы [11–16]. С появлением мощных фемтосекундных лазерных установок (средняя мощность – 20-100 Вт) их использование становится все более актуальным для применения на производстве. Это связано с тем, что скорость (эффективность) лазерной микрообработки материала для таких систем стала сопоставима с таковой для механических методов (фрезерование, сверление и др.). Можно выделить несколько важных отличительных особенностей обработки лазерными УКИ: лазерные методы обладают субмикронной точностью, не повреждают объем вещества, есть возможность обработки тонкостенных деталей с прецизионным удалением слоя материала (до 100 нм).

Актуальность и перспективность применения для обработки поверхности именно лазерных УКИ связана со следующими преимуществами:

1) Энергетическая эффективность (г/Дж , $\text{мкм}^3/\text{Дж}$) абляционного удаления материалов (в первую очередь – металлов) для УКИ оказывается почти в 10 раз выше, чем в случае более длинных – (суб)наносекундных лазерных импульсов, из-за отсутствия экранирующего действия лазерной эрозионной плазмы [17] и уменьшении зоны термического воздействия (потери энергии на нагрев материала) [18].

2) Меньшие тепловые повреждения материала.

3) Меньшее загрязнение поверхности мишени продуктами абляции.

4) Возможность получать новые виды модификации поверхности (периодические поверхностные структуры на поверхности материалов и др.).

Несмотря на большое количество работ в данной области, до сих пор нет детального понимания и описания процессов, происходящих при взаимодействии лазерных УКИ с веществом. Это связано с тем, что абляция происходит в очень коротких временных и пространственных масштабах и сопровождается сложными физическими процессами, к которым можно отнести: неравновесное

распределение энергии электронов на фемтосекундных временных масштабах в масштабе лазерного импульса [19,20], перенос энергии электронов в решетку, теплопроводность, акустическую разгрузку и удаление материала [20,21], транспорт энергии [21–23]. Так, транспорт энергии в кристаллическом кремнии обеспечивается амбиполярной диффузией D с коэффициентом, нелинейно зависящим от плотности электрон-дырочной плазмы (ЭДП) в отличие от металлических мишеней, где концентрация носителей практически постоянна. При плотностях плазмы 10^{19} - 10^{20} см^{-3} коэффициент амбиполярной диффузии равен $D \sim 10$ – 10^3 $\text{см}^2/\text{с}$ [23]. Для более высоких плотностей 10^{21} – 10^{22} см^{-3} , которые достигаются при фемтосекундном лазерном воздействии в абляционном режиме, значения для коэффициента амбиполярной диффузии в кристаллическом кремнии неизвестны. Ранее в работе по абляции тонких аморфных кремниевых пленок из анализа латерального размера абляционных пятен было показано, что коэффициент амбиполярной диффузии при абляционной плотности плазмы 10^{22} см^{-3} может достигать $(1-2) \times 10^3$ $\text{см}^2/\text{с}$ [23]. В ряде работ были представлены результаты по расширению электрон-дырочной плазмы в кремнии при облучении пико-наносекундными лазерными импульсами. В данных работах докладывается о скоростях расширения ЭДП, приближающихся к фермиевской скорости [24–26].

Особый интерес для исследования представляет диапазон длительностей лазерного излучения в области времени электрон-фононной релаксации, которое существенно влияет на процесс абляции, ограничивая транспорт горячих носителей [1]. Время электрон-фононной релаксации зависит от материала и находится в диапазоне 1-50 пс [27,28]. Именно в данном промежутке длительностей лазерного излучения может происходить смена механизмов абляции, что будет существенно влиять на процесс абляции. Как показано в ряде работ, в режиме многоимпульсной абляции в воздушной среде для металлов уменьшается эффективность абляции с увеличением длительности лазерных импульсов в пико- фемтосекундном диапазоне [16].

Есть большое количество работ, в которых рассматривается оптимизация параметров лазерных систем для абляции (длина волны, длительность лазерного

импульса, фокусирующая оптика, частота следования лазерных импульсов, параметры сканирования образца) [16,29–32]. При этом для лазерной абляции большое значение имеет не только выбор параметров лазера, но и выбор среды, в которой происходит лазерная обработка поверхности. Так, например, для многих технологических процессов большое распространение получила абляция поверхности мишени лазерными УКИ в жидких средах. При абляции в жидкости есть ряд преимуществ по сравнению с абляцией в газах: более эффективный теплоотвод, благодаря которому поверхность лучше охлаждается и, следовательно, уменьшаются вызванные лазером остаточные тепловые повреждения; меньшее загрязнение поверхности образца продуктами абляции [33–35]. Также, абляция УКИ в жидкости является эффективным и экологически чистым способом получения коллоидных растворов наночастиц различного рода материалов [36–41]. Абляцию в жидкости лазерными УКИ рассматривают, как правило, с точки зрения наработки наночастиц. Работы, в которых рассматривается рельеф абляционных кратеров (глубины, объемы) от длительности лазерного импульса в жидких средах практически отсутствуют.

При этом стоит отметить, что при взаимодействии мощных лазерных УКИ с прозрачными средами – например, жидкостями – возникают разные нелинейные оптические эффекты (самофокусировка и результирующая филаментация). Явление самофокусировки является пороговым эффектом и зависит как от параметров лазерного излучения (длина волны, длительности лазерного импульса), так и от среды, в которой происходит распространение лазерного излучения [42]. Для воды порог самофокусировки значительно ниже, чем для воздушной среды (для воды (1030 нм) – 2-6 МВт, для воздуха (1030 нм) – 2-5 ГВт [42,43]), и достигается уже при незначительных значениях энергии в импульсе (~1 мкДж для 0.3 пс). Факт влияния филаментации на процесс абляции известен. Например, при обработке в режиме филаментации диэлектриков, прозрачных на длине волны лазерного излучения, можно увеличить скорость и качество абляции. При абляции непрозрачных сред (металлы, полупроводники) эффект филаментации,

возникающий в контактной с мишенью среде отмечался [44,45], но его вклад в процесс абляции количественно описан не был.

Цели и задачи диссертационной работы

Цель работы: Экспериментально охарактеризовать абляционные кратеры на поверхности золота и кремния и физические эффекты при воздействии ультракоротких лазерных импульсов в одноимпульсном режиме в воздушной и водной средах при варьировании длительности, плотности энергии и длины волны лазерного излучения. В связи с этим были поставлены следующие задачи:

1. Получить одноимпульсные кратеры на поверхностях золотой и кремниевой мишенях в воспроизводимых условиях (при одной фокусировке, поляризации излучения, фиксированных значениях энергии в импульсе) для разных длительностей лазерного излучения при абляции в воздушной и водной средах.
2. Произвести характеристику абляционного рельефа полученных кратеров
3. Исследовать эффект водной среды на процесс абляции.
4. Установить физические процессы, определяющие абляцию золотой и кремниевой мишени в воздушной и водной средах ультракороткими лазерными импульсами.

Научная новизна

1. Обнаружен сверхбыстрый боковой перенос энергии электрон-дырочной плазмой с эффективной скоростью, равной $(0.2-0.4) \times 10^6$ м/с, при анализе размеров кратеров в мишени кремния, полученных ультракороткими импульсами варьируемой длительности (0.3-10 пс). Перенос происходит на временах жизни электрон-дырочной плазмы ~ 2 пс, которая ограничена электрон-фононной термализацией.
2. Произведена количественная оценка влияния явления самофокусировки на процесс выноса вещества с поверхности материалов (золото, кристаллический

кремний) под воздействием ультракоротких лазерных импульсов варьируемой длительности 0.3-10 пс для двух длин волн (515 нм и 1030 нм) в водной среде при жесткой фокусировке лазерного излучения ($NA=0.25-0.65$). Обнаружено, что глубина кратеров при достижении критической мощности самофокусировки снижается в 2-3 раза.

3. Впервые произведены экспериментальные исследования одноимпульсной абляции поверхности золотой мишени для варьируемой длительности лазерного импульса (0.3-10 пс) на двух длинах волн (515 нм -1030 нм) при воздействии жестко сфокусированных лазерных импульсов ($NA=0.65$). Получены значения глубин кратеров в широком диапазоне используемых плотностей энергии. Произведен анализ эффективности абляции в зависимости от длительности лазерного излучения и используемой контактной среды (воздух, дистиллированная вода).

Теоретическая и практическая значимость

Проведенные экспериментальные исследования представляют практический интерес в области прецизионной микрообработки поверхности материалов. Представлены систематические результаты, позволяющие оптимизировать параметры лазерной системы ультракоротких импульсов для обработки поверхности в зависимости от контактной среды, в которой будет происходить абляция.

Продемонстрировано, что в воздухе при фиксированной плотности энергии лазерного излучения в одноимпульсном режиме, эффективность абляции возрастает (до 3 раз) с уменьшением длительности УКИ. В прозрачных жидкостях (дистиллированной воде), наоборот, с уменьшением длительности УКИ эффективность абляции может значительно снизиться (до 5 раз при фокусировке $NA \geq 0.25$) при достижении пороговой мощности самофокусировки.

Экспериментально измеренные эффективные скорости расширения в мишени кремния электрон-дырочной плазмы с плотностью $\sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$ и время электрон-

фононной термализации ≈ 2 пс являются одними из ключевых параметров при численном моделировании взаимодействия ультракоротких лазерных импульсов с данным материалом.

Положения, выносимые на защиту

1. Глубина кратеров при одноимпульсной абляции мишеней золота и кристаллического кремния жестко сфокусированными (суб)пикосекундными лазерными импульсами ближнего ИК- и видимого диапазона снижается при увеличении длительности лазерного импульса при абляции в воздухе и превышении критической мощности самофокусировки при абляции в воде.
2. При одноимпульсной абляции поверхности кристаллического кремния в воздушной среде жестко сфокусированными лазерными импульсами ближнего ИК-диапазона варьируемой (суб)пикосекундной длительности происходит быстрый боковой перенос энергии на временах электрон-фононной релаксации ≈ 2 пс с эффективной скоростью частично вырожденной электрон-дырочной плазмы в диапазоне $(0.2-0.4) \times 10^6$ м/с.
3. При одноимпульсной абляции поверхности кристаллического кремния в воздушной среде жестко сфокусированными ультракороткими импульсами ближнего ИК-диапазона ниже пороговой величины плотности энергии 5 Дж/см² максимальная глубина кратера не зависит от длительности импульсов, а при более высоких значениях плотности энергии с ростом длительности импульса уменьшается до постоянных значений.

Степень достоверности

Достоверность результатов полученных в диссертационной работе была подтверждена воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных на сертифицированном оборудовании, и их согласием с выводами теоретических моделей.

Личный вклад автора

Цели диссертационной работы были сформулированы руководителем д. ф.-м. н. Кудряшовым Сергеем Ивановичем и обсуждались с автором работы. Все результаты, представленные в диссертационной работе, были получены автором лично или при его непосредственном участии.

В публикации [Nastulyavichus A., Smirnov N., Kudryashov S. Quantitative evaluation of LAL productivity of colloidal nanomaterials: which laser pulse width is more productive, ergonomic and economic? //Chinese Physics B. – 2022. – Т. 31. – №. 7. – С. 077803 (published online 17 February 2022)] автору принадлежат результаты, относящиеся к абляции золотой мишени только жестко сфокусированными лазерными импульсами.

Апробация работы и публикации

Результаты, полученные в диссертационной работе, были опубликованы в 6 научных статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus и лично представлены на следующих 6 международных научных конференциях: VII Международная молодежная научная школа-конференция «Современные проблемы физики и технологий», Москва, Россия, 2018г; «The IV International Conference on Laser&Plasma researches and technologies», (LaPlas-2018), Москва, Россия, 2018г; «11th International Conference on Photo-Excited Processes and Applications», (ICPEPA 11), Вильнюс, Литва, 2018г; «International Conference on Ultrafast Optical Science –UltrafastLight» Москва, Россия, 2019г; «International Conference on Ultrafast Optical Science –UltrafastLight», Москва, Россия, 2020г; «International Conference on Ultrafast Optical Science – UltrafastLight» Москва, Россия, 2021г.

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus:

1. Смирнов Н. А., Кудряшов С.И., Данилов П.А., Руденко. А.А., Ионин А.А.,

Настулявичус А.А. Одноимпульсная абляция кремния ультракороткими лазерными импульсами варьируемой длительности в воздухе и воде //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2018. – Т. 108. – №. 6. – С. 393-398.

<https://doi.org/10.1134/S0370274X18180054>

2. Smirnov N. A., Kudryashov S. I., Rudenko A. A., Nastulyavichus A. A., Ionin A. A. Micro-Raman spectroscopy of single-shot pulse silicon craters produced by femto-picosecond laser in air and liquid //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2020. – Т. 1692. – №. 1. – С. 012012.

<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1692/1/012012>

3. Смирнов Н., Кудряшов С., Мельник Н., Папилова П., Шерстнев И., Ионин А., Чэнь Ц. Индуцируемые напряжения, возникающие в кристаллическом кремнии при воздействии ультракоротких лазерных импульсов различной длительности в воздухе и воде// оптика и спектроскопия. – 2021. – Т.129. –№6. – С. 1331-1335.

[DOI: 10.21883/OS.2021.10.51501.2399-21](https://doi.org/10.21883/OS.2021.10.51501.2399-21)

4. Smirnov N. A., Kudryashov S. I., Rudenko A. A., Zayarny D. A., Ionin A. A. Pulsewidth and ambient medium effects during ultrashort-pulse laser ablation of silicon in air and water //Applied Surface Science. – 2021. – Т. 562. – С. 150243.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150243>

5. Smirnov N. A., Kudryashov S. I., Rudenko A. A., Nastulyavichus A. A., Ionin A. A. Ablation efficiency of gold at fs/ps laser treatment in water and air //Laser Physics Letters. – 2022. – Т. 19. – №. 2. – С. 026001.

<https://doi.org/10.1088/1612-202X/ac46ab>

6. Nastulyavichus A., Smirnov N., Kudryashov S. Quantitative evaluation of LAL productivity of colloidal nanomaterials: which laser pulse width is more productive, ergonomic and economic? //Chinese Physics B. – 2022. – Т. 31. – №. 7. – С. 077803 (published online 17 February 2022)

<https://doi.org/10.1088/1674-1056/ac5602>

Публикации в материалах научных конференций:

1. Н.А. Смирнов, А.А. Настулявичус, П.А. Данилов, С.И. Кудряшов, А.А. Ионин, «Производительная абляция поверхности кремния», *VII Международная молодежная научная школа-конференция «Современные проблемы физики и технологий»*. 16-21 апреля 2018 г, Сборник тезисов конференции., г. Москва, Россия, 2018 г. – С 210.

2. Н.А. Смирнов, П. А. Данилов, С.И. Кудряшов, А.А. Ионин, А.А. Настулявичус, Д. А. Заярный, «Одноимпульсная абляция кремния ультракороткими лазерными импульсами варьированной длительности», *IV Международная конференция Лазерные, плазменные исследования и технологии ЛаПлаз*. С 30 января по 1 февраля 2018 г, сборник трудов конференции., г. Москва, Россия, 2018 г. – С 506.

3. N. Smirnov, P. Danilov, S. Kudryashov, A. Nastulyavichus, S. Umanskaya, A. Ionin, «Single-shot pulse ablation of silicon by ultrashort laser pulses of varying duration», *11th International Conference on Photo-Excited Processes and Applications –ICPEPA 11*. 10-14 сентября 2018г, Programme Book of Abstracts., г. Вильнюс, Литва, 2018г. – С 139.

4. N. A. Smirnov, S. I. Kudryashov, A. A. Nastulyavichus, A. A. Ionin, «Single-shot femtosecond laser ablation of gold» *International Conference on Ultrafast Optical Science –UltrafastLight-2019*, 01 – 05 октября 2019 г, Сборник тезисов конференции., г. Москва, Россия, 2019г. – С 161.

5. S.I. Kudryashov, A.A. Ionin, N.A. Smirnov. «Single-shot pulse ablation of silicon by ultrashort laser pulses of variable duration in air and water». *International Conference on Ultrafast Optical Science -UltrafastLight-2020*, 28 сентября по 02 октября 2020 г, Сборник тезисов конференции., г. Москва, Россия 2020г. – С 188.

6. N.A. Smirnov., S.I. Kudryashov, A.A. Ionin, Investigation of ambipolar diffusion of electron-hole plasma under the action of ultra-short laser pulses on a silicon,

International Conference on Ultrafast Optical Science -UltrafastLight-2021, 04 – 08 октября 2021 г, Сборник тезисов конференции., г. Москва, Россия 2021г. – С 114.

Часть представленных в диссертационной работе результатов была включена в цикл работ «Высокопроизводительная фабрикация наноструктурных покрытий и их применение для антибактериальной защиты», который был удостоен молодежной премии Басова в 2018 г (ФИАН, ОКРФ) в составе участников Смирнов Н. А., Настулявичус А. А. Сараева И.Н., Данилов П. А., Нгуен В. Л.

Результаты научной работы докладывались на научных семинарах ФИАН (семинары Отделения Квантовой Радиофизики им. Н. Г. Басова и семинар Центра лазерных и нелинейно-оптических технологий).

Структура и объём диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитированной литературы из 157 наименований. Объём диссертации составляет 118 страницу, включая 61 рисунок и 1 таблицу.

Глава 1. Литературный обзор

Появление лазеров ультракоротких импульсов (УКИ) открыло новые возможности для высокоточной обработки широкого спектра материалов, включая диэлектрики, полупроводники, металлы, полимеры и биологические ткани, что позволяет применять их в самых разных областях – от микрообработки до фотоники и медицины. На тему взаимодействия лазерных УКИ с поверхностью материала в последнее время было написано множество экспериментальных и теоретических научных трудов, но до сих пор нет детального понимания механизмов абляции. Одной из проблем описания взаимодействия лазерных УКИ с веществом является «фиксация» процессов, происходящих при этом. Поэтому, для описания многих процессов и составления неких моделей приходится довольствоваться данными, которые получены косвенно из эксперимента [39], например, такими, как пороги абляции, изображения и 3D топология поверхности, облученной лазером. Ниже будут описаны современные представления о взаимодействии лазерных ультракоротких импульсов с веществом: рассмотрена принципиальная концепция применения двухтемпературной модели (ДТМ) к взаимодействию лазерных УКИ с веществом, представлены основные механизмы выноса вещества с поверхности, в том числе и при абляции в жидкости.

1.1 Взаимодействие ультракоротких лазерных импульсов с веществом

Одной из основных отличительных особенностей ультракоротких лазерных импульсов при взаимодействии с веществом является способность вложения энергии в локализованном объеме мишени, что позволяет проводить селективную модификацию материала и в то же время предоставляет уникальные возможности для исследования поведения и свойств материала в экстремальных условиях: сильного электронного возбуждения, быстрого нагрева и охлаждения, сверхбыстрой механической деформации [16,42].

При облучении мишени ультракороткими импульсами происходит ряд сверхбыстрых процессов, характеризующих процесс абляции, которые будут

отличаться в зависимости от рода материала (металл, диэлектрик и полупроводник).

Процесс поглощения лазерного ультракороткого импульса можно разделить на несколько взаимосвязанных процессов, у которых есть свои временные рамки [1,22,46].



Рис.1.1. Схема поглощения энергии и фазовые превращения после возбуждения материала ультракороткими лазерными импульсами для разного рода материалов.

Первая стадия — лазерное фотовозбуждение оптически активных электронных состояний в облученном материале и начальные сверхбыстрые процессы, происходящие в ответ на электронное возбуждение. Во время возбуждения фемтосекундными импульсами для всех обсуждаемых классов материалов поглощение энергии лазерного излучения происходит через передачу энергии электронам, энергия которых в связи с этим повышается.

Для полупроводников и диэлектриков электроны возбуждаются, проходя через запрещенную зону. В полупроводниках и диэлектриках основными механизмами генерации свободных электронов являются многофотонная,

туннельная и лавинная ионизация, которые являются нелинейными процессами, зависящими от интенсивности лазерного излучения. Данные процессы являются конкурирующими.

Многофотонная ионизация подразумевает ионизацию через несколько фотонов с энергией меньше ширины запрещенной зоны ($h\nu \leq E_g$). Многофотонное возбуждение чувствительно к интенсивности лазерного излучения, так как его вероятность зависит от интенсивности лазерного излучения по степенному закону, что, по сути, делает процесс поглощения детерминированным. При высоких интенсивностях лазера потенциальный барьер для выхода электронов из атомов может искажаться, и ионизация посредством туннелирования электронов через восстановленный барьер может доминировать над многофотонной ионизацией [47]. Какой процесс будет преобладать - многофотонная ионизация или туннельная ионизация, определяется параметром Келдыша γ [47–49]

$$\gamma = \frac{w\sqrt{2m_e E_g}}{e\varepsilon}, \quad (1.1)$$

где ε и w – напряженность и угловая частота электрического поля, соответственно, m_e – масса электрона, E_g – ширина запрещенной зоны, e – заряд электрона. Параметр Келдыша показывает, успеет ли электрон туннелировать через потенциальный барьер за время существования электрического поля лазера. При $\gamma \ll 1$ реализуется туннельная ионизация, процесс многофотонной ионизации возникает при $\gamma \gg 1$. При $\gamma \approx 1$ ионизация может производиться сразу по двум данным механизмам. Как только электроны возбуждаются в зону проводимости, они поглощают энергию лазера через обратное тормозное излучение и могут образовывать последовательность электрон-дырочных пар при столкновениях с электронами в валентной зоне. Этот процесс приводит к лавинообразному умножению плотности электронов зоны проводимости [18].

Благодаря выше описанным процессам в любой среде (металл, полупроводник, диэлектрик) под воздействием лазерного излучения высокой интенсивности возникает плазма (ЭДП плазма в полупроводниках и диэлектриках,

электронный газ в металлах). Лазерная абляция представляет собой индуцированный лазером оптический пробой абляционного (эрозионного) факела, при котором материал первоначально превращается в поглощающую плазму, а последующее лазерно-плазменное взаимодействие вызывает фазовые изменения объемного материала [41]. Когда плазменная частота становится равной частоте лазера, плазма резонансно поглощает лазерное излучение, и концентрация электронов в плазме достигает критической плотности n_c , при которой происходит абляция. Критическую плотность плазмы можно приблизительно оценить по выражению

$$n_c = \frac{\pi m_e c^2}{e^2 \lambda^2}, \quad (1.2)$$

где λ – длина волны. Для лазерного излучения в ближнем ИК диапазоне $n_c \sim 10^{21}$ см⁻³ в кремнии.

Вторая стадия — перенос энергии от возбужденной электронной подсистемы фононной подсистеме. Чтобы инициировать нагрев решетки и последующий процесс абляции, электроны должны передавать свою энергию решетке. Эта передача энергии происходит в масштабе пикосекунд. Для длительностей, меньших времени уравнивания температуры электрон-ионной системы (несколько пикосекунд), обычная диффузия тепла становится незначительной, и на процесс абляции меньше влияет длительность импульса, особенно для металлов [50]. Поэтому плотность энергии импульса (энергия/площадь), которая не зависит от длительности импульса, является более важным параметром, чем интенсивность (мощность/площадь) для ультракоротких лазерных импульсов в отношении описания процесса абляции. В металлах поглощение энергии происходит в скин – слое, который составляет порядка ≈ 10 -20 нм [51–53], кроме того, в металлах возможно баллистическое движение этих возбужденных электронов. Поскольку теплоемкость вырожденного электронного газа очень мала, электронная температура будет расти очень быстро – почти без задержки. Это приведет к переходному нетепловому равновесию электронов с решеткой материала мишени,

в котором температура электронов может достигать десятков тысяч Кельвинов, в то время как решетка остается ненагретой (рис. 1.2).

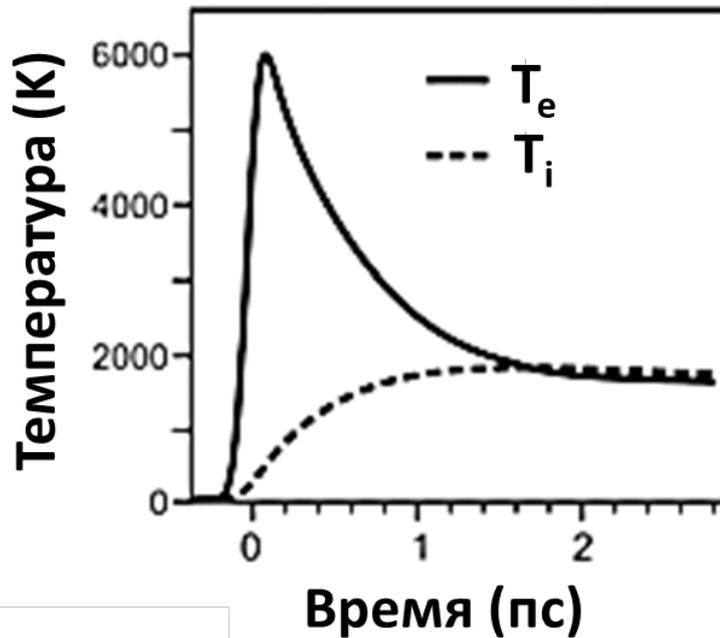


Рис.1.2. Схемы процесса передачи энергии для ультракоротких импульсов: (а) Типичные переходные температуры для электронов мишени (T_e) и решетки (T_i), рассчитанные с использованием двухтемпературной модели. Параметры используемого лазерного импульса составляли: 120 фс и 50 мДж/см² при центральной длине волны 800 нм [51].

Это связано с большой разницей в массе между электронами и атомами решетки, что приводит только к небольшому переносу энергии при столкновении электронов с решеткой [46,47]. Механизмы передачи энергии от электронной подсистемы – решетке хорошо описываются в рамках двухтемпературной модели. Процесс установления равновесия сопровождается усиленной диффузией носителей в области, неподверженной лазерному воздействию, что может привести к увеличению глубины проникновения электронов до сотни нанометров [28,53]. Так для золота при рассмотрении однотемпературной модели поглощение составляет 20 нм, тогда как для ДТМ составляет 240 нм ($\chi \approx 20 \text{ см}^2/\text{с}$, $\tau_{las}=7 \text{ ps}$) $d_t = 2(\chi \tau_{ep})^{0.5}$ [53].

Для описания переноса энергии между электронной и ионной подсистемами было введено расширенное уравнение диффузии тепла, известное как «двухтемпературная модель»[54].

Двухтемпературная модель подразумевает раздельное описание для электронной и фононной подсистем. Представлена данная модель была в 1974 году С.И. Анисимовым [54]

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \nabla [K_e(T_e, T_i) \nabla T_e] - G(T_e)(T_e - T_i) + S(r, t), \quad (1.3)$$

$$C_i(T_i) \frac{\partial T_i}{\partial t} = \nabla [K_i(T_i) \nabla T_i] + G(T_e - T_i), \quad (1.4)$$

где C и K – теплоемкость и теплопроводность, индекс (e) обозначение для электронной подсистемы, (i) – относится к фононной подсистеме, $G(T_e)$ – фактор электрон-фононной связи связанный со скоростью обмена энергией между электронами и решеткой, $S(r, t)$ – локальное выделение энергии лазерным импульсом. Данный параметр можно расписать как:

$$S(r, t) = \frac{A * I(r, t) * e^{-z/\lambda_s}}{\lambda_s * (1 - e^{-d/\lambda_s})}, \quad (1.5)$$

где A – коэффициент поглощения, $\lambda_s = l/a$ – оптическая глубина скин слоя. Множитель $(1 - e^{-d/\lambda_s})$ обеспечивает сохранение энергии для образцов конечной глубины d , при этом $\int_0^d f(r, t) dz = A \times I(r, t)$.

Коэффициент теплопроводности k по модели Друде имеет вид $k = (v_F)^2 C_e / 3v_e$, где C_e – теплоемкость электронной подсистемы, v_F – скорость Ферми, $v_e = l/\tau_e$ – частота столкновений электронов, τ_e – время свободного пробега электрона. Поскольку теплоемкость решетки значительно больше, чем теплоемкость электронов, электроны могут нагреваться до очень высоких переходных температур. Электронную теплоемкость и неравновесную электронную теплопроводность по модели Друде при частично снятом вырождения можно определить с помощью выражения [28,55]:

$$C_e = \gamma T_e, \quad (1.6)$$

где C_e – теплоемкость электронной подсистемы, v_{rt} – частота столкновений электронов при комнатной температуре, v_F – скорость Ферми, γ – коэффициент в приближении ферми газа $\gamma = \pi^2 n_e (k_B)^2 / (2E_F)$, n_e – концентрация электронов в зоне проводимости, k_B – постоянная Больцмана, E_F – энергия ферми.

$$k = \frac{1}{\frac{3v_F^2 \gamma T_e}{v_{rt} \left(\frac{T_i}{T_e}\right)}} = k_{rt} \left(\frac{T_e}{T_i}\right), \quad (1.7)$$

При рассмотрении однотемпературной модели (1Т-состояния) коэффициент теплопроводности является примерно постоянной величиной, температуры T_e и T_i в выражении (1.7) сокращаются. Формула (1.7) перестает быть справедливой при электронной температуре $T_e \sim 10^4$ К и выше вследствие того, что происходит насыщение квадратичной зависимости $v_{ee} \sim (T_e)^2$ [56]. Для столь высоких электронных температурах частота v_{ee} доминирует над частотой v_{ei} для ультракоротких лазерных импульсов в изохорических условиях процесса [28].

В отличие от случая металлов, для полупроводников недостаточно следить только за температурами носителей и решетки. Поскольку концентрация свободных носителей заряда в полупроводниках может изменяться на несколько порядков во время облучения, ее эволюцию необходимо рассматривать в явном виде [57–60]. Кроме того, резко меняющаяся плотность свободных носителей вызывает изменения оптических свойств твердого тела. Таким образом, при теоретическом описании лазерного возбуждения полупроводников должна учитываться переходная плотность свободных носителей, переходные оптические свойства, изменение температуры носителей и решетки. Стоит отметить, что для переходных металлов с высокой плотностью состояний в d - зонах, а уровнем Ферми в s, p - зонах где плотность электронных состояний значительно ниже, может происходить межзонное многофотонное поглощение (из d - зоны в s, p - зоны). Соответственно в данном случае их можно рассматривать в данном диапазоне как полупроводники.

При лазерном возбуждении свободных носителей электроны и дырки в основном движутся вместе как электрон-дырочные пары, поскольку поле Дембера,

возникающее из-за разделения зарядов, не позволяет плотностям носителей и тока существенно различаться (амбиполярная диффузия) [60].

Для уравнения баланса частиц рассматриваются процессы межзонного лазерного поглощения: одно - и двухфотонное поглощение, ударная ионизация, оже-рекомбинация и транспорт носителей заряда [60].

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = \frac{aI}{h\omega_{\text{laser}}} + \frac{\beta I^2}{2h\omega_{\text{laser}}} + \delta n_e - \gamma_{\text{auger}} n_e^3 - \nabla \cdot \vec{J}, \quad (1.8)$$

Здесь I – интенсивность лазерного импульса, $h\omega_{\text{laser}}$ – энергия фотона, a – коэффициент линейного поглощения, β – коэффициенты однофотонного и двухфотонного поглощения, соответственно, δ – коэффициент ударной ионизации, γ – коэффициент оже-рекомбинации. J – плотность тока носителей или плотность несущего тока. Первые два слагаемых описывают одно – и двухфотонное поглощение, третье и четвертое слагаемые относятся к ударной ионизации и оже-рекомбинации, а последнее слагаемое описывает транспорт носителей заряда.

Полная энергия носителей изменяется за счет лазерного поглощения, переноса и взаимодействия носителей с фононами. Таким образом, уравнение баланса для плотности энергии носителей имеет вид [60]

$$\frac{\partial U_{e-h}}{\partial t} = (a + a_{FCA})I + \beta I^2 n_e^3 - \nabla \cdot \vec{W} - g(T_e - T_i), \quad (1.9)$$

где a_{FCA} – коэффициент поглощения на свободных носителях. Параметр связи носителей с фононами g непостоянен для полупроводников и сильно зависит от плотности носителей. $g = C_{e-h} / \tau_{ep}$, где C_{e-h} – теплоемкость носителей зависит от плотности носителей, τ_{ep} – время электрон-фононной релаксации, W – плотность теплового тока. До сих пор постоянное значение для электрон-фононной связи используется в большинстве экспериментальных и математических исследований по лазерной абляции ультракороткими импульсами. Многие исследователи достигли весьма обнадеживающих и важных результатов [61,62] по поиску времени электрон-фононной термализации. С другой стороны, некоторые

экспериментальные данные свидетельствуют о том, что постоянное значение для электрон-фононной связи может быть ограничено низкой плотностью энергии лазера [63,64]. Широкий разброс значений электрон-фононного взаимодействия в литературе также указывает на необходимость дальнейшего изучения этого параметра [52].

Для ДТМ можно выделить характерные временные параметры: τ_{las} – длительность лазерного импульса, τ_{ep} – время термализации поглощенной энергии в конденсированной фазе, то есть время, необходимое для выравнивания температур электронной и фононной подсистем ($T_e \approx T_i$). Данный процесс не мгновенный, и принято считать, что он для разных материалов находится в области 1-50 пс [27,28].

Можно произвести некоторое разделение на два режима взаимодействия лазерного излучения с веществом, где границей будет служить τ_{ep} .

Для миллисекундных и наносекундных лазерных импульсов выполняется условие $\tau_{las} \gg \tau_{ep}$. Лазерная энергия, поглощенная электронами, успевает передаться решетке во время импульса. Температуры электронной и фононной систем примерно равны, и можно предположить тепловое равновесие. Поглощенная энергия сначала нагревает поверхность мишени до температуры плавления, а затем до температуры испарения (если хватает энергии в лазерном импульсе). При таком взаимодействии потери энергии происходят в основном из-за теплопроводности в материал мишени [32,65] и частичной экранировки излучения поглощающей и рассеивающей электрон-ионной плазмой абляционного факела [66]. Для расчета используется классическая модель теплопроводности.

При фемтосекундном лазерном воздействии $\tau_{ep} \gg \tau_{las}$ длительность лазерного импульса меньше времени термализации поглощенной энергии. Электроны очень быстро нагреваются под воздействием фемтосекундного излучения (фемтосекундные времена), затем отдают свою энергию решетке на пикосекундных временах. Теплопроводностью в материале мишени теоретически можно пренебречь [28]. Для расчетов следует использовать двухтемпературную модель.

Пикосекундные лазерные импульсы попадают в промежуточный режим между наносекундными и фемтосекундными лазерными импульсами. Температура решетки остается меньше температуры электронов. Возникает незначительная электронная теплопроводность и образуется зона расплава внутри материала мишени [1,28].

Для полупроводников основным механизмом, по которому происходит транспорт энергии является процесс амбиполярной диффузии. Как показано в ряде теоретических и экспериментальных работ коэффициент амбиполярной диффузии имеет нелинейную зависимость от плотности носителей (рис.1.3) [67,68]. Коэффициент диффузии уменьшается в диапазоне концентраций носителей 10^{16} – 10^{19} см^{-3} , а затем происходит его резкий рост. Уменьшение коэффициента амбиполярной диффузии с ростом плотности носителей при небольших плотностях носителей коэффициента (10^{16} – 10^{19} см^{-3}) может являться следствием сужения зоны (вызванного из-за многочастотного взаимодействия) [67]. Было показано, что с ростом концентрации носителей увеличивается вклад рассеяния носитель - носитель [69], что существенно снижает диффузию. Увеличение коэффициента амбиполярной диффузии выше плотности носителей $\sim 10^{19}$ см^{-3} связано с тем, что носители больше не могут вырождаться на краю зоны, и все больше носителей должно занимать более высокие энергетические уровни, что приводит к более высокой кинетической энергии носителей и, соответственно, к их более быстрой диффузии. Ранее в работе по абляции тонких аморфных кремниевых пленок из анализа латерального (измерялись радиусы) размера абляционных пятен было показано, что коэффициент амбиполярной диффузии при абляционной плотности плазмы 10^{22} см^{-3} составляет $(1-2) \times 10^3$ $\text{см}^2/\text{с}$. Такой резкий рост коэффициента амбиполярной диффузии с увеличением плотности ЭДП в кремнии был предсказан в работе [67], но экспериментально продемонстрирован не был.

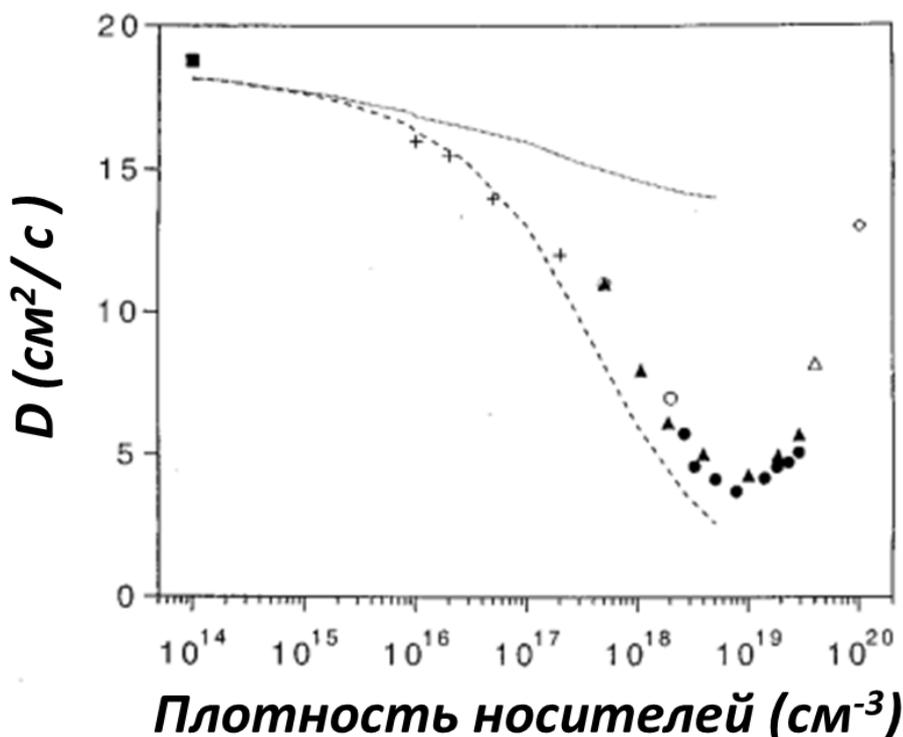


Рис. 1.3. Коэффициент амбиполярной диффузии от плотности носителей для разных экспериментов [68].

При этом остается много вопросов относительно пространственного поведения фотовозбужденной ЭДП. Обычно ЭДП генерируется в пределах нескольких микрометров от поверхности мишени, и хотелось бы знать, как возбужденные электрон-дырочные пары распределяются в образце перед рекомбинацией.

Третья стадия – плавление и вынос материала. В полупроводниках и диэлектриках высокая концентрация свободных электронов, движущихся через запрещенную зону за счет лазерного возбуждения, может привести к нетепловым фазовым превращениям. Между тем возбужденные электроны в полупроводниках и диэлектриках, а также электроны зоны проводимости в металлах способны эффективно поглощать энергию лазера, что может привести к возникновению плазмы или вызвать кулоновский взрыв из-за эмиссии электронов и зарядки облученной поверхности диэлектрической мишени. Перенос энергии от электронов к колебаниям решетки может привести к быстрому нагреву со

скоростью, превышающей 10^{14} К/с, что приводит к гомогенному плавлению или даже образованию сверхкритической жидкости [38].

Экстремальные условия температуры и давления, создаваемые быстрым осаждением энергии лазера, могут вызывать генерацию необычных метастабильных фаз и сложную морфологию поверхности, возникающую в результате фотомеханического скалывания (откольная абляция) или взрывного характера абляции (фазовый взрыв), когда перегретый материал переходит в парокапельную смесь [70–73]. В металлах сильная локализация энергии лазера в сочетании с большой теплопроводностью приводят к высоким скоростям охлаждения до 10^{12} К/с, которые приводят материал в состояние сильного переохлаждения. Затвердевание сильно переохлажденной жидкости может привести к образованию различных поверхностных микро-наноструктур, наблюдаемых как в экспериментах, так и в ходе численного моделирования [74–76].

1.2. Механизмы выноса вещества с поверхности материала при воздействии ультракоротких лазерных импульсов

Под термином лазерная абляция: подразумевается удаление вещества с поверхности, облучаемой лазером мишени, где механизмы абляции зависят от параметров лазерного источника. Для систем с длительностями импульса $\approx 10^{-3} - 10^{-9}$ с при абляции преобладают процессы теплопроводности, плавления, испарения и образования плазмы (рис.1.4а). Энергия лазерного импульса поглощается поверхностью мишени, что приводит к образованию температурного градиента. В зависимости от достигнутой температуры материал может расплавляться, испаряться или переходить в состояние плазмы, возникающей над поверхностью мишени и частично экранирующей излучение. Вынос вещества из области абляции происходит в основном за счет двух процессов: это вытеснение расплава вещества и испарение, доминирование того

или другого процесса зависит от приложенной плотности энергии и длительности лазерного импульса [77].

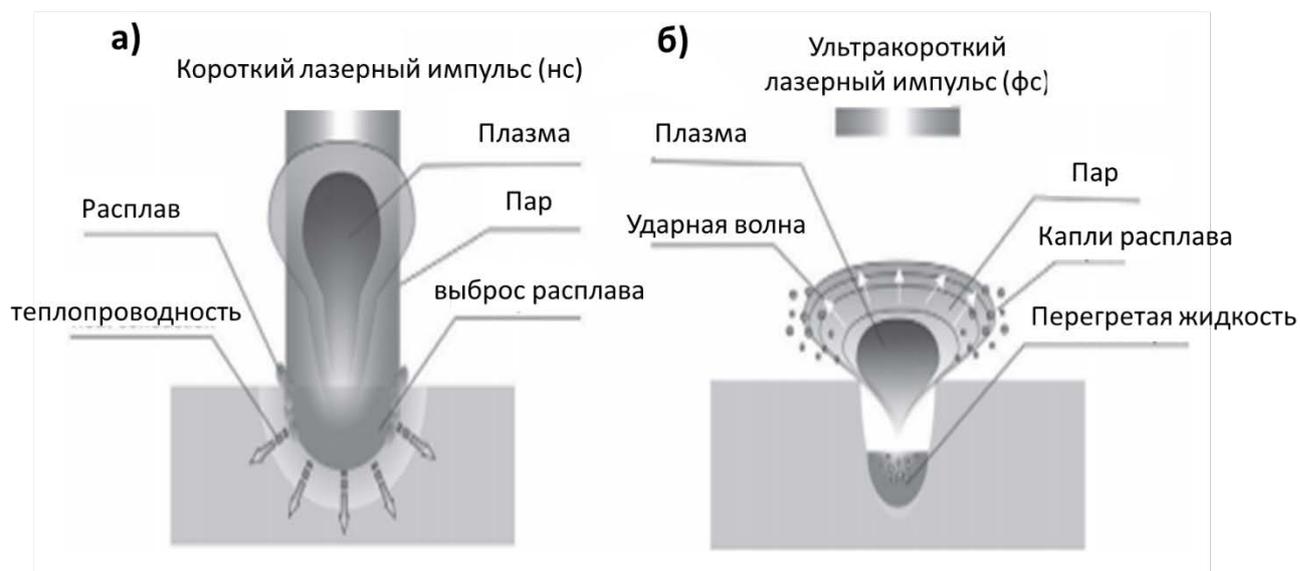


Рис.1.4. Взаимодействие лазерного излучения с веществом, а) классическое представление взаимодействия пучка с веществом (для наносекундных лазерных импульсов); б) взаимодействие УКИ (фемтосекундных лазерных импульсов) с веществом [77]

При фемтосекундной абляции плазма также может возникать над поверхностью мишени. Порог возникновения плазмы приблизительно равен 10^{13} Вт/см² [78]. Параметры плазмы существенно могут отличаться в зависимости от материалов и параметров лазерного излучения и среды, в которой происходит абляция.

Для низкоэнергетичных фемто-пикосекундных лазерных импульсов может быть реализован откольный механизм абляции [79–83], при котором подразумевается нетепловой механизм отрыва вещества от поверхности мишени в фотовозбужденном приповерхностном слое. В литературе описывается несколько возможных механизмов формирования откольного кратера [1].

Первоначально была принята двухволновая модель. Данная модель подразумевает возникновение мощной ударной волны при воздействии лазерного УКИ, которая распространяется в глубь материала, достигая границы раздела (тыльной стороны мишени) отражается в виде волны разряжения [1]. В

последствии отраженная волна складывается с прямой волной разряжения, и в данном месте происходит разрыв материала [1,84].

Дальнейшие исследования эффекта отрыва приповерхностного слоя привели к рассмотрению термомеханического откола приповерхностного слоя расплава в прямой бегущей волне разряжения. Отрыв расплава происходит на временах 10-10² пс в следствие возникающей волны разряжения возникающей при разгрузке инерционно сжатого слоя материала. Пороговость данного явления связывается с преодолением прочности на разрыв материала мишени на временах акустической разгрузки расплава [1].

В ряде работ была предложена модель, в которой отрыв приповерхностного слоя происходит в фазе завершённой акустической релаксации. Когда расплав находится в квазиравновесном терморасширенном состоянии и имеет определенный временной диапазон для подповерхностного гомогенного вскипания [85,86]. О подповерхностном кипении косвенно говорит перераспределение химических элементов в приповерхностном слое. А именно обеднение легколетучих элементов при фемтосекундном лазерном воздействии [87].

В работе [15] было показано, что кратеры, сформированные по механизму откольной абляции, имеют плоское дно (рис.1.5). В работе [15] было показано, что глубина таких кратеров не зависит от вложенной плотности энергии в лазерном УКИ ($\approx 50\%$) и длительности лазерного импульса в пико- субпикосекундном диапазоне (0.3-3.6 пс). Данный эффект был показан только для объемной мишени железа.

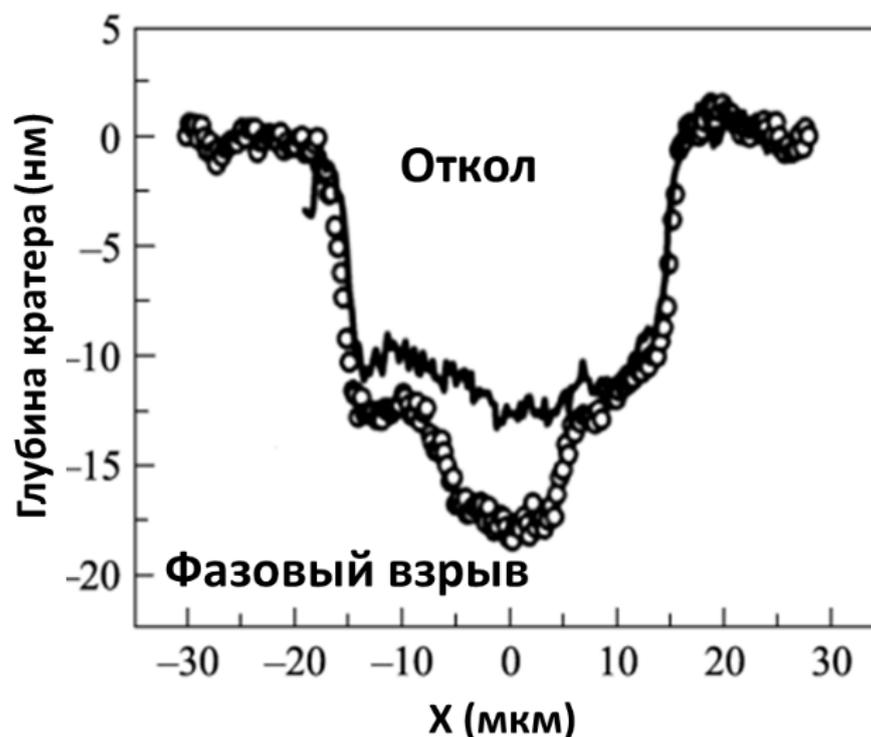


Рис. 1.5. Характерные профили кратеров, сформированные на поверхности железа в одноимпульсном режиме. Светлые кружки при плотности энергии $F \approx 1$ Дж/см² для длительности лазерного импульса $\tau_{\text{las}} \approx 0.6$ пс, сплошная кривая $F \approx 1$ Дж/см² для длительности лазерного импульса $\tau_{\text{las}} \approx 3.6$ пс

Основным механизмом при воздействии интенсивных ультракоротких лазерных импульсов на мишень считается фазовый взрыв [12,37,88,89]. Из-за короткого времени взаимодействия материал переводится в состояние перегретой жидкости (метастабильное состояние). Продукты абляции под высоким давлением удаляются с поверхности в виде паро-капельной смеси. Глубина кратера при этом может быть существенно больше, чем для кратеров, сформированных только по механизму откольной абляции (рис. 5). При этом в работе [90] был предсказан предел длительности лазерного излучения, для которого может быть реализован данный механизм, для кремния он составляет порядка ≈ 10 пс.

Как правило, в гауссовых лазерных лучах, где профиль интенсивности в поперечном сечении имеет колоколообразную форму, при абляции могут возникать оба описанных механизма. Если рассматривать область абляции локально, то можно выделить две области: 1) центральная часть, в которой

поглощается основная часть лазерного импульса, и абляция будет протекать по механизму фазового взрыва; 2) на периферии, где энергия существенно ниже, может быть реализован откольный механизм абляции [91].

1.3. Эффективность абляции в зависимости от длительности лазерного импульса.

Можно представить еще один критерий, когда лазерные импульсы можно считать ультракороткими. Такой границей служит акустический масштаб времени $t_s = d_t / c_s$, где d_t – толщина прогретого слоя, c_s – скорость звука [28]. Определяющим является соотношение между длительностью лазерного импульса τ_{las} и акустическим масштабом времени t_s [28,53].

При $\tau_{las} \ll t_s$ лазерный импульс считается ультракоротким, а нагрев сверхзвуковым. В данном случае слой прогрева формируется до разгрузки нагретого слоя за счет волн разряжения, в которых осуществляется тепловое разряжение материала. При этом может происходить термооткол, разрыв материала внутри приповерхностного слоя расплава. Нагрев материала происходит в гомогенном режиме, резкого фронта плавления в приповерхностном слое d_t нет.

Случай $\tau_{las} \approx t_s$ является граничным, происходит разделение на режим ультракороткого лазерного воздействия (сверхзвуковой нагрев) и более длительных лазерных импульсов.

В случае $\tau_{las} \gg t_s$ термомеханический откольный режим абляции меняется на режим теплового испарения материала (дозвуковой режим). Плавление материала происходит в гетерогенном режиме [28]. В данном режиме отсутствуют волны сжатия, и режим откольной абляции отсутствует. Данный режим является менее эффективным с точки зрения выноса вещества с поверхности мишени по сравнению с откольным механизмом абляции (разница в 3-5 раз [46]).

Хорошо известно, что фемто-пикосекундные импульсы имеют ряд преимуществ в отношении качества обработки, зоны термического воздействия и загрязнения области абляции, по сравнению с лазерными импульсами большей

длительности [12,16]. При этом в ряде работ показано, что при абляции на воздухе металлических мишеней в диапазоне фемто-пикосекунд эффективность абляции существенно зависит от длительности лазерного излучения.

Так в работах [16,92] представлены данные по многоимпульсной абляции металлических мишеней, где эффективность абляции при изменении длительности от 0.25 до 40 пс. На графиках наблюдается спад удаления вещества, который начинается в области от 1-5 пс до 40 пс, и для этого диапазона длительностей изменение эффективности абляции составляет порядка 4-8 раз (рис.6).

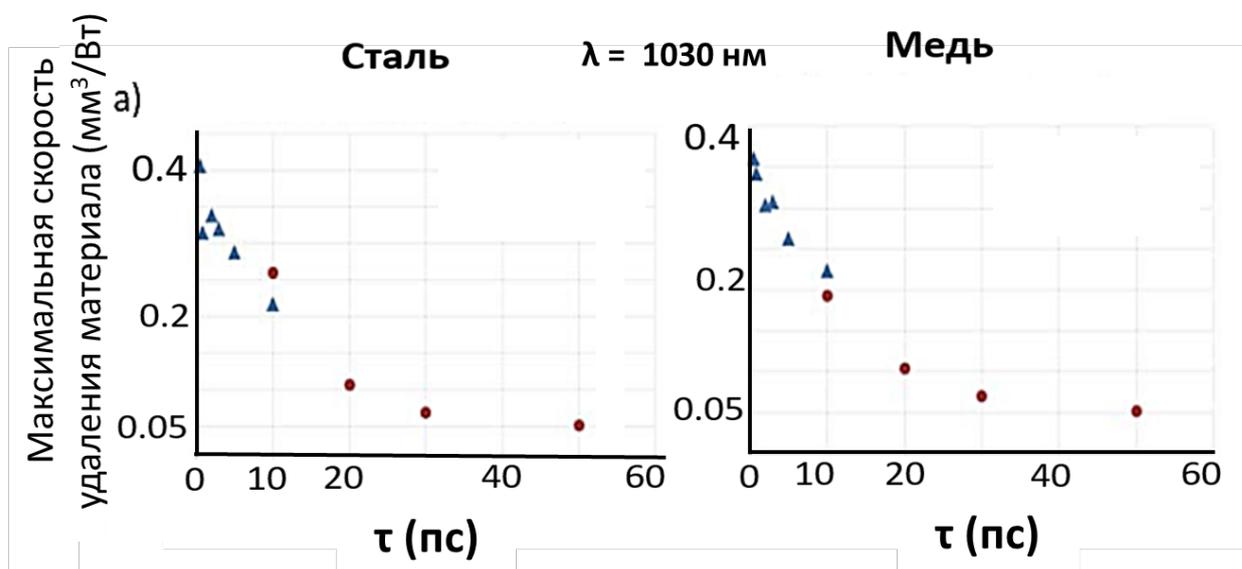


Рис.1.6. Максимальная скорость удаления для (а) меди и (б) стали при длительности импульса от 250 фс до 60 пс [16].

Объяснение такому эффекту было дано в работе по абляции мишени железа, так с увеличением длительности лазерного импульса в фемто-пикосекундном диапазоне вклад механизма фазового взрыва в процесс абляции существенно снижается (рис.1.7) [15], что выражается в уменьшении глубины кратера с увеличением длительности лазерного импульса. Подавление фазового взрыва в данной работе объясняется непрерывным испарительным охлаждением поверхности мишени в ходе электрон-фононной релаксации, до достижения критической температуры, нужной для инициализации механизма фазового взрыва [15]. Для других материалов подобный эффект не наблюдался.

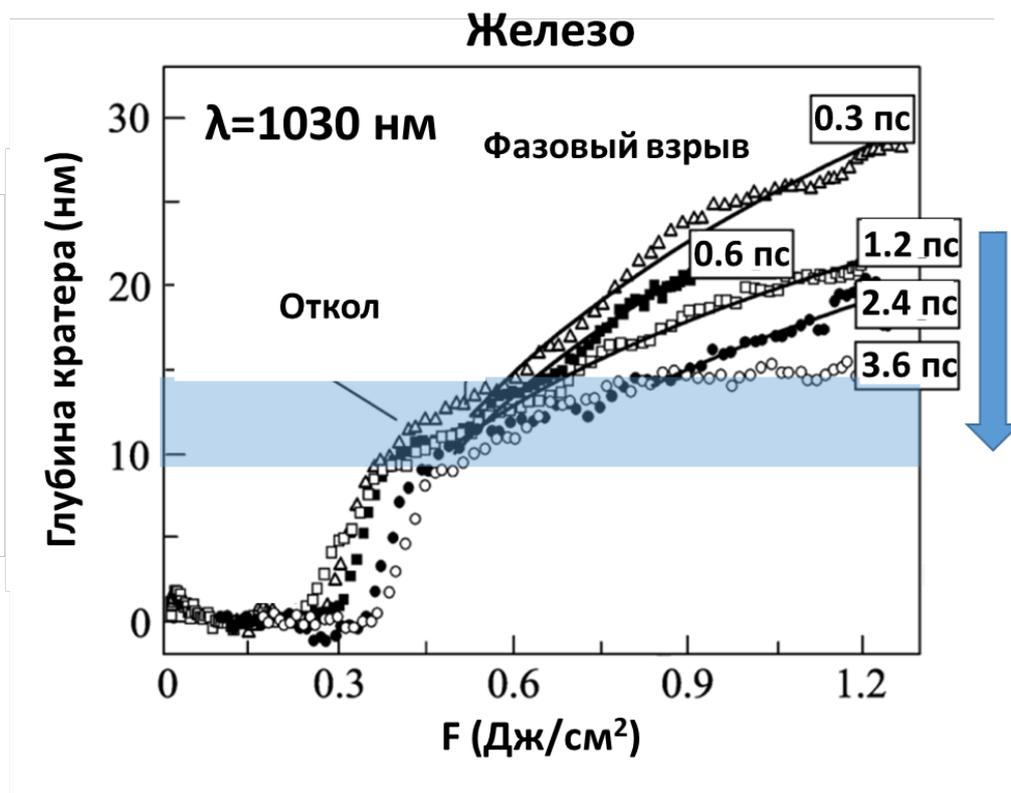


Рис. 1.7. Зависимость глубины одноимпульсного кратера на поверхности железа от плотности энергии для разных длительностей [15]

Данное объяснение подтверждается результатами численного моделирования. Так в работе [75] представлены результаты по численному моделированию абляции золотой мишени методом молекулярной динамики с использованием двухтемпературной модели (рис.1.8). В данной работе моделирование проводилось для абляции с длительностями 0.3 пс и 4 пс при плотности энергии 2 Дж/см². Было показано, что для более коротких импульсов происходит более глубокая абляция за счет достижения большей электронной температуры $4.5 \times 10^4 \text{ К}$. Максимально достижимая температура поверхности составляет 15000 К, тогда как для пикосекундного импульса максимальная температура поверхности составляет 6000 К, а повышение электронной температуры составляет $1.5 \times 10^4 \text{ К}$. При сравнении полученных на поверхности температур с критической температурой золота $T_c = 7250 \text{ К}$. Для более коротких импульсов реализуются механизмы фазового взрыва и термомеханического откола. Для импульсов большей длительности из расчетов подразумевается только откольный механизм формирования кратера.

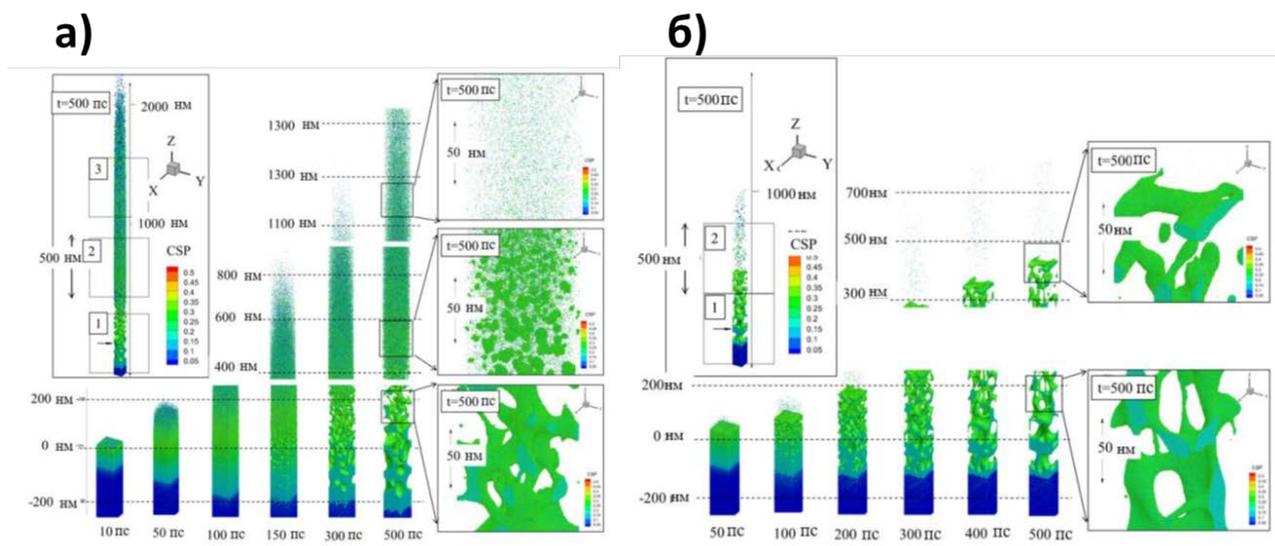


Рис.1.8. Эволюция мишени после воздействия лазерного УКИ с длительностью импульса, а) 0.3 пс, б) 4 пс для плотности энергии 2 Дж/см^2 (в левом углу картинки общая картина после 500 пс). Цвет атомов показывает параметр центральной симметрии (SCP), отображены следующие кристаллические структуры: твердое тело < 0.08 <дефекты < 0.12 < жидкость < 0.25 <поверхность < 0.50 < пар [75].

Кроме того стоит отметить, что практически все работы по исследованию эффективности абляции исследуются в многоимпульсном режиме, в котором проявляются инкубационные эффекты. Данные эффекты проявляются:

- 1) в уменьшении значения порогов абляции материалов
- 2) в нелинейной зависимости удаленного материала от количества импульсов

Данный эффект был обнаружен для большинства материалов: полупроводников, металлов, диэлектриков, полимеров. Порог многоимпульсной абляции $F_{th}(N)$ связан с порогом одноимпульсной абляции F_{th} соотношением

$$F_{th}(N) = F_{th} N^{\zeta-1} \quad (1.8)$$

где ζ – инкубационный коэффициент. Металлы как правило имеют более высокое значение коэффициента ζ , чем диэлектрики. Так по литературным данным для стали он равен 0.86, а для фосфида индия 0.76 [31].

По данным [9,18,19], эффект инкубации можно объяснить образованием микро- и наноструктур на поверхности, которые способствуют многократным отражениям падающего излучения на стенках структур, на которых происходит

поглощение и рассеяние плазмы. Выталкивание удаленного материала из отверстия сильно зависит от глубины отверстия, что может влиять на процесс абляции. При использовании лазерного излучения с высокой частотой повторения может происходить накопление тепла, что влияет на вынос вещества с поверхности. Большое количество удаленного вещества может изменить фокусное расстояние, что тоже вносит вклад в процесс абляции. К тому же стоит отметить, что при многоимпульсной абляции количество удаленного вещества за один импульс в большинстве экспериментов рассчитывается, подразумевая что каждый импульс вносит одинаковый вклад в процесс абляции. Данное предположение является не совсем корректным. Как показано в статье [37] на примере селеновой мишени глубина кратера с количеством импульсов растет нелинейно.

1.4. Нелинейное распространение фемтосекундных лазерных импульсов в среде

При распространении в прозрачных средах лазерных УКИ с высокими интенсивностями, распространение излучения может происходить в нелинейном режиме, в котором может возникать протяженный тонкий филамент с высокой плотностью энергии лазерного излучения (рис.1.9).

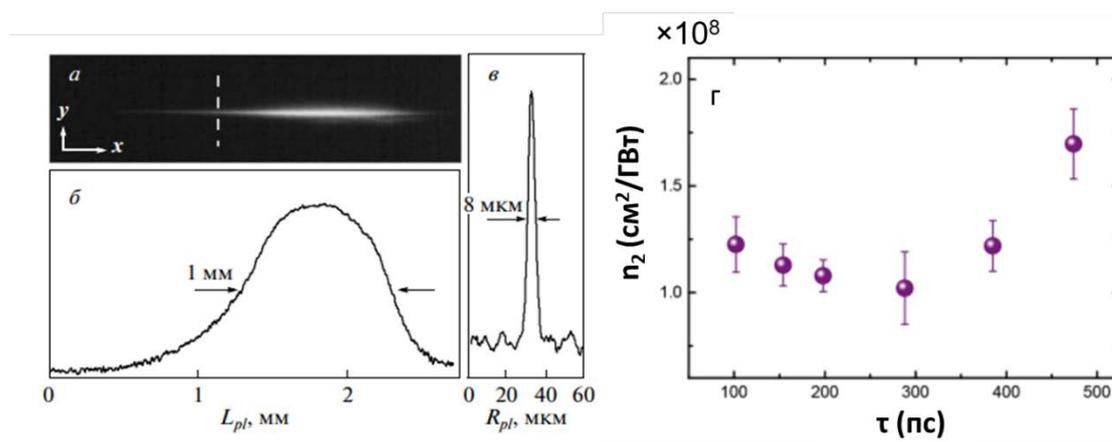


Рис.1.9.а) Изображение филамента (плазменного канала) в воздухе ($NA=0.2$ $P=6.5$ ГВт, $\lambda=744$ нм, $\tau_{las}\approx 110$ фс), б) продольный профиль плазменного канала в) поперечный профиль плазменного канала [93] г) Зависимость n_2 от длительности возбуждающего лазерного импульса.

Филаментация является следствием самофокусировки лазерного излучения. Явление самофокусировки является пороговым процессом. При формировании филаментов происходит образование плазменных каналов, генерация в филаменте конической эмиссии, терагерцового излучения, широкополосного суперконтинуума [42]. Физическими механизмами возникновения нелинейности являются: эффект Керра, нелинейная поляризуемость среды и резонансные эффекты [94].

Для лазерных импульсов с гауссовым распределением критическое значение пиковой мощности P_{cr} рассчитывается по формуле

$$P_{cr} = \frac{3.77\lambda^2}{8\pi n_0 n_2}, \quad (1.9)$$

где n_0 – линейный коэффициент преломления, n_2 – коэффициент керровской (кубичной) нелинейности среды. При превышении критической мощности более чем в десять раз может возникать множественная филаментация, где филаменты образуются и исчезают случайным образом как в продольном, так и в поперечном направлении [42]. Стоит отметить, что значение критической мощности самофокусировки зависит от длительности возбуждающего импульса. Это связано с разным вкладом в керровскую нелинейность физических процессов в зависимости от длительности лазерного импульса (электронные, ориентационные и решеточные эффекты). Так, в работе [95] показано, что нелинейная часть показателя преломления для графена носит нелинейный характер в пико-субпикосекундном диапазоне (рис.1.9г).

Расстояние до начала возникновения самофокусировки L_{NL} хорошо аппроксимируется полуэмпирической формулой [96]

$$f_{NL} = \frac{0.367L_{DF}}{\sqrt{[(P/P_{cr})^{0.5} - 0.852]^2 - 0.0219}}, \quad (1.10)$$

где L_{DF} – рэлевская длина луча, P – пиковая мощность лазерного импульса.

При использовании дополнительной фокусирующей оптики с фокусным расстоянием f , нелинейный фокус f_p смещается согласно данной формуле [42]:

$$\frac{1}{f_p} = \frac{1}{f} + \frac{1}{f_{NL}}, \quad (1.11)$$

При этом стоит отметить, что пространственные характеристики филамента зависят от фокусирующей оптики, как показано в работах [93]. При острой фокусировке поперечный размер плазменного канала может достигать 1-2 мкм, а длина составлять 1-3 мм (на воздухе). В работе [93] было показано, что с ростом числовой апертуры (NA) фокусирующей оптики плотность плазмы растет. Было отмечено, что протяженность плазменного канала всегда выше значения длины перетяжки пучка.

1.5. Лазерная абляция ультракороткими импульсами в жидкости

Лазерная абляция в жидкости начала широко исследоваться с 1990-х годов. Абляция в жидкости получила большое распространение благодаря ряду преимуществ перед абляцией в газах: лучший теплоотвод, благодаря которому поверхность эффективно охлаждается и, следовательно, уменьшаются вызванные лазером остаточные тепловые повреждения, меньшее загрязнение поверхности образца продуктами абляции [8,34,51], большая эффективность абляции, которая достигается за счет большего проявления ударных волн в жидкости чем на воздухе для наносекундных лазерных импульсов. Лазерная абляция в жидкости в настоящее время применяется для большого количества технологических процессов: резка, упрочнение, сверление и др. Также абляция УКИ в жидкости является эффективным и экологически чистым способом получения коллоидных растворов наночастиц различного рода материалов [36,97–100].

Жидкость в качестве ограничивающей среды оказывает глубокое влияние на процесс абляции. Так, например, жидкость препятствует свободному расширению аблируемого материала мишени посредством механического удержания [33]. Использование жидкости в качестве среды меняет положение фокуса лазерного

излучения из-за перехода раздела воздух-вода (рис.1.10а). Так, в работах [44,101] производилось исследование эффективности абляции в зависимости от положения геометрического фокуса относительно поверхности мишени (рис 10б). Было показано, что максимальная эффективность абляции достигалась, когда фокусировка лазерного луча была несколько выше поверхности мишени (рис.10б).

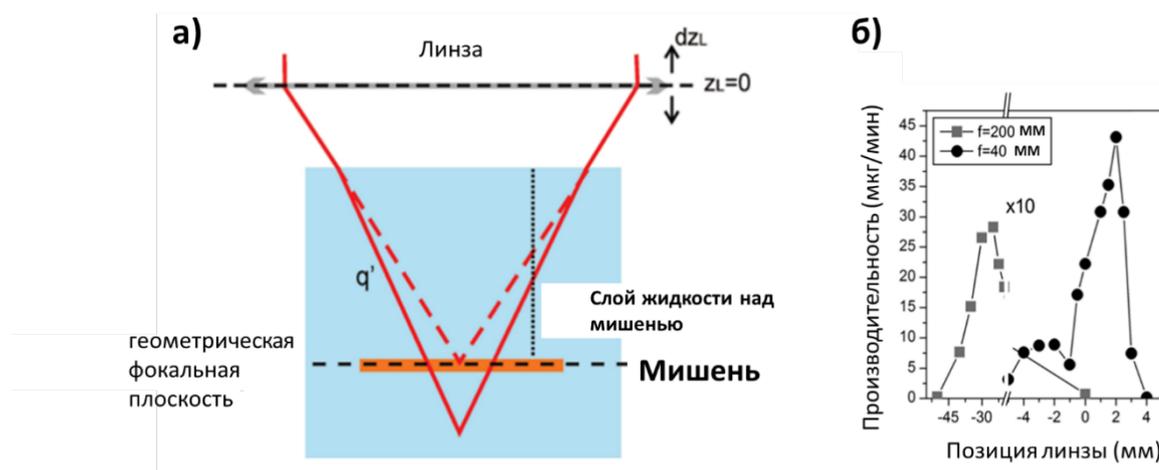


Рис.1.10 а) Изменение фокусировки лазерного излучения при внесении жидкости в тракт лазерного излучения (непрерывная линия, фокусировка в воде, прерывистая на воздухе) [44] б) Концентрация наночастиц золота в коллоиде, при фемтосекундной лазерной абляцией в жидкости, в зависимости от положения линзы для $h = 10$ мм, $f = 40$ мм [44]

Также, в ряде работ производилось исследование эффективности абляции в жидкости от частоты следования лазерных импульсов. Было показано, что при больших частотах происходит рассеяние лазерного излучения на кавитационных пузырях, из-за чего происходит уменьшение эффективности абляции мишени (рис.1.11) [101].

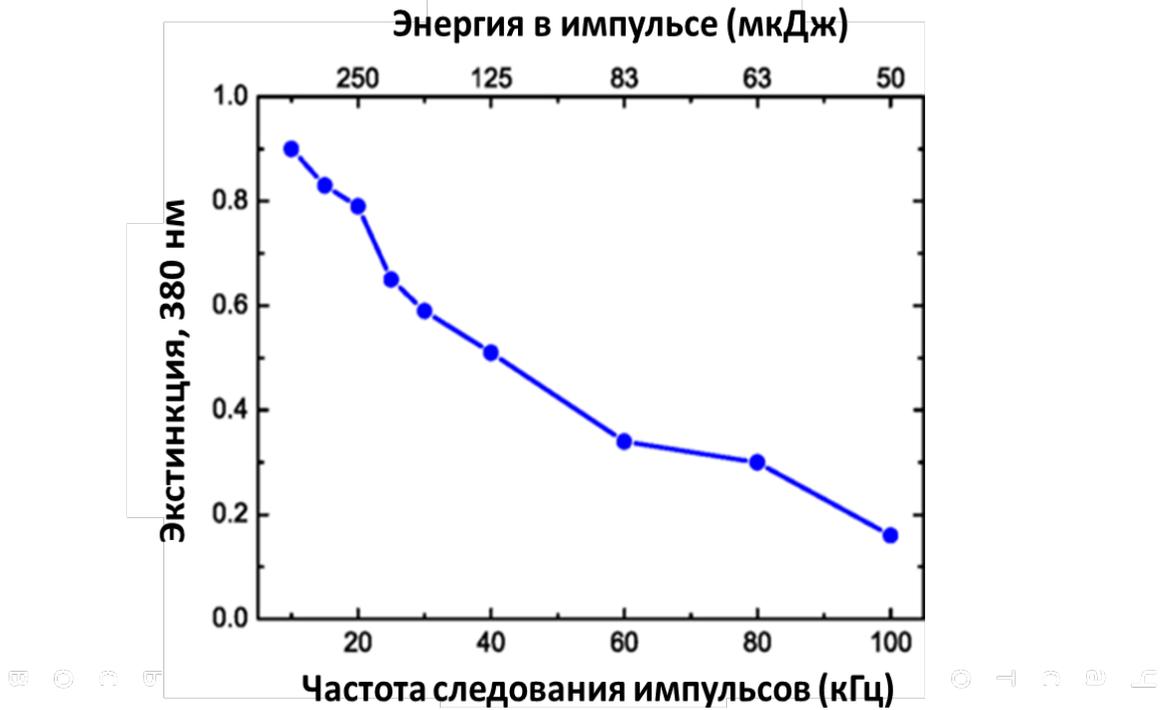


Рис.1.11. Производительность генерации наночастиц золота (экстинкция на 380 нм) в зависимости от частоты следования импульсов [101]

При абляции в жидкости происходят все те же процессы поглощения лазерного импульса, при этом добавляется взаимодействие нагретой поверхности и плазмы с жидкостью, в результате которого образуются кавитационные пузыри [66-68]. На рисунке 1.12 представлена схема взаимодействия лазерного излучения с веществом в жидкости с временной шкалой.

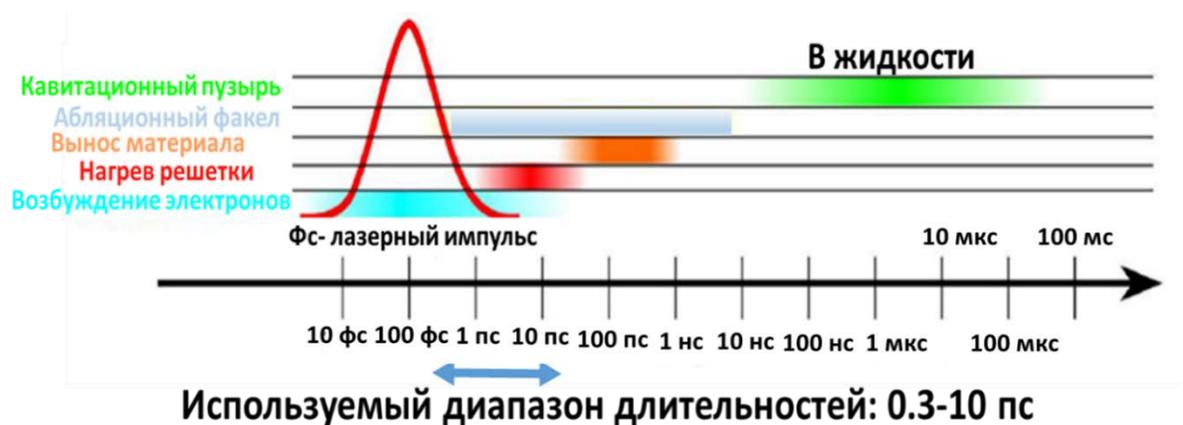


Рис.1.12. Схема взаимодействия фемтосекундного лазерного излучения с веществом в жидкости с временной шкалой происходящих процессов (адаптирована из [51]).

Развитие самого кавитационного пузыря можно подразделить на три различные стадии, описанные расширением, сжатием и его коллапсом [51,102]. На ранней фазе роста форма кавитационного пузыря следует за развитием плазмы сразу после падения лазерного импульса в течение десятой доли наносекунды. Через несколько сотен наносекунд форма кавитационного пузыря освобождается от динамики плазмы, приближаясь к полусферической форме. На третьей происходит схлопывание кавитационного пузыря на миллисекундных временах.

Несмотря на большое число преимуществ при использовании ультракоротких импульсов в жидкой среде, одним из побочных эффектов является снижение порогов возникновения нелинейных эффектов (для воздуха 2-5 ГВт, для воды 2-5 МВт для длины волны 1030 нм [42,43,75]): самофокусировки, генерации белого света [61,62] и филаментации лазерного луча, которые влияют на его пространственное распределение энергии. Для предотвращения нелинейных эффектов можно либо уменьшать энергию в импульсе или увеличивать длительность лазерного импульса (рис.1.13) [103], кроме того, можно выбрать другую среду для обработки, где n_2 будет меньше.

$\lambda=800$ нм F=125 мм

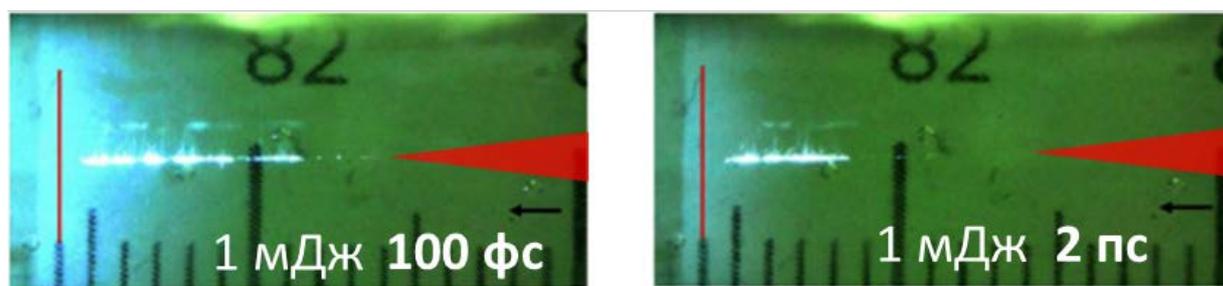


Рис.1.13. Изображение филамента в воде для двух разных длительностей лазерных импульсов при фиксированном значении энергии. Излучение распространяется справа налево [103].

При этом стоит обратить внимание, что, хотя коэффициенты Керра приведены в литературе для чистых жидкостей, пороговые значения для нелинейного возбуждения существенно отличаются в случае, если в жидкости присутствуют

дополнительные примеси. К таким примесям можно отнести продукты абляции (наночастицы), возникающие в процессе [104,105].

Сравнению абляции в воздушной и водных средах для ультракоротких лазерных импульсов посвящено большое количество работ. В данных работах зачастую докладываются противоположные результаты, что осложняет понимание процессов и осложняет выбор оптимального режима для абляции. Для пико – фемтосекундного диапазона есть отдельные работы, где берутся отдельные длительности и производится сравнение эффективности на воздухе и в жидкости. В некоторых работах показана более эффективная абляция лазерными импульсами на воздухе [106,107]. Тогда, как другие утверждает, что более эффективна абляция в воде [108,109].

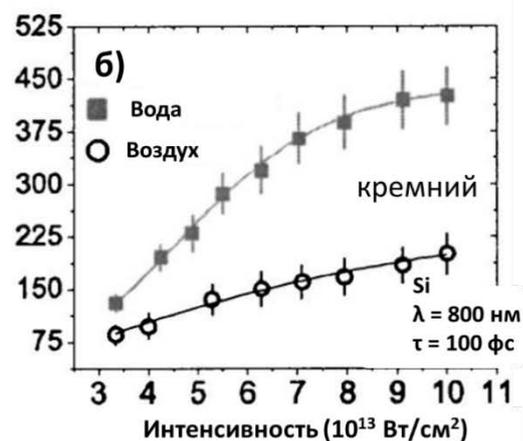
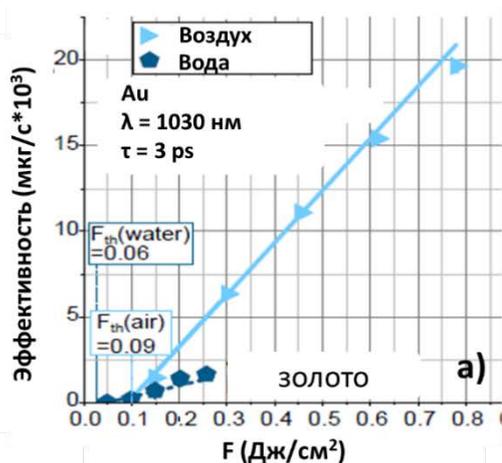


Рис. 1.14. Сравнение эффективности абляции в воздушной и водной средах, а) при абляции золотой мишени ($\lambda = 1030 \text{ нм}$, $\tau_{\text{las}} = 3 \text{ пс}$) [106] б) При абляции кремния ($\lambda = 800 \text{ нм}$, $\tau_{\text{las}} = 100 \text{ фс}$) [108]

При этом сравнивать данные работы достаточно сложно, так как используются лазерные системы с разными параметрами излучения (длительность импульса, длина волны), сканирующие системы (гальваносканер, линза с механическим передвижением образца, числовые апертуры фокусирующей оптики), разные параметры сканирования (количество импульсов в точку) разные образцы и др.

Стоит отметить, что в ряде работ [74,75] было показано, что наличие прозрачной слабо теплопроводящей жидкости над поверхностью мишени слабо сказывается на морфологию аблированной поверхности золотой мишени.

Заключение к главе 1

Таким образом, в данном литературном обзоре рассмотрены основные стадии поглощения ультракоротких лазерных импульсов разного рода материалами. Представлены основные механизмы абляции, основные преимущества и недостатки при абляции лазерными ультракороткими импульсами. Рассмотрено влияние жидкости на процесс процесс абляции УКИ.

Показано отсутствие сведений о транспорте электрон-дырочной плазмы в кремнии в абляционном режиме при возбуждении УКИ на (суб) пикосекундных временах. Отсутствуют сведения о влиянии длительности лазерного излучения в фемто-пикосекундном диапазоне на эффективность абляции кремния и золота. Кроме того, обнаружено отсутствие количественного анализа влияния эффекта филаментации на процесс абляции в жидкости.

Из-за совокупности данных факторов в данной работе производилась абляция поверхности образцов в одноимпульсном режиме, когда между облученными участками выдерживалось достаточное расстояние, чтобы предыдущие импульсы не могли повлиять на процесс абляции.

Глава.2. Экспериментальная часть

2.1. Экспериментальная установка

В данной работе для обработки образцов использовалась фемтосекундная лазерная установка Satsuma (Amplitude Systemes). Длительность генерируемых импульсов варьируется (ширина на полувысоте) в диапазоне от 0.3-10 пс с помощью встроенного компрессора. Длина волны основной гармоники $\lambda \approx 1030$ нм, второй ≈ 515 нм. Максимальная энергия в импульсе для первой гармоники составляет 10 мкДж во всем диапазоне длительностей. Максимальная энергия в импульсе для второй гармоники зависит от длительности импульса, для длительности 0.3 пс составляет 3.4 мкДж, для 10 пс порядка 0.25 мкДж. Такое поведение энергии в импульсе от длительности лазерного излучения для второй гармоники связано, с тем что эффективность преобразования частоты зависит от интенсивности лазерного излучения. Перестройка частоты следования лазерных импульсов возможна в диапазоне от 1 Гц до 2 кГц. Длительность импульсов измерялась с помощью сканирующего интерференционного автокоррелятора АА-20DD (Avesta Project, рабочий диапазон 10÷30 000 фс). Типичные автокорреляционные сигналы для разных длительностей представлены на рис.2.1.

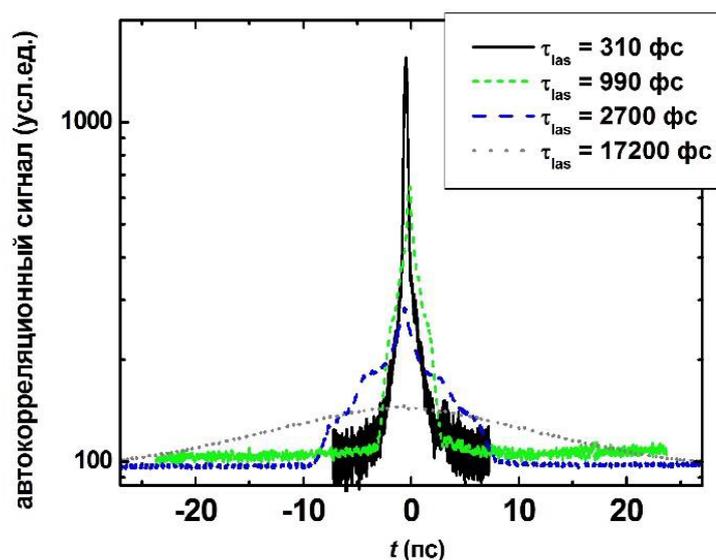


Рис.2.1. Экспериментальные интерференционные автокорреляционные сигналы для УКИ с варьируемой длительностью τ_{las} .

С помощью диэлектрических зеркал лазерное излучение заводилось в тринокулярный вход оптического микроскопа Levenhuk Bioview 630, где излучение проходило через 50% светоделительную пластину и фокусировалось на поверхность используемых образцов с помощью объективов с $NA=0.25, 0.65$. Общий вид установки на рис.2.2.

Перемещение образца производилось с помощью моторизированной системы позиционирования по трем координатам с минимальным шагом 1.25 мкм. Для навигации положения луча на образце использовалась ПЗС- камера. Схема установки представлена на рис.2.3. Энергия импульсов плавно менялась с помощью встроенного акустооптического модулятора.

Использование встроенного компрессора импульсов для изменения длительности лазерного импульса позволяло сохранить условия фокусировки лазерного излучения, тем самым повысить точность проводимых исследований.



Рис.2.2. Общий вид стенда по фемто-пикосекундной лазерной обработке.

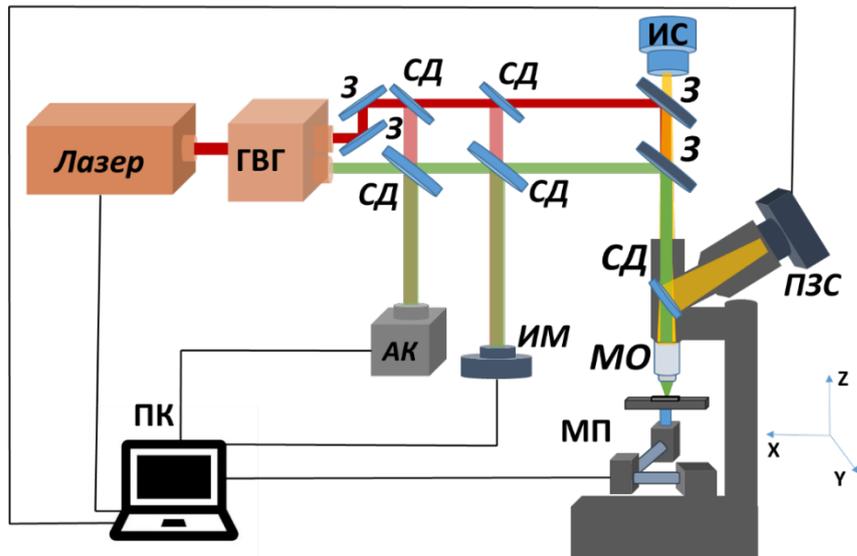
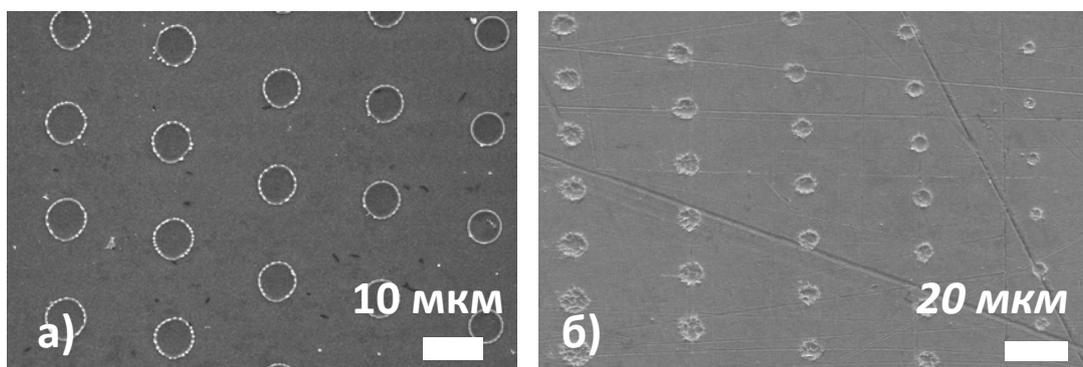


Рис.2.3. Схема стенда по фемто-пикосекундной лазерной микрообработке:

ГВГ – генератор второй гармоники, СД – светоделитель, ИМ – измеритель мощности, АК - автокоррелятор, МО – микрообъектив, ИС – источник белого света, ПК – компьютер. З – зеркала с диэлектрическим покрытием. МП– трех координатная моторизованная платформа, ПЗС – камера для визуализации поверхности

В процессе абляции производилось сканирование по одной координате, скорость сканирования и частота лазерного излучения подбирались так, чтобы на поверхности получались отдельно стоящие кратеры (рис.2.4). Их количество варьировалось от 7-10 единиц на каждую используемую энергию.



E

Рис. 2.4. Пример кратеров, полученных в воздушной среде для 0.3 пс для разной энергии для, а) кремниевой мишени, б) золотой мишени

При измерении латерального размера, глубины, объема производилось усреднение по трем кратерам.

2.2. Материалы и методы исследования

В данной работе в качестве образцов использовались объемные материалы: монокристаллический кремний и золото.

Кремний на сегодняшний день является основным материалом в электронике и солнечной энергетике [110], нано и микроструктуры на кремниевой основе широко применяются в фотонике, биофотонике [111,112]. В связи с этим существует задача по оптимизации лазерного излучения для лазерной резки и сверления кремниевых пластин. Используемая пластина кремния имела толщину 380 мкм и была полирована с одной стороны ($R_a=2.8$ нм), ориентация поверхности (111), толщина оксидного слоя составляла (2-3 нм).

Золото является важным металлом в ювелирной области, также золото получило широкое распространение в области электроники и биомедицины [75]. Использование золота обусловлено тем, что оно является инертным материалом и практически не окисляется.

В эксперименте использовалась золотая пластина банка России (99.9%), толщиной 2 мм, полированная с одной стороны ($R_a=15$ нм).

Морфология полученных образцов визуализировалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL 7001F (JEOL).

3D изображения поверхности исследуемой части образца были получены с помощью сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) Certus Standard V (НаноСканТехнология) в режиме атомно-силовой микроскопии (АСМ). Полученные данные были проверены с помощью оптического профилометра белого света 7300 SWLI (Zygo) и показали хорошее соответствие. Для кремниевой мишени были получены спектры комбинационного рассеяния с микрообластей (<1 мкм) на конфокальном сканирующем 3D рамановском микроскопе Confotec

MR350 (SOL instruments Ltd.) и U-1000 (ISA Jobin Yvon), на котором были получены спектры в отдельных точках кратера.

Максимальное латеральное разрешение (X-Y), разрешение по глубине (Z) для используемых методик представлены в таблице №1.

Таблица №1 Пространственное разрешение используемых приборов

Прибор	Латеральное разрешение	Разрешение по глубине
Сканирующий зондовый микроскоп	0.1 нм	0.01 нм
Оптический профилометр 7300 SWLI (Zygo)	340 нм	0.1 нм
Сканирующий электронный микроскоп	1.2 нм	-
микроскоп комбинационного-рассеяния света	0.6 мкм	1.5 мкм

2.3. Метод расчета пороговой плотности энергии при лазерной абляции

Большое количество технологических процессов основано на абляции материалов (диэлектрики, полупроводники, металлы) низкоэнергичными ультракороткими лазерными импульсами с плотностью энергии близкой к порогу абляции [113]. Пороговое значение плотности энергии – это плотность энергии, которая необходима для удаления минимального количества вещества с поверхности мишени. Она напрямую зависит от параметров лазерного излучения (длительность УКИ, длина волны, количества импульсов в точку) и параметров среды, в которой происходит абляция.

Порог абляции вещества является одним из ключевых параметров при обработке УКИ. Наиболее популярным методом определения порога абляции является методика основанная на измерении размеров кратеров, например, с помощью оптического, электронного или атомно- силового микроскопов.

Значения пороговой энергии E_{abl} и пороговой плотности энергии F_{th} абляции определяют путем интерполяции экспериментальных данных размера кратера на поверхности мишени в зависимости от энергии в лазерном импульсе. Данный метод основан на предположении, того что квадрат радиуса абляционного кратера имеет линейную зависимость от пиковой плотности энергии в импульсе F , связанной с энергией в импульсе E . Таким образом, можно определить радиус лазерного пучка w_0 с помощью графика $E^2-\ln E$ (рис.2.5). Значения пороговой энергии абляции E_{abl} можно определить путем интерполяции зависимости $E^2-\ln E$ до нулевых значений ординаты.

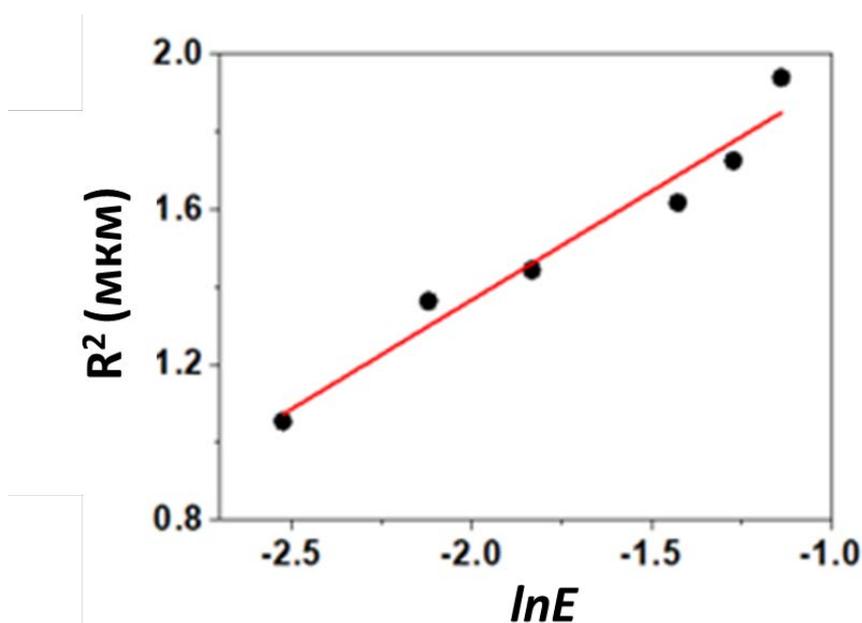


Рис.2.5. Квадрат радиуса от логарифма энергии для стали при фокусировке через объектив с $NA=0.65$, $F_{th}=0.6$ Дж/см²

Пороговые значения плотности энергии находятся по формуле:

$$F_{th} = \frac{E_{abl}}{\pi W_{abl}^2}, \quad (2.1)$$

где w_{abl} – характерная площадь области абляции на уровне интенсивности $1/e$. Радиус пятна лазерного луча (w_{abl}) рассчитывался исходя из предположения, что лазерный луч имеет гауссово распределение плотности энергии, определяемое как

$$F(r) = F e^{\frac{-r^2}{w_{abl}^2}}, \quad (2.2)$$

где F – плотности энергии на расстоянии (r) от центра пучка. Диаметр (R) уменьшающихся кратеров связан с плотностью энергии:

$$R^2 = w_{abl}^2 \ln\left(\frac{F}{F_{th}}\right) \quad (2.3)$$

Данная методика измерений пороговых значений абляции верна при условии использования лазерного излучения с гауссовым пространственным распределением по интенсивности. Отклонение от данного условия ведет к увеличению погрешности в определении искомых значений пороговой плотности энергии.

Глава 3. Характеристики кратеров на поверхности золотой мишени при фемто- и пикосекундной лазерной абляции в воздушной и водной среде.

3.1. Одноимпульсная абляция золотой мишени ультракороткими лазерными импульсами варьируемой длительности в воздухе и воде на длине волны 515 нм.

3.1.1. Влияние среды и длительности лазерного импульса на рельеф кратера на поверхности золотой мишени.

Полученные одноимпульсные кратеры были визуализированы на СЭМ. Обнаружено существенное различие в рельефе поверхности при абляции золотой мишени при использовании разных объективов. Рассмотрим сначала морфологию кратеров, полученных через объектив с $NA = 0.25$ в зависимости от длительности лазерного импульса. При данной фокусировке мы видим, что кратеры, полученные на воздухе, имеет округлую форму. При этом сами кратеры исчерчены острыми субмикронными структурами (нанопена), которые возникли из застывшего расплава, сформированного во время абляции на воздухе (рис.3.1). Структура кратера в диапазоне используемых длительностей меняется слабо.

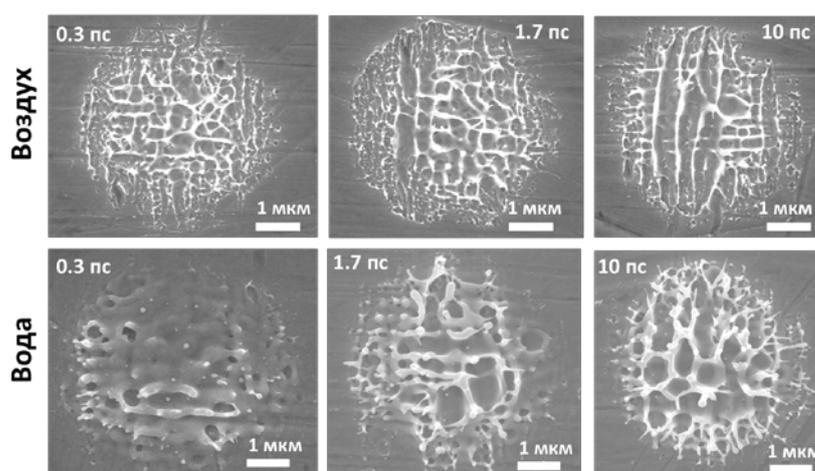


Рис.3.1. СЭМ изображение облученной поверхности золота при абляции через объектив $NA=0.25$ для разных длительностей при фиксированном значении энергии 160 нДж, верхний ряд - при абляции на воздухе, нижний - при абляции в воде.

На морфологию кратеров, полученных в воде, возможно влияет филаментация, которая присутствует при коротких длительностях (рис.3.1). Это выражается в получении нечеткого отпечатка кратера (рис.3.1). Вероятно, это связано с тем, что при филаментации энергия в импульсе размазывается по всей длине филамента [42], тем самым уменьшая энергию, которая доходит до поверхности мишени. С увеличением длительности импульса структура кратера становится более однородной и ярко выраженной, появляется субмикронный рельеф- нанопена, которая возникает в процессе абляции.

При абляции через объектив с $NA=0.65$ морфология облученной поверхности существенно меняется (рис.3.2). Так при абляции на воздухе наблюдается округлый кратер с бортиком по окружности. Внутри есть следы фрагментов частиц, но они не так развиты, как при абляции через объектив $NA=0.25$. В воде полученные кратеры в центре выглядят более сглажено, чем кратеры, полученные на воздухе. На краях видны следы выплескивания расплава. При этом при абляции в воде у кратеров более массивный бортик.

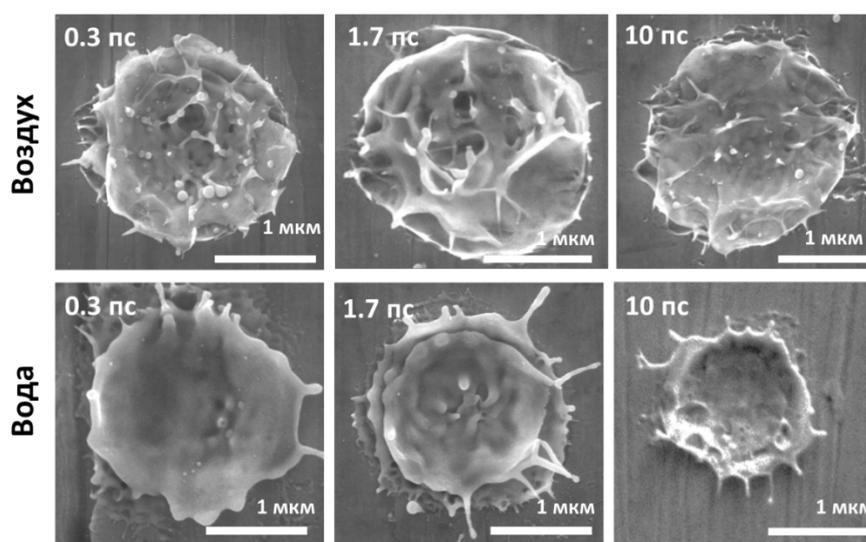


Рис.3.2. СЭМ изображение облученной поверхности золота при абляции через объектив $NA=0.65$, для разных длительностей при фиксированном значении энергии 160 нДж; верхний ряд - при абляции на воздухе, нижний - при абляции в воде.

Проведем теперь сравнение морфологии кратеров при одинаковой плотности энергии, но для разных объективов (рис.3.3-3.4). Чтобы получить большой

диапазон совпадающих по плотности энергии значений для двух объективов, возьмем для сравнения минимальную длительность импульса 0.3 пс.

При абляции на воздухе для $NA=0.65$ (рис.3.3, нижний ряд) получаются ровные кратеры, по краям которых образуется массивный бортик. Внутри самого кратера видны следы расплава. И только при плотности энергии 3.5 Дж/см^2 кратер исчерчен субмикронными острыми структурами, похожими на те, которые есть во всем используемом диапазоне плотностей энергии для объектива $NA=0.25$ (рис.3.3, верхний ряд).

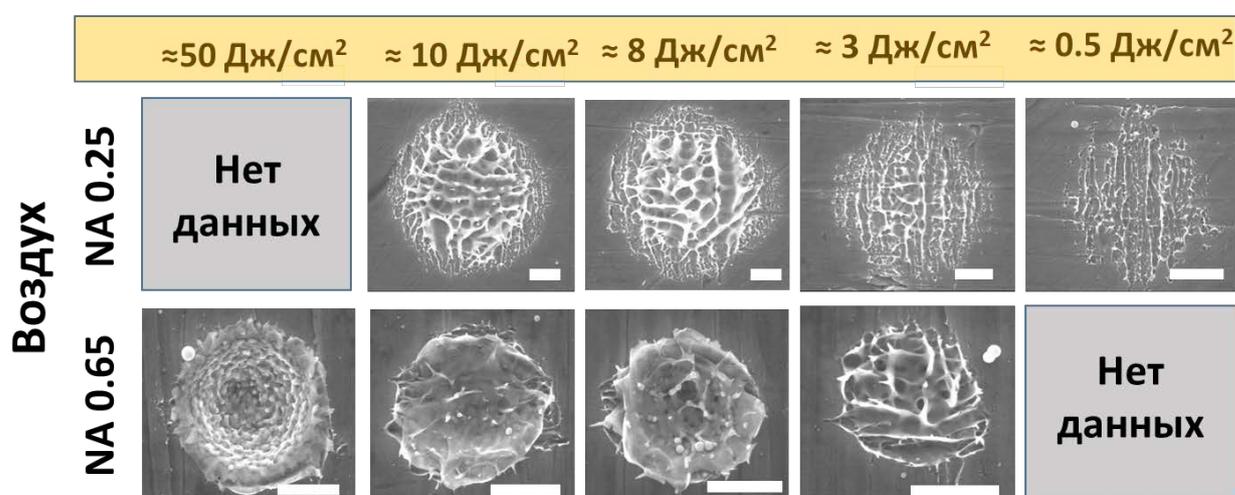


Рис.3.3. Сравнение абляции на воздухе для объективов с разными числовыми апертурами
метка: 1 мкм.

При сравнении абляции в воде для длительности 0.3 пс наблюдается сильно выраженная неоднородность кратера, что, как уже было замечено, связано с нелинейными процессами, происходящими в воде. Даже при минимальной используемой энергии в импульсе кратер выглядит неоднородно (рис.3.4).

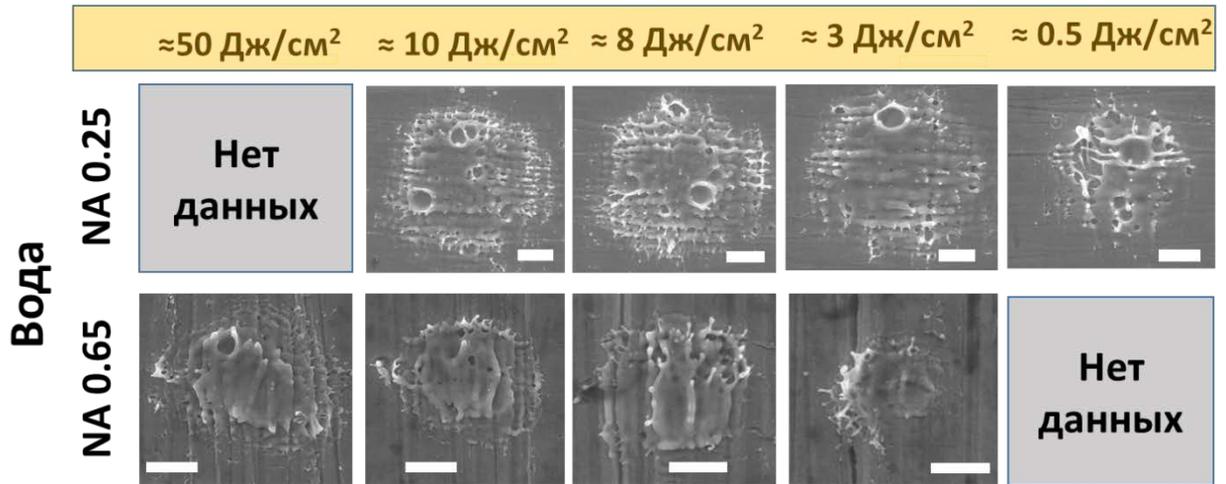


Рис.3.4. Сравнение абляции в воде для объективов с разными NA метка 1 мкм:

3.1.2. Пороги абляции золотой мишени в воздухе и воде

Для гауссова пучка пиковое значение плотности энергии можно определить как $F = E / \pi w_{th}^2$, где E – энергия лазера, а w_{th} – радиус $1/e$ гауссова луча. Значение радиуса w_{th} и пороговое значение энергии для данной фокусировки E_{th} можно рассчитать из линейной аппроксимации зависимости квадрата радиуса от логарифма энергии ($R^2 - \ln E$). Зная w_{th} и E_{th} можно рассчитать значение пороговой плотности энергии абляции $F_{th} = E_{th} / \pi w_{th}^2$. На рис.3.5. представлены результаты аппроксимации зависимостей $R^2 - \ln E$ для двух объективов от длительности лазерного импульса. Значения порогов существенно отличаются ($\approx 2-2.5$ раза) в первую очередь из-за разной структуры кратеров, получаемых при абляции. Так при абляции через объектив $NA=0.65$ у кратера есть четкая граница (рис.3.2). Тогда как при абляции через объектив $NA=0.25$ границы кратера размыты (рис.3.1). Кроме того, на увеличение порога абляции может повлиять уменьшение размера кратера для большей числовой апертуры вследствие вытесненного расплава кратера из центра на периферию, что дает заниженные значения параметра фокусировки w_0 , что увеличивает пороговое значение плотности энергии F_{th} , рассчитанное по данной методике.

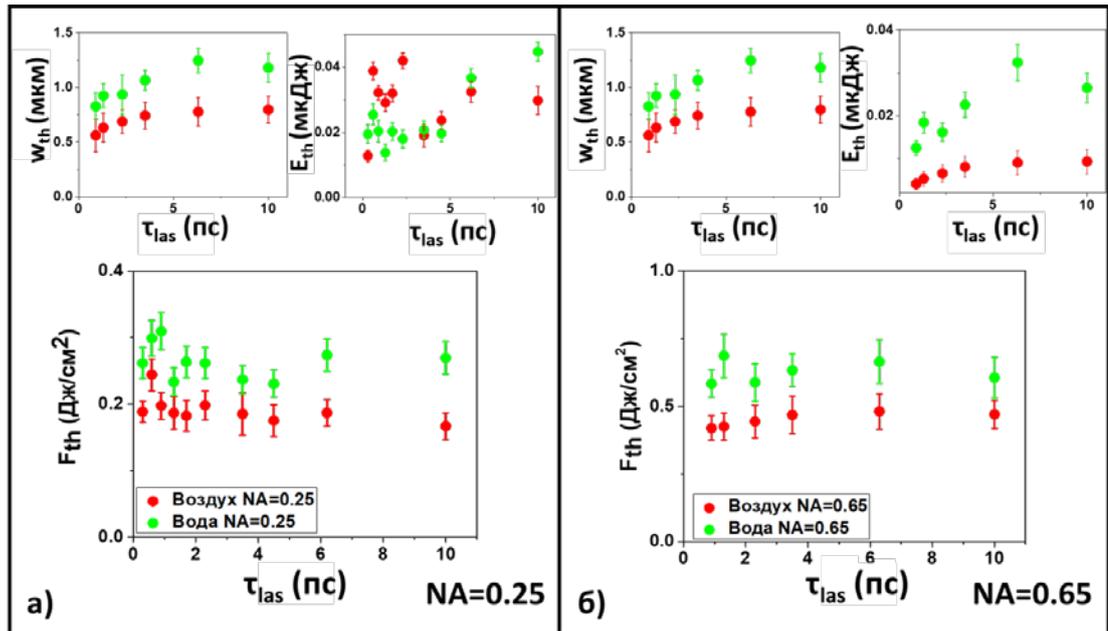


Рис.3.5. Значения w_{th} , F_{th} , E_{th} для объектива: а) NA=0.25 б) NA=0.65

3.1.3. Зависимость глубины кратера от длительности лазерного импульса при абляции золотой мишени

Чтобы измерить эффективность абляции золотой мишени от длительности лазерного импульса, были измерены профили кратеров, которые были получены через объектив NA=0.65 при разной длительности импульса и фиксированном значении энергии в импульсе, которая составляла 120, 160 и 240 нДж. Профили полученных кратеров для энергии 120 нДж представлены на рис.3.6.

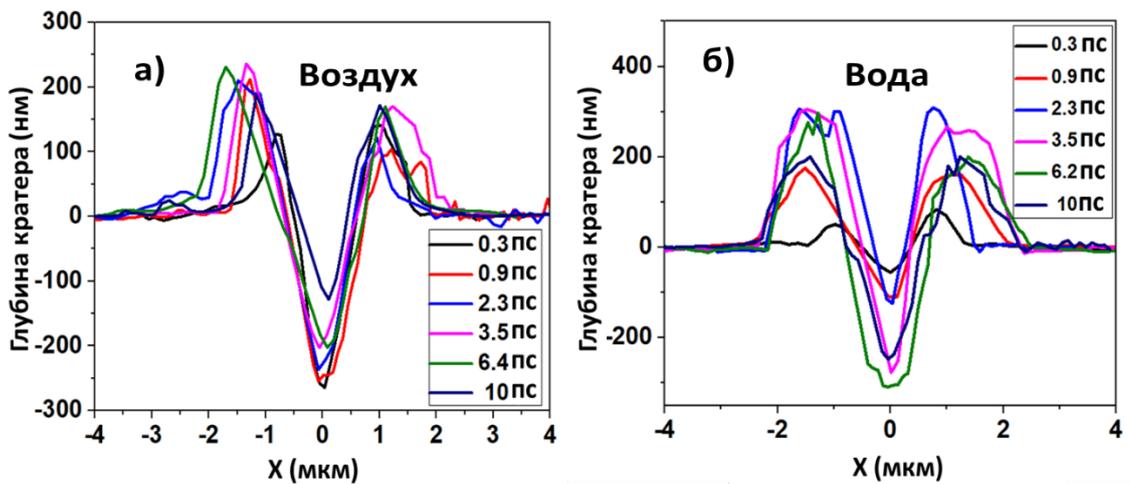


Рис.3.6. Профили кратеров для разных длительностей импульса при фиксированной энергии 120 нДж, полученные: а) в воздухе, б) в воде

При построении максимальных глубин кратера от длительности (рис.3.7) при фиксированных значениях плотности энергии наблюдается уменьшение глубины кратера при увеличении длительности лазерного импульса при абляции на воздухе.

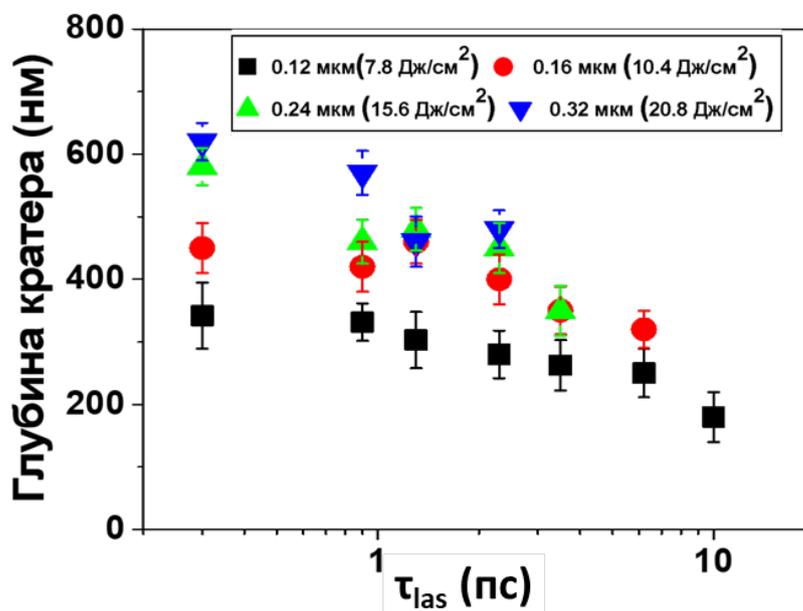


Рис. 3.7. Глубины кратеров при разных длительностях импульса, при фиксированных значениях плотности энергии в воздухе

Так, глубина кратера при абляции в воздухе с энергией в импульсе $E = 120$ нДж составляет ≈ 380 нм для 0.3 пс и падает до ≈ 180 нм для 10 пс, то есть уменьшается в ≈ 1.5 -2 раза. Можно предположить, что с увеличением разгрузки при абляции, уменьшается вклад от фазового взрыва, и происходит переход к режиму поверхностного испарения вещества, который является гораздо более энергоемким, то есть с увеличением длительности уменьшается общее количество удаляемого вещества.

При абляции в воде наблюдается обратная картина (рис.9а): с ростом длительности глубина кратера растет. Максимальная глубина кратера приходится на 6 пс, затем незначительно падает. Глубина кратера для 0.3 пс практически не зависит от плотности энергии и составляет порядка 100 нм. Максимальная глубина для 20 Дж/см² составляет порядка 400 нм. Для объяснения такого поведения глубины кратера, зависимость глубины кратера от длительности лазерного

излучения была преобразована в график глубины кратера от пиковой мощности (рис.3.8).

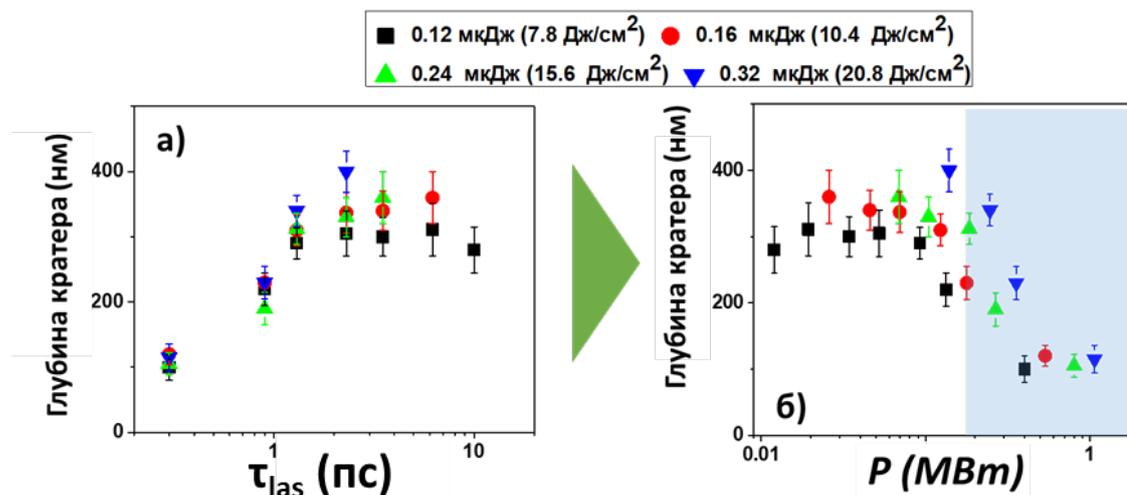


Рис. 3.8. а) Глубина кратера от длительности лазерного импульса для фиксированных значений плотности энергии, б) Глубина кратера в зависимости от пиковой мощности при абляции в воде.

На данном графике мы видим, что падение глубины кратера начинается с пиковой мощности ~ 0.15 МВт, что неплохо соотносится с критической мощностью самофокусировки для данной длины волны, которая равна 0.5-2 МВт [114,115]. Для абляции золотой мишени наиболее выгодным режимом будет абляция в воздухе для минимальных длительностей импульса (0.3 пс). В данном режиме глубина кратера на треть выше, чем при абляции в воде для 6 пс (~ 600 нм против ~ 400 нм).

3.2. Одноимпульсная абляция золотой мишени ультракороткими лазерными импульсами варьируемой длительности в воздухе и воде на длине волны 1030 нм.

3.2.1. Влияние среды и длительности лазерного импульса на рельеф кратера на поверхности золотой мишени

В данной части работы описывается одноимпульсная абляция золотой полированной мишени через объектив с $NA=0.65$ на длине волны лазерного излучения 1030 нм. Полученные в данном разделе результаты опубликованы в статье «Nastulyavichus A., Smirnov N., Kudryashov S. Quantitative evaluation of LAL

productivity of colloidal nanomaterials: which laser pulse width is more productive, ergonomic and economic? //Chinese Physics B. – 2022. – Т. 31. – №. 7. – С. 077803». Представленные в данной диссертации результаты относятся только к той части статьи, в которой была описана абляция золотой мишени при жесткой фокусировке ($NA=0.65$).

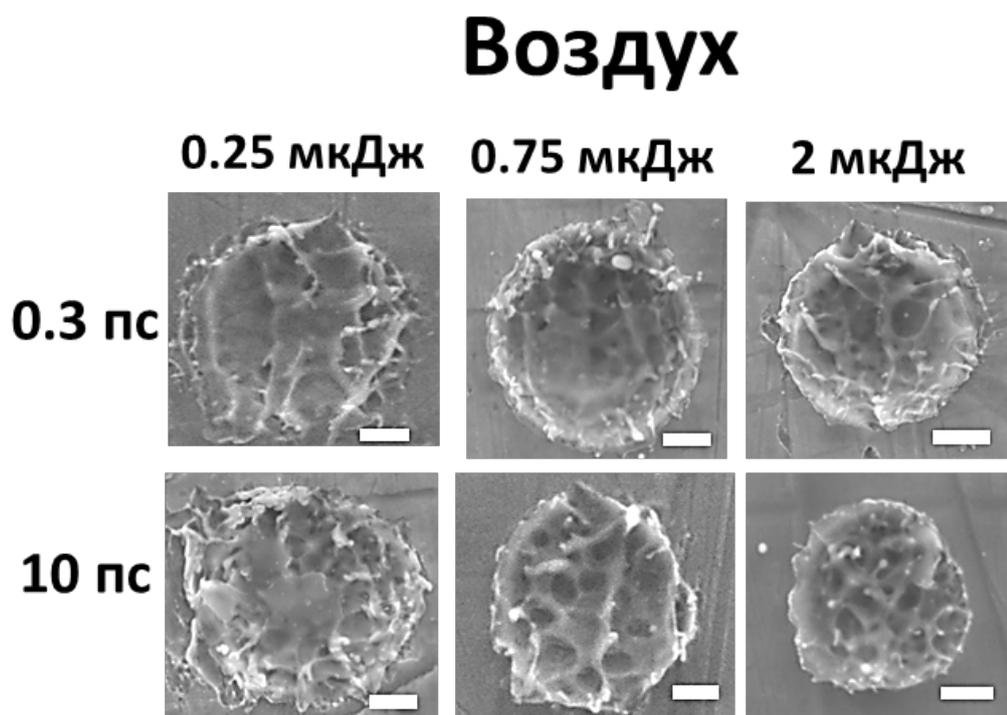


Рис.3.9. СЭМ снимки морфологии кратеров для длительности лазерного импульса 0.3 пс и 10 пс для разных энергий в воздушной среде

Полученные одноимпульсные кратеры были визуализированы с помощью СЭМ (рис.3.9-3.10). При абляции в воздушной среде мы наблюдаем более развитую поверхность кратеров, тогда как внутренняя структура кратеров, полученных в воде обладает гладкой внутренней структурой (рис.3.10).

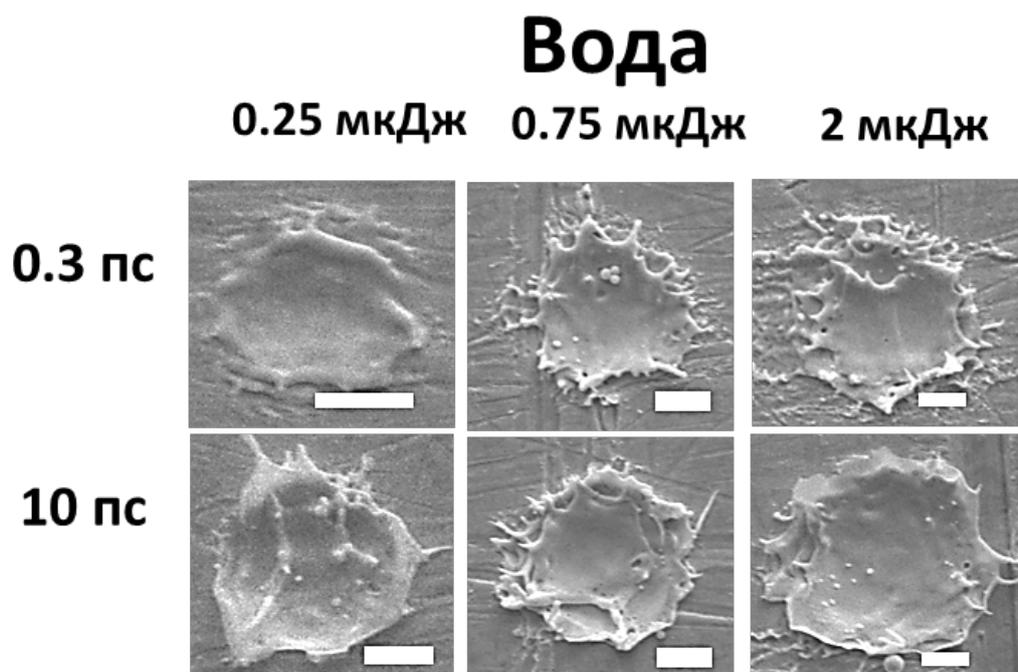


Рис.3.10. СЭМ снимки морфологии кратеров для длительности лазерного импульса 0.3 пс и 10 пс для разных энергий в водной среде

3.2.2. Пороги абляции золотой мишени на воздухе и воде

По методике, описанной в экспериментальной части, были построены зависимости пороговой плотности энергии от длительности лазерного излучения (рис.3.11). Мы видим, что пороги абляции на воздухе с увеличением длительности монотонно растут, что можно связать с переходом к более затратному испарительному механизму абляции. При абляции в воде мы наблюдаем изначально значительно большие значения порогов абляции, которые с увеличением длительности приходят в соответствие с порогами, полученными в воздушной среде. Такое поведение порогов абляции в воде для более коротких лазерных импульсов можно объяснить возникающим нелинейным распространением лазерного луча в воде, при котором лазерный луч деформируется, тем самым уменьшая эффективную плотность энергии, доходящую до поверхности мишени, что в свою очередь увеличивает значение абляционной пороговой плотности энергии. Полученные пороги абляции хорошо соотносятся с литературными значениями [75].

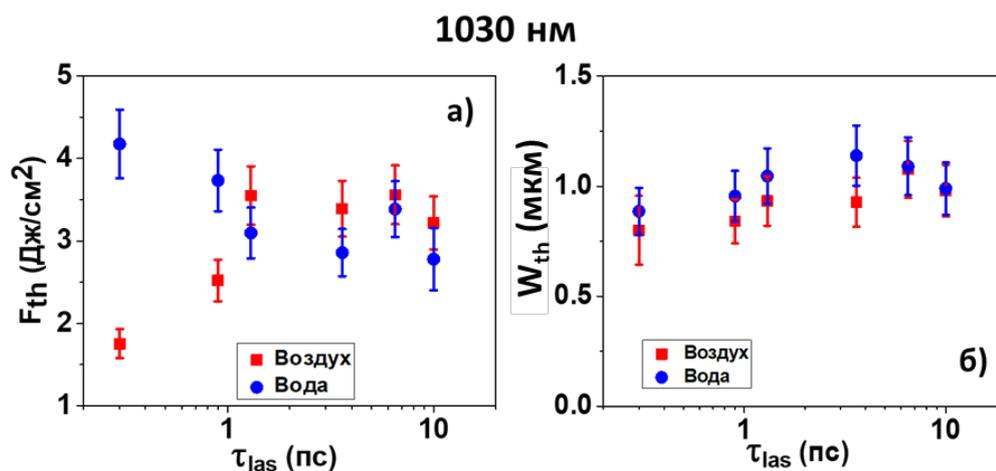


Рис.3.11. а) Пороги абляции золотой мишени в зависимости от длительности лазерного импульса для абляции в воздухе и воде б) Зависимости размера области абляции w_{th} от длительности лазерного излучения

Размер области абляции w_{abl} увеличивается с ростом длительности для воздуха и воды. Размер w_{abl} незначительно выше при абляции в воде во всем диапазоне используемых длительностей. Характер зависимостей похож на зависимости, полученные для длины волны 515 нм (рис.3.5).

3.2.3. Эффективность абляции золотой мишени от длительности лазерного импульса при абляции в воздухе и в воде

На рис. 3.12. представлены зависимости глубины и объема кратера от приложенной плотности энергии (для расчета плотности энергии бралось значение радиуса по уровню энергии $R_{1/e}=1$ мкм). Так объемы кратеров были пересчитаны в значения аблированной массы вещества (плотность золота $\rho=19.32$ г/см³) и представлены на второй оси (рис.3.12а).

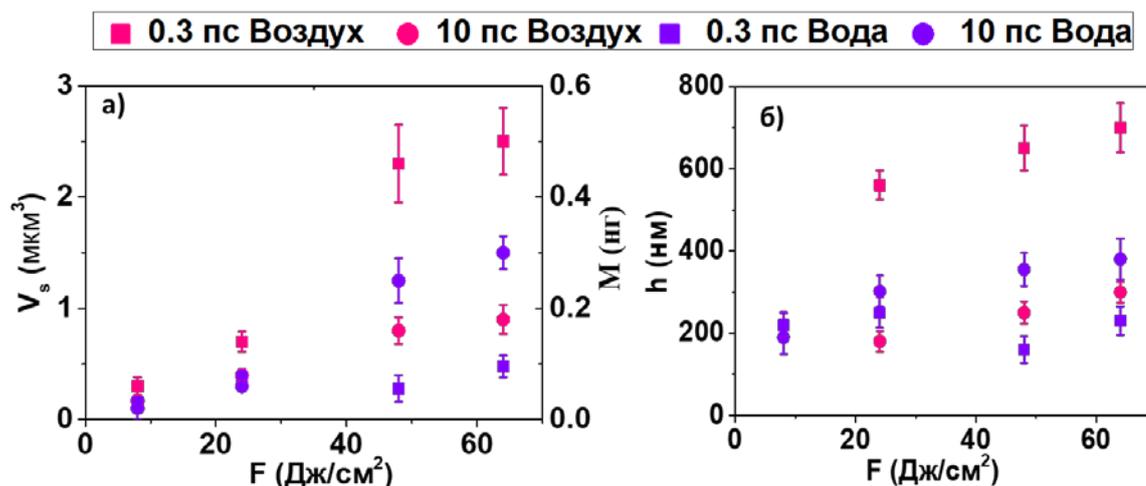


Рис.3.12. а) Объем (вынесенная масса) кратеров в зависимости от плотности энергии лазерного излучения для длительностей импульса 0.3 и 10 пс в различных средах: воздух (розовые символы) и вода (фиолетовые символы), б) максимальная глубина кратера в зависимости от плотности энергии лазерного излучения для длительностей импульса 0.3 и 10 пс в различных средах: воздух (розовые символы) и вода (фиолетовые символы).

Из графиков наблюдается наибольшее значение глубины кратера и его объема для 0.3 пс при абляции на воздухе. Наименьшее значение имеют кратеры, полученные при абляции в воде для длительности 0.3 пс. Максимальная масса, удаленная за импульс, составляет порядка ≈ 60 пг, рекорд порядка 320 пг /импульс [106]. Используемый диапазон плотностей энергии и типичный вид кратеров субмикронной глубины указывают на сверхкритический режим «фазового взрыва» [116], который обеспечивает эффективное увеличение массы абляции в зависимости от приложенной плотности энергии по сравнению с неглубоким режимом откольной абляции, где глубина от плотности энергии не зависит.

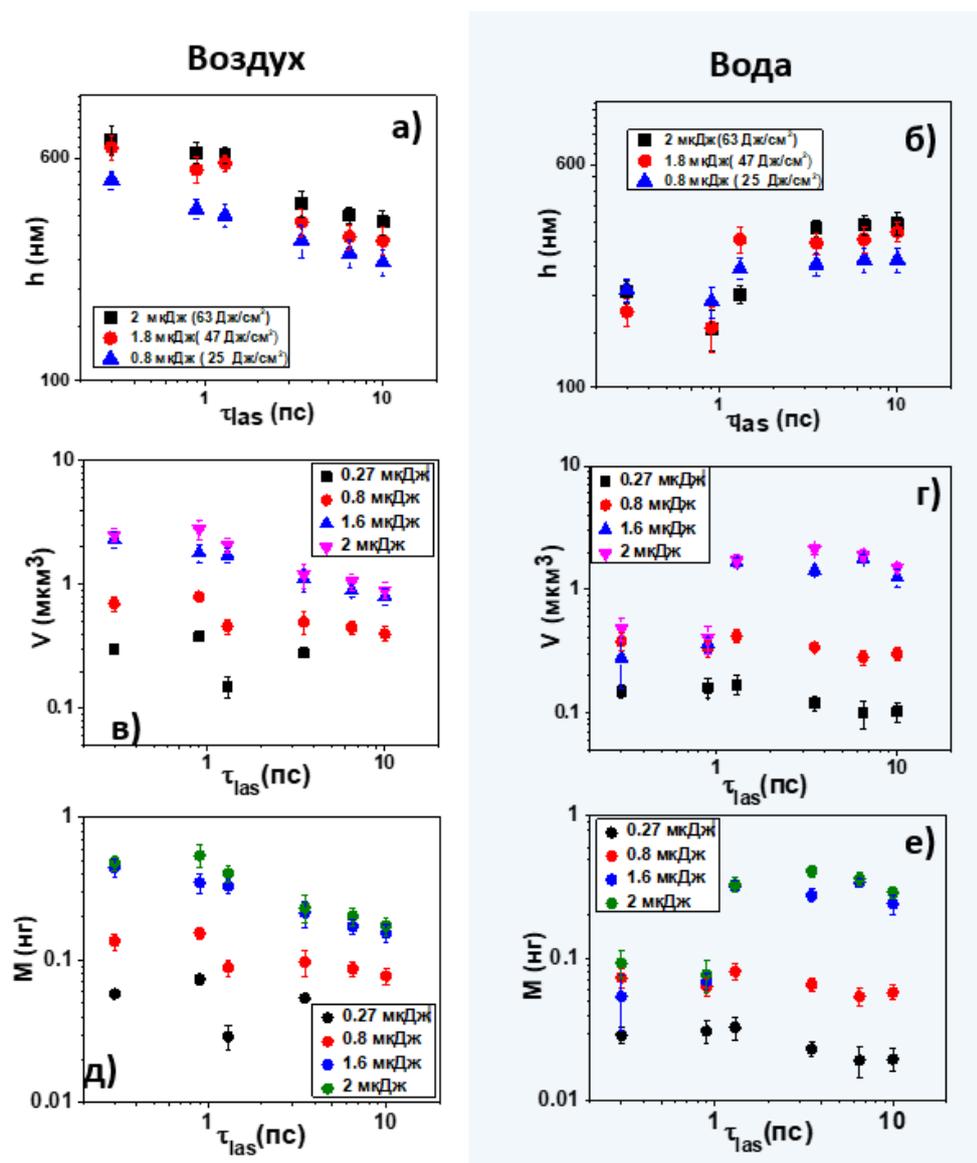


Рис.3.13. Зависимости от длительности импульса при различных энергиях импульса для (а, б) глубины кратера, (в, г) объема кратера, (д, е) вынесенной массы в воздухе (а, в, д) и воде (б, г, е).

На рис.3.13. представлены глубины, объемы и массы удаляемого вещества в зависимости от длительности импульса при фиксированных значениях энергии (плотности энергии). Все три зависимости ведут себя одинаковым образом.

Наблюдается уменьшение в два или три раза вынесенной массы при абляции в воздушной среде для длительности лазерного импульса > 1 пс (рис. 3.13д), становясь более выраженным при более высоких энергиях импульса (плотностях энергии), представляющих фазовый взрыв, а не независимые от плотности энергии и ширины импульса. режим откола [117]. Это согласуется с предыдущими

исследованиями для других материалов (например, меди [92]). Предполагаемый механизм абляции кремния на воздухе связан с гидродинамическим разлетом около- и закритического флюида кремния («фазовый взрыв»), что подтверждается как большой глубиной сформированных кратеров (рис. 11), так и оценкой соответствующей объемной плотности вложенной энергии $(1-R) F/Zabl \sim 0.35 \times 20 \text{ Дж/см}^2 / 0.6 \text{ мкм} \approx 116 \text{ кДж/см}^3$ или $\approx 1200 \text{ кДж/моль}$ (Молярный объем золота $10.2 \text{ см}^3/\text{моль}$), что значительно выше чем энтальпия испарения золота ($\sim 340 \text{ кДж/моль}$).

Есть несколько правдоподобных объяснений, связанных с уменьшением эффективности абляции: 1) более сильное нелинейное поглощение в переходных металлах при более высоких интенсивностях лазерного излучения, обеспечиваемое более короткими импульсами [92,118]; 2) сверхбыстрый перенос энергии горячих носителей в течение более коротких импульсов, вплоть до термализации электронов и решетки [116,117,119]; 3) частичная разгрузка внутреннего давления на уровне ГПа во время более длительных импульсов, которая уменьшает внутреннее давление сверхкритической жидкости. 4) Нагрев ударной волной [120,121], для которой чем больше длительность лазерного импульса тем меньше интенсивность и тем слабее ударная волна, меньше глубина кратера.

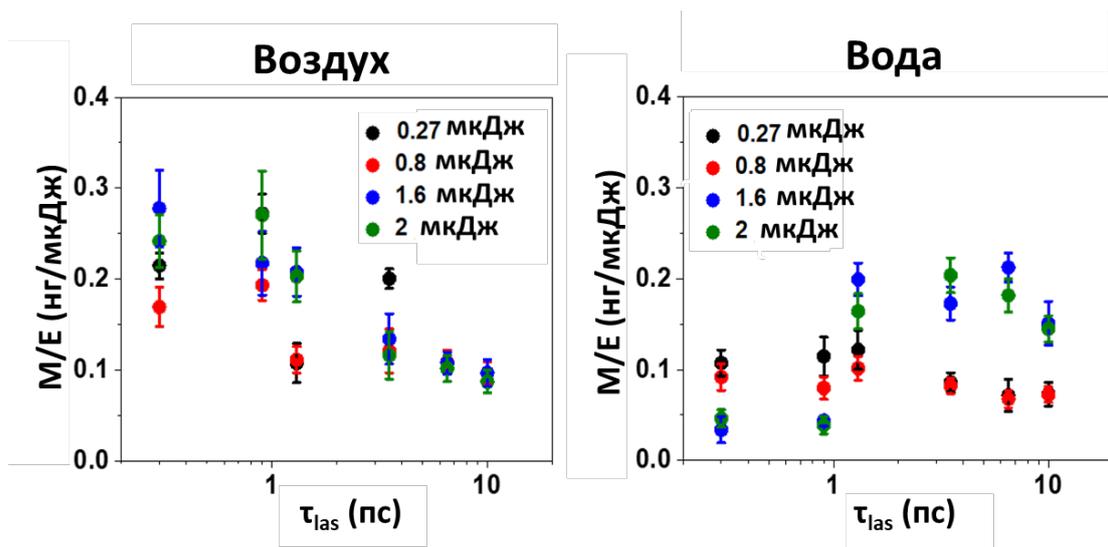


Рис. 3.14. Вынос массы на единицу энергии (M/E) в зависимости от длительности.

При этом если произвести сравнение не аблируемой массы за импульс, где значения в нашей работе в ≈ 5 раз меньше (60 пг против 320 пг), а энергетическую эффективность (масса/энергию) (рис.3.14.), мы получим, что в нашей работе данный показатель выше в ≈ 7 раз (20 мкг/мкДж (для 1030 нм, 4 пс) против 3 мкг/мкДж (для 1030 нм, 3 пс [106]).

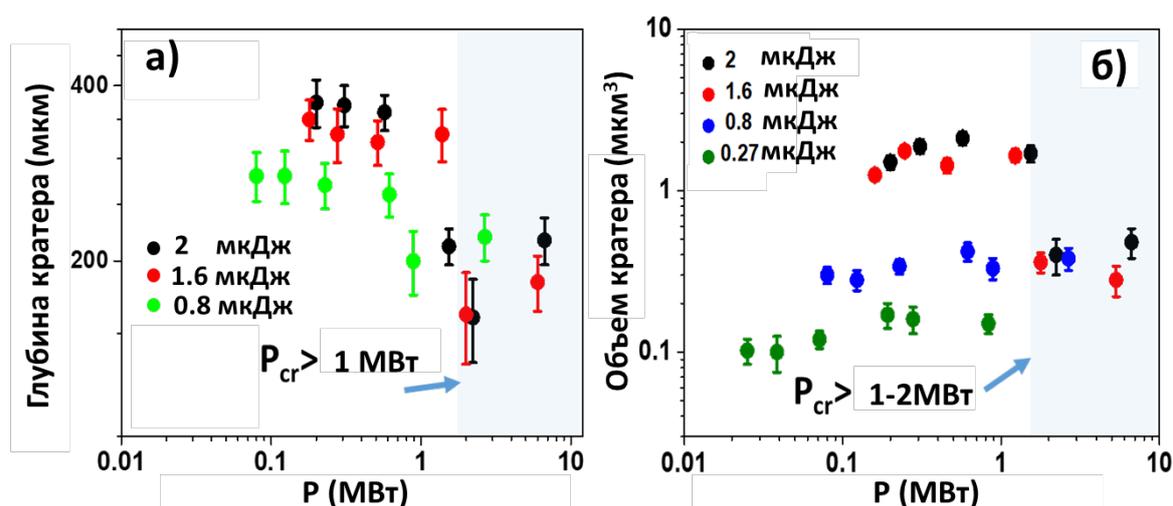


Рис.3.15. Зависимости глубины кратера (а) и объема кратера (б) при фиксированных значениях плотности энергии от пиковой мощности импульса при абляции в воде

Для абляции в воде повторяется картина, которую мы видели в экспериментах ранее для длины волны 515 нм (рис.3.15). При увеличении длительности происходит рост как глубины кратера, так и вынесенной массы. Максимум вынесенного вещества находится в области 1-7 пс, и показывает незначительный спад для 10 пс. При этом значения пиковой мощности, при которых происходит уменьшение глубины находится в области $> 1 \text{ MW}$. Полученные значения хорошо согласуются с литературными значениями для критической мощности самофокусировки (2-5 MW).

При сравнении глубин абляции для двух длин волн было обнаружено, что характер зависимостей имеет общий вид. При абляции на воздухе глубины кратеров уменьшаются с увеличением длительности. Увеличение длительности лазерного (уменьшение пиковой мощности) УКИ при абляции в воде приводит к увеличению глубины кратера в несколько раз. При сравнении эффективности

(глубин кратера) от пороговой плотности энергии при абляции на воздухе мы видим, что эффективность абляции для 515 нм выше незначительно по сравнению с абляцией на длине волны 1030 нм и составляет 1.3-1.5 раза. Если сравнивать энергию в импульсе, то разница становится существенно больше из-за разного пятна фокусировки, в которое фокусируется лазерный луч при одной и той же фокусирующей системе. И разница составляет уже в 5-8 раз (рис.3.7, 3.13).

При абляции в жидкости мы наблюдаем обратную картину, связанную с уменьшением значения критической мощности для меньшей длины волны. Если при филаментационном режиме для используемых энергий глубины кратеров для обеих длин волн остаются практически постоянными и составляют глубины ≈ 100 нм ($\lambda=515$ нм) и ≈ 200 нм (1030 нм), в дофиламентационном режиме достигаемые глубины имеют одну величину, но значение энергий значительно ниже для длины волны 515 нм. Так глубина кратера для 1030 нм (≈ 3 пс) при 0.8 мкДж (25 Дж/см²) составляет ≈ 300 нм, то для длины волны 515 нм (≈ 3 пс) для энергии 0.32 мкДж (20.8 Дж/см²) составляет порядка 400 нм.

Большую эффективность абляции для 515 нм можно объяснить в разной отражательной способности для двух длин волн и более высокой передачей энергии от фотонов (для 515 нм) свободным электронам металла. Полученные результаты имеют хорошее соответствие с результатами других авторов [122,123].

3.3. Визуализация плазменного канала в воде

Для подтверждения возникновения самофокусировки и результирующей филаментации в воде был произведен эксперимент по визуализации плазменного канала. Визуализация плазменного канала производилась для фемтосекундного лазерного излучения с длительностью импульса 0.3 пс и длиной волны 1030 нм. Для длительности лазерного импульса 10 пс плазменный канал отсутствовал. Схема эксперимента представлена на рис.3.16. Лазерное излучение первой гармоники фемтосекундного волоконного лазера фокусировалось в воде через объектив с числовой апертурой NA= 0.25. Изменение энергии лазерного излучения производилась с помощью оптического ослабителя на основе фазовой пластинки и

тонкопленочного поляризатора, установленного под углом Брюстера. В перпендикулярной (боковой) геометрии производилась визуализация плазменного канала через объектив с $NA = 0.1$ на цветную ПЗС камеру.

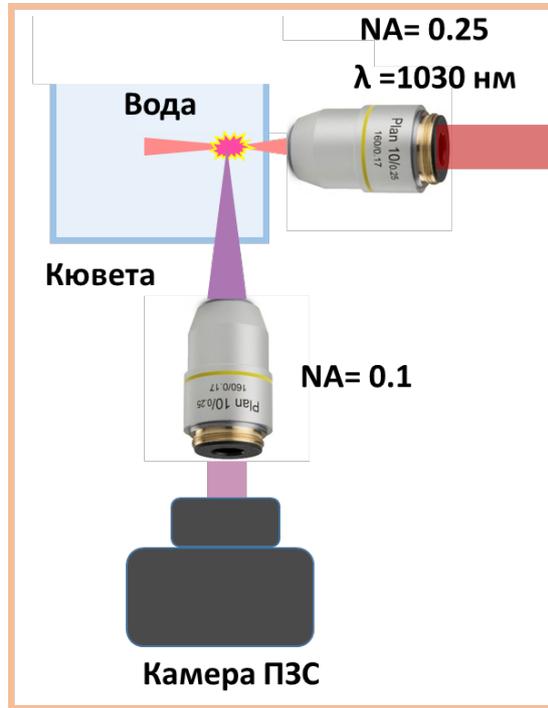


Рис.3.16. Схема эксперимента по визуализации плазменного канала в дистиллированной воде.

Частота следования лазерных импульсов в эксперименте составляла 10 кГц.

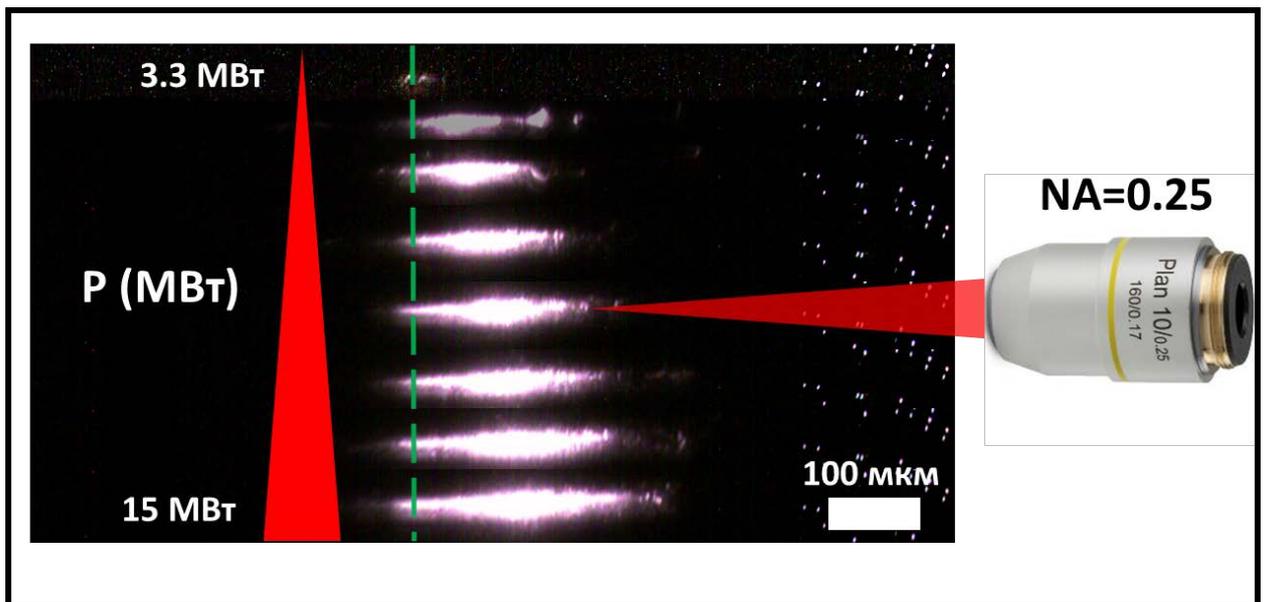


Рис. 3.17. Снимки плазменных каналов в воде для варьируемой пиковой мощности УКИ длительностью 0.3 пс.

Такой выбор частоты следования лазерных импульсов связан с тем, что при меньшей частоте чувствительности камеры не хватает, чтобы детектировать свечение плазменного канала. Визуализация структуры плазменного канала в зависимости от приложенной пиковой мощности в лазерном импульсе представлена на рисунке.3.17, где представлены изображения структуры плазменного канала для разных пиковых мощностей при фиксированной экспозиции (время накопления изображения) на камере. На рис.3.17. прерывистой зеленой линией показано положения линейного фокуса. При увеличении энергии в лазерном импульсе мы наблюдаем смещение плазменного канала в сторону фокусирующей оптики. Данная несимметричность плазменного канала говорит о явлении самофокусировки.

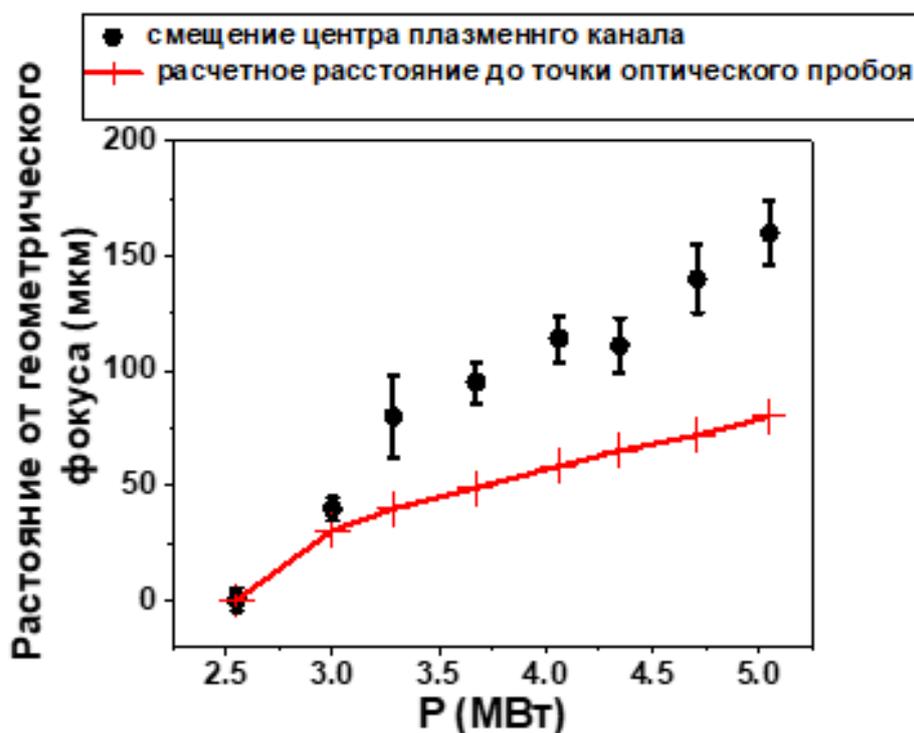


Рис. 3.18 Смещение центра плазменного канала в зависимости от пиковой мощности в УКИ (точки) и расчетное расстояние до точки оптического пробоя (линия).

На рис.3.18. представлен график смещения центра плазменного канала от пиковой мощности в лазерном импульсе. Начало резкого смещения происходит в

районе 3.5-5 МВт. Данный сдвиг можно интерпретировать как превышение над критической мощностью самофокусировки, что хорошо согласуется с литературными значениями критической мощности для воды [43,115] для данной длины волны. Длина плазменного канала в нашем эксперименте составляет 100-300 мкм.

Другим возможным механизмом возникновения плазменного канала является лазерный пробой жидкости, который является пороговым эффектом с фиксированным пороговым значением интенсивности пробоя. Расчет порогового значения пробоя воды производился по области начала свечения плазменного канала при минимальной используемой пиковой мощности. Пороговое значение равно 0.8×10^{13} Вт/см². Из экспериментальных данных для гауссового распределения интенсивности излучения было получено расчетное положение точки оптического пробоя при фиксированной интенсивности (0.8×10^{13} Вт/см²). Из экспериментальных данных для известного гауссового распределения интенсивности излучения в пучке перед фокусом рассчитали предполагаемое положение пробоя для диапазона использованных значений энергии импульса. По формулам рассчитывалось значение радиуса пучка на расстоянии f' от фокальной плоскости:

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z - f'}{zR} \right)^2}, \quad (3.1)$$

Где Z_R – длина Рэлея (45 мкм), w_0 – размер пятна фокусировки в фокальной области (3.2 мкм). Значение оказывается существенно ближе к фокальной плоскости (рис.3.18) и поэтому можно говорить об формировании плазменного канала в результате самофокусировки и филаментации.

Заключение к главе 3

В данной главе представлены экспериментальные результаты по абляции золотой мишени в режиме одноимпульсной абляции для варьируемой длительности лазерного импульса (0.3-10 пс) для длин волн видимого (515 нм) и ближнего ИК диапазона (1030 нм) при фокусировке лазерного излучения через объектив с $NA = 0.25-0.65$.

Наблюдалась разница в топологии поверхности при абляции золотой мишени в режиме одноимпульсной абляции лазерным излучением на длине волны 515 нм, для разной фокусировки лазерного излучения $NA=0.25$ и $NA=0.65$. Продемонстрировано, что измерить глубины кратеров представляется возможным только при абляции через объектив с числовой апертурой $NA=0.65$, вследствие достижения большей плотности энергии на поверхности мишени.

Обнаружено, что при одноимпульсной абляции в воздушной среде поверхности мишени золота жестко сфокусированными ($NA= 0.65$) ультракороткими лазерными импульсами с длиной волны 515 нм и 1030 нм наблюдается уменьшение глубины кратеров в 2.5 раза с ростом длительности импульса от 0.3 до 10 пс. Наблюдаемый эффект можно связать с уменьшением вклада фазового взрыва в процесс абляции.

При одноимпульсной абляции в водной среде мишени золота жестко сфокусированными ($NA = 0.65$) лазерными импульсами с длиной волны 515 нм и 1030 нм с длительностями импульса в диапазоне 0.3-10 пс наблюдается уменьшение глубины кратера с уменьшением длительности лазерного импульса при одновременном соответствующем увеличении пиковой мощности импульсов. Наблюдаемый эффект связывается с достижением порога критической мощности самофокусировки лазерного излучения в воде, равным, соответственно, 0.1-0.3 МВт для длины волны 515 нм и 3-5 МВт для длины волны 1030 нм.

При сравнении эффективности абляции для двух длин волн выявлено, что большая эффективность абляции достигается для длины волны 515 нм. Данный факт связывается с разной отражательной способностью для двух длин волн и

более высокой передачей энергии от фотонов (515 нм) свободным электронам металла.

Произведена визуализация плазменного канала, возникающего в воде под действием жестко сфокусированных (NA 0.25) фемтосекундных (300 фс) лазерных импульсов с длиной волны 1030 нм. Обнаружено смещение центра плазменного канала навстречу фокусирующей оптике, что интерпретировано, как проявление явления самофокусировки в водной среде. Начало резкого смещения происходит в районе 3.5-5 МВт, что хорошо согласуется с литературными значениями для критической мощности для воды $P_{cr} \approx 2-5$ МВт для лазерного излучения с длиной волны ≈ 1 мкм.

Глава 4. Характеристики кратеров на поверхности кремниевой мишени при фемто- и пикосекундной лазерной абляции в воздушной и водной среде

Кремний из-за своих уникальных свойств получил широкое распространение в микро-оптоэлектронике, электронике, солнечной энергетике. Имеется значительное количество работ, в которых описывается абляция кремния УКИ для различных режимов, как в газах [124–127], так и в жидкостях [124,128–131]. В работах [107,132,133] дано сравнение порогов абляции на воздухе и в жидкости, но при этом нет информации об эффективности абляции (глубина кратера/поверхностную плотность энергии = удаленная масса на единицу плотности энергии излучения) в пико- и суб-пикосекундном диапазоне длительностей импульсов для данных сред, а также сравнения эффективностей абляции для этих режимов. Поэтому, в данной работе произведена одноимпульсная абляция кремния для диапазона длительностей 0.3-10 пс на воздухе и в жидкости (в воде).

В данном эксперименте производилась одноимпульсная абляция свежих участков полированной пластины монокристаллического нелегированного кремния (ориентация [110]) толщиной 380 мкм с естественным оксидным слоем 2-3 нм. Эксперименты были проведены как на воздухе, так и в дистиллированной воде, где слой жидкости над поверхностью образца составлял ≈ 1 мм. В качестве источника лазерного излучения в работе был использован волоконный лазер Satsuma (Amplitude Systemes). Образец кремния был размещен на трехкоординатной моторизованной платформе и перемещался с шагом 10-20 микрон от выстрела к выстрелу до образования 10 кратеров на каждую энергию падающего импульса, для каждой длительности лазерного импульса и буферной среды. Энергия измерялась на выходе из объектива. Отражение от поверхности воды не учитывалось. Топологию аблированных поверхностей визуализировали с помощью СЭМ JEOL 7001F (JEOL). Профили образовавшихся кратеров

охарактеризованы в контактном режиме с помощью СЗМ (Certus Standard V). Сканирование производилось с латеральным разрешением ≈ 120 нм.

4.1 Одноимпульсная абляция золотой мишени ультракороткими лазерными импульсами варьируемой длительности в воздухе и воде на длине волны 515 нм

4.1.1. Влияние среды и длительности лазерного импульса на рельеф кратера на кремниевой мишени

Для морфологии одноимпульсных кратеров, полученных на воздухе (рис.4.1а) и в воде (рис.4.1г) характерна округлая форма, которая с изменением длительности импульса в пределах используемого нами диапазона практически не меняется, и в отличие от радиуса кратера, от пиковой плотности энергии F_0 практически не зависит. По краю кратера – вокруг гладкого центра – виден бортик из расплава, который поднимается на 50-400 нм над поверхностью кремния в зависимости от плотности энергии F . Тем не менее, при абляции в воде на периферии кратера появляются периодические кольцеобразные субмикронные структуры, которые по мере роста пиковой плотности энергии все дальше распространяются от кратера. Их появление можно связать с ударными волнами, которые в воде проявляют себя сильнее, чем на воздухе [107], а также капиллярными волнами расплава кремния [134].

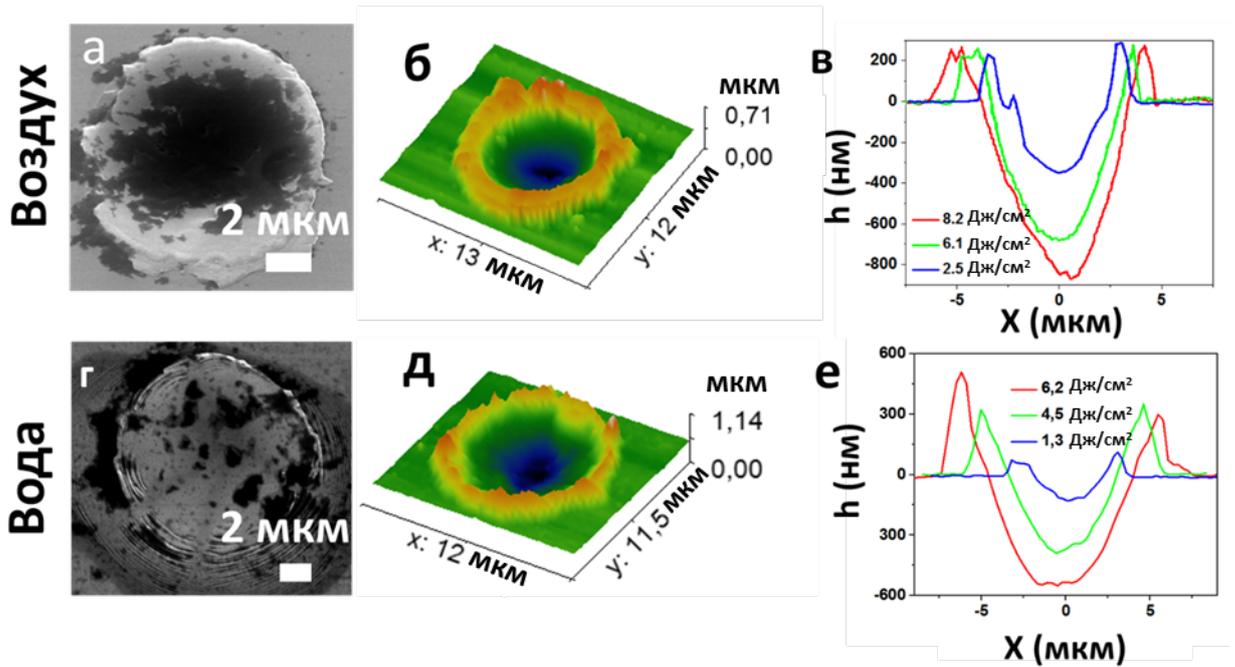


Рис.4.1. Характерная морфология одноимпульсного кратера при абляции на воздухе: а) СЭМ-изображение кратера, полученное при плотности потока 6 Дж / см² (длительность импульса: 0.3 пс); б) Трехмерное изображение кратера, полученная при плотности энергии: 6 Дж / см². (длительность импульса: 0.3 пс), в) профили кратеров, полученные при значениях плотности энергии: 8.2, 6.1, 2.5 Дж / см² (длительность импульса: 0.6 пс); для абляции в воде: г) СЭМ-изображение кратера, полученное при плотности энергии: 7 Дж / см² (длительность импульса: 0.3 пс). д) Трехмерная изображение кратера, полученная при плотности энергии, 6.2 Дж / см² (длительность импульса: 0.3 пс). е) Полученные профили кратера при значениях плотности энергии: 6.2, 4.5, 1.2 Дж / см² (длительность импульса: 0.6 пс)

4.1.2. Пороги абляции кремниевой мишени на воздухе и воде, время электрон-фононной релаксации

Для полученных кратеров были построены зависимости $R^2 - \ln E$ для диапазона длительностей УКИ 0.3-9.5 пс, путем аппроксимации которых были получены значения: пороговой энергии (E_{th}), размер пятна фокусировки (w_{abl}) и пороговую плотность энергии (F_{th}) (рис.4.2). При заданной фокусировке с $NA=0.25$ характерный $1/e$ -радиус области абляции w_{th} в воде незначительно больше, чем на воздухе, что очевидно связано с уменьшением эффективной NA в жидкости по сравнению с воздухом. Интересно, что при этом в целом пороговые значения

плотности энергии и энергии в импульсе немного ниже при абляции в воде, что хорошо согласуется с данными других авторов [107,108,133]. При этом с ростом τ_{las} на рис.4.2 наблюдается монотонное снижение порогов абляции F_{th} и характерного $1/e$ -радиуса области абляции w_{abl} с минимумом в области ≈ 1.6 пс, что можно связать с достижением времени термализации поглощенной энергии в конденсированной фазе τ_{ep} [135] (равенство электронных и ионных температур, $(T_e \approx T_i)$ [23], что резко уменьшает теплоперенос [135] и его влияние на энергетику абляции, а последующее слабое изменение происходит из-за спада T_e при быстрой электрон-фононной релаксации, но уже в масштабе УКИ ($\tau_{las} \gg \tau_{ep}$). При этом более слабый провал для пороговых значений плотности энергии в области 1.6 пс в воде, можно объяснить лучшим теплоотводом в жидкости, чем на воздухе.

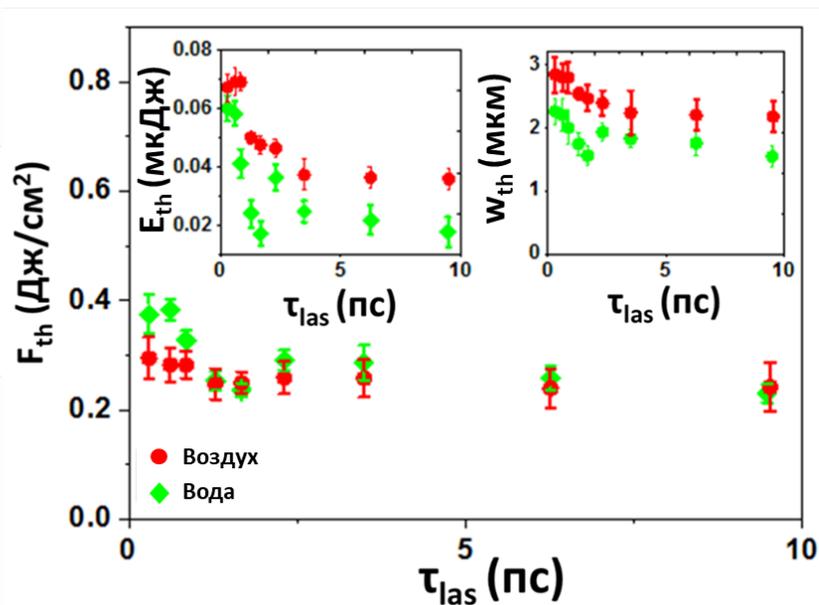


Рис.4.2. Зависимость порогов абляции кремния F_{th} в воде и в воздухе от длительности УКИ.

Вставки: слева и справа – соответствующие значения пороговой энергии E_{th} и $1/e$ -радиуса абляции w_{th} .

Более высокие величины F_{th} и w_{th} для длительностей $\tau_{las} < \tau_{ep}$ связаны с быстрой амбиполярной диффузией плотной ЭДП в кремнии, которая обусловлена сильными градиентами плотности плазмы и/или температуры [23]. Напротив, при длительности импульса $\tau_{las} > \tau_{ep}$ величины F_{th} и w_{th} монотонно и незначительно снижаются, что связано с более короткой стадией амбиполярной диффузии и

значительно более медленной передачей энергии от электронной подсистемы к ионной подсистеме, описываемой в рамках двухтемпературной модели [54].

Предполагаемый механизм абляции кремния на воздухе связан с гидродинамическим разлетом около- и закритического флюида кремния («фазовый взрыв»), что подтверждается как большой глубиной сформированных кратеров (рис. 11), так и оценкой соответствующей объемной плотности вложенной энергии $(1-R)F/Z_{abl} \sim 0.5 \times 1 \text{ Дж/см}^2 / 0.2 \text{ мкм} \approx 25 \text{ кДж/см}^3$ или 300 кДж/моль, что хорошо соответствует энтальпии испарения кремния (350 кДж/моль) и может быть сопоставлено с энтальпией критического состояния материала [68]. При абляции в жидкости возможны вклады других процессов, связанных с кавитацией, струями и другими гидродинамическими явлениями [136]. При этом пороговая плотность энергии для реализации фазового взрыва для УКИ с длиной волны 515 нм оказывается существенно ниже $\approx 0.3 \text{ Дж/см}^2$ (рис.4.2), чем для УКИ с длиной волны 800 нм ($\approx 0.75 \text{ Дж/см}^2$), ввиду более высокого линейного и нелинейного поглощения излучения УКИ в видимом диапазоне [137].

4.1.3 Эффективность абляции кремниевой мишени

С помощью установленного распределения плотности энергии по фокальному пятну ($1/e$ -радиусы даны на рис.4.2), радиальные профили кратеров были преобразованы в соответствующие зависимости глубины кратера от локальной поверхностной плотности энергии F (рис.4.3).

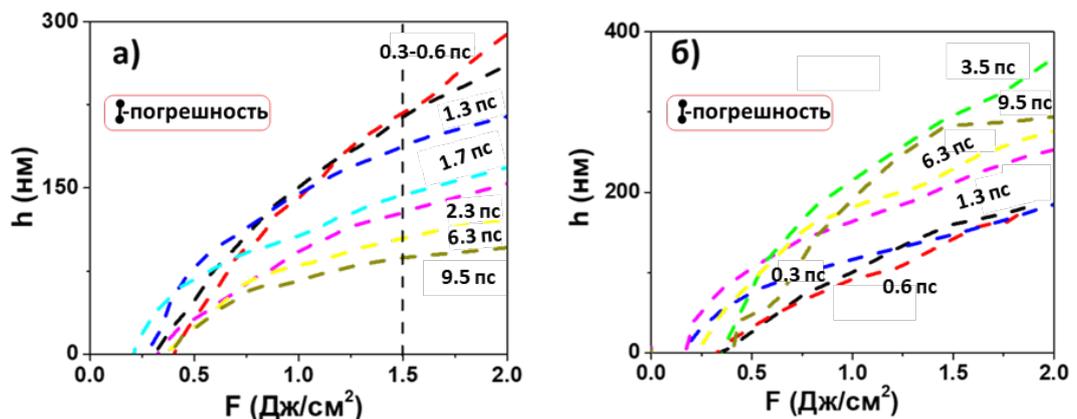


Рис.4.3. Зависимость глубины кратера от локальной плотности энергии для длительности импульса в диапазоне 0.3-9.5 пс (а) для абляции на воздухе; б) для абляции в воде.

Данные зависимости имеют характерный вид порогового монотонного сублинейного роста [14,15,70]. Далее, с использованием полученных зависимостей были рассчитаны эффективности абляции (отношение глубины кратера к плотности энергии, Z_{abl}/F) в зависимости от плотности энергии (рис.4.4). Для каждой длительности импульса кривые имеют точку с максимальной эффективностью абляции $M_{eff.abl}$ при оптимальном значении плотности энергии F_{opt} (рис.4.4).

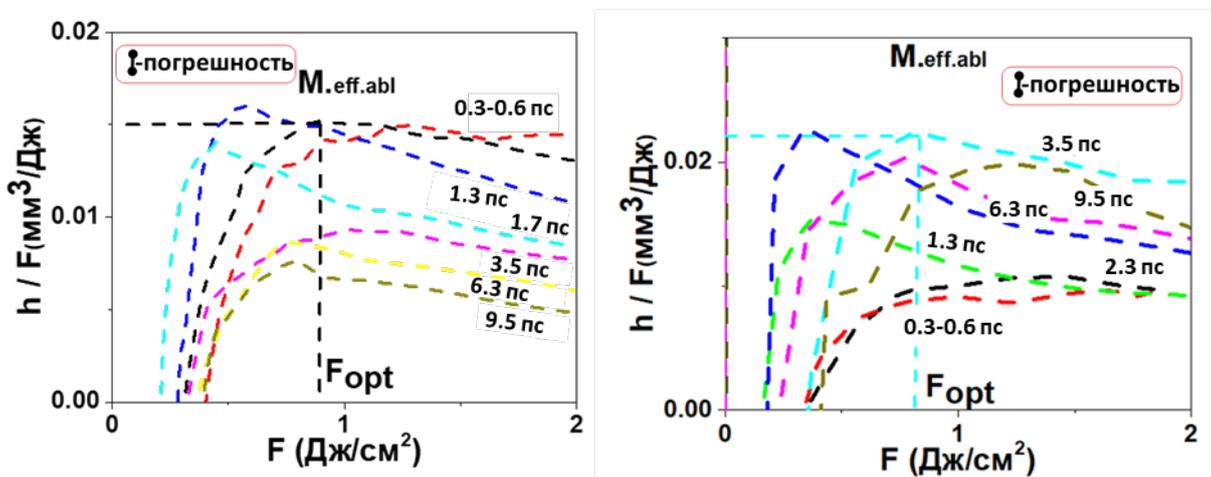


Рис.4.4. Зависимость эффективности абляции от локальной плотности энергии для длительности импульса в диапазоне 0.3-9.5 пс, а) для абляции на воздухе, б) для абляции в воде.

Ранее зависимости такого типа были аппроксимированы зависимостью вида [15,16,31,138]

$$Z_{abl} = \delta \times \ln\left(\frac{F}{F_{th}}\right), \quad (4.1)$$

где Z_{abl} – глубина абляции, δ – глубина вложения энергии. В рамках такой аппроксимации для Z_{abl} , максимальную скорость удаления вещества на единицу плотности энергии [14,71] можно рассчитать по формуле (4.2):

$$M_{eff.abl} = \frac{2 \times \delta}{e^2 \times F_{th}}, \quad (4.2)$$

что дает $F_{opt} = F_{th}e^2$.

В настоящей работе эффективность абляции кремния под действием УКИ варьируемой длительности была охарактеризована зависимостями глубины кратера от длительности УКИ для фиксированного значения плотности энергии 2, 1.5, 0.75 Дж/см² (рис.4.5 а) и максимальной эффективностью удаления вещества $M_{eff.abl}$ (рис.4.5 б). Для каждой из этих зависимостей мы видим, что с ростом τ_{las} максимальная эффективность абляции на воздухе для длительности 9.5 пс падает в ≈ 2.5 раза по сравнению с длительностью 0.3 пс. Напротив, для абляции в воде по мере увеличения длительности импульса максимальная эффективность растёт до значений длительности 2-3 пс, а затем практически не меняется. При этом, как мы видим из рис.4.2, изменение максимальной эффективности абляции не может быть вызвано изменением условий фокусировки лазерного луча. Увеличение глубины кратера с увеличением длительности лазерного импульса связано с уменьшением влияния нелинейных эффектов на распространение лазерного излучения в водной среде.

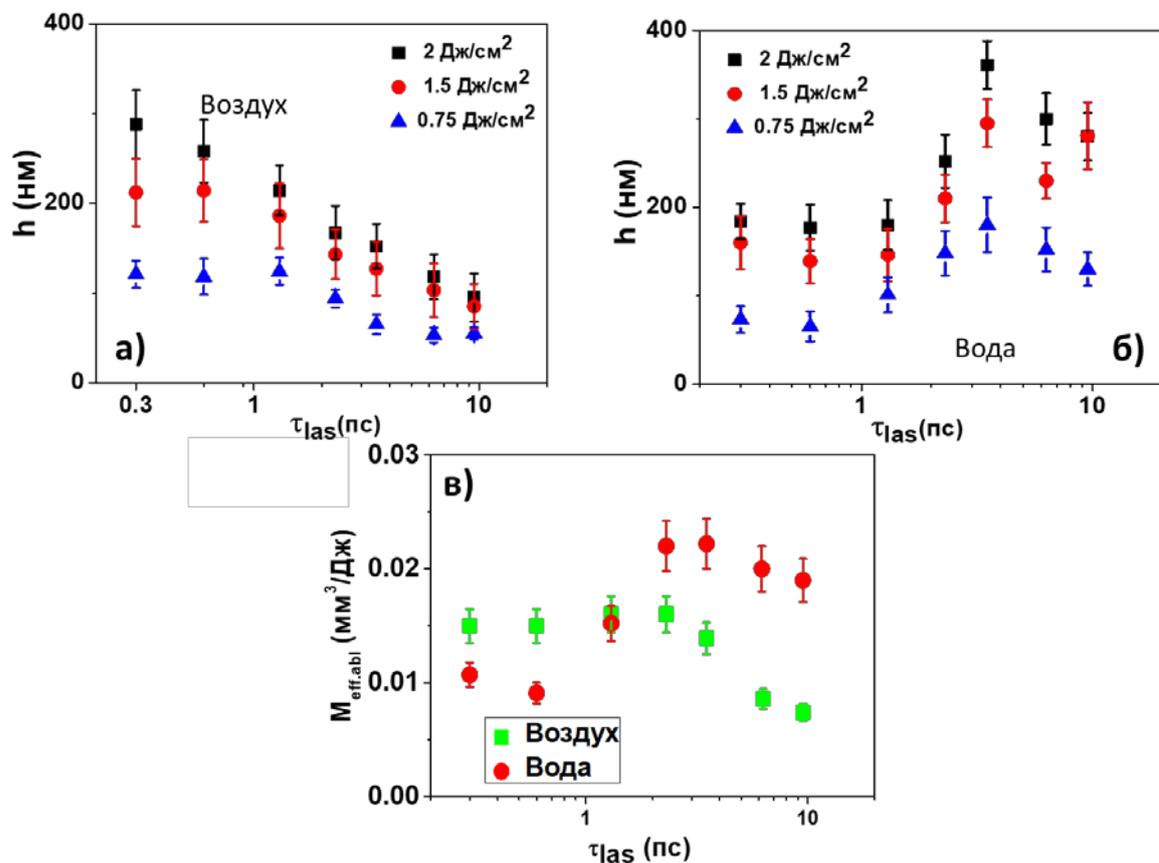


Рис.4.5. Зависимость глубины кратера от длительности импульса при фиксированном значении плотности энергии для кратеров, полученных на поверхности кремния в воздухе (а) и воде (б).

Экспериментальные значения максимальной эффективности абляции кремния на единицу энергии от длительности импульса, полученных в воде и на воздухе (с).

Увеличение глубины кратера с увеличением длительности лазерного импульса связано с уменьшением влияния нелинейных эффектов на распространение лазерного излучения в водной среде (рис.4.6).

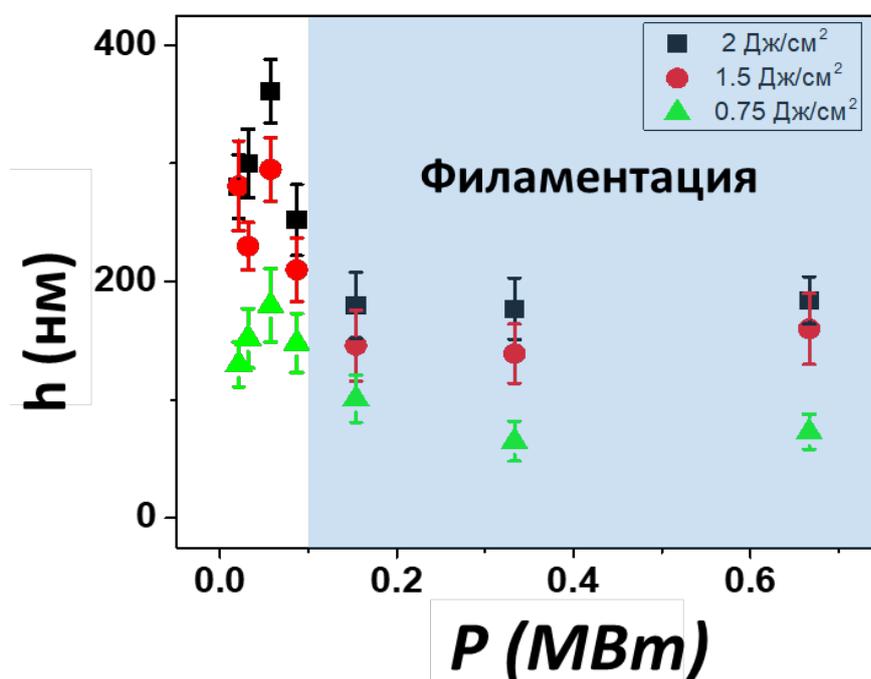


Рис. 4.6. Глубины кратера при фиксированной плотности энергии от пиковой мощности лазерного излучения.

4.2. Одноимпульсная абляция кремниевой мишени ультракороткими лазерными импульсами варьируемой длительности в воздухе и воде на длине волны 1030 нм

4.2.1 Влияние среды и длительности лазерного импульса на рельеф кратера на кремниевой мишени

Полученные на поверхности кратеры имеют округлую форму (рис.4.8-4.9). Рассмотрим сначала кратеры, полученные на воздухе (рис.4.8). При абляции на воздухе при больших энергиях в импульсе 2.4- 3.2 мкДж они образуют немного

неровный бортик. С уменьшением энергии бортик становится все более гладким, это касается как абляции при 0.3 пс, так и при 10 пс. При этом для 10 пс более ярко выражена корона, которая возникает на бортике кратера при больших энергиях.

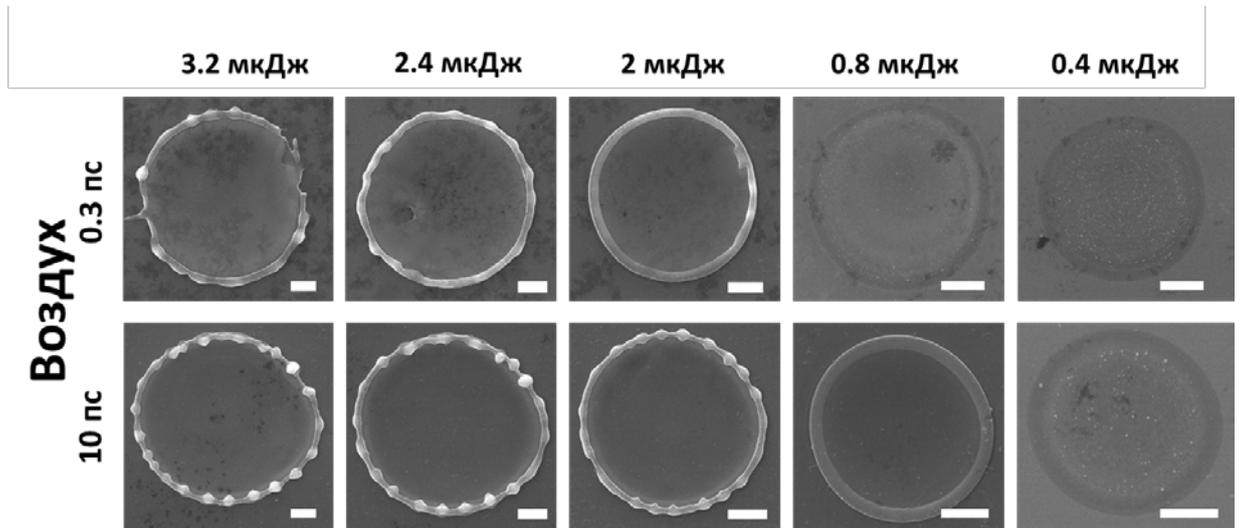


Рис.4.8. СЭМ снимки кратеров в воздухе: верхний ряд для длительности 0.3 пс; нижний ряд: 10 пс; белая метка: 1мкм.

При абляции в воде с длительностью 0.3-0.9 пс на периферии кратера появляются периодические кольцеобразные субмикронные структуры, которые при других условиях в нашем эксперименте не наблюдались (рис.4.9). Их появление можно связать с ударными волнами, которые в воде проявляют себя сильнее, чем на воздухе [42], а также капиллярными волнами расплава кремния [134]. С уменьшением энергии в импульсе края становятся более гладкими, образуя тонкий гладкий бортик (рис.4.9).

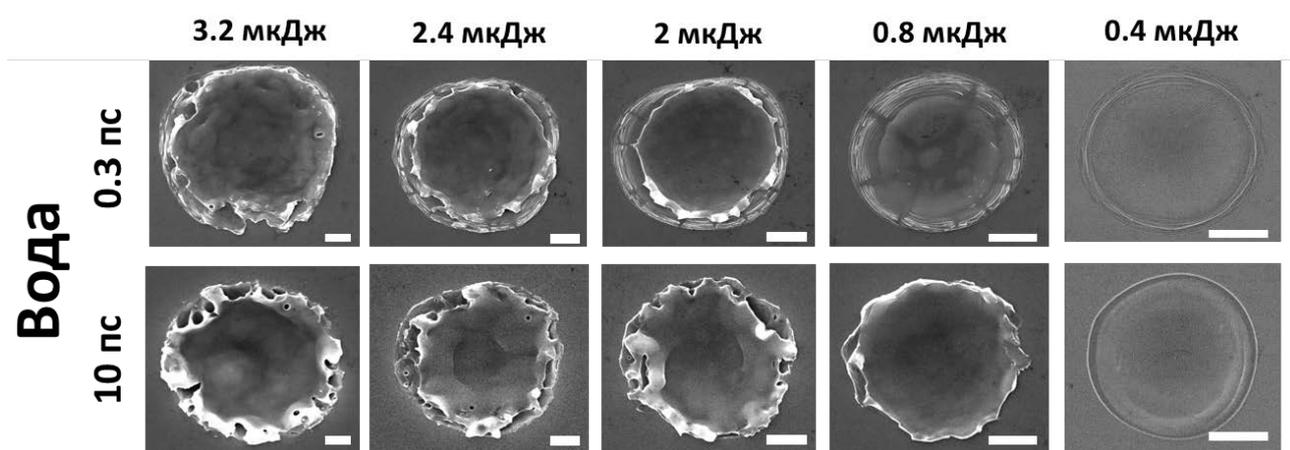


Рис.4.9. СЭМ снимки кратеров в воде: верхний ряд для длительности 0.3 пс; нижний ряд для 10 пс; белая метка 1мкм

4.2.2. Измерение эффективной скорости расширения электрон-дырочной плазмы и времени электрон-фононной термализации.

На основании полученных снимков было проведено измерение радиусов абляционных кратеров R , которые представлены в виде зависимости R^2 от натурального логарифма энергии $\ln E$ с угловым наклоном w_{th}^2 , представляющим квадрат радиуса фокального пятна по $1/e$ -уровню плотности энергии, и сдвигом по оси абсцисс, равным логарифму пороговой плотности энергии абляции E_{abl} . Пороги абляции рассчитывались по формуле $F_{th} = E_{th}/\pi w_{th}^2$ (рис.4.10). При абляции для длительности 0.3 пс на воздухе зависимость $R^2-\ln E$ можно разбить на два разных участка (рис.4.10), что говорит нам о реализации двух разных механизмов абляции, либо о деформации лазерного пучка в присутствии нелинейных эффектов в среде (появление плазмы на поверхности, ионизация среды, филаментация и др). Для длительности 10 пс такого эффекта не наблюдалось и есть только одна кривая. При этом стоит отметить, что переход от двух кривых к одной при изменении длительности импульса происходит плавно (рис.4.11). Для зависимости $R^2-\ln E$ в воде для длительности 0.3 пс наблюдаются два разных участка, но они менее выражены, и для других длительностей их нет.

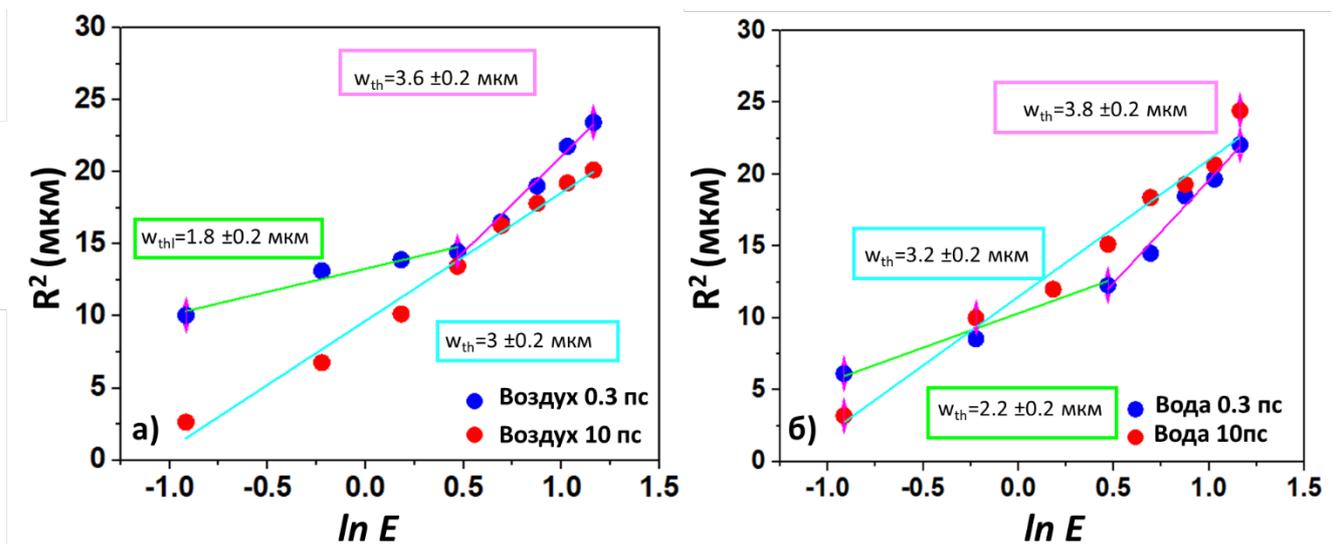


Рис.4.10. Зависимость квадрата радиуса кратера от логарифма энергии при абляции, а) на воздухе, б) в воде для длительности 0.3 пс и 10 пс

В случае абляции на воздухе для участка кривой с меньшей энергией для длительности 0.3 пс мы наблюдаем кратеры большего размера чем при абляции для лазерного излучения с длительностью лазерного импульса 10 пс. Из аппроксимации наблюдается значительно сниженный порог абляции (0.2 ± 0.1 Дж/см²) и аномально маленькое пятно фокусировки лазерного излучения 1.8 ± 0.2 мкм по сравнению с геометрической фокусировкой равной ≈ 3.2 мкм.

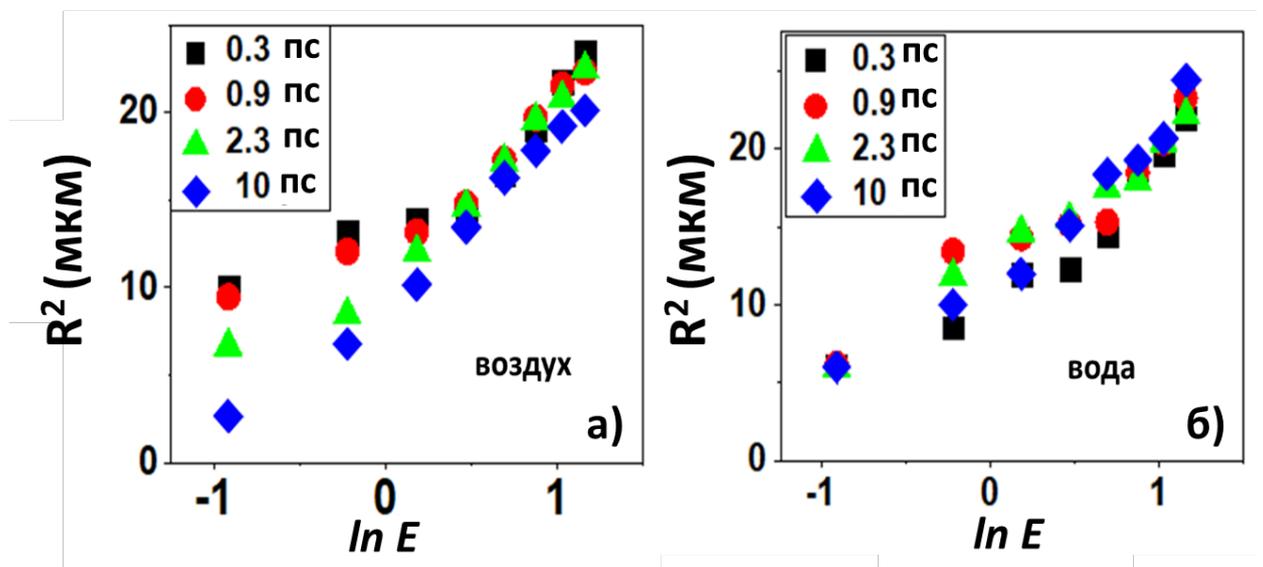


Рис.4.11. Зависимость квадрата радиуса кратера от логарифма энергии при абляции для длительностей 0.3,0.9,2.3,10 пс, а) в воздухе б) в воде

Этот эффект наиболее выражен для коротких длительностей (рис.4.11а) и в конечном итоге с увеличением длительности приходит в соответствие с геометрической фокусировкой. Предположим, что аномальное увеличение размеров кратеров вызвано амбиполярной диффузией ЭДП [23], до момента пока эта энергия не преобразуется в возбуждения решетки за счет оже-рекомбинации и последующей термализации горячих носителей за счет взаимодействий носителей с оптическими фононами, то есть за время термализации τ_{ep} . В качестве разумного приближения можно рассмотреть наблюдаемую разницу для квадратов радиусов кратеров, зависящих от длительности импульса $R^2(\tau_{las})$ и квадратов радиусов

кратеров для термализованных ЭДП и решетки (ниже - R^2_{ep}), т.е. для низкой теплопроводности решетки $\leq 1 \text{ см}^2 / \text{с}$ [139], как зависимость (рис.4.12):

$$R^2(\tau_{las}) - R^2(10 \text{ пс}) - \tau_{las} \quad (4.6)$$

Такое поведение размеров кратера было связано с латеральным переносом энергии в масштабе времени диффузии электрон-дырочной плазмы и сопутствующей электрон-фононной термализации, в результате чего сильно снижает порог абляции до 0.2 Дж/см^2 и радиус фокусного пятна w_{th} до 1.8 мкм (рис.4.10).

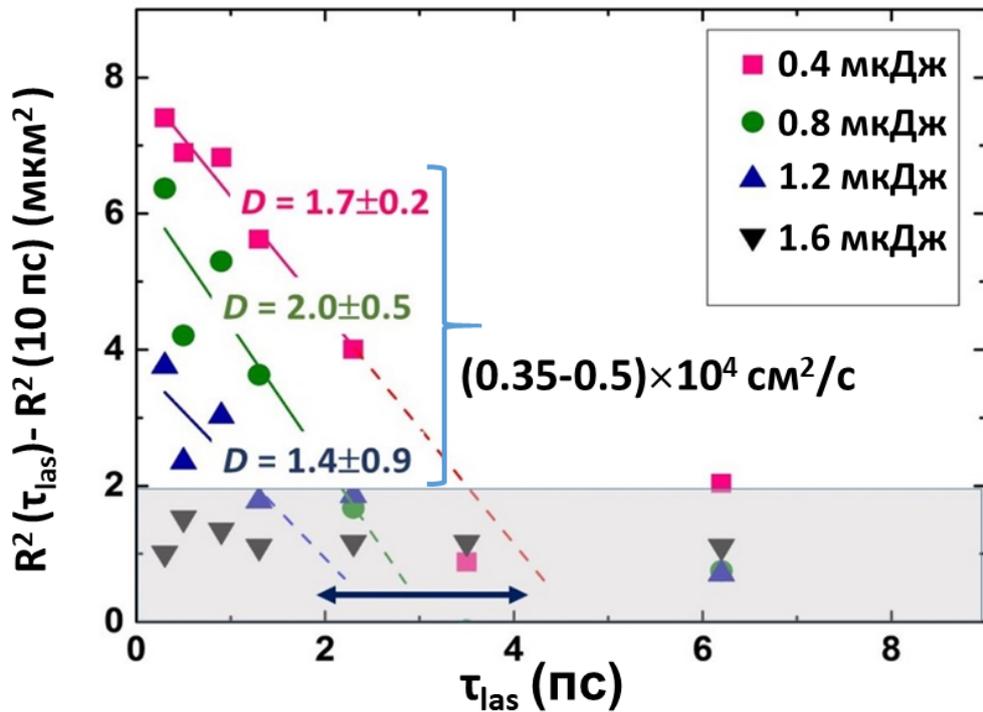


Рис.4.12. Зависимости $R^2(\tau_{las}) - R^2(10 \text{ пс})$ от τ при различных энергиях падающего импульса и их линейная аппроксимация, показывающая наклон D и смещение τ_{ep} , показанные в виде диапазона горизонтальной стрелкой.

В качестве разумного приближения можно рассматривать наблюдаемую разницу как:

$$(R^2(\tau_{las}) - R^2(10 \text{ пс})) \approx 4D \times \tau_{ep}, \quad (4.7)$$

что позволяя оценить, используя наши экспериментальные данные, усредненные значения диффузии ЭДП и значения времени термализации фононов τ_{ep} (рис.4.12). Здесь, для гораздо меньшего коэффициента температуропроводности решетки решено выбрать значения R (10 пс), где размер пятна близок к геометрическому фокусному радиусу $R_{1/e}$ (малый боковой перенос энергии), для $R_{тер}$ (рис.4.12), поскольку $\tau_{ep} < 10$ пс. Полученное значение $D \approx (0.35-0.5) \times 10^4$ см² / с превышает предыдущие оценки 0.2×10^4 см² / с для режима абляции фс-лазера в пленках а-Si [37], при этом с-Si имеет большую проводимость и логично, что имеет больший коэффициент амбиполярной диффузии, чем аморфная пленка. Поскольку мы усредняли значение за время диффузии с постепенно уменьшающейся плотностью ЭДП, коэффициент D , зависящий от плотности ЭДП, может быть даже намного выше во время начальной субпикосекундной стадии, когда плотность ЭДП выше (плотность $\approx 10^{22}$ см⁻³). Аналогичным образом, полученное значение термализации энергии в решетке τ_{ep} , равное 2–4 пс, зависящее от энергии импульса, достаточно согласуется с ранее полученными значениями 1.6 пс [140] и 7–8 пс [135].

В этом контексте слияние зависимостей $R^2 - \ln E$ для всех значений длительности лазерного импульса при более высоких энергиях на рис. 4.11 (вставка) может быть связано с переходом от трехмерной полусферической амбиполярной диффузии ЭДП к ее одномерной глубинной диффузии для большого пятна абляции многомикронного масштаба. Такой эффект ранее наблюдался при фемтосекундной абляции флюорита в работе [141] и связывался с переходом от 3Д к 1Д диффузии плазмы, когда с ростом интенсивности излучения по мере формирования твердотельной плазмы глубина поглощения излучения определяется уже не многофотонными процессами, а сильным поглощением субкритической плазмы. Мы полагаем, что при ИК-лазерной абляции кремния увеличение размера кратеров указывает на преимущественный боковой перенос энергии в масштабе времени диффузии электрон-дырочной плазмы и сопутствующей электрон-фононной термализации.

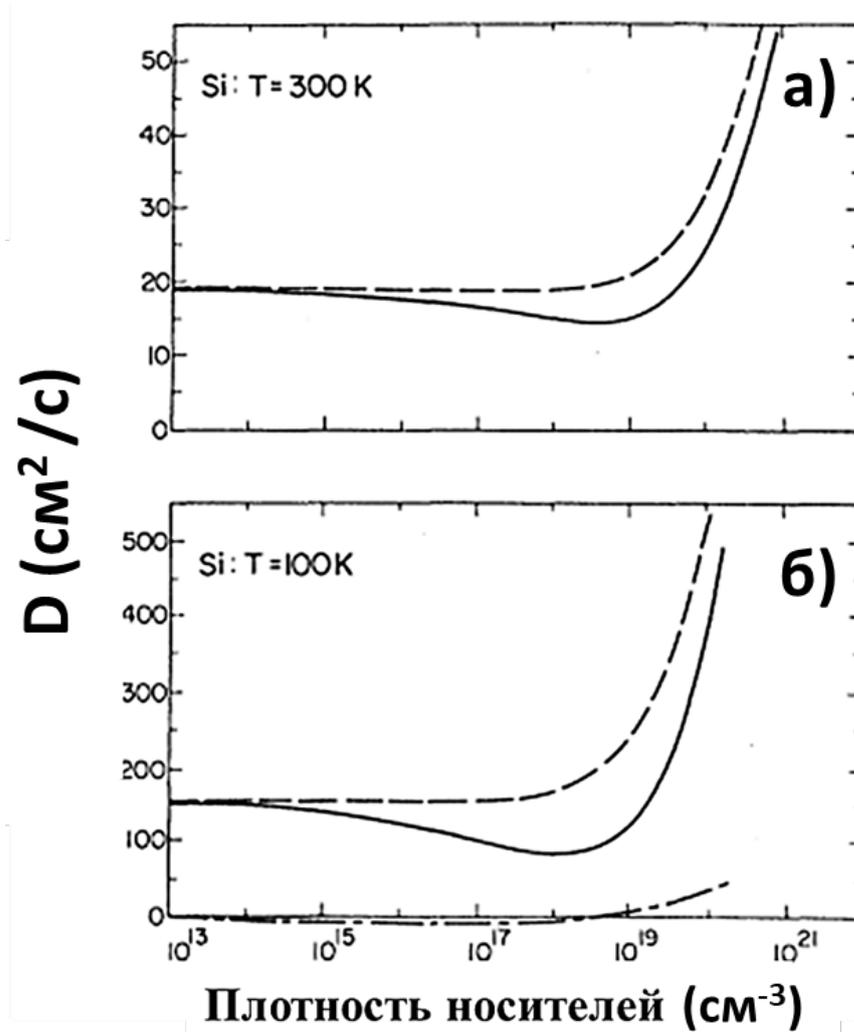


Рис.4.13. Зависимость коэффициента амбиполярной диффузии в кремнии от плотности носителей в электрон дырочной плазме. Для температуры а) $T=300\text{K}$, б) $T=100\text{K}$ [67]

Ранее было показано [67], что для кремния происходит резкий рост коэффициента амбиполярной диффузии с ростом плотности носителей, начиная с 10^{19} cm^{-3} (рис.4.13). Ранее по схожей методике для пленки аморфного кремния было получено значение коэффициента амбиполярной диффузии $\sim (1-2)\times 10^3\text{ cm}^2/\text{s}$ при плотности ЭДП $\sim 10^{22}\text{ cm}^{-3}$ [23].

Кроме того, транспорт энергии можно рассматривать в рамках расширения плазмы с эффективной скоростью, близкой к скорости Ферми. Оценку энергии ферми и скорости электронов на уровне Ферми можно рассчитать по формулам:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n/6)^{2/3} , \quad (4.8)$$

$$V_F = \sqrt{\frac{2E_F}{m}}, \quad (4.9)$$

где n - концентрация частиц, m - масса электрона. Электроны в кремнии заселяют 6 X-долин вследствие чего в уравнении 4.8 концентрация частиц делится на 6. Скорость ферми можно оценить по выражению $v = \Delta R / \tau_{las}$, где $\Delta R = R(\tau_{las}) - R(10 \text{ пс})$. Для данных графиков мы получаем значения в предположении, что для длительности лазерного импульса 10 пс у нас размеры кратеров соответствуют геометрической фокусировке.

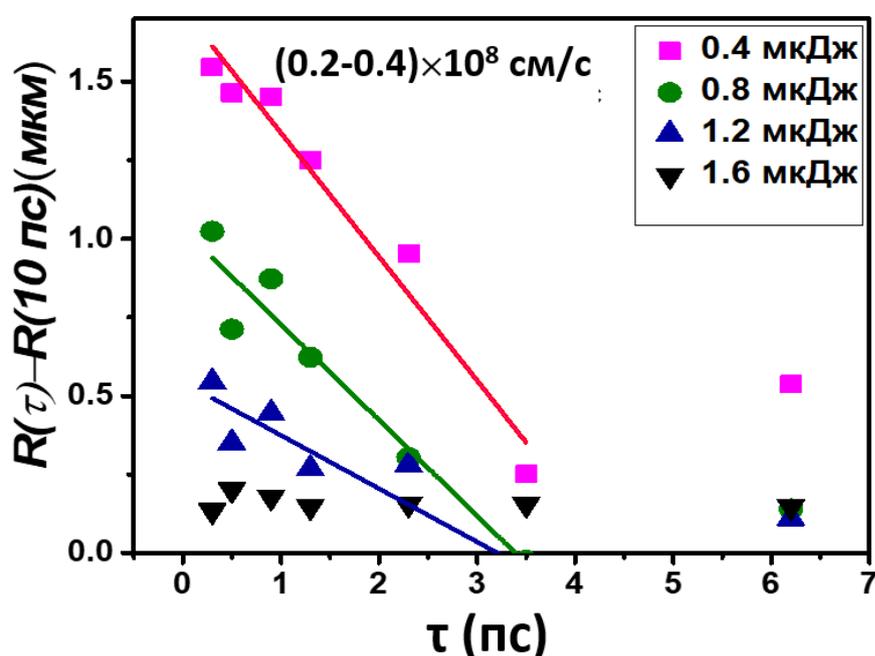


Рис.4.14. Зависимость $R(\tau_{las}) - R(10 \text{ пс})$ при различных энергиях падающего импульса и их линейная аппроксимация, показывающая скорость расширения плазмы

Из линейной аппроксимации графика были получены значения скорости расширения ЭДП равной $(0.2-0.4) \times 10^8 \text{ см/с}$. При подставлении в формулы были получены соответствующие оценки энергии Ферми 0.08-0.45 эВ и концентрация n , равная $0.63 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$ (для скорости расширения плазмы $0.2 \times 10^8 \text{ см/с}$) и $0.45 \times 10^{21} \text{ см}^{-3}$ (для скорости расширения плазмы $0.4 \times 10^8 \text{ см/с}$). Полученные значения являются грубой минимальной оценкой значений, поскольку не учитывается возможность сильной электронной перенормировки зонного спектра при высокоинтенсивном лазерном возбуждении, усреднение скорости расширения по

длительности [67,68]. Из-за градиента плотности электронов и ионов в пространстве плазма будет быстро расширяться после своего образования.

4.2.3 Пороги абляции кремниевой мишени

Для кремния были получены значения порогов абляции от длительности лазерного излучения (рис. 4.15).

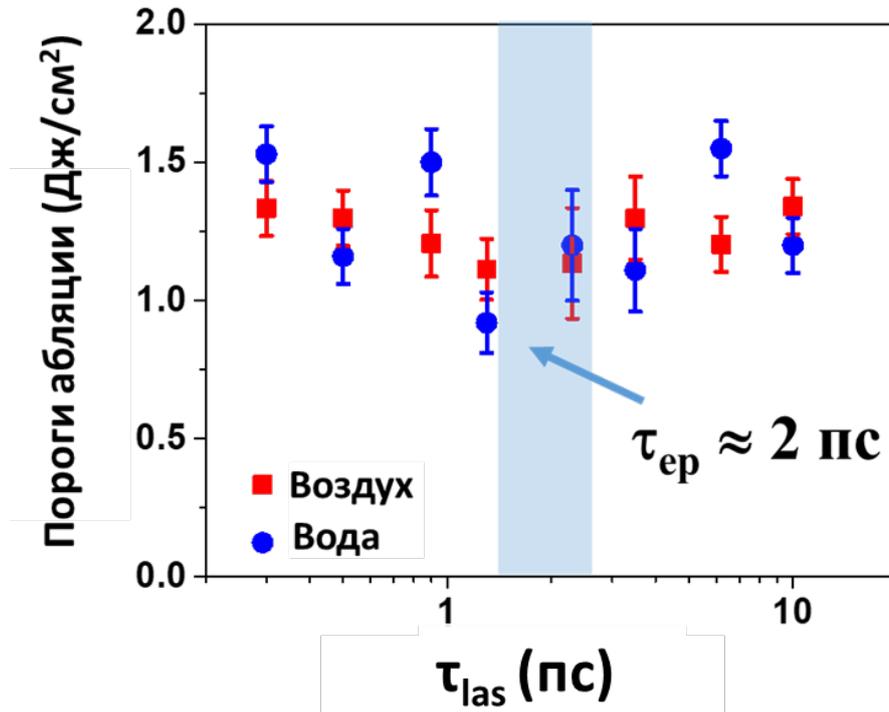


Рис. 4.15. Пороги абляции F_{th} кремниевой мишени от длительности лазерного излучения

Данная зависимость имеет ту же динамику, что и для абляции на длине волны 515 нм. Наблюдается минимум в значениях пороговой плотности энергии в районе 2 пс, связанный с достижением времени электрон-фононной термализации. Данные значения хорошо согласуются с результатами, полученными при анализе размеров кратеров от длительности лазерного импульса (рис.4.12) и с литературными данными других авторов [142,143].

4.2.4 Эффективность абляции кремния

Полученные кратеры были визуализированы на атомно-силовом микроскопе (рис.4.16.). Из полученных профилей мы видим, что с ростом энергии в импульсе

морфология кратеров меняется слабо. В экспериментах по абляции в воздухе для лазерных импульсов с длительностью 0.3 пс глубина кратеров и бортики монотонно увеличиваются в зависимости от плотности энергии падающего лазерного излучения (рис. 4.16а, 4.17 б). Напротив, для лазерных импульсов с длительностью 10 пс максимальная глубина абляции достигает насыщения при ≈ 120 нм (рис. 4.16в, 4.17а), в то время, как края кратера увеличиваются в своей высоте в зависимости от плотности энергии лазерного излучения для расширяющегося размера кратера. Можно предположить, что единственный режим откола имеет место для лазерных импульсов длительностью 10 пс, что согласуется с предыдущими наблюдениями для железа [15], из-за непрерывной акустической релаксации внутреннего теплового давления в расплавленном кремнии во время лазерных импульсов, таким образом приводящий к частичной или полной отмене механизма фазового взрыва [140].

Для расчета эффективности абляции использовались полученные профили кратеров. При этом в качестве критерия эффективности использовались глубины и объемы кратеров, которые рассчитывались из профилей кратеров. Глубины кратеров были построены от плотности энергии. Параметры w_{th} для расчета плотности энергии были взяты из геометрической фокусировки лазерного излучения для данного объектива и выбранной длины волны.

В свою очередь, в экспериментах по абляции в воде для лазерных импульсов с длительностью 0.3 пс наблюдаемые кратеры демонстрируют минимальную величину бортиков и небольшое увеличение глубины и объёма вынесенного вещества с поверхности мишени с увеличением плотности энергии. (рис. 4.16б, 4.17а) по сравнению, например, с абляцией на воздухе. Напротив, для лазерных импульсов с длительностью 10 пс, края кратеров сравнимы по высоте с абляцией на воздухе, а максимальная глубина кратеров увеличивается до 700 нм, что намного больше, чем во всех остальных случаях (рис. 4.16г, 4.17).

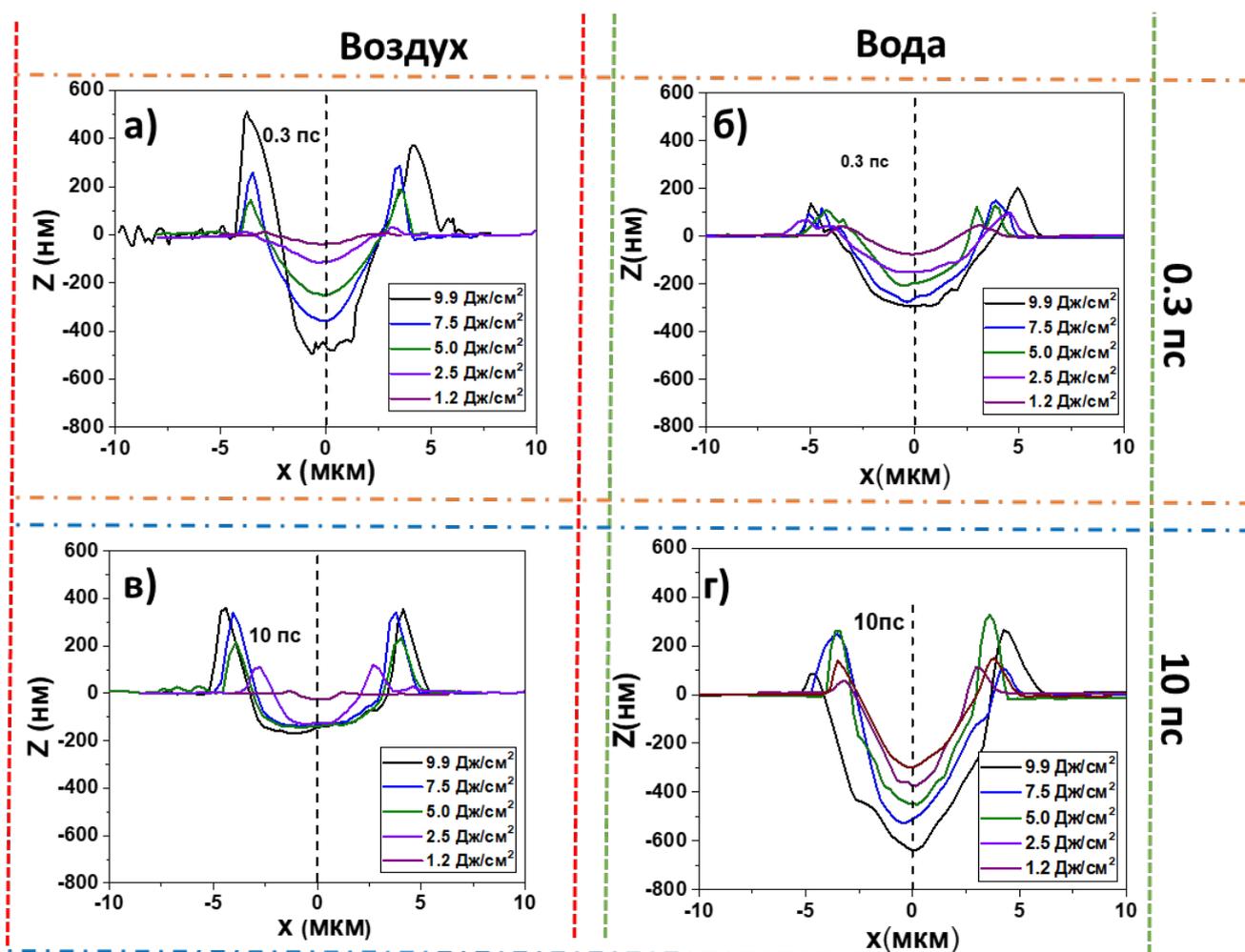


Рис.4.16. Профили кратеров: а) абляция на воздухе $\tau_{\text{las}}=0.3$ пс, б) абляция в воде $\tau_{\text{las}}=0.3$ пс, в) абляция на воздухе 10 пс, г) абляция в воде 10 пс

Одной из возможных причин такой эффективной абляции могло быть ограничивающее действие воды, задерживающее вытеснение расплава кремния [144]. Удивительно, но, несмотря на все наблюдаемые различия, зависимости объема абляции от плотности энергии лазерного излучения во всех этих случаях схожи в пределах экспериментальных погрешностей, за исключением абляции в жидкости при длительности 10 пс, демонстрирующей почти в три раза больший объем абляции (рис. 4.17 б).

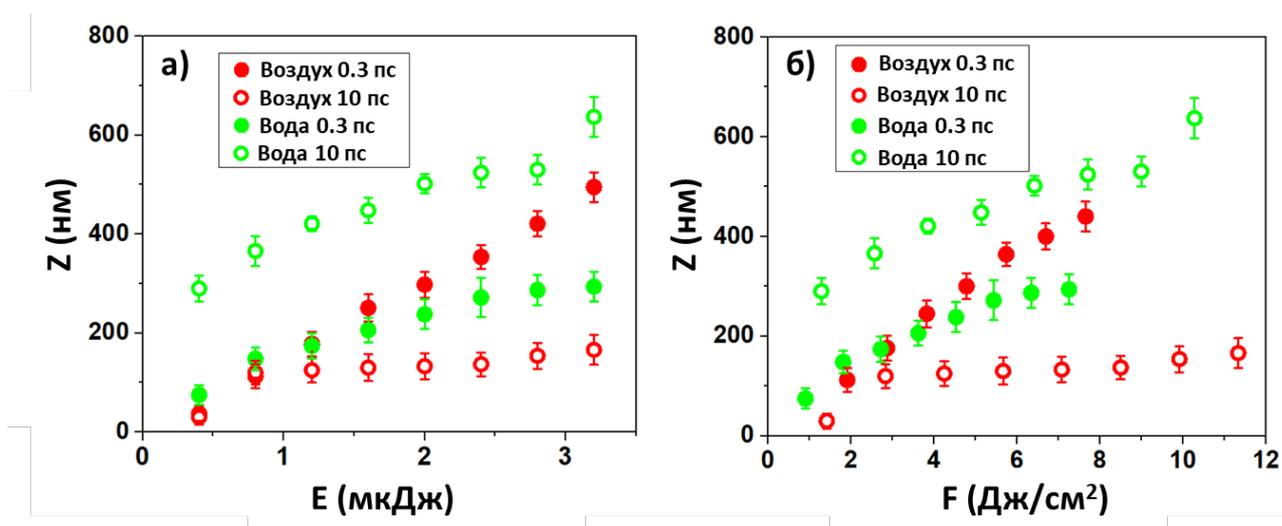


Рис.4.17 Глубина кратера: а) для длительностей 0.3 пс и 10 пс б) для длительностей импульса 0.3-10 пс при фиксированном значении плотности энергии ≈ 8 Дж/см²

Для более детального анализа длительности лазерного импульса в зависимости от параметров абляции, мы представляем глубину кратера как функцию от длительности лазерного излучения при нескольких плотностях энергии 9.9, 8.7, 3.5 и 2.4 Дж / см² (рис.4.18, 4.19).

В режиме абляции на воздухе (рис.4.18) при плотностях энергии менее $\approx 4 - 5$ Дж/см² глубина кратера от длительности практически не меняется и глубины кратеров составляют порядка (100 - 200 нм). Для больших плотностей энергии > 8 Дж/см² мы видим, что с увеличением длительности глубины кратеров существенно уменьшаются. Так, например, для плотности энергии 9.9 Дж/см² для длительности 0.3 пс глубина кратера составляет 450 нм остается практически неизменной до 1-3 пс, а затем начинает монотонно падать с увеличением длительности до глубины ≈ 200 нм, сливаясь по глубине с зависимостями с меньшими плотностями энергии.

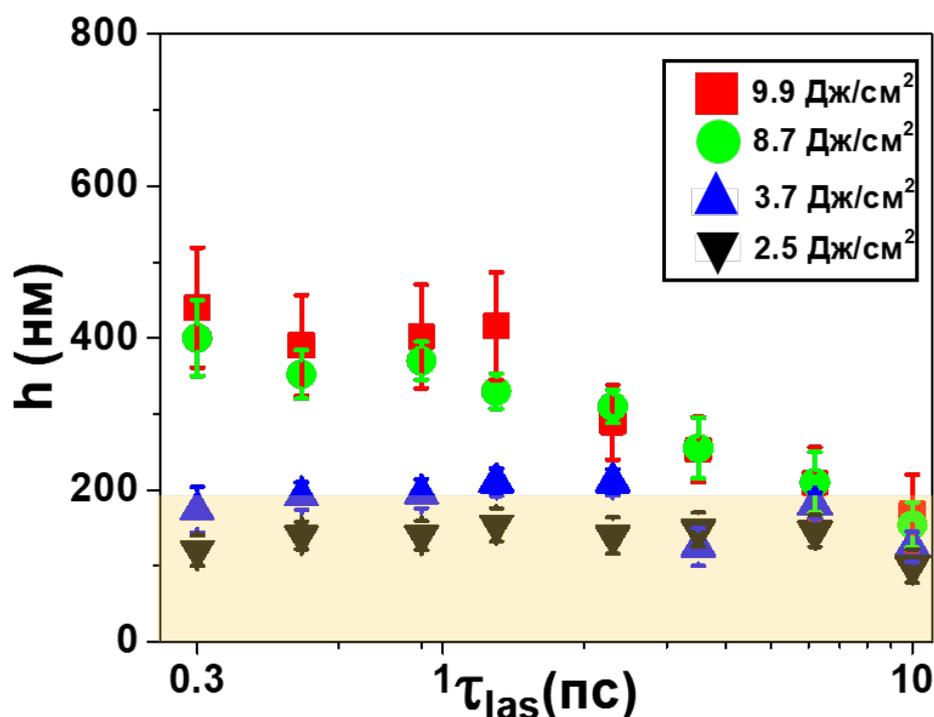


Рис.4.18. Зависимости глубины кратера от длительности лазерного импульса при фиксированных значениях плотности энергии для абляции в воздухе

То есть мы наблюдаем два различных режима абляции. Для более коротких импульсов (4-5 пс) наблюдаются два режима абляции - расщепление (максимальная глубина: 200 нм, не зависящая от плотности энергии) и фазовый взрыв (максимальные глубины, зависящие от плотности энергии > 200 нм).

В случае абляции в жидкости мы видим обратную картину, с увеличением длительности лазерного излучения глубины кратеров растут (рис.4.19а) и выходят на некую практически постоянную величину. При этом в зависимости от приложенной плотности энергии меняется длительность, при которой глубины кратеров выходят на плато. Это может быть связано с нелинейно оптическими процессами, которые как известно зависят от интенсивности лазерного излучения. Пересчитаем зависимость глубины кратера от длительности лазерного излучения в зависимости глубины кратера от пиковой мощности в лазерном импульсе (рис.4.19б).

В воде происходит обратная ситуация: с увеличением длительности импульса влияние нелинейных процессов уменьшается, и глубина кратера вследствие этого растет.

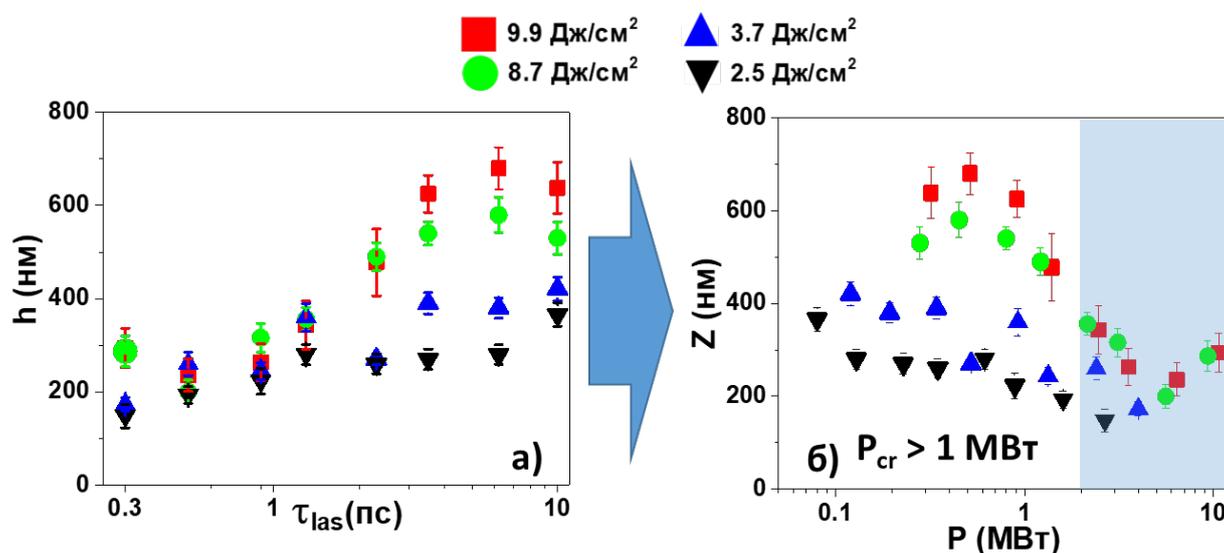


Рис.4.19. Зависимости глубины кратера при фиксированных значениях плотности энергии от длительности лазерного импульса при абляции, а) в воздухе, б) аналогичные зависимости от пиковой мощности импульса

Из данной зависимости мы видим, что минимум абляции находится при пиковой мощности более 2-5 МВт, что как известно, соответствует критической мощности для самофокусировки в воде на длине волны 1030 нм [42,43]. То есть из-за филаментации эффективная плотность энергии (энергия, которая доходит до поверхности) уменьшается, тем самым уменьшая глубину кратера.

При сравнении эффективности (глубин кратеров) абляции для двух длин волн, вторая гармоника является более эффективной почти на порядок, как и для абляции золотой мишени.

4.3. Роль протяженного филаментационного фокуса при абляции поверхности кремния в водной среде ультракороткими лазерными импульсами

Ранее в работах [28,29] исследовалась эффективность абляции (вынос массы и оптическая плотность коллоидных растворов наночастиц) при многоимпульсной обработке фемтосекундными лазерными импульсами (120 фс) в зависимости от

положения геометрического фокуса (использовались длиннофокусные линзы $NA < 0.03$) относительно поверхности мишени. Было показано, что наибольшая эффективность достигается при фокусировке несколько выше поверхности. Данный факт авторы связывали с возникновением нелинейного фокуса вследствие самофокусировки в воде. При этом в данных работах не производилось сравнение с дофиламентационным режимом ($P < P_{cr}$). В литературе отсутствуют аналогичные эксперименты для жесткой фокусировки лазерного излучения ($NA \geq 0.2$), когда пространственные характеристики и плотность плазмы в плазменном канале значительно меняются [11, 30].

В данном разделе представлены результаты по абляция кремниевой мишени для длительностей импульса 0.3 и 10 пс в водной среде в зависимости от положения фокуса для объектива $NA 0.25$. Наличие и смещение фокуса лазерного излучения продемонстрировано с помощью визуализации плазменного канала в жидкости при разных значениях пиковой мощности излучения ранее (рис.3.17). Произведена визуализация абляционного рельефа поверхности на СЭМ. Были получены значения максимальной глубины и объема кратера в зависимости от положения геометрического фокуса.

Абляция мишени производилась для первой гармоники лазерного излучения в режиме сканирования образца одновременно по двум координатам X и Z со скоростью 25 мкм/с и 12.5 мкм/с соответственно (рис.4.20а). Частота следования лазерных импульсов составляла 1 Гц. В эксперименте использовались две длительности 0.3 пс, где пиковая мощность P в импульсе соответствовала филаментационному режиму ($P \geq P_{cr}$) и длительность 10 пс, где ($P < P_{cr}$).

На рисунке 4.20 представлены снимки абляционного рельефа на поверхности мишени кремния в зависимости от положения фокуса. В работе были использованы 3 разные энергии 0.8, 1.6, 3.4 мкДж для каждой используемой длительности. Красными прерывистыми линиями отмечены две длины Релея для данной фокусировки и равные ≈ 50 мкм. Отрицательные значения, отложенные сверху рисунка, соответствуют положению геометрического фокуса над поверхностью

мишени, положительные значения соответственно, когда фокус находится ниже поверхности мишени. Значение 0 по оси Z соответствует положению геометрического фокуса на поверхности мишени. Все полученные кратеры имеют округлую форму. При этом для абляции с длительностью лазерного импульса 0.3 пс при фокусировке выше поверхности мишени наблюдается появление точечной структуры внутри кратера и внешней кольцевой структуры, которая больше себя проявляет для лазерных импульсов с большей энергией. Данная морфология кратеров может быть связана с возникновением филаментации и конической эмиссии [31].

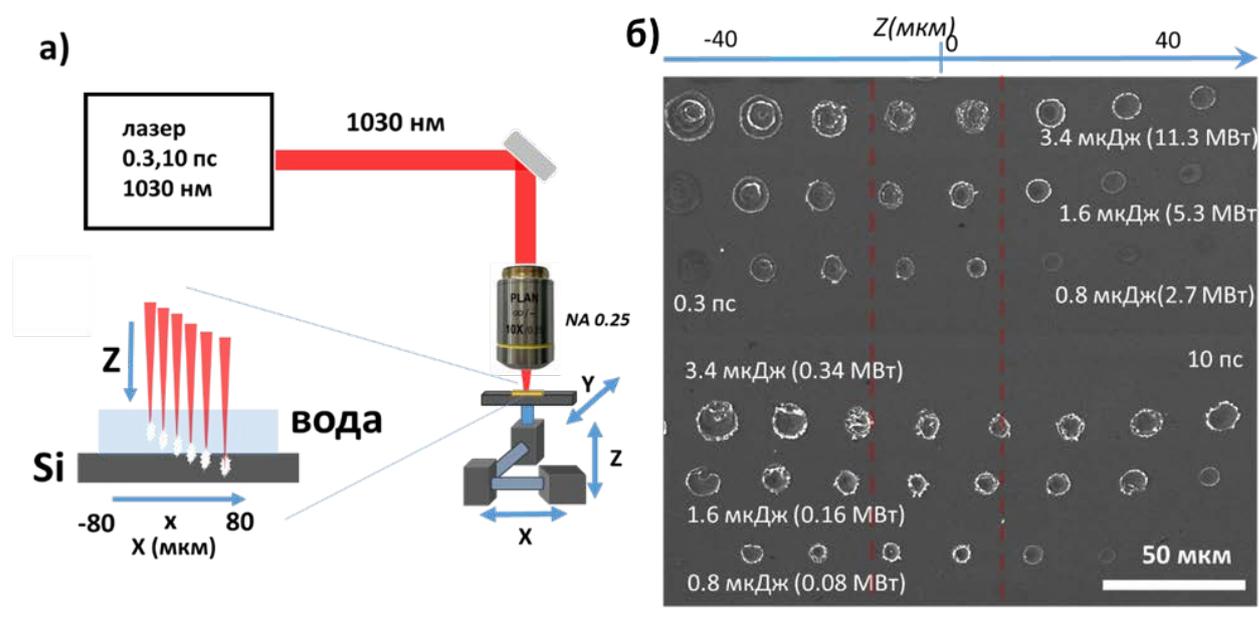


Рис.4.20. а) Абляция мишени при сканировании через весь образец б) СЭМ снимки абляционного рельефа на кремнии для разных положений геометрического фокуса относительно поверхности мишени

Рассмотрим глубины и объемы полученных кратеров в зависимости от положения геометрического фокуса (рис.4.21). Пиковая мощность используемых импульсов для 10 пс составляет 0.08-0.34 МВт, что значительно ниже чем мощность самофокусировки в жидкости ($P_{cr}=2-5$ МВт для 1030 нм), в связи с этим подразумевается лишь геометрический фокус, положение которого не меняется от мощности в выбранном диапазоне. На графиках геометрический фокус по оси абсцисс находится в нулевой точке (отмечен синей областью). Наблюдается

симметричное падение глубины кратера, что связано с уменьшением пиковой мощности в фокальном пятне, максимум находится в области геометрического фокуса.

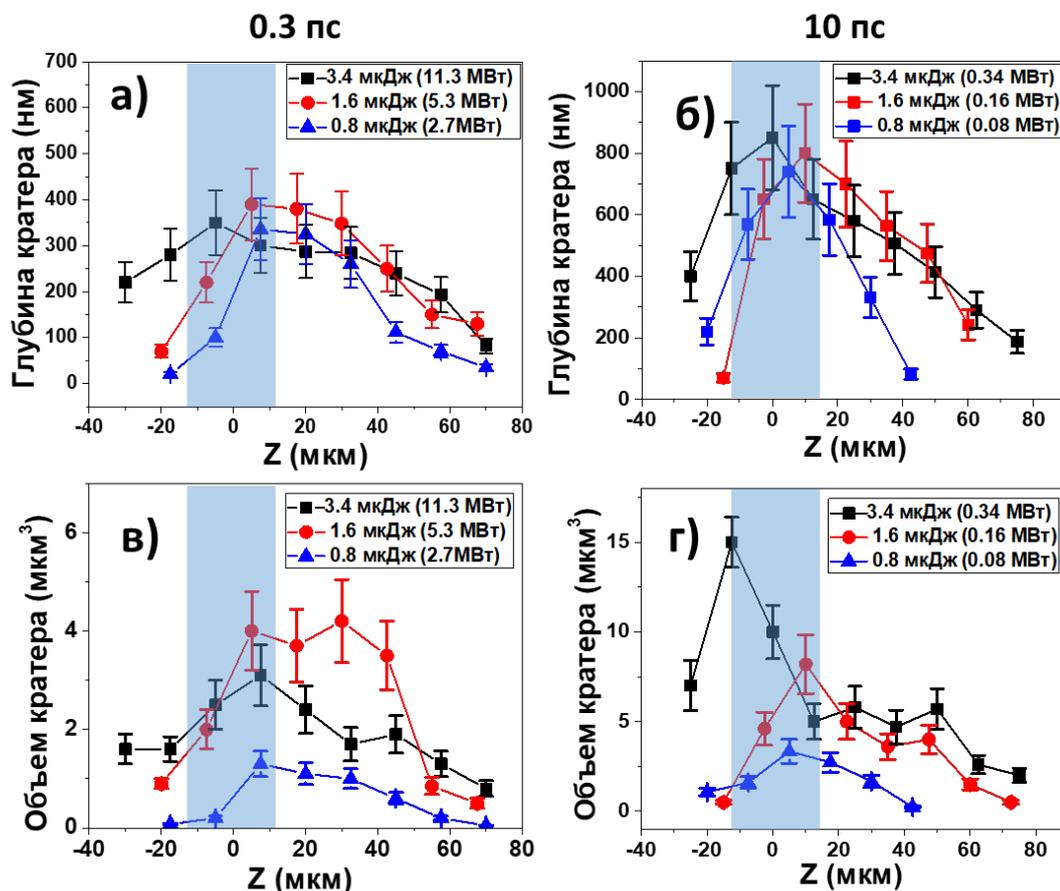


Рис.4.21. Глубины и объемы кратеров для длительности УКИ 0.3 пс (а, в); 10 пс (б, г)

Объёмы кратеров при энергиях 1.6, 0.8 мкДж ведут себя аналогичным образом: для большей энергии наблюдается смещение максимальной глубины кратера влево, что соответствует ситуации, когда фокус находится выше мишени. Данный факт можно связать с тем, что как показано в работах [23,32], оптимальная плотность энергии имеет небольшую величину и при больших энергиях в импульсе с точки зрения выноса вещества с поверхности материала ($\mu\text{m}^3/\text{Дж}$) более выгодным является увеличение фокального пятна.

При абляции лазерными УКИ с длительностью 0.3 пс глубины и объемы полученных кратеров значительно меньше чем для длительности 10 пс. При этом область, где глубина и объем кратеров, остаются практически постоянными,

увеличивается, что по всей видимости связано с проявлением филаментации. Полученные данные хорошо коррелируют с результатами, работы [24], где наблюдали аналогичные зависимости для глубин и объемов.

4.4. Микроспектроскопия комбинационного рассеяния света для абляционного рельефа кремниевой мишени.

Микроспектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) позволяет идентифицировать материал и дает информацию о фононной частоте, электрон-фононном взаимодействии, примеси, кристаллической структуре, ориентации кристаллов и механической деформации возникающей в материале [145–150]. Локальность данного метода при фокусировке объективами с большой числовой апертурой составляет менее 1 мкм, что позволяет нам исследовать полученные лазерным путем структуры в поперечном сечении. Кремний хорошо изучен с точки зрения спектроскопии КРС. Хорошо известно, что стоксовый пик кристаллического кремния расположен на частоте 521 см^{-1} . При аморфизации в спектре КРС появляется пик в области 480 см^{-1} [146]. Любые изменения и деформации, вызванные давлением в материале, будут приводить к сдвигу частоты собственного колебания в твердом теле и определяются для кремния по формуле [148,149]:

$$\sigma (\text{МПа}) = -435 \cdot (\omega - \omega_0) (\text{см}^{-1}), \quad (4.10)$$

где ω – позиция пика кремния в ненапряженном состоянии, ω_0 – позиция Si пика в напряженном состоянии. Если происходит разупорядочение решетки, то полуширины полос КРС увеличиваются [151]. При уменьшении размеров кристаллов, до размеров $\sim 2\text{-}10 \text{ нм}$ происходит нарушение правил отбора по волновому вектору и максимум полосы КРС смещается в сторону низких частот, а сама полоса становится асимметричной: появляется низкочастотное крыло основного колебания [152,153]. Из такого спектра по форме и положению линии КРС в области 520 см^{-1} , отвечающей за колебания Si-Si, можно оценить размер нанокристаллов.

Существует большое количество работ, в которых производился анализ индуцируемых лазером структур на поверхности кремния, в том числе и при одноимпульсном лазерном воздействии [154,155]. При этом в этих работах нет детального анализа полученных структур в рамках спектроскопии КРС в зависимости от приложенной плотности энергии и длительности лазерного излучения в области пико-субпикосекунд.

В данной работе исследовались одноимпульсные кратеры, полученные путем облучения кремниевой пластины лазерными ультракороткими импульсами варьируемой длительности (0.3 и 10 пс) в воздушной и водной средах. Характеризация кратеров производилась с помощью метода микро-спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Первоначально спектры были получены на конфокальном сканирующем микроскопе (confotec 350 MR). Карты были построены для интенсивностей сигналов в области $510\text{-}520\text{ см}^{-1}$ (рис.4.22). Чем выше интенсивность сигнала, тем светлее область на карте. Эти карты были сделаны с шагом $\approx 0.75\text{ мкм}$ через линзу с $NA = 0.75$.

В качестве источника использовался лазер с длиной волны 532 нм. Для сравнения были взяты 3 области: в центре кратера, на его краю и исходный кремний. Сравнение проводилось для двух энергий: 3.2 мкДж и 0.4 мкДж.

Полученные кривые были аппроксимированы функцией Лоренца для определения положения пика и его полной ширины на полувысоте (FWHM). В спектре комбинационного рассеяния неструктурированного кристаллического кремния виден высокий пик при $520\text{-}521\text{ см}^{-1}$ с шириной на полувысоте 7.8 см^{-1} . По сравнению с пиком c-Si соответствующий пик КРС наноструктурированного -Si сместился, что означает наличие кристаллитов [14-15]. Наибольшие изменения в спектре происходят на краю кратера, полученном на 0.3 пс (FWHM $\approx 16.8\text{ см}^{-1}$). Этот пик был аппроксимирован двумя функциями Лоренца (520.3 и 512 см^{-1} с полушириной 6.7 и 15.7 см^{-1} соответственно). Аморфная составляющая отсутствует.

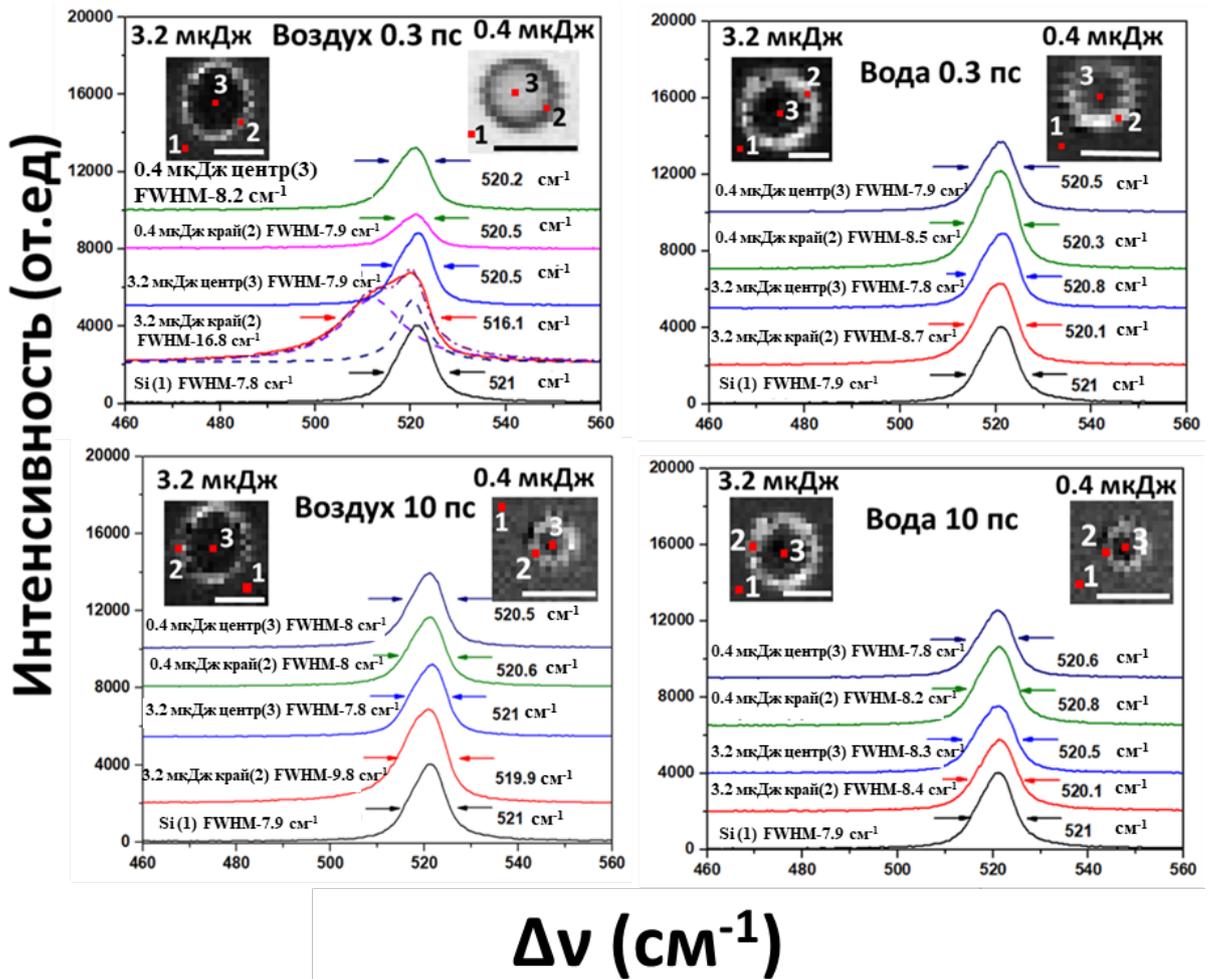


Рис.4.22. Спектры комбинационного рассеяния а) абляция в воздухе $\tau_{\text{las}} = 0.3$ пс б) абляция в воде $\tau_{\text{las}} = 0.3$ пс в) абляция в воздухе $\tau_{\text{las}} = 10$ пс д) абляция в воде $\tau_{\text{las}} = 10$ пс (белые метки: 5 мкм)

Далее были проведены исследования на спектрометре с большим спектральным разрешением ~ 0.5 cm^{-1} (для 515 нм). Спектры КРС регистрировались на спектрометре U-1000 производства фирмы ИСА Жобен-Ивон (Франция). Прибор сопряжен оптическим микроскопом, который позволяет снимать спектры с области менее 1 μm^2 . В качестве источника лазерного излучения использовались аргоновый лазер (5145.3А). Мощность выходного излучения составляла не менее 50 мВт. Все измерения образцов выполнялись в геометрии «на отражение». Для объектива с числовой апертурой $NA=0.95$ и используемой длины волны размер фокусировки будет равен [5]

$$D = \frac{0.61\lambda_0}{NA} \quad (4.11)$$

Глубину проникновения лазерного излучения в кремний можно рассчитать по формуле [156]

$$D_p = \frac{2.3}{2\alpha(\lambda_0)}, \quad (4.12)$$

где D – диаметр пятна, λ_0 – длина волны возбуждающего излучения, α – коэффициент поглощения для данной длины волны (14.96 см^{-1}). D_p – глубина проникновения лазерного излучения в материал. полученные значения $D \approx 0.63$ мкм, а D_p составляет ≈ 0.77 мкм.

Для исследования структуры кремния в области кратеров были исследованы спектры КРС в области $400\text{-}560 \text{ см}^{-1}$. Спектры были получены для нескольких областей: бортик (край), центр кратера и исходный кремний (не модифицированный кремний). При исследовании кратера с тонкой переходной границей возникла проблема. При последовательном сканировании образца, для того, чтобы с уверенностью попасть пятном лазерного возбуждения на границу, шаг сканирования должен быть меньше, чем толщина границы и диаметр пятна лазера (которые приблизительно равны). Для этого требуется слишком много времени. Для решения данной проблемы нами использована следующая методика. Вручную, пятно лазерного возбуждения, совмещалось с интересующей областью образца. После регистрации спектра КРС, изображение образца, в поле микроскопа, регистрировалось и запоминалось. Процесс повторялся для всех измерений. Далее, созданная нами, программа определяла сдвиг одного изображения относительно другого и, таким образом, мы получали карту образца и точки на ней, где регистрировались спектры КРС. На Рисунке 4.22г приведена фотография образца кратера, на которой отмечены точки, где регистрировались спектры КРС.

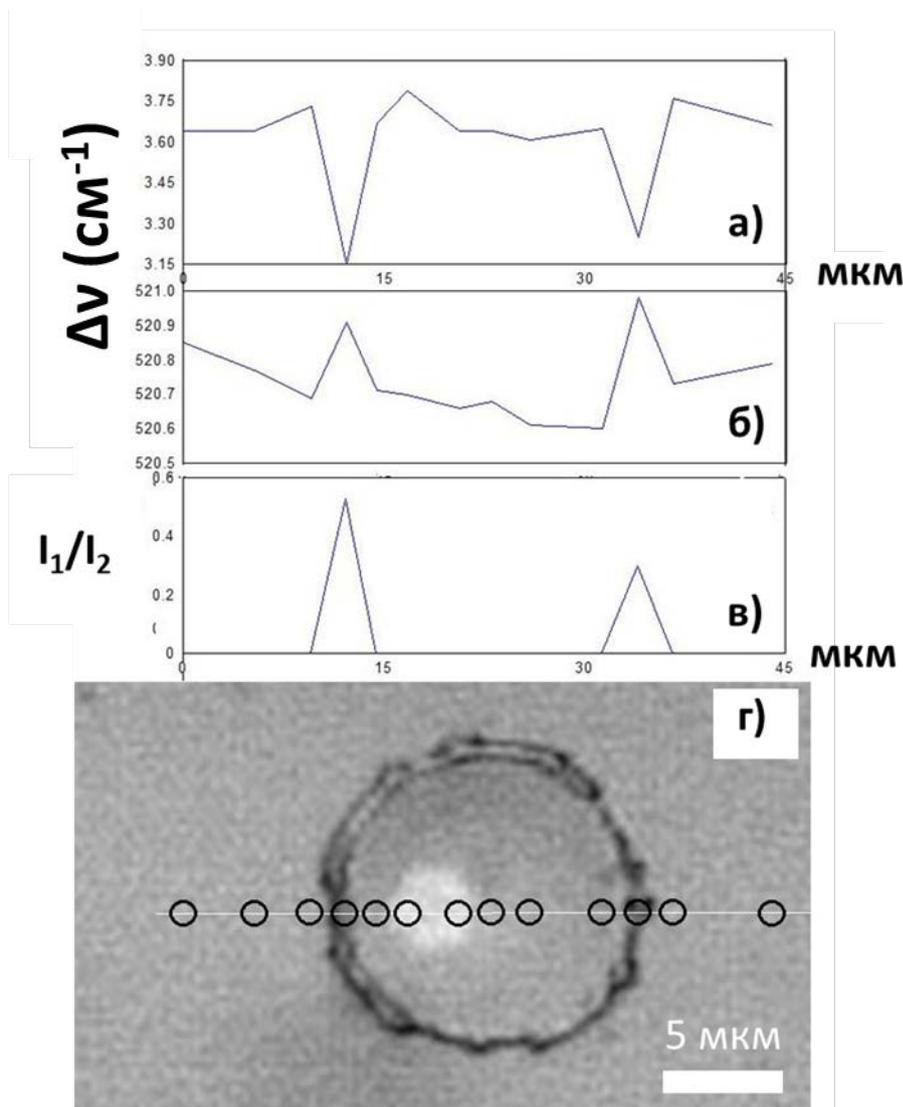


Рис. 4.22. Изменение свойств спектра КРС фундаментального колебания Si от места регистрации. а) – зависимость полуширины; б) – зависимость частоты; в) – проявление г) – фотография образца, на которой отмечены точки регистрации спектров КРС.

Из данных графиков для полуширины (Рис. 4.23а) и частоты (Рис. 4.23б) видно, что полуширина пика практически не меняется, а положение максимума уменьшается по частоте в центре кратера. Это объясняется возникновением внутреннего растяжения при лазерной обработке. На рис.4.23в качественно показано наличие асимметрии в форме пика КРС колебания кремния. Оказалось, что при регистрации спектров КРС от границы кратеров форма полосы КРС становится асимметричной. Для качественной демонстрации асимметрии мы аппроксимировали полосы КРС двумя симметричными полосами и на графике

отложили отношение интенсивностей этих полос. Это чисто качественный подход. Поэтому и данные для графиков (Рис. 4.23а и Рис. 4.23б) в точках, соответствующих границам кратеров не имеют особого смысла.

Рассмотрим спектры КРС непосредственно на границе кратера. Для данных областей мы всегда наблюдаем асимметрию формы полосы КРС фундаментального колебания кремния (Рис.4.24а).

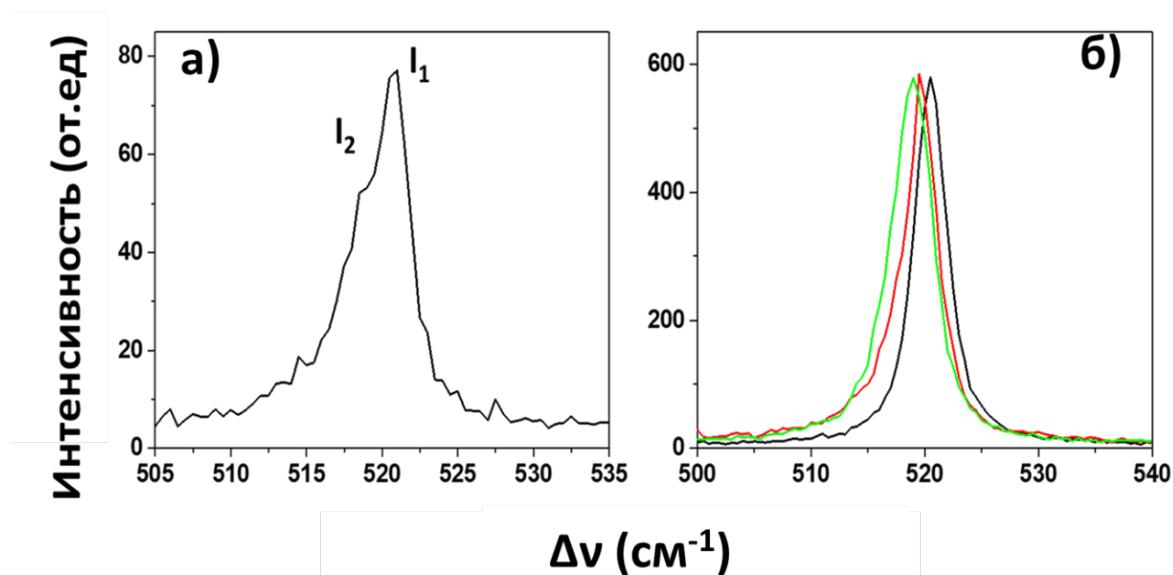


Рис. 4.24. а) Спектр КРС на границе кратера б) Спектры КРС от разных точек границы кратера (зеленая, красная линии) и исходного монокристалла (черная линия).

Из спектра на рисунке 4.24. видно, что полоса является составной – здесь явно присутствует полоса 521 см^{-1} монокристаллического кремния и ассиметричная полоса, имеющая меньшую частоту. Это происходит потому, что ширина границы кратера и диаметр пятна возбуждающего излучения одинаковы и одновременно регистрируются как граница кратера, так и монокристаллические области. Для более корректной регистрации спектра КРС от границы, были выбраны кратеры, полученные при наибольшей плотности энергии и имеющие наибольшую толщину бортика. На рисунке 4.24 приведены примеры таких спектров. Сдвиг и появившуюся ассиметрию главного пика мы связываем с возникновением нанокристалитов в этой области. Рассчитать размер нанокристалитов можно по сдвигу $\Delta\omega$ фононной моды кремния [152]:

$$\Delta\omega(D) = -A(a, D)^\gamma, \quad (4.13)$$

где $\Delta\omega(D)$ – сдвиг полосы КРС в наноструктурах диаметром D , a – постоянная решетки Si (0.543 нм), D – диаметр наноструктуры, $\gamma=1.44$ – параметры аппроксимации, описывающий локализацию фонона в нанометрических сферах диаметром D , A – эмпирическое значение (47.74 см^{-1}). Использование этой формулы и полученные данные по сдвигу полос КРС дает оценку $D \sim 7 - 8$ нм.

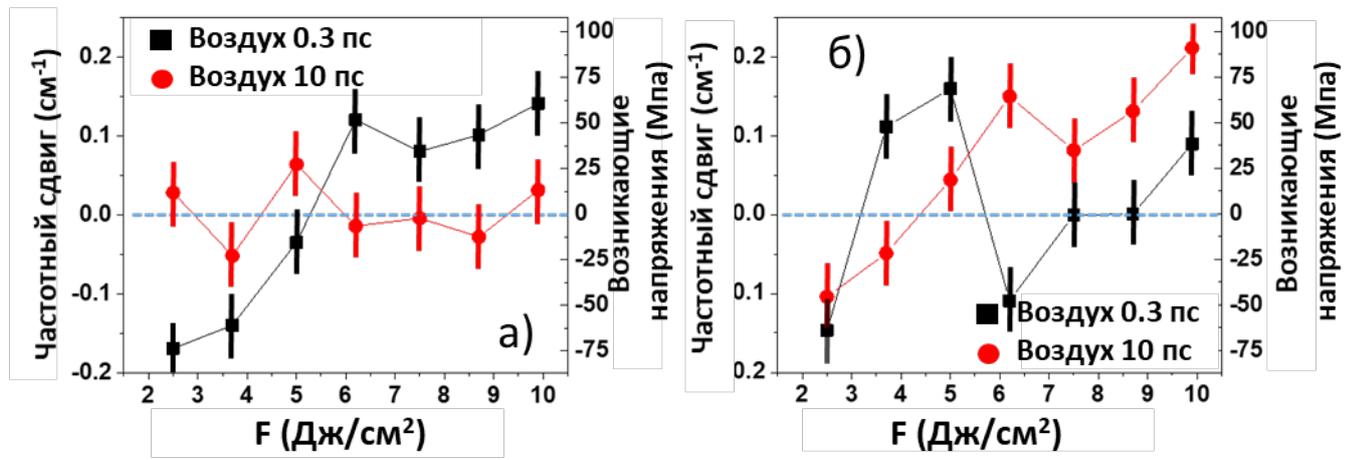


Рис.4.25. Сдвиги максимума основного пика относительно чистого кремния от энергии для длительностей импульса 0.3 и 10 пс при абляции: а) в воздухе, б) в воде.

Было произведено сравнение сдвигов полос КРС кремния в центре кратеров от длительности и энергии (рис.4.25). Расчет возникающих напряжений производился по формуле 4.10. При высоких плотностях энергии более 5 Дж/см² наблюдается сдвиг пика КРС в длинноволновую область, что соответствует возникновению сжимающих напряжений в приповерхностном слое до максимально измеренных значений ~ 90 МПа. Данный эффект наблюдался для абляции в воздухе для длительности 0.3 пс и абляции в воде для длительности 10 пс. При этом для данных условий, но при меньших плотностях энергии (менее 4-5 Дж/см²) пик сдвигается в коротковолновую область, которой соответствуют растягивающие напряжения и при пересчете их максимум составляющие -63 МПа. Минимальное воздействие проявилось при минимальной интенсивности лазерного

импульса (10 пс на воздухе), при котором от плотности энергии напряжения меняется слабо и находится в пределах от -20 до 22 МПа.

Для абляции в жидкости (рис.5б) при длительности импульса 0.3 пс при плотности энергии выше 5 Дж/см^2 (пиковая мощность $>2 \text{ МВт}$) мы ранее наблюдали возникновение филаментации, которая уменьшает эффективную плотности энергии, которая доходит до поверхности мишени. Отображение данного эффекта мы наблюдаем для возникающих напряжений в кремнии. При максимальной плотности энергии (9.9 Дж/см^2) возникают сжимающие напряжения, которые в два раза меньше чем при абляции на во воздухе, а с уменьшением плотности энергии они начинают уменьшаться до отрицательных значений. При абляции в жидкости для 10 пс наблюдается наибольшие сжимающие напряжения за счет того, что слой воды сдерживает расширение области с продуктами абляции тем самым увеличивая амплитуду ударной волны [157], поэтому мы видим, что в жидкости несколько более сильные сжимающие напряжения чем при абляции на воздухе.

Заключение к главе 4

В данной главе представлены экспериментальные результаты по абляции кремниевой мишени в режиме одноимпульсной абляции для варьируемой длительности лазерного импульса (0.3-10 пс) для длин волн видимого (515 нм) и ближнего ИК диапазона (1030 нм) при фокусировке лазерного излучения через объектив $NA=0.25$.

Получены значения пороговой плотности лазерного излучения от длительности лазерного импульса. Был обнаружен минимум порогов абляции для двух используемых длин волн в области 2 пс, что связывается с достижением времени электрон-фононной релаксации в кремнии.

При одноимпульсной абляции поверхности кристаллического кремния в воздушной среде жестко сфокусированными ($NA = 0.25$) лазерными импульсами с длиной волны 1030 нм, варьируемой длительности 0.3-10 пс при низкой плотности энергии импульсов $< 5 \text{ Дж/см}^2$ отмечается аномальный рост латеральных размеров

кратеров сверх размеров пятна фокусировки, более сильно выраженный для импульсов меньшей длительности. Наблюдаемый эффект связывается с быстрым латеральным переносом энергии с эффективной скоростью расширения плазмы $0.2-0.4 \times 10^8$ м/с. Перенос происходит на временах жизни плазмы, ограниченных электрон-фононной термализацией за ≈ 2 пс.

При рассмотрении эффективности абляции при лазерном воздействии в воздушной среде было показано, что с увеличением длительности глубины кратеров снижаются, что связывается с монотонным уменьшением вклада механизма фазового взрыва в процесс абляции.

Для абляции в водной среде кристаллического кремния жестко сфокусированными ($NA = 0.65$) лазерными импульсами с длиной волны 515 нм и 1030 нм варьируемой длительности 0.3-10 пс наблюдается уменьшение глубины кратера с уменьшением длительности лазерного импульса при одновременном соответствующем увеличении пиковой мощности. Наблюдаемый эффект связывается с достижением порога критической мощности самофокусировки, равным, соответственно, 0.1-0.3 МВт для длины волны 515 нм и 3-5 МВт для длины волны 1030 нм и филаментации лазерного излучения в воде. Продемонстрировано наличие в воде в филаментационном режиме ($P_{cr} < P$) нелинейного протяженного фокуса.

С помощью микроспектроскопии комбинационного рассеяния света были обнаружены локальные механические напряжения, возникающие в центре кратера, знак, которых зависел от приложенной плотности энергии. Наибольшие локальные сжимающие напряжения возникают в воде в субфиламентационном режиме при максимальных плотностях энергии. Минимальные напряжения возникают при абляции в воздухе при воздействии лазерного излучения с длительностью импульса 10 пс.

Заключение

В представленной работе были получены следующие основные результаты:

1) При одноимпульсной абляции в воздушной среде поверхности мишени золота жестко сфокусированными ($NA = 0.65$) ультракороткими лазерными импульсами с длиной волны 515 нм и 1030 нм наблюдается уменьшение глубины кратеров в 2.5 раза с ростом длительности импульса от 0.3 до 10 пс. Наблюдаемый эффект связан с уменьшением вклада фазового взрыва в процесс абляции.

2) Для одноимпульсной абляции в водной среде мишени золота и кристаллического кремния жестко сфокусированными ($NA = 0.25, 0.65$) лазерными импульсами с длиной волны 515 нм и 1030 нм с длительностями импульса в диапазоне 0.3-10 пс наблюдается уменьшение глубины кратера с уменьшением длительности лазерного импульса при одновременном соответствующем увеличении пиковой мощности импульсов. Наблюдаемый эффект связывается с достижением порога критической мощности самофокусировки лазерного излучения в воде, равным, соответственно, более 0.1 МВт для длины волны 515 нм и более 1 МВт для длины волны 1030 нм.

3) При одноимпульсной абляции поверхности кристаллического кремния в воздушной среде жестко сфокусированными ($NA = 0.25$) лазерными импульсами с длиной волны 1030 нм варьируемой длительности (0.3-10 пс) при низкой плотности энергии импульсов менее 5 Дж/см² отмечается аномальный рост радиусов кратеров сверх размеров пятна фокусировки, более сильно выраженный для импульсов меньшей длительности. Наблюдаемый эффект связывается с быстрым латеральным переносом энергии при абляционной плотности электрон-дырочной плазмы $\sim 10^{22}$ см⁻³ на временах электрон-фононной термализации ≈ 2 пс с эффективной скоростью расширения частично вырожденной электрон-дырочной плазмы в диапазоне $(0.2-0.4) \times 10^6$ м/с.

4) При одноимпульсной абляции поверхности кристаллического кремния в воздушной среде жестко сфокусированными ($NA = 0.25$) лазерными импульсами с

длиной волны 1030 нм варьируемой длительности 0.3-10 пс с ростом длительности импульсов при фиксированной плотности энергии в диапазоне $<10 \text{ Дж/см}^2$ наблюдается замедление роста глубины кратера.

Список сокращений

ЭДП	Электрон-дырочная плазма
УКИ	Ультракороткие импульсы
СЭМ	Сканирующий электронный микроскоп
NA	Числовая апертура
АСМ	Атомно силовая микроскопия
КРС	Комбинационное рассеяние света
ДТМ	Двухтемпературная модель
ИК	Инфракрасный
FWHM	Полная ширина на уровне половины высоты

Благодарности

В заключение хочу поблагодарить своего научного руководителя Кудряшова Сергея Ивановича за предложенную интересную тему диссертационного исследования, поддержку и помощь при обсуждении полученных данных и написании научных статей.

Выражаю благодарность всему дружному и сплоченному коллективу лаборатории лазерной нанофизики и биомедицины и коллективу Центра лазерных и нелинейно-оптических технологий ОКРФ ФИАН за помощь в проведении экспериментов и обсуждении научных результатов моей диссертационной работы.

Выражаю благодарность Руденко Андрей Андреевичу за помощь в визуализации образцов методом сканирующей электронной микроскопии, а также Мельнику Николаю Николаевичу за помощь в получении спектров комбинационного рассеяния света и их последующем анализе.

Отдельную благодарность выражаю всей моей семье и супруге за постоянную поддержку, мотивацию и понимание.

Литература

1. Ionin A.A., Kudryashov S.I., Samokhin A.A. Material surface ablation produced by ultrashort laser pulses // *Physics-Uspekhi*. 2017. Vol. 60, № 2. P. 149.
2. Simon P., Ihlemann J. Ablation of submicron structures on metals and semiconductors by femtosecond UV-laser pulses // *Appl. Surf. Sci.* 1997. Vol. 109–110. P. 25–29.
3. Borowiec A., Haugen H.K. Subwavelength ripple formation on the surfaces of compound semiconductors irradiated with femtosecond laser pulses // *Appl. Phys. Lett.* 2003. Vol. 82, № 25. P. 4462.
4. Kudryashov S.I. et al. Single-shot femtosecond laser ablation of gold surface in air and isopropyl alcohol // *Appl. Phys. Lett.* 2018. Vol. 112, № 20. P. 203101.
5. Lenzner M. et al. Femtosecond Optical Breakdown in Dielectrics // *Phys. Rev. Lett.* 1998. Vol. 80, № 18. P. 4076.
6. Reif J. et al. Ripples revisited: non-classical morphology at the bottom of femtosecond laser ablation craters in transparent dielectrics // *Appl. Surf. Sci.* 2002. Vol. 197–198. P. 891–895.
7. Kumagai H. et al. Ablation of polymer films by a femtosecond high-peak-power Ti:sapphire laser at 798 nm // *Appl. Phys. Lett.* 1998. Vol. 65, № 14. P. 1850.
8. Besner S. et al. Synthesis of Size-Tunable Polymer-Protected Gold Nanoparticles by Femtosecond Laser-Based Ablation and Seed Growth // *J. Phys. Chem. C*. 2009. Vol. 113, № 22. P. 9526–9531.
9. Ihlemann J. et al. Nanosecond and femtosecond excimer-laser ablation of oxide ceramics // *Appl. Phys. A*. 1995. Vol. 60, № 4. P. 411–417.
10. Perrie W. et al. Femtosecond laser micro-structuring of alumina ceramic // *Appl. Surf. Sci.* 2005. Vol. 248, № 1–4. P. 213–217.
11. Furusawa K. et al. Ablation characteristics of Au, Ag, and Cu metals using a femtosecond Ti:sapphire laser // *Appl. Phys. A*. 1999. Vol. 69, № 1. P. S359–S366.
12. Chichkov B.N. et al. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids // *Appl. Phys.* 1996. Vol. 63, № 2. P. 109–115.
13. Schmidt V., Husinsky W., Betz G. Dynamics of Laser Desorption and Ablation of

- Metals at the Threshold on the Femtosecond Time Scale // *Phys. Rev. Lett.* 2000. Vol. 85, № 16. P. 3516.
14. Shaheen M.E., Gagnon J.E., Fryer B.J. Laser ablation of iron: A comparison between femtosecond and picosecond laser pulses // *J. Appl. Phys.* 2013. Vol. 114, № 8. P. 083110.
 15. Artyukov I.A. et al. Relaxation phenomena in electronic and lattice subsystems on iron surface during its ablation by ultrashort laser pulses // *JETP Lett.* 2014. Vol. 99, № 1. P. 51–55.
 16. Neuenschwander B. et al. Surface Structuring with Ultra-short Laser Pulses: Basics, Limitations and Needs for High Throughput // *Phys. Procedia.* 2014. Vol. 56, № C. P. 1047–1058.
 17. Garnov S. V. et al. Characteristics of plasma screening in ablation shaping of deep channels by high-intensity laser radiation // *Kvantovaya Elektron.* 1998. Vol. 25, № 1. P. 48.
 18. Stuart B.C. et al. Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics // *Phys. Rev. B.* 1996. Vol. 53, № 4. P. 1749.
 19. Bezhanov S.G., Kanavin A.P., Uryupin S.A. Determination of frequencies of electron-electron collisions in aluminum heated by a femtosecond laser pulse // *Opt. Spectrosc.* 2013. Vol. 114, № 3. P. 384–389.
 20. Petrov Y. V. et al. Transfer processes in a metal with hot electrons excited by a laser pulse // *JETP Lett.* 2016. Vol. 104, № 6. P. 431–439.
 21. Starinskiy S. V., Shukhov Y.G., Bulgakov A. V. Laser-induced damage thresholds of gold, silver and their alloys in air and water // *Appl. Surf. Sci.* 2017. Vol. 396. P. 1765–1774.
 22. Shugaev M. V. et al. Fundamentals of ultrafast laser–material interaction // *MRS Bull.* 2016. Vol. 41, № 12. P. 960–968.
 23. Danilov P. et al. Electron-ion coupling and ambipolar diffusion in dense electron-hole plasma in thin amorphous Si films studied by single-shot, pulse-width dependent ultrafast laser ablation // *Appl. Surf. Sci.* 2017. Vol. 425. P. 170–175.
 24. Steranka F.M., Wolfe J.P. Spatial expansion of electron-hole plasma in Si // *Phys.*

- Rev. B. 1986. Vol. 34, № 2. P. 1014.
25. Tsen K.T., Sankey O.F. Expansion of the electron-hole plasma in Si: A picosecond time-resolved Raman probe // *Phys. Rev. B*. 1988. Vol. 37, № 8. P. 4321.
 26. Combescot M., Bok J. Electron-hole plasma generation and evolution in semiconductors // *J. Lumin.* 1985. Vol. 30, № 1–4. P. 1–17.
 27. Allen P.B. Theory of thermal relaxation of electrons in metals // *Phys. Rev. Lett.* 1987. Vol. 59, № 13. P. 1460.
 28. Иногамов Н.А. et al. Лазерная абляция: физические представления и приложения (обзор) // *Теплофизика высоких температур*. 2020. Vol. 58, № 4. P. 689–706.
 29. Neuenschwander B. et al. Processing of dielectric materials and metals with PS laserpulses // *Int. Congr. Appl. Lasers Electro-Optics*. 2018. Vol. 2010, № 1. P. 707.
 30. Žemaitis A. et al. Highly-efficient laser ablation of copper by bursts of ultrashort tuneable (fs-ps) pulses // *Sci. Rep.* 2019. Vol. 9, № 1. P. 1–8.
 31. Gecys P. et al. Use of high repetition rate and high power lasers in microfabrication: How to keep the efficiency high? // *J. Laser Micro/Nanoengineering*. 2009. Vol. 4, № 3. P. 186–191.
 32. Marks M.R., Cheong K.Y., Hassan Z. A review of laser ablation and dicing of Si wafers // *Precis. Eng.* 2022. Vol. 73. P. 377–408.
 33. Charee W., Tangwarodomnukun V., Dumkum C. Laser ablation of silicon in water under different flow rates // *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2015. Vol. 78, № 1–4. P. 19–29.
 34. Zhang D. et al. Debris-free rear-side picosecond laser ablation of thin germanium wafers in water with ethanol // *Appl. Surf. Sci.* 2016. Vol. 367. P. 222–230.
 35. Kruusing A. Underwater and water-assisted laser processing: Part 1—general features, steam cleaning and shock processing // *Opt. Lasers Eng.* 2004. Vol. 41, № 2. P. 307–327.
 36. Ionin A. et al. Milligram-per-second femtosecond laser production of Se nanoparticle inks and ink-jet printing of nanophotonic 2D-patterns // *Appl. Surf. Sci.* 2018. Vol. 436. P. 662–669.

37. Saraeva I.N. et al. The effect of laser pulsewidth on the selenium nanoparticles mass yield // *Laser Phys. Lett.* 2019. Vol. 16, № 6. P. 066004.
38. Kudryashov S., Nastulyavichus A., ... A.I. High-throughput laser generation of Si-nanoparticle based surface coatings for antibacterial applications // *Appl. Surf. Sci.* 2019. Vol. 470. P. 825–831.
39. Sabbah A.J., Riffe D.M. Femtosecond pump-probe reflectivity study of silicon carrier dynamics // *Phys. Rev. B.* 2002. Vol. 66, № 16. P. 165217.
40. Nesterov V.Y. et al. Laser fragmentation of silicon microparticles in liquids for solution of biophotonics problems // *Quantum Electron.* 2022. Vol. 52, № 2. P. 160–170.
41. Zaboltnov S. V. et al. Nanoparticles Produced via Laser Ablation of Porous Silicon and Silicon Nanowires for Optical Bioimaging // *Sensors.* 2020. Vol. 20, № 17. P. 4874.
42. Couairon A., Mysyrowicz A. Femtosecond filamentation in transparent media // *Phys. Rep.* 2007. Vol. 441, № 2–4. P. 47–189.
43. Butkus S. et al. Rapid microfabrication of transparent materials using filamented femtosecond laser pulses // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 2014. Vol. 114, № 1. P. 81–90.
44. Menéndez-Manjón A., Wagener P., Barcikowski S. Transfer-matrix method for efficient ablation by pulsed laser ablation and nanoparticle generation in liquids // *J. Phys. Chem. C.* 2011. Vol. 115, № 12. P. 5108–5114.
45. Sylvestre J.P. et al. Femtosecond laser ablation of gold in water: influence of the laser-produced plasma on the nanoparticle size distribution // *Appl. Phys. A* 2004 804. 2005. Vol. 80, № 4. P. 753–758.
46. Upadhyay A.K. et al. Ablation by ultrashort laser pulses: Atomistic and thermodynamic analysis of the processes at the ablation threshold // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2008. Vol. 78, № 4. P. 045437.
47. LV Keldysh. Ionization in the field of a strong electromagnetic wave // *Sov. Phys.* . 1965. Vol. 20, № 5. P. 1945–1957.
48. Fedorov M. V. L. V. Keldysh's "Ionization in the Field of a Strong Electromagnetic

- Wave” and modern physics of atomic interaction with a strong laser field // *J. Exp. Theor. Phys.* 2016. Vol. 122, № 3. P. 449–455.
49. Eliseev P.G., Krokhin O.N., Zvestovskaya I.N. Nonlinear absorption mechanism in ablation of transparent materials by high power and ultrashort laser pulses // *Appl. Surf. Sci.* 2005. Vol. 248, № 1–4. P. 313–315.
 50. Corkum P.B. et al. Thermal Response of Metals to Ultrashort-Pulse Laser Excitation // *Phys. Rev. Lett.* 1988. Vol. 61, № 25. P. 2886.
 51. Kanitz A. et al. Review on experimental and theoretical investigations of the early stage, femtoseconds to microseconds processes during laser ablation in liquid-phase for the synthesis of colloidal nanoparticles // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2019. Vol. 28, № 10. P. 103001.
 52. Hohlfeld J. et al. Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals // *Chem. Phys.* 2000. Vol. 251, № 1–3. P. 237–258.
 53. Petrov Y. V. et al. Hydrodynamic phenomena induced by laser ablation of metal into liquid // *Appl. Surf. Sci.* 2019. Vol. 492. P. 285–297.
 54. Anisimov S. I. Emission of electrons from the surface of metals induced by ultrashort laser pulses // *Sov. Phys. JETP.* 1974. Vol. 39. P. 375.
 55. Inogamov N.A. et al. Laser Acoustic Probing of Two-Temperature Zone Created by Femtosecond Pulse // *Contrib. to Plasma Phys.* 2011. Vol. 51, № 4. P. 367–374.
 56. Inogamov N.A., Petrov Y. V. Thermal conductivity of metals with hot electrons // *J. Exp. Theor. Phys.* 2010. Vol. 110, № 3. P. 446–468.
 57. Vaghasiya H., Krause S., Miclea P.-T. Thermal and non-thermal ablation mechanisms in crystalline silicon by femtosecond laser pulses: classical approach of the carrier density two temperature model // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2022. Vol. 55, № 17. P. 175109.
 58. Colombier J.P. et al. Mixing periodic topographies and structural patterns on silicon surfaces mediated by ultrafast photoexcited charge carriers // *Phys. Rev. Res.* 2020. Vol. 2, № 4. P. 043080.
 59. Verburg P.C., Römer G.R.B.E., Huis In 't Veld A.J. Two-temperature model for pulsed-laser-induced subsurface modifications in Si // *Appl. Phys. A Mater. Sci.*

- Process. 2014. Vol. 114, № 4. P. 1135–1143.
60. Rämer A., Osmani O., Rethfeld B. Laser damage in silicon: Energy absorption, relaxation, and transport // *J. Appl. Phys.* 2014. Vol. 116, № 5. P. 053508.
 61. Eesley G.L. Generation of nonequilibrium electron and lattice temperatures in copper by picosecond laser pulses // *Phys. Rev. B.* 1986. Vol. 33, № 4. P. 2144–2151.
 62. Smith A.N., Norris P.M. Influence of intraband transitions on the electron thermoreflectance response of metals // *Appl. Phys. Lett.* 2001. Vol. 78, № 9. P. 1240.
 63. Dwyer J.R. et al. Femtosecond electron diffraction: an atomic perspective of condensed phase dynamics // *J. Mod. Opt.* 2007. Vol. 54, № 7. P. 905–922.
 64. Uteza O.P. et al. Gallium transformation under femtosecond laser excitation: Phase coexistence and incomplete melting // *Phys. Rev. B.* 2004. Vol. 70, № 5. P. 054108.
 65. Sdvizhenskii P.A. et al. Deep ablation and LIBS depth elemental profiling by combining nano- and microsecond laser pulses // *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 2021. Vol. 177. P. 106054.
 66. Kudryashov S.I. et al. Nanosecond-Laser Generation of Nanoparticles in Liquids: From Ablation through Bubble Dynamics to Nanoparticle Yield // *Materials (Basel)*. 2019. Vol. 12, № 4. P. 562.
 67. Young J.F., Van Driel H.M. Ambipolar diffusion of high-density electrons and holes in Ge, Si, and GaAs: Many-body effects // *Phys. Rev. B.* 1982. Vol. 26, № 4. P. 2147.
 68. Li C.M., Sjodin T., Dai H.L. Photoexcited carrier diffusion near a Si(111) surface: Non-negligible consequence of carrier-carrier scattering // *Phys. Rev. B.* 1997. Vol. 56, № 23. P. 15252.
 69. Fletcher N.H. The High Current Limit for Semiconductor Junction Devices // *Proc. IRE.* 1957. Vol. 45, № 6. P. 862–872.
 70. Ivanov D.S., Zhigilei L. V. Effect of Pressure Relaxation on the Mechanisms of Short-Pulse Laser Melting // *Phys. Rev. Lett.* 2003. Vol. 91, № 10. P. 105701.
 71. Dyachkov S.A. et al. Ablation into water: Fragmentation of metal via Richtmyer–

- Meshkov instability // *J. Phys. Conf. Ser.* 2019. Vol. 1147, № 1. P. 012064.
72. Pavlov D. V. et al. Laser-induced surface relief nanocrowns as a manifestation of nanoscale Rayleigh-Plateau hydrodynamic instability // *Appl. Surf. Sci.* 2020. Vol. 511. P. 145463.
73. Ashitkov S.I. et al. Formation of nanostructures under femtosecond laser ablation of metals // *Quantum Electron.* 2015. Vol. 45, № 6. P. 547–550.
74. Inogamov N.A., Zhakhovskii V. V., Khokhlov V.A. Dynamics of Gold Ablation into Water // *J. Exp. Theor. Phys.* 2018. Vol. 127, № 1. P. 79–106.
75. Saraeva I.N. et al. Effect of fs/ps laser pulsewidth on ablation of metals and silicon in air and liquids, and on their nanoparticle yields // *Appl. Surf. Sci.* 2019. Vol. 470. P. 1018–1034.
76. Inogamov N., Zhakhovsky V., Khokhlov V. Laser ablation of metal into liquid: Near critical point phenomena and hydrodynamic instability // *AIP Conf. Proc.* 2018. Vol. 1979, № 1. P. 190001.
77. Leitz K.H. et al. Metal ablation with short and ultrashort laser pulses // *Phys. Procedia.* 2011. Vol. 12, № 2. P. 230–238.
78. Linde D. von der, Schüler H. Breakdown threshold and plasma formation in femtosecond laser–solid interaction // *JOSA B.* 1996. Vol. 13, № 1. P. 216–222.
79. Zhigilei L.V. Dynamics of the plume formation and parameters of the ejected clusters in short-pulse laser ablation // *Appl. Phys. A.* 2003. Vol. 76, № 3. P. 339–350.
80. Zhigilei L. V., Lin Z., Ivanov D.S. Atomistic Modeling of Short Pulse Laser Ablation of Metals: Connections between Melting, Spallation, and Phase Explosion† // *J. Phys. Chem. C.* 2009. Vol. 113, № 27. P. 11892–11906.
81. Cheng C., Xu X. Mechanisms of decomposition of metal during femtosecond laser ablation // *Phys. Rev. B.* 2005. Vol. 72, № 16. P. 165415.
82. Zhakhovskii V. V. et al. Molecular dynamics simulation of femtosecond ablation and spallation with different interatomic potentials // *Appl. Surf. Sci.* 2009. Vol. 255, № 24. P. 9592–9596.
83. Ionin A.A. et al. Nanoscale surface boiling in sub-threshold damage and above-

- threshold spallation of bulk aluminum and gold by single femtosecond laser pulses // *Laser Phys. Lett.* 2015. Vol. 13, № 2. P. 025603.
84. Anisimov S.I., Prokhorov A.M., Fortov V.E. Application of high-power lasers to study matter at ultrahigh pressures // *Sov. Phys. - Uspekhi.* 1984. Vol. 27, № 3. P. 181–205.
 85. Zhakhovskii V. V., Inogamov N.A., Nishihara K. New mechanism of the formation of the nanorelief on a surface irradiated by a femtosecond laser pulse // *JETP Lett.* 2008 878. 2008. Vol. 87, № 8. P. 423–427.
 86. Ashitkov S.I. et al. Formation of nanocavities in the surface layer of an aluminum target irradiated by a femtosecond laser pulse // *JETP Lett.* 2012 954. 2012. Vol. 95, № 4. P. 176–181.
 87. Ionin A.A. et al. Direct femtosecond laser fabrication of antireflective layer on GaAs surface // *Appl. Phys. B Lasers Opt.* 2013. Vol. 111, № 3. P. 419–423.
 88. Downer M.C., Wang X.Y. Femtosecond time-resolved reflectivity of hydrodynamically expanding metal surfaces // *Opt. Lett.* 1992. Vol. 17, № 20. P. 1450–1452.
 89. Grigoryev S.Y. et al. Expansion and Fragmentation of a Liquid-Metal Droplet by a Short Laser Pulse // *Phys. Rev. Appl.* 2018. Vol. 10, № 6. P. 064009.
 90. Lorazo P., Lewis L.J., Meunier M. Short-pulse laser ablation of solids: From phase explosion to fragmentation // *Phys. Rev. Lett.* 2003. Vol. 91, № 22. P. 225502.
 91. Cheng J. et al. A review of ultrafast laser materials micromachining // *Opt. Laser Technol.* 2013. Vol. 46, № 1. P. 88–102.
 92. Yang J. et al. Ablation of metallic targets by high-intensity ultrashort laser pulses // *Phys. Rev. B.* 2007. Vol. 76, № 16. P. 165430.
 93. Geints Y.É. et al. Peculiarities of filamentation of sharply focused ultrashort laser pulses in air // *J. Exp. Theor. Phys.* 2010 1115. 2010. Vol. 111, № 5. P. 724–730.
 94. Chekalin S. V., Kandidov V.P. From self-focusing light beams to femtosecond laser pulse filamentation // *Uspekhi Fiz. Nauk.* 2013. Vol. 183, № 2. P. 133–152.
 95. Thakur S. et al. Experimental Characterization of the Ultrafast, Tunable and Broadband Optical Kerr Nonlinearity in Graphene // *Sci. Reports* 2019 91. 2019.

- Vol. 9, № 1. P. 1–10.
96. Marburger J.H. Self-focusing: Theory // *Prog. Quantum Electron.* 1975. Vol. 4, № 1. P. 35–110.
 97. Kohsakowski S. et al. High productive and continuous nanoparticle fabrication by laser ablation of a wire-target in a liquid jet // *Appl. Surf. Sci.* 2017. № 403. P. 487–499.
 98. Ionin A.A. et al. Antibacterial effect of the laser-generated Se nanocoatings on *Staphylococcus aureus* and *Pseudomonas aeruginosa* biofilms // *Laser Phys. Lett.* 2018. Vol. 15, № 1.
 99. Waag F. et al. Synthesis of gold, platinum, and gold-platinum alloy nanoparticle colloids with high-power megahertz-repetition-rate lasers: the importance of the beam guidance method // *Appl. Nanosci.* 2021. Vol. 11, № 4. P. 1303–1312.
 100. Zhang D., Gökce B., Barcikowski S. Laser Synthesis and Processing of Colloids: Fundamentals and Applications // *Chem. Rev.* 2017. Vol. 117, № 5. P. 3990–4103.
 101. Maciulevičius M. et al. Pulsed-laser generation of gold nanoparticles with on-line surface plasmon resonance detection // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 2013. Vol. 111, № 1. P. 289–295.
 102. Brujan E.A. et al. The final stage of the collapse of a cavitation bubble close to a rigid boundary // *Phys. Fluids.* 2001. Vol. 14, № 1. P. 85.
 103. Elango K. et al. Studies on ultra-short pulsed laser shock peening of stainless-steel in different confinement media // *Surf. Coatings Technol.* 2020. Vol. 397. P. 125988.
 104. Wang C. et al. Femtosecond filamentation and supercontinuum generation in silver-nanoparticle-doped water // *Appl. Phys. Lett.* 2007. Vol. 90, № 18.
 105. Liu W. et al. Random deflection of the white light beam during self-focusing and filamentation of a femtosecond laser pulse in water // *Appl. Phys. B.* 2002. Vol. 75, № 4. P. 595–599.
 106. Dittrich S. et al. Comparison of the productivity and ablation efficiency of different laser classes for laser ablation of gold in water and air // *Appl. Phys. A.* 2019. Vol. 125, № 6. P. 1–10.

107. Daminelli G., Krüger J., Kautek W. Femtosecond laser interaction with silicon under water confinement // *Thin Solid Films*. 2004. Vol. 467, № 1–2. P. 334–341.
108. Ren J., Hesselink L., Kelly M. Laser ablation of silicon in water with nanosecond and femtosecond pulses // *Opt. Lett.* 2005. Vol. 30, № 13. P. 1740–1742.
109. Liu H. et al. Influence of liquid environments on femtosecond laser ablation of silicon // Elsevier.
110. Euser T.G., Vos W.L. Spatial homogeneity of optically switched semiconductor photonic crystals and of bulk semiconductors // *J. Appl. Phys.* 2005. Vol. 97, № 4. P. 043102.
111. Zaboltnov S. V et al. Silicon nanoparticles as contrast agents in the methods of optical biomedical diagnostics // *Quantum Electron.* 2017. Vol. 47, № 7. P. 638–646.
112. Nastulyavichus A. et al. Antibacterial coatings of Se and Si nanoparticles // *Appl. Surf. Sci.* 2019. Vol. 469. P. 220–225.
113. Temnov V. V. et al. Multiphoton Ionization in Dielectrics: Comparison of Circular and Linear Polarization // *Phys. Rev. Lett.* 2006. Vol. 97, № 23. P. 237403.
114. Dubietis A. et al. Measurement and calculation of nonlinear absorption associated with femtosecond filaments in water // *Springer*. 2006. Vol. 84, № 3. P. 439–446.
115. Helle M.H. et al. Formation and propagation of meter-scale laser filaments in water // *Appl. Phys. Lett.* 2013. Vol. 103, № 12.
116. Petrov Y. V et al. Thermal conductivity of condensed gold in states with the strongly excited electron subsystem // *J. Phys. Conf. Ser.* 2015. Vol. 653, № 1. P. 012087.
117. Smirnov N.A. et al. Pulsewidth and ambient medium effects during ultrashort-pulse laser ablation of silicon in air and water // *Appl. Surf. Sci.* 2021. Vol. 562.
118. Inogamov N.A. et al. Hydrodynamic and molecular-dynamics modeling of laser ablation in liquid: from surface melting till bubble formation // *Opt. Quantum Electron.* 2020. Vol. 52, № 2. P. 1–24.
119. Agranat M.B. et al. Thermal emission of hot electrons in a metal // *JETP Lett.* 2015. Vol. 101, № 9. P. 598–602.
120. Ashitkov S.I., Komarov P.S., Struleva E. V. Mechanical Properties of Titanium

- Diboride Films under the Impact of Picosecond Shock Loads // High Temp. 2018. Vol. 56, № 6. P. 938–940.
121. Ashitkov S.I. et al. Mechanical and optical properties of vanadium under shock picosecond loads // JETP Lett. 2015. Vol. 101, № 4. P. 276–281.
 122. Jaeggi B. et al. Optimizing the Specific Removal Rate with the Burst Mode Under Varying Conditions // JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering. 2017. Vol. 12, № 3. P. 258–266.
 123. Torrisi L. et al. Pulsed laser ablation of gold at 1064 nm and 532 nm // Czechoslov. J. Phys. 2004. Vol. 54, № 3. P. C421–C430.
 124. Lee S., Yang D., Nikumb S. Femtosecond laser micromilling of Si wafers // Appl. Surf. Sci. 2008. Vol. 254, № 10. P. 2996–3005.
 125. Her T.H. et al. Microstructuring of silicon with femtosecond laser pulses // Appl. Phys. Lett. 1998. Vol. 73, № 12. P. 1673.
 126. Bonse J., Krüger J. Pulse number dependence of laser-induced periodic surface structures for femtosecond laser irradiation of silicon // J. Appl. Phys. 2010. Vol. 108, № 3. P. 034903.
 127. Shuleiko D. V. et al. Evolution of femtosecond laser-induced periodic structures formed on amorphous silicon surface // J. Phys. Conf. Ser. 2020. Vol. 1461, № 1. P. 012161.
 128. Momeni A., Mahdih M.H. Double-pulse nanosecond laser ablation of silicon in water // Laser Phys. Lett. 2015. Vol. 12, № 7. P. 076102.
 129. Miyazaki K., Miyaji G. Periodic Nanostructure Formation on Silicon Irradiated with Multiple Low-fluence Femtosecond Laser Pulses in Water // Phys. Procedia. 2012. Vol. 39. P. 674–682.
 130. Иногамов Н.А. et al. Дифракция на микропузырьке и морфология поверхности кремния после облучения через глицерин парой фемтосекундных лазерных импульсов // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. 2021. Vol. 113, № 1-2(1). P. 84–91.
 131. Zabotnov S. V. et al. Structural Analysis of Nanoparticles Formed via Laser Ablation of Porous Silicon and Silicon Microparticles in Water // Tech. Phys. Lett.

2019. Vol. 45, № 11. P. 1085–1088.
132. Zhu S. et al. Laser ablation of solid substrates in water and ambient air // *J. Appl. Phys.* 2001. Vol. 89, № 4. P. 2400.
 133. Liu H. et al. Influence of liquid environments on femtosecond laser ablation of silicon // *Thin Solid Films.* 2010. Vol. 518, № 18. P. 5188–5194.
 134. Goodarzi R., Hajiesmaeilbaigi F. Circular ripple formation on the silicon wafer surface after interaction with linearly polarized femtosecond laser pulses in air and water environments // *Opt. Quantum Electron.* 2018. Vol. 50, № 7. P. 1–17.
 135. Zayarny D.A. et al. Surface ablation of aluminum and silicon by ultrashort laser pulses of variable width // *JETP Lett.* 2016. Vol. 103, № 12. P. 752–755.
 136. Lauterborn W., Kurz T. Physics of bubble oscillations // *Reports Prog. Phys.* 2010. Vol. 73, № 10. P. 106501.
 137. Ionin A.A. et al. Thermal melting and ablation of silicon by femtosecond laser radiation // *J. Exp. Theor. Phys.* 2013. Vol. 116, № 3. P. 347–362.
 138. Besner S. et al. Influence of ambient medium on femtosecond laser processing of silicon // *Appl. Surf. Sci.* 2005. Vol. 247, № 1–4. P. 163–168.
 139. EZ Meilikhov, I. S. Grigor'ev. *Physical parameters: a handbook.* 1991.
 140. Smirnov N.A. et al. Silicon Ablation by Single Ultrashort Laser Pulses of Variable Width in Air and Water // *JETP Lett.* 2018. Vol. 108, № 6. P. 368–373.
 141. Rupasov A. et al. Energy deposition parameters revealed in the transition from 3D to 1D femtosecond laser ablation of fluorite at high-NA focusing // *Opt. Mater. Express*, Vol. 10, Issue 12, pp. 3291-3305. 2020. Vol. 10, № 12. P. 3291–3305.
 142. Ichibayashi T. et al. Ultrafast relaxation of highly excited hot electrons in Si: Roles of the L-X intervalley scattering // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2011. Vol. 84, № 23. P. 235210.
 143. Goldman J.R., Prybyla J.A. Ultrafast dynamics of laser-excited electron distributions in silicon // *Phys. Rev. Lett.* 1994. Vol. 72, № 9. P. 1364.
 144. Paul S. et al. Nanosecond-laser plasma-assisted ultradeep microdrilling of optically opaque and transparent solids // *J. Appl. Phys.* 2007. Vol. 101, № 4. P. 043106.
 145. Sheremet E. et al. *Advanced Characterization Methods for Electrical and Sensoric*

- Components and Devices at the Micro and Nano Scales // *Phys. status solidi*. 2019. Vol. 216, № 19. P. 1900106.
146. Amer M.S. et al. Femtosecond versus nanosecond laser machining: comparison of induced stresses and structural changes in silicon wafers // *Appl. Surf. Sci.* 2005. Vol. 242, № 1–2. P. 162–167.
147. Ma L., Qiu W., Fan X. Stress/strain characterization in electronic packaging by micro-Raman spectroscopy: A review // *Microelectron. Reliab.* 2021. Vol. 118. P. 114045.
148. De Wolf I. Stress Measurements in Si Microelectronics Devices using Raman Spectroscopy. 1999. Vol. 30. P. 877–883.
149. Kang Y. et al. An application of Raman spectroscopy on the measurement of residual stress in porous silicon // *Opt. Lasers Eng.* 2005. Vol. 43, № 8. P. 847–855.
150. Ushakov A.A. et al. Tunable-shift stimulated Raman scattering in water by chirped 50 fs to 4.5 ps UV-pulses // *Opt. Lett.* 2021. Vol. 46, № 11. P. 2686–2689.
151. Campbell I.H., Fauchet P.M. The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors // *Solid State Commun.* 1986. Vol. 58, № 10. P. 739–741.
152. Periasamy S. et al. Micro-Raman Scattering of Nanoscale Silicon in Amorphous and Porous Silicon // *Zeitschrift fur Phys. Chemie.* 2017. Vol. 231, № 9. P. 1585–1598.
153. Cheng W., Ren S.F. Calculations on the size effects of Raman intensities of silicon quantum dots // *Phys. Rev. B.* 2002. Vol. 65, № 20. P. 205305.
154. Bonse J., Brzezinka K.W., Meixner A.J. Modifying single-crystalline silicon by femtosecond laser pulses: an analysis by micro Raman spectroscopy, scanning laser microscopy and atomic force microscopy // *Appl. Surf. Sci.* 2004. Vol. 221, № 1–4. P. 215–230.
155. Tan . B et al. Micro/nano scale amorphization of silicon by femtosecond laser irradiation // *Opt. Express.* 2009. Vol. 17, № 19. P. 16518–16526.
156. Boulet-Roblin L., Yahia B., Streich D. Micro-Raman spectroscopy to study local mechanical stress in silicon integrated circuits // *Semicond. Sci. Technol.* 1996. Vol.

11, № 2. P. 139.

157. Anisimov S.I. et al. Physical processes in laser ablation into liquid and laser shock wave pinning // J. Phys. Conf. Ser. 2020. Vol. 1556, № 1. P. 012004.