

**МИНОБРНАУКИ РОССИИ**  
**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки**  
**Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе**  
**Сибирского отделения Российской академии наук**  
**(ИТ СО РАН)**

*Лизунов Сергей Александрович*



**НАУЧНЫЙ ДОКЛАД**

об основных результатах подготовленной научно-квалификационной работы  
(диссертации)

*«Динамическое изменение и роль оптических и теплофизических свойств металлов в процессе поглощения энергии при воздействии ультракороткими лазерными импульсами»*

Направление подготовки:

03.06.01 – Физика и астрономия

Специализация подготовки: 01.04.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

Научный руководитель

*д.ф.-м.н.*

*Булгаков А.В.*

Новосибирск 2021

## **Актуальность исследования**

Фемтосекундная лазерная абляция различных материалов в настоящее время представляет значительный интерес не только как средство исследования фундаментальных явлений [1,2], но и имеет широкое применение в различных лазерных технологиях [1,3]. Это связано с наличием ряда преимуществ воздействия фемтосекундных лазеров на материал в сравнении с более длинными импульсами:

- пренебрежимо малый отвод тепла из нагреваемой области за время действия лазерного импульса, что позволяет управлять размерами этой области [4-6];
- отсутствие энергетических потерь, связанных с поглощением излучения в плазме продуктов абляции, которая при столь коротких импульсах образуется намного позже окончания лазерного импульса [1,3,6].

Несмотря на большое количество проведенных экспериментальных и теоретических исследований, процессы, происходящие при воздействии ультракоротких импульсов лазерного излучения на вещество, изучены недостаточно хорошо. Это связано со сложностью и, часто, слабой изученностью зависимостей этих процессов от параметров облучения (интенсивность, длина волны, длительность импульса, поляризация, угол падения на облучаемую поверхность) и свойств облучаемого вещества (микроструктура, состав, оптические и термодинамические свойства). Экспериментальных методов диагностики процессов с разрешением на фемтосекундных временных масштабах и, одновременно, субмикронных пространственных масштабах не существует, что делает диагностику опосредованной (интегрированный по времени и/или пространству отклик материала, микроскопия поверхности после облучения и т.п.). С этой точки зрения теория и численное моделирование («численный эксперимент») являются ценным инструментом исследования динамики ультракороткого воздействия излучения на материалы.

Вплоть до настоящего времени во многих исследованиях, посвященных моделированию воздействия ультракороткими импульсами на металлы, предполагается, что их оптические свойства не меняются в процессе облучения и,

соответственно, энергию, поглощенную металлом, можно оценить по его отражательной способности при нормальных условиях [7]. В другом широко распространенном подходе рассматривается только поглощенная энергия в металле [7-9]. Такие подходы не позволяют проводить прямое сравнение теории с экспериментом, поскольку коэффициент отражения металлов может резко меняться в процессе облучения и, следовательно, реальная поглощенная энергия может значительно отличаться от предсказаний модели. Истинное поведение отражательной способности металлов при импульсном лазерном облучении является одним из ключевых, крайне сложных вопросов, ответ на который необходим для полного понимания ультрабыстрых процессов в металлах, включая плавление, эволюцию стрессов, абляцию, формирование кратеров, кристаллографические изменения, возникновение дефектов. В последние годы вопросам ультрабыстрого изменения оптических свойств материалов посвящается все больше внимания [10-13].

**Целью** данной работы является исследование оптического отклика металлов на ультракороткие лазерные импульсы, а также влияния теплофизических свойств металла на этот отклик.

Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Построить численную модель воздействия ультракороткого лазерного излучения на металлы с учетом изменения оптического отклика и теплофизических свойств металла во время действия лазерного импульса.
2. Измерить пороги модификации металла ультракороткими лазерными импульсами в хорошо контролируемых условиях облучения.
3. Провести адаптацию численной модели для прямого сравнения с полученными и имеющимися в литературе экспериментальными данными.
4. На основе сравнения с экспериментом сопоставить имеющиеся в литературе модели оптических и теплофизических свойств металлов при облучении ультракороткими лазерными импульсами; выявить модели, адекватно описывающие поведение металлов в реальных условиях облучения.

**Предметом исследования** является воздействие ультракоротких лазерных импульсов на металлы и их оптический отклик на облучение. **Объектом исследования** являются металлы (золото, цинк).

### **Научная новизна**

Впервые выполнены систематические исследования изменения отражательной способности металлов при воздействии на них ультракороткими лазерными импульсами в широком диапазоне параметров облучения. Построена оригинальная численная модель, учитывающая изменение оптического отклика металлов в течение действия лазерного импульса. Получены новые экспериментальные данные о порогах модификации золота фемто- и пикосекундными лазерными импульсами. Предложен новый подход для оценки доли электронов, вовлеченных в оптический отклик металла. Впервые проведено сопоставление различных оптических моделей металлов для условий воздействия ультракороткими лазерными импульсами. Продемонстрирована важная роль теплофизических свойств (теплоемкость электронной подсистемы, электрон-фононный энергообмен) в динамике оптического отклика металла на импульсное лазерное воздействие.

### **Теоретическая и практическая значимость**

Продемонстрирована необходимость учета динамики отражательной способности для корректного описания взаимодействия ультракоротких лазерных импульсов с металлами. Развита в работе модель может найти применение для описания и оптимизации различных приложений воздействия ультракороткими лазерными импульсами на материалы (абляция, модификация, структурирование). Измеренные пороги модификации золота могут быть использованы для тестирования теоретических моделей. В результате исследований выявлены условия применимости оптических и теплофизических моделей при ультрабыстром нагреве металлов, которые могут быть рекомендованы для описания экспериментальных данных.

### **Степень достоверности результатов**

Достоверность выполненных измерений обоснована использованием современных экспериментальных методов и оборудования, проведением калибровочных и тестовых экспериментов. Результаты измерений характеризуются хорошей воспроизводимостью и согласуются с данными других авторов. Достоверность результатов моделирования определяется согласием с имеющимися экспериментальными данными. При разработке моделей проводились тестовые расчеты на известных задачах, исследовались рамки применения моделей и сходимость численных схем.

### **Апробация результатов**

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: International Conference on Ultrafast Optical Science (UltrafastLight-2017, 3-5 октября 2017 г, Москва, Россия); 26<sup>th</sup> International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT'18, 9-14 сентября 2018 г., Таррагона, Испания); 3<sup>rd</sup> Annual HiLASE Workshop (14-17 октября 2018 г., Прага, Чехия); 27<sup>th</sup> International Conference on Advanced Laser Technologies (ALT'19, 9-14 сентября 2019 г., Прага, Чехия). По теме работы опубликованы 4 статьи в рецензированных изданиях, рекомендованных ВАК для представления основных результатов диссертации.

### **Положения выносимые на защиту**

1. Численная модель взаимодействия ультракоротких лазерных импульсов с металлами, позволяющая учитывать изменение оптических и теплофизических свойств металлов в процессе воздействия и проводить прямое сравнение с результатами экспериментов.
2. Экспериментальные данные по порогам модификации золота фемто- и пикосекундными лазерными импульсами.
3. Подход для определения доли электронов, вовлеченных в оптический отклик металла на воздействие лазерного импульса.
4. Результаты сопоставления имеющихся в литературе моделей, описывающих теплофизические и оптические свойства золота и цинка, демонстрирующие взаимосвязь теплофизических параметров и оптического отклика.

## **Личный вклад автора**

Личный вклад автора состоял в построении численной модели, проведении всех представленных в работе расчетов, непосредственном участии в экспериментах по измерению порогов модификации, сравнении расчетов с экспериментальными данными, анализе и интерпретации результатов, подготовке докладов и тезисов для конференций и написании статей для публикации.

## **Методы и методология исследования**

Теоретическое исследование воздействия ультракоротких лазерных импульсов на металлы проводилось на основе хорошо известной двухтемпературной модели, включающей уравнения теплопроводности для подсистем электронов проводимости и кристаллической решетки. Модель дополнена уравнениями для теплофизических параметров электронного газа, либо известных из литературы, либо вычисленных в данной работе. В модели предполагается, что оптические и теплофизические свойства электронного газа зависят от температуры электронов. При этом для описания отражательной способности используются различные современные модели. Кроме того, в модели учтена шероховатость облучаемой мишени. Для решения полной системы дифференциальных уравнений использовалась неявная консервативная конечно-разностная схема. Детально модель и методы расчета описаны в Главе 1.

Ключевой подход работы заключается в сопоставлении результатов расчетов с экспериментальными данными по порогам лазерной модификации золота (эксперименты данной работы) и отражательной способности золота и цинка при облучении ультракороткими лазерными импульсами. Эксперименты по определению порогов проведены для различных длин волн (800 и 1030 нм) и длительностей импульсов (фемто- и пикосекундных) для идентичных, хорошо контролируемых параметров поверхности. Измерение порогов основано на известном методе анализа зависимости площади пятна облучения от энергии лазерного импульса и описано в Главе 3. На основе сравнения расчетов с экспериментом анализируются области применимости моделей и необходимость их модификации для адекватного описания поведения облучаемых металлов.

# Глава 1. Фундаментальные процессы в металлах при воздействии ультракороткими импульсами лазерного излучения и методология исследования

## 1.1. Поглощение излучения электронной подсистемой и термализация

В металлах энергия лазерного излучения поглощается «газом» свободных электронов в результате обратного тормозного рассеяния. Затем она передается атомам кристаллической решетки за счет столкновений за характерные времена от нескольких пикосекунд до десятков пикосекунд в зависимости от вида металла [14]. При фемтосекундных лазерных импульсах возникает сильно неравновесное состояние, когда в течение импульса электроны нагреваются до высоких температур, тогда как атомарная/ионная решетка материала остается холодной. Вследствие такой неравновесности в случае фемтосекундной лазерной абляции реализуется объемный нагрев материала до сверхвысоких температур за ультракороткие времена.

Нагрев металлов фемтосекундными лазерными импульсами принято описывать с помощью двухтемпературной модели (ДТМ) [4-6,14]. В этой модели вводится температура электронов проводимости  $T_e$ , которая отличается от температуры решетки  $T_l$ . Для этих двух температур записываются уравнения теплопроводности, связанные между собой членом, описывающим обмен энергией между электронами и решеткой. В случае металлов глубина проникновения энергии лазерного излучения в материал составляет десятки нанометров, что гораздо меньше типичных размеров пятна облучения  $\sim 10 - 100$  мкм. Поэтому обычно уравнения ДТМ записываются для одномерного случая распространения тепла вглубь металла в следующем виде:

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( K_e \frac{\partial T_e}{\partial x} \right) - g(T_e - T_l) + S(x, t), \quad (1.1.1)$$

$$C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( K_l \frac{\partial T_l}{\partial x} \right) + g(T_e - T_l), \quad (1.1.2)$$

где  $S(x,t)$  – объемный источник тепла, описывающий поглощение энергии лазерного излучения электронами проводимости,  $x$  – расстояние вглубь мишени по нормали от её поверхности,  $C_e$ ,  $C_l$ ,  $K_e$ ,  $K_l$  – теплоемкости и теплопроводности

электронов и решетки соответственно,  $g$  – коэффициент, характеризующий скорость энергообмена между решеткой и электронами. Следует отметить, что член с теплопроводностью в правой части уравнения (1.1.2) может быть опущен, поскольку теплопроводность решетки вносит пренебрежимо малый вклад в отвод тепла из зоны поглощения на субнаносекундных временах.

Ввод температуры электронов оправдан тем, что время релаксации подсистемы электронов к равновесному состоянию в рассматриваемых условиях порядка или меньше 1 фс. Минимальная плотность энергии в настоящей работе  $10^3$  Дж/м<sup>3</sup>, характерная глубина поглощения  $\sim 20$  нм, а максимальный коэффициент отражения  $R \sim 0,93$ , следовательно, минимальная поглощенная энергия составляет  $\sim 3,5 \times 10^9$  Дж/м<sup>3</sup>. В [15] на основе решения уравнения Больцмана для функции распределения электронов показано, что при  $10^9$  Дж/м<sup>3</sup> и выше термализация электронной подсистемы может считаться мгновенной, что обосновывает использование концепции температуры электронов.

Моделирование проведено для импульсов титан-сапфирового лазера (длина волны  $\lambda = 800$  нм, длительность импульса 124 фс) и импульсов иттербиевого лазера с диодной накачкой PHAROS ( $\lambda = 1030$  нм, длительность 260 фс и 7 пс). Временная и пространственная (по радиусу лазерного пучка) формы импульсов хорошо аппроксимируются гауссовой зависимостью. Объемный источник фемтосекундного лазерного излучения в металле можно записать в виде:

$$S(r, x, t) = \alpha(x, t)I(r, x, t), \quad (1.1.3)$$

где  $I$  – интенсивность лазерного излучения,  $\alpha$  – коэффициент поглощения материала, который в общем виде может зависеть от многих факторов, таких как температура и плотность электронов, а значит является функцией времени и пространства. Отметим, что в подавляющем большинстве существующих моделей величина  $\alpha$  считается постоянной. На поверхности материала интенсивность лазерного излучения записывается как:

$$I(r, t) = \frac{F(1-R)}{\tau} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[ -4 \ln 2 \left( \frac{t-t_m}{\tau} \right)^2 \right] \exp \left[ -2 \left( \frac{r}{r_0} \right)^2 \right] \quad (1.1.4)$$



где  $F$  – пиковая плотность энергии лазерного излучения,  $R$  – коэффициент отражения,  $t_m$  – время от начала расчета до максимума лазерного импульса,  $\tau$  – длительность импульсов по FWHM (full width at half maximum или полная ширина на полувысоте),  $r_0$  – радиус пятна облучения.

Ослабление лазерного излучения при его распространении вглубь материала определяется коэффициентом поглощения по закону Ламберта-Бэра:

$$\frac{dI}{dx} = -\alpha(x)I(x), \quad (1.1.5)$$

При недостаточной полировке материал может иметь коэффициент отражения, существенно отличный от значений, приводимых в справочниках. Поэтому учет шероховатости очень важен для корректного сравнения с результатами численного моделирования. Для рассматриваемых в данной работе металлов с малой шероховатостью (среднеквадратичная шероховатость  $\sigma < 0,2\lambda$ ) зависимость коэффициента отражения от шероховатости описывается в виде [16]:

$$R_r = R_p \exp\left(-\left(\frac{4\pi\sigma}{\lambda}\right)^2\right) \quad (1.1.6)$$

где  $R_r$ ,  $R_p$  – коэффициенты отражения шероховатой и идеально полированной поверхностей соответственно. Таким образом, зная отражение идеальной поверхности из литературы и измерив отражение образца при малых энергиях импульса, можно легко вычислить его шероховатость. Следует отметить, что в данной работе впервые учтено влияние шероховатости поверхности при моделировании на основе ДТМ.

Начальная (фоновая) температура электронов и решетки мишени полагалась равной 300 К. На поверхности облучаемого материала, задавалось граничное условие равенства нулю потока тепла через границу:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)\Big|_{x=0} = 0. \quad (1.1.7)$$

Это условие означает отсутствие потерь тепла с поверхности материала (т.е., отсутствие уноса материала, поскольку абляция начинается на временах, значительно превышающих длительность импульса, и пренебрежимо малые радиационные потери для фс импульсов [3]). Дальняя граница расчетной области

располагалась достаточно глубоко в материале, так чтобы температура на ней оставалась равной фоновой в процессе расчетов.

В ряде случаев возникает необходимость решения ДТМ для всего пятна облучения. Так, например, коэффициент отражения является переменным в пятне облучения вследствие неравномерного нагрева пятна импульсами гауссовой формы. Для сравнения с экспериментами, где измеряется отражение всего лазерного пучка от поверхности материала, в расчетах необходимо проводить интегрирование отраженного излучения как по времени, так и по пятну облучения. В данной работе вместо решения сложной и ресурсоемкой двумерной задачи реализована псевдодвумерная задача. Суть её заключается в предположении, что слои, находящиеся на разном расстоянии от центра пятна облучения, независимы друг от друга (т.е., перенос тепла происходит только в направлении, перпендикулярном поверхности материала, а теплопроводностью вдоль поверхности можно пренебречь). Как уже упоминалось выше, такой подход оправдан для коротких импульсов, поскольку размер пятна облучения намного больше глубины проникновения излучения ( $\sim 10-100$  мкм  $\gg$   $\sim 20$  нм). Это дает возможность по-прежнему использовать одномерную ДТМ для каждой точки пятна облучения.

## **1.2. Поведение теплофизических параметров электронного газа при ультрабыстром нагреве (золото, цинк)**

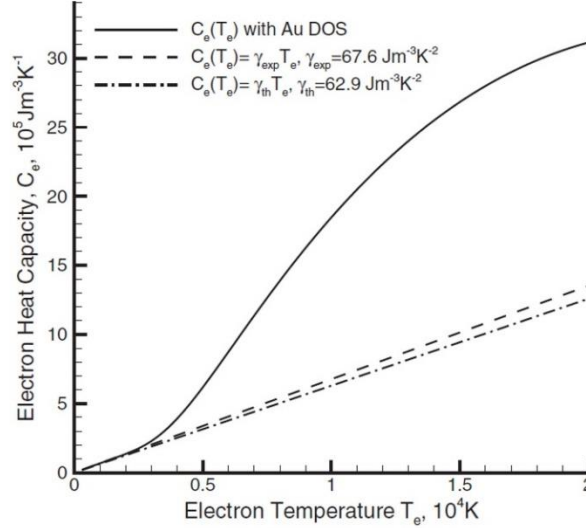
При температурах электронов, меньших энергии Ферми (5-10 эВ для рассматриваемых металлов), теплоемкость и теплопроводность электронов обычно описываются линейными зависимостями от температуры, а коэффициент электрон-фононного взаимодействия полагается постоянной величиной [4]:

$$K_e = K_{e0} \frac{T_e}{T_l}, \quad C_e = A_e T_e, \quad g = const. \quad (1.2.1)$$

Однако теоретические исследования, основанные на анализе плотности состояний электронов, показали, что для многих металлов эти параметры являются сильными нелинейными функциями температуры уже при  $T_e \sim 0,5$  эВ, что особенно ярко выражено для переходных и благородных металлов [17]. Учет

этого эффекта значительно улучшает теоретическое описание нагрева металлов ультракороткими лазерными импульсами.

На рисунке 1 из работы [17] приведено сравнение теплоемкости электронов в золоте при их лазерном нагреве, описываемой по традиционным моделям линейной зависимостью (штриховая и штрихпунктирная линии) и рассчитанной по теории плотности электронных состояний (DOS, сплошная линия).



**Рисунок 1.** Зависимости теплоемкости электронов от температуры, используемые в различных численных исследованиях [17].

В данной работе использованы данные для золота, полученные в работе [17] на основе теории плотности электронных состояний. Для прямого использования данных [17] в ДТМ выполнена аппроксимация теплоемкости электронов и коэффициента электрон-фононного взаимодействия аналитическими функциями:

$$C_e = 10^5 \times (0,7207 - 6,7589 \tilde{T}_e + 50,74116 \tilde{T}_e^2 - 32,73731 \tilde{T}_e^3 + 6,44355 \tilde{T}_e^4) \text{ [Дж/(м}^3\text{К)]}, \quad (1.2.2)$$

$$g = \begin{cases} 10^{17} \times (0,3905 - 2,02752 \tilde{T}_e + 6,98567 \tilde{T}_e^2 - 5,765999 \tilde{T}_e^3 + 1,92621 \tilde{T}_e^4 - 0,23943 \tilde{T}_e^5) \text{ [Вт/(м}^3\text{К)]} & \text{при } T_e > 2600\text{K} \\ 2,6 \times 10^{16} \text{ [Вт/(м}^3\text{К)]} & \text{при } T_e < 2600\text{K}. \end{cases} \quad (1.2.3)$$

Теплопроводность электронного газа в металлах может быть записана в виде [17]

$$K_e = v_f^2 C_e / 3v_e \text{ [Вт/(м}^3\text{К)]}, \quad (1.2.4)$$

где  $\tilde{T}_e = T_e/10^4$ ,  $v_f = 1390$  км/с – скорость Ферми в золоте,  $v_e = AT_e^2 + VT_l$  [с<sup>-1</sup>] – полная частота столкновения электронов (между собой и с ионами решетки).

Следует отметить, что недавние исследования по визуализации сверхбыстрого плавления золота на атомарных масштабах [18] показали, что постоянное (в течение действия лазерного импульса) значение коэффициента электрон-фононного взаимодействия точнее описывает динамику передачи энергии между электронной и решеточной подсистемами, чем его зависимость от температуры электронов, полученная на основе плотности электронных состояний. При этом, однако, необходимо варьировать величину  $g$  в зависимости от плотности энергии в лазерном импульсе. Так, при энергиях близких к порогу плавления следует использовать  $g = 2,2 \times 10^{16}$  Вт/(м<sup>3</sup>К), и эта величина увеличивается при росте энергии в импульсе [18]. Видимо, это связано с тем, что за время импульса электронная подсистема не успевает релаксировать к равновесию по плотности электронных состояний, предполагаемому в [17].

Для цинка в литературе нет зависимостей для параметров электронного газа, полученных на основе плотности электронных состояний, что связано с чрезвычайно сложной зонной структурой этого металла. В данной работе для цинка использованы простые зависимости (1.2.1), за исключением электронной теплопроводности, описываемой зависимостью (1.2.4) со следующими параметрами:  $v_f = 1,83 \times 10^6$  м/с,  $A_e = 81,9$  Дж/м<sup>3</sup>,  $g = 6 \times 10^{16}$  Вт/(м<sup>3</sup>К).

Для расчета коэффициентов  $A$  и  $B$  в (1.2.4) для цинка использовался следующий метод, предложенный Ченпингом Ву [19]. При температуре плавления цинка ( $T_m = 693$  К) электронная теплопроводность  $K_e = 50$  Вт/(м·К) [20]. При столь низких температурах вклад электрон-электронного рассеивания обычно пренебрежимо мал, так что  $AT_e^2 \ll VT_l$ , а электронная теплоемкость ещё достаточно точно описывается линейной зависимостью от температуры (1.2.2). При этом из [17] можно оценить:

$$A_e = \frac{\pi^2 n_e k_B^2}{2E_F}, \quad (1.2.5)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $n_e = 1,315 \times 10^{29} \text{ м}^{-3}$  – плотность электронов проводимости,  $E_F = 9,47 \text{ эВ}$  – энергия Ферми.

Таким образом, при температуре плавления цинка из формул  $\nu_e = VT_l [\text{с}^{-1}]$  и (1.2.4) получаем  $B = 1,82 \times 10^{12} \text{ К}^{-1}\text{с}^{-1}$ . Однако эта величина не дает хорошего согласия с данными по отражению цинка при нормальных условиях. Следуя теории, приведенной в [21], вводим скалирующий фактор  $k_s = 3$ , дающий  $B = 5,5 \times 10^{12} \text{ К}^{-1}\text{с}^{-1}$ . Такая величина дает хорошее согласие с данными по оптическим параметрам цинка при нормальных условиях [22].

Расчет параметра  $A$  можно выполнить, основываясь на формулах (13) и (21) из [23], которые описывают частоту электрон-электронных столкновений в фермионных системах как:

$$\nu_{ee} = AT_e^2 = \frac{\pi^2 \sqrt{3} \omega_p (\pi k_B T_e)^2 + (E - E_F)^2}{128 E_F^2} \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{-E + E_F}{k_B T_e}\right)}. \quad (1.2.6)$$

Предполагая, что распределение Ферми и, значит, температура электронов установились, можно сделать оценку  $E - E_F = k_B T_e$  и с учетом плазменной частоты  $\omega_p = 2,05 \times 10^{16} \text{ с}^{-1}$  получить  $A = 1,805 \times 10^6 \text{ К}^{-2}\text{с}^{-1}$ .

Аналогичным способом были рассчитаны коэффициенты для золота  $A = 1,2 \times 10^7 \text{ К}^{-2}\text{с}^{-1}$ ,  $B = 1,23 \times 10^{11} \text{ К}^{-1}\text{с}^{-1}$ .

Так как кристалл цинка имеет гексагональную плотноупакованную структуру, схожую с титаном, в ряде расчетов предполагалось, что, по аналогии с титаном [17], теплоемкость цинка должна достигать максимального значения при некоторой температуре электронов и прекращать расти далее.

### 1.3. Температурные зависимости оптических параметров золота и цинка

Необходимо подчеркнуть, что в большинстве работ по моделированию воздействия ультракороткими импульсами на материалы, предполагается, что оптические свойства металлов не меняются в процессе облучения и, соответственно, поглощенную энергию можно оценить по отражательной способности при нормальных условиях [4-7,14]. В другом широко распространенном подходе исходно рассматривается только поглощенная

энергии, когда величина  $(1 - R)$  в уравнении (1.1.4) заменяется на 1 [4,7-9]. Такие подходы не позволяют проводить прямое сравнение теории с экспериментом, в котором обычно известна падающая энергия, а поглощенная энергия может значительно отличаться от предсказаний модели вследствие изменения коэффициента отражения в процессе облучения. Поведение отражательной способности металлов при импульсном лазерном облучении является одним из ключевых, крайне сложных вопросов, ответ на который необходим для полного понимания ультрабыстрых процессов в металлах, включая плавление, эволюцию стрессов, абляцию, формирование кратеров, кристаллографические изменения, возникновение дефектов. В последние годы вопросам ультрабыстрого изменения оптических свойств материалов посвящается все больше внимания [10-13,21,24].

Для определения оптических свойств металлов широко используется модель Друде [25], которая описывается следующими уравнениями:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \varepsilon_0 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\nu_e)} \quad (1.3.1)$$

$$n = \sqrt{0.5(\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2})}, \quad (1.3.2)$$

$$k = \sqrt{0.5(-\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2})} \quad (1.3.3)$$

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad (1.3.4)$$

$$\alpha = \frac{2\omega k}{c}, \quad (1.3.5)$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая функция материала, зависящая от частоты излучения  $\omega$ ,  $\omega_p = \sqrt{4\pi n_e e^2 / m_e}$  – плазменная частота,  $c$  – скорость света,  $n$  и  $k$  – показатели преломления и поглощения в среде.

В общем случае при определенной длине волны коэффициент отражения металла можно скорректировать для соответствия экспериментальным данным с помощью варьирования плазменной частоты и частоты столкновений электронов [26]. Однако данная модель плохо описывает оптические свойства металлов в широком диапазоне длин волн при фиксированных параметрах  $\omega_p$  и  $\nu_e$ . В работе [24] были рассмотрены имеющиеся на данный момент в литературе вариации

этой модели и предложена новая модель. Случай с  $\varepsilon_0 = 1$  в выражении (1.3.1) был назван простой моделью Друде («simple Drude model»), а при  $\varepsilon_0 \neq 1$  – улучшенной моделью Друде («modified Drude model»). Таким образом, было предложено ввести величину  $\varepsilon_0 \neq 1$  в качестве дополнительного параметра подгонки результатов модели к экспериментальным данным. Однако для золота было показано, что обе эти модели не удовлетворяют экспериментальным данным в диапазоне длин волн 250-1000 нм. Тогда в работе [24] была опробована модель Друде-Лоренца, в которой учитывается влияние связанных электронов:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} - \sum_{j=1}^k \frac{f_j \Omega_L^2}{(\omega^2 - \Omega_j^2) + i\omega\Gamma_j}. \quad (1.3.6)$$

Здесь  $\Omega_L$  и  $\Gamma_j$  – соответственно сила осциллятора (величина, определяющая вероятность переходов между энергетическими уровнями связанных электронов) и ширина спектра Лоренцевых осцилляторов,  $f_j$  – весовой фактор. Обычно в сумме уравнения (1.3.6) используется от одного до пяти членов (осцилляторов) [27,28], тогда как в работе [24] для золота используется один Лоренцев член. Эта модель в целом лучше согласуется с экспериментальными данными для оптических свойств золота при комнатной температуре на всем указанном выше диапазоне длин волн, однако по-прежнему она далека от идеального описания эксперимента. Поэтому в [24] была предложена комбинация описанных выше моделей, названная расширенной моделью Друде («extended Drude model»), которая хорошо согласуется с измерениями отражения золота при нормальных условиях на длинах волн более 500 нм:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} - \frac{f\Omega_L^2}{(\omega^2 - \Omega_L^2) + i\omega\Gamma_L}. \quad (1.3.7)$$

В Таблице 1 приведены параметры модели Друде-Лоренца с пятью членами в сумме для золота, взятые из работы [27]. Найти аналогичные данные для цинка в литературе не удалось. В Таблице 2 приведены значения параметров расширенной модели Друде для золота из работы [24] и найденные в расчетах данной работы параметры для цинка, адекватно описывающие отражательную

способность в том же диапазоне длин волн (эффективные частоты электронных столкновений даны выше в разделе 1.2).

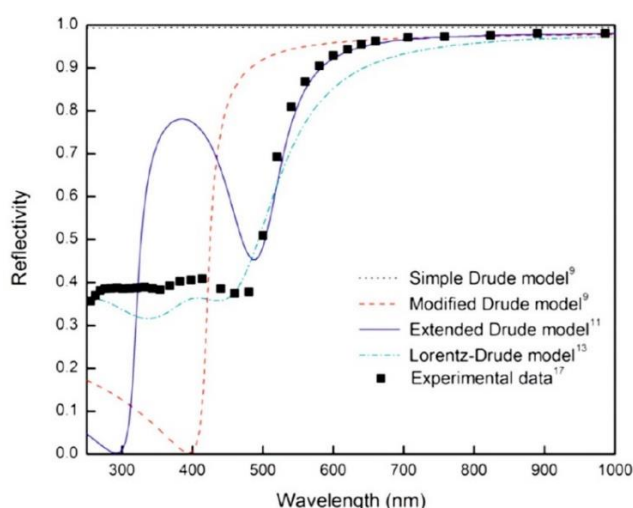
**Таблица 1.** Параметры модели Друде-Лоренца для золота.

Золото	$j = 1$	$j = 2$	$j = 3$	$j = 4$	$j = 5$
$f_j$	0,024	0,01	0,071	0,601	4,384
$\Omega_j, c^{-1}$	$6,3 \times 10^{14}$	$1,3 \times 10^{15}$	$4,5 \times 10^{15}$	$6,5 \times 10^{15}$	$2 \times 10^{16}$
$\Gamma_j, c^{-1}$	$3,7 \times 10^{14}$	$5,2 \times 10^{14}$	$1,3 \times 10^{15}$	$3,8 \times 10^{15}$	$3,4 \times 10^{15}$

**Таблица 2.** Параметры расширенной модели Друде.

	$\omega_p, c^{-1}$	$\epsilon_0$	$f$	$\Omega_L, c^{-1}$	$\Gamma_L, c^{-1}$
Золото	$1,328 \times 10^{16}$	5,9673	1,09	$4,085 \times 10^{15}$	$0,659 \times 10^{15}$
Цинк	$2,05 \times 10^{16}$	5	1,09	$2,186 \times 10^{15}$	$0,255 \times 10^{15}$

Рисунок 2 из работы [24] дает сравнение перечисленных выше моделей с экспериментальными данными для золота при низких интенсивностях облучения, т.е., при отсутствии нагрева материала (заметим, что именно такие данные обычно приводятся в справочной литературе по оптическим свойствам веществ).



**Рисунок 2.** Зависимости отражения золота от длины волны излучения для ряда оптических моделей в сравнении с экспериментальными данными [24].

Следует отметить, что в некоторых работах при определении источника энергии (1.1.3) вводится добавка  $\lambda_{ball}$ , учитывающая глубину проникновения неравновесных баллистических электронов [4]. Кроме того, для случаев



многокомпонентных материалов используется теория эффективной оптической среды Лоренца-Лоренца [29], которая в рамках данной работы применена для случая формирования периодических структур на поверхности металла (на примере хрома) посредством лазерного оксидирования [30].

#### 1.4. Численная реализация

Для решения задачи описания динамического изменения оптических свойств металлов в процессе воздействия ультракороткими импульсами лазерного излучения использовалась неявная консервативная конечно-разностная схема с порядком аппроксимации  $O(\Delta x^2, \Delta t)$ . Необходимость использования неявной схемы связана с тем, что, хотя явные схемы являются более простыми для реализации, они имеют существенные ограничения относительно шагов по времени, связанные с устойчивостью схемы. Это приводит к значительному увеличению времени, требуемого для проведения численных расчетов. Неявные схемы являются безусловно устойчивыми и экономичными [31].

В схеме искомыми величинами были внутренние энергии электронов  $\varepsilon_e = \int C_e dT_e$  и решетки  $\varepsilon_l = C_l T_l$ :

$$\frac{\varepsilon_{e_j}^{i+1} - \varepsilon_{e_j}^i}{\Delta t} = \frac{K_{e_{j+0.5}}^i T_{e_{j+1}}^{*i+1} - K_{e_{j+0.5}}^i T_{e_j}^{*i+1} - K_{e_{j-0.5}}^i T_{e_j}^{*i+1} + K_{e_{j-0.5}}^i T_{e_{j-1}}^{*i+1}}{\Delta x^2} - g(T_{e_j}^i)(T_{e_j}^i - T_{l_j}^i) + S_j^i, \quad (1.4.1)$$

$$\frac{\varepsilon_{l_j}^{i+1} - \varepsilon_{l_j}^i}{\Delta t} = \frac{K_l \varepsilon_{l_{j+1}}^{i+1} - 2\varepsilon_{l_j}^{i+1} + \varepsilon_{l_{j-1}}^{i+1}}{\Delta x^2} + g(T_{e_j}^i)(T_{e_j}^i - T_{l_j}^i), \quad (1.4.2)$$

$$T_{e_j}^{*i+1} = T_{e_j}^i + \left(\frac{\partial \varepsilon_e}{\partial T_e}\right)_j^i (\varepsilon_{e_j}^{i+1} - \varepsilon_{e_j}^i). \quad (1.4.3)$$

Здесь и далее индексы  $j$  и  $i$  относятся к точкам пространственной сетки и временным слоям, соответственно.

В приведенной выше схеме для определения температуры электронов  $T_{e_j}^{i+1} = T_e(\varepsilon_{e_j}^{i+1})$  в случае зависимости (1.2.2) использовался метод Ньютона. Сходимость достигалась не более чем за 3 итерации при использовании  $T_{e_j}^i$  в качестве начального приближения.

Зависимость  $\varepsilon_l^{i+1}(T_l)$  также учитывала плавление следующим образом:

$$T_l = \begin{cases} \varepsilon_l/C_l & \text{при } \varepsilon_l < C_l T_m \\ (\varepsilon_l - H_m)/C_l & \text{при } \varepsilon_l > C_l T_m + H_m \\ T_m & \text{при } C_l T_m < \varepsilon_l < C_l T_m + H_m \end{cases} \quad (1.4.4)$$

Соответственно для  $\frac{\partial \varepsilon_l}{\partial T_l}$  получаем формулу:

$$\begin{cases} \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial T_l} = 0, & \text{при } \varepsilon_l > C_l T_m \text{ и } \varepsilon_l < C_l T_m + H_m \\ \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial T_l} = C_l, & \text{при } \varepsilon_l < C_l T_m \text{ или } \varepsilon_l > C_l T_m + H_m \end{cases} \quad (1.4.5)$$

Для решения системы разностных уравнений (1.4.1)-(1.4.2) использовался метод прогонки. Для этого каждое уравнение записывалось следующим образом:

$$A_j^i X_{j-1}^{i+1} - C_j^i X_j^{i+1} + B_j^i X_{j+1}^{i+1} = F_j^i. \quad (1.4.6)$$

Решение ищется в виде:

$$X_{j-1}^{i+1} = \chi_{j-1}^i X_j^{i+1} + \nu_{j-1}^i, \quad (1.4.7)$$

$$\text{где } \chi_j^i = \frac{B_j^i}{C_j^i - A_j^i \chi_{j-1}^i}, \quad \nu_j^i = \frac{A_j^i \nu_{j-1}^i - F_j^i}{C_j^i - A_j^i \chi_{j-1}^i}. \quad (1.4.8)$$

Из граничного условия (1.1.7) имеем:  $\chi_0^n = 1$ ;  $\nu_0^n = 0$ .

Для учета двухмерности задачи (раздел 1.1) вводилась равномерная сетка по радиусу пятна облучения  $r_k$  с шагом  $dr$ . При каждом значении  $r_k$  решалась одномерная задача по направлению  $x$  (вглубь мишени) с источником излучения, задаваемым формулой (1.1.4). После вычисления поглощенной на расстоянии  $r_k$  от центра пятна энергии  $E_{A_k}(r_k)$  интегральное значение поглощенной энергии  $E_A$  по всему радиусу лазерного пучка вычислялось по формуле:

$$E_A = \frac{\pi}{2} \sum (E_{A_k} + E_{A_{k+1}}) \times (r_{k+1}^2 - r_k^2) \quad (1.4.9)$$

Энергия в падающем пучке рассчитывалась следующим образом:

$$E_l = \frac{\pi}{2} \sum (S(r_k) + S(r_{k+1})) \times (r_{k+1}^2 - r_k^2) \quad (1.4.10)$$

Тогда интегральный коэффициент отражения  $R = 1 - E_A/E_l$ . Радиус пятна облучения  $r_s$  и шаг сетки вдоль поверхности образца  $dr$  выбирались таким образом, чтобы при увеличении радиуса и уменьшении ширины кольцевой зоны интегрирования результат не менялся.

## Глава 2. Моделирование изменения отражательной способности золота и цинка под действием фемтосекундного лазерного излучения

### 2.1 Условия облучения

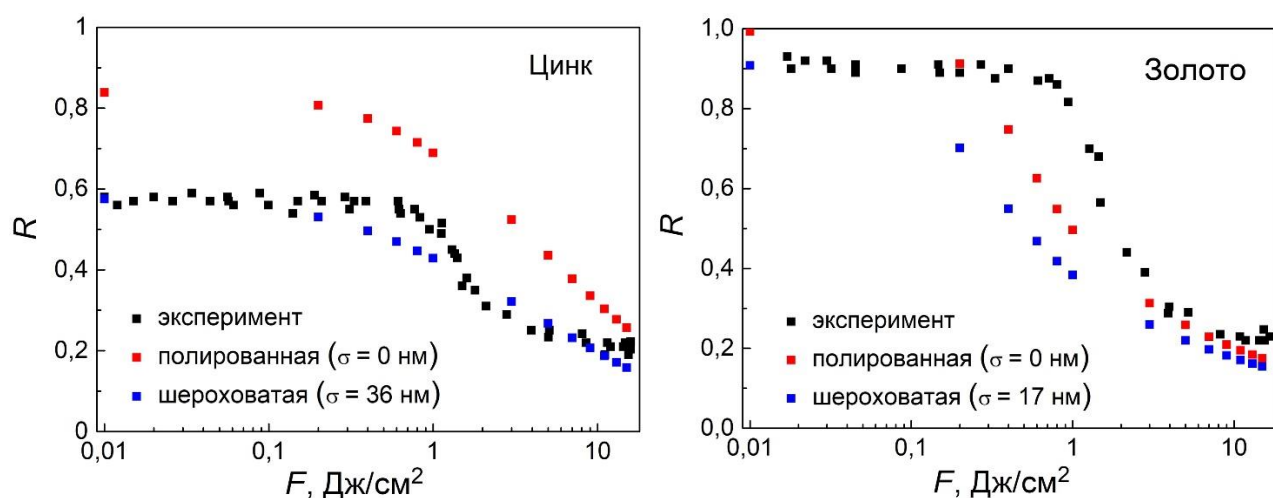
Моделирование выполнено для условий экспериментов по отражению металлами фемтосекундных лазерных импульсов, проведенных в Университете Рочестера [16]. В экспериментах с помощью полуэллиптического отражателя измерялись полное отражение  $R$  от поверхности (зеркальное и диффузное) в зависимости от интенсивности и числа лазерных импульсов. Недавно авторы [16] провели измерения по отражению мишенями из золота и цинка импульсов титан-сапфирового лазера ( $\lambda = 800$  нм, длительность импульса 66 фс) и любезно предоставили результаты до их публикации автору данной работы с целью проведения моделирования для условий экспериментов [32].

Исходные (до облучения) коэффициенты отражения  $R_0$  используемых образцов золота и цинка на длине волны 800 нм были измерены при очень низких интенсивностях импульсов и составили 0,92 и 0,57 соответственно. Это значительно ниже значений, приводимых в справочниках (0,975 для золота и 0,83 для цинка [25]) Причиной этого, скорее всего, является значительная шероховатость экспериментальных образцов. Поскольку этот параметр является важным для моделирования, для оценки исходной шероховатости были проведены предварительные расчеты интегрального отражения золота и цинка для различных шероховатостей поверхности  $\sigma$  с использованием простой модели Друде (см. раздел 1.3). Сравнение результатов расчетов для идеально гладкой и шероховатой поверхностей показано на рисунке 3. При низких плотностях энергии излучения ( $F < 1$  Дж/см<sup>2</sup>) экспериментальные значения  $R$  практически не зависят от  $F$  и соответствуют исходному коэффициенту отражения  $R_0$ . Из условия наилучшего совпадения экспериментальных и расчетных значений  $R_0$  (найденному в расчете для  $F = 0,01$  Дж/см<sup>2</sup>) были определены шероховатости исходных образцов  $\sigma$ , составившие 36 нм для цинка и 17 нм для золота (рисунок

3). Все дальнейшие расчеты проведены с этими значениями  $\sigma$ . В Таблице 3 приведены теплофизические параметры металлов, используемые в расчетах.

**Таблица 3.** Теплофизические параметры золота и цинка [33].

	$C_l, [\text{Дж}/(\text{м}^3\text{К})]$	$H_m, [\text{Дж}/\text{м}^3]$	$T_m, \text{K}$
Золото	$2,5 \times 10^6$	$1,3 \times 10^9$	1337
Цинк	$2,78 \times 10^6$	$7,9 \times 10^8$	693

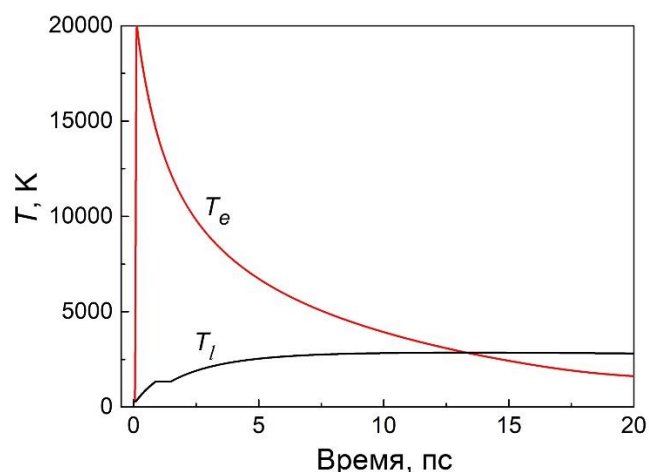


**Рисунок 3.** Расчетные зависимости интегрального коэффициента отражения от плотности энергии излучения для идеально полированной и шероховатой поверхности цинка (слева) и золота (справа). Черными квадратами здесь и далее приведены экспериментальные данные [32].

## 2.2 Золото

### 2.2.1. Динамика лазерного нагрева

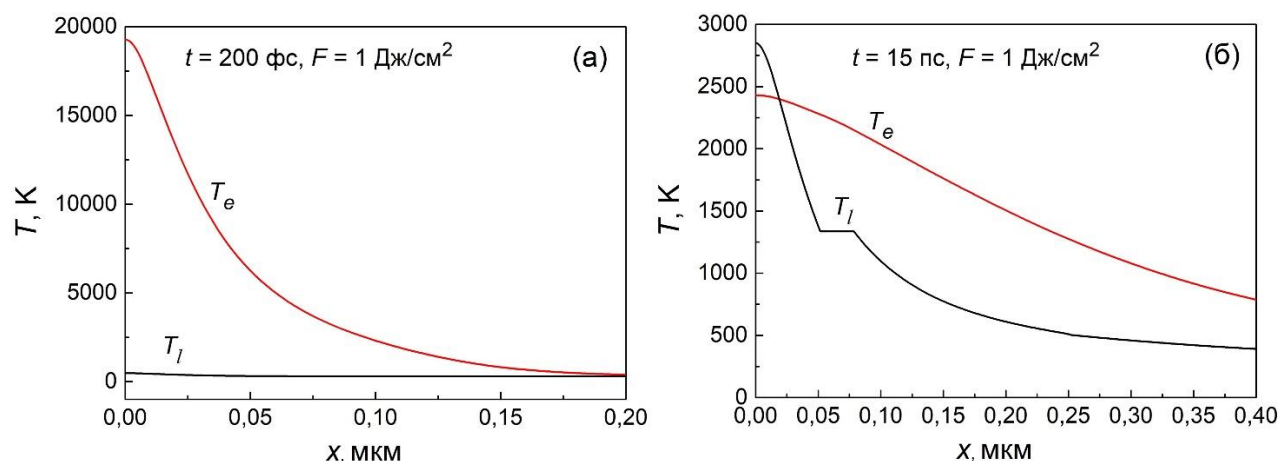
Рассмотрим результаты задачи о нагреве металла фемтосекундными импульсами. На рисунке 4 показана динамика температур электронов и решетки золота на облучаемой поверхности при плотности энергии в импульсе  $F = 1 \text{ Дж}/\text{см}^2$ . Видно, что за время действия импульса электроны проводимости нагреваются до высоких температур вплоть до десятков тысяч градусов, тогда как решетка остается холодной. Выравнивание температур электронов и решетки — относительно медленный процесс по сравнению с длительностью импульса — наступает для золота примерно к 13 пс после действия импульса (рисунок 4).



**Рисунок 4.** Динамика изменения температур электронов и решетки на поверхности золота ( $x = 0$ ) при  $F = 1 \text{ Дж/см}^2$ .

На рисунке 5 даны профили температур электронов и решетки вглубь образца золота для режима облучения, соответствующего рисунку 4. Рисунок 5(а) показывает пространственные распределения температур, формирующиеся к концу действия лазерного импульса, а рисунок 5(б) – к моменту, когда разница температур электронов и решетки незначительна. Видно, что за времена электрон-решеточной релаксации глубина прогрева увеличивается более чем в двое, что определяется теплопроводностью электронов проводимости. Интересно, что в разных областях образца, электроны могут иметь температуру как выше, так и ниже температуры решетки. Понижение температуры электронов ниже температуры решетки связано с эффектами теплопроводности электронов. Электроны отводят тепло вглубь материала, одновременно передавая часть энергии решетке. При больших градиентах температуры электронов отвод тепла вглубь образца становится очень эффективным. Это может приводить к падению температуры электронов ниже уровня решетки в поверхностном слое материала, тогда как в глубине, где градиенты ниже, электроны остаются более нагретыми, чем решетка. При этом вблизи поверхности, согласно уравнениям ДТМ (1.1.1)-(1.1.2), передача тепла начинает осуществляться от решетки к электронам.

На рисунках 4 и 5(б) видны полочки на графиках температуры решетки, которые соответствуют плавлению. При этом отсутствуют характерные отклонения от горизонтали, имеющие место при описании плавления с помощью

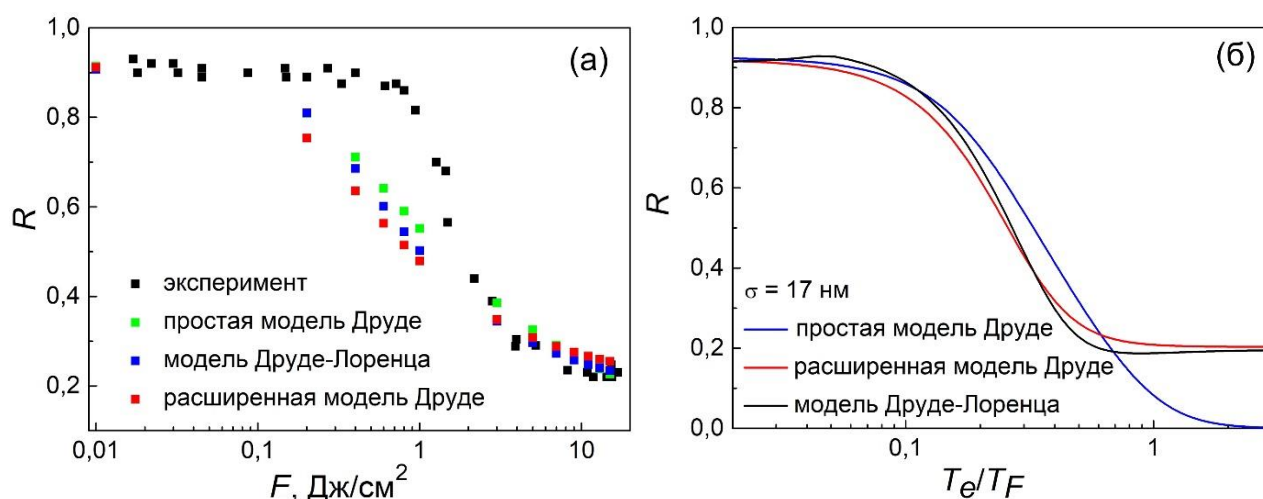


**Рисунок 5.** Распределения температур электронов и решетки вглубь мишени из золота после окончания действия импульса (а) и на момент времени 15 пс (б) при  $E = 1 \text{ Дж/см}^2$ .

численного аналога  $\delta$ -функции [34]. Это говорит о преимуществе используемого в настоящей работе метода описания процесса лазерного плавления.

### 2.2.2 Интегральное отражение. Сравнение с экспериментом.

На рисунке 6(а) представлено сравнение с экспериментом [32] зависимостей интегрального отражения от плотности энергии для простой и расширенной моделей Друде и модели Друде-Лоренца. На рисунке 6(б) даны температурные зависимости коэффициента отражения для разных моделей. Видно, что разница между моделями для условий эксперимента не очень существенна. Это обусловлено тем, что даже при  $15 \text{ Дж/см}^2$  максимально достигаемая температура электронов составляет лишь около  $50\,000 \text{ К} \leq 0,5T_F$  ( $T_F$  – температура Ферми), а как видно из рисунка 6(б), существенное различие между коэффициентами отражения по разным моделям начинается с уровня температуры  $\sim(0,8 - 0,9)T_F$ .

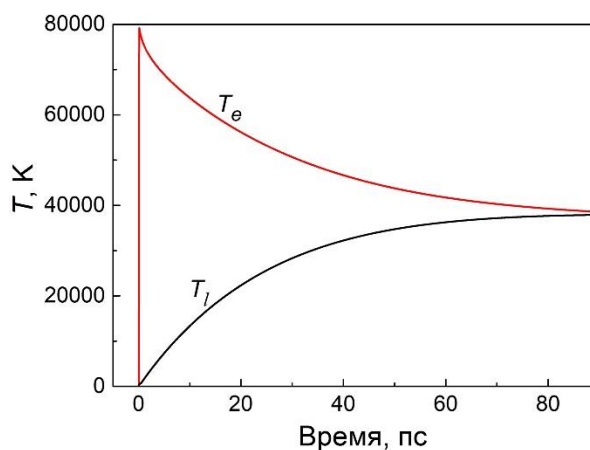


**Рисунок 6.** (а) Сравнение зависимостей интегрального отражения от плотности энергии, полученных при использовании различных моделей, с экспериментом [32]. (б) Зависимость коэффициента отражения от температуры электронов для трех оптических моделей.

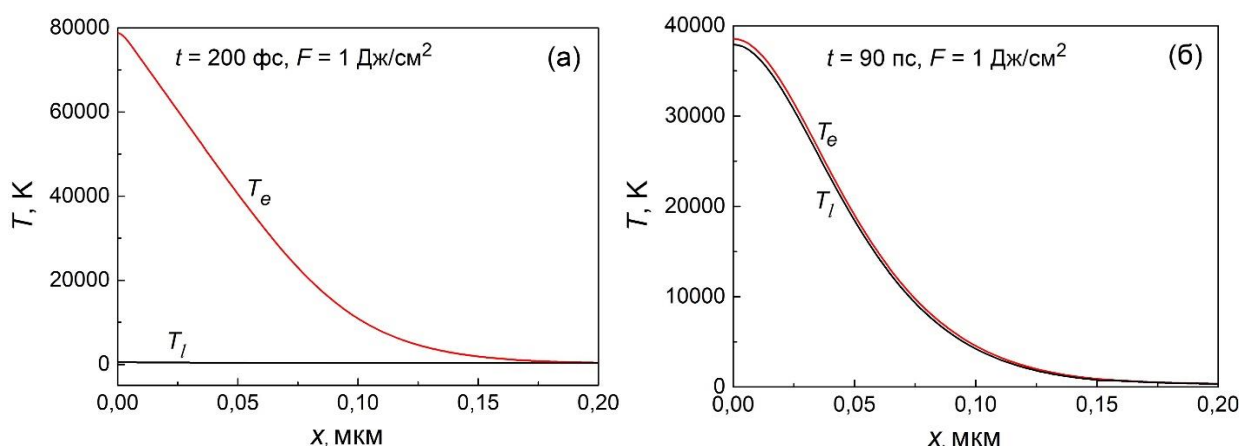
## 2.3 Цинк

### 2.3.1 Динамика нагрева

На рисунке 7 показана эволюция температур электронов и решетки во времени на поверхности образца при плотности энергии в импульсе  $F = 1 \text{ Дж/см}^2$ . Видно, что, как и для золота, за время действия фемтосекундного импульса решетка остается холодной в отличие от сильно нагретого электронного газа. Однако, в отличие от золота, даже при умеренных интенсивностях лазерного излучения температура электронов достигает величин порядка температуры Ферми. При этом выравнивание температур электронов и решетки наступает значительно позже, чем у золота. Вследствие столь сильного нагрева электронов их теплопроводность падает (согласно выражению (1.2.4),  $K_e \sim \nu_e^{-1} \sim T_e^{-2}$ ). Таким образом, в отличие от золота глубина прогрева мишени даже за пикосекундные времена меняется мало (рисунок 8), и уменьшение температуры электронов происходит главным образом вследствие передачи энергии решетке. В результате решетка может нагреваться в поверхностном слое до температур в десятки тысяч градусов и переходить в состояние газовой плазмы ещё до завершения электрон-решеточной релаксации [34].



**Рисунок 7.** Динамика температур на поверхности цинка при  $F = 1 \text{ Дж/см}^2$ .



**Рисунок 8.** Распределения температур электронов и решетки вглубь мишени из цинка после окончания действия импульса (а) и на момент времени 90 пс, когда достигнуто выравнивание температур между электронной и решеточной подсистемами (б) при  $F = 1 \text{ Дж/см}^2$ .

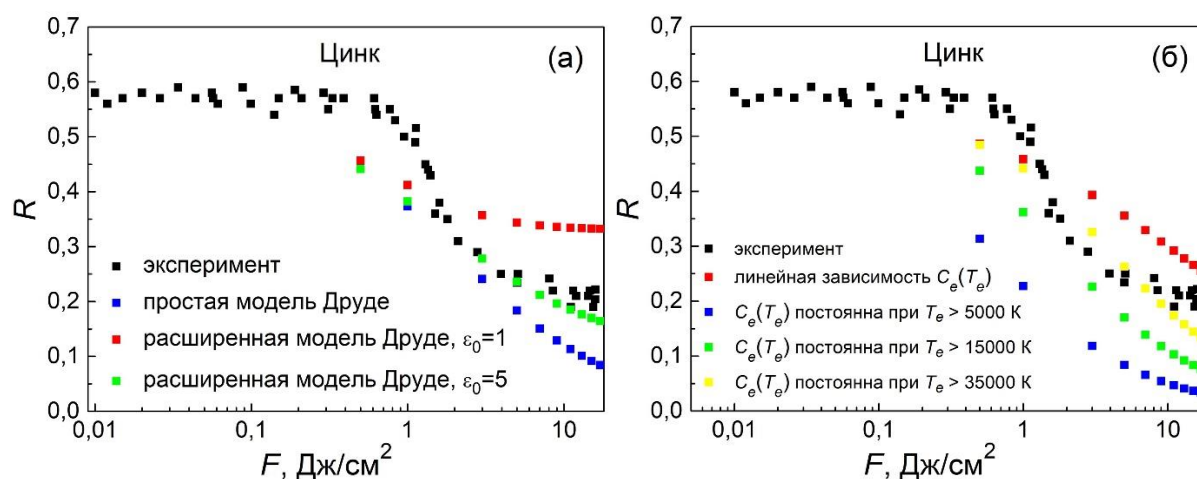
### 2.3.2 Интегральное отражение и сравнение с экспериментом

На рисунке 9(а) показано сравнение с экспериментом зависимостей интегрального отражения цинка от плотности энергии, полученных при использовании различных моделей. Для расширенной модели Друде были рассмотрены несколько значений  $\epsilon_0$ . Поведение отражения для каждой модели качественно аналогично таковому для золота (рисунок б(а)), но из-за более высоких температур электронов в цинке (вплоть до нескольких температур Ферми при плотностях энергии импульса больше  $20 \text{ Дж/см}^2$ ), разница между простой и расширенной моделями Друде более значительна. Кроме того, найдено,



что при варьировании  $\varepsilon_0$  можно добиться лучшего описания отражения при больших температурах, как видно из рисунка 9(а).

Возможно, однако, что достижение в расчете столь высоких температур электронов в цинке обусловлено тем, что используемая упрощенная формула для электронной теплоемкости (1.2.1) не справедлива для высоких температур. Кроме того, очевидно, что теплоемкость электронов не может расти линейно бесконечно. Ее максимальное значение не может превосходить величину, присущую идеальному одноатомному газу ( $1,5R$ , где  $R$  – универсальная газовая постоянная). Поэтому были выполнены дополнительные расчеты, в которых предполагалось, что теплоемкость электронов растет согласно (1.2.1) лишь до некоторой температуры, после чего выходит на постоянное значение. На рисунке 9(б) представлены результаты таких расчетов на основе простой модели Друде с насыщением теплоемкости при достижении 5000 К, 15 000 К и 35 000 К. Из графика можно сделать важный вывод, что оптический отклик металлов на интенсивный лазерный нагрев не может быть описан лишь оптической моделью. Корректное определение теплофизических параметров газа свободных электронов является чрезвычайно важным для описания экспериментальных данных. Можно видеть, что в случае цинка разные модели при одинаковых зависимостях теплофизических параметров дают более близкие между собой результаты (рисунок 9(а)), чем одна оптическая модель с варьированием лишь одного теплофизического параметра (рисунок 9(б)). Из всех расчетов, выполненных в данной работе, наилучшее согласие с экспериментом получено при использовании простой модели Друде с насыщением теплоемкости электронов при 35 000 К, когда значение теплоемкости приближается к значению  $1,5R$ . Хотя согласие не является полным, вывод работы о тесной взаимосвязи оптического отклика металлов и их теплофизических параметров представляется важным для понимания процессов взаимодействия ультракоротких лазерных импульсов с веществом.

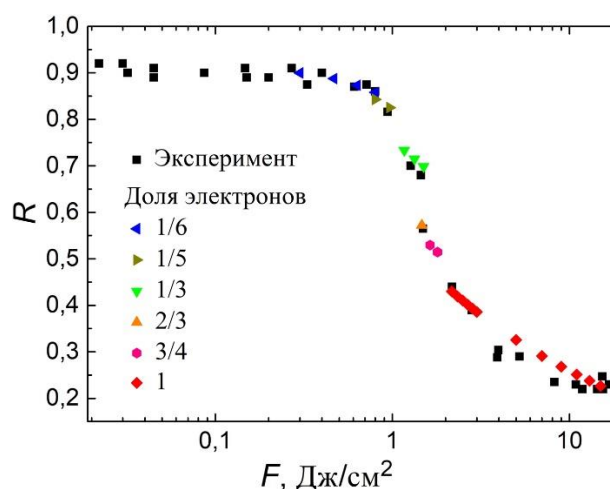


**Рисунок 9.** Сравнение зависимостей интегрального отражения цинка от плотности энергии, полученных при использовании различных моделей (а) и для разных температурных зависимостей электронной теплоемкости (б), с экспериментом.

Таким образом, в области плотностей энергии, когда доля отраженной энергии резко падает, все опробованные модели не дают хорошего согласия с экспериментом. В ряде работ отмечается, что лишь примерно третья часть свободных электронов участвуют в оптическом отклике металлов на лазерное облучение высокой интенсивности [10]. Поэтому было сделано предположение, что количество электронов, вовлеченных в оптический отклик на лазерное облучение (другими словами, в ток свободных электронов в электрическом поле электромагнитной волны) зависит от напряженности электрического поля волны. Следует подчеркнуть, что теория Друде для оптического отклика основана на теории электропроводности металлов. Предлагаемая здесь гипотеза состоит в том, что при низких энергиях в ультракоротком лазерном импульсе только часть электрон-электронных столкновений дает вклад в оптическое взаимодействие с излучением, а с увеличением энергии в импульсе (с увеличением напряженности поля волны) все больше электрон-электронных столкновений начинает влиять на оптический отклик металла.

Результаты расчетов для цинка представлены на рисунке 10. Расчеты выполнены для случая насыщения теплоемкости электронного газа при  $T_e > 35000$  К (рисунок 9(б)). Цветными точками показаны результаты расчетов с разной долей электронов, увеличивающейся с ростом энергии в лазерном импульсе.

Видно, что такое предположение позволило хорошо описать резкое падение отражения при росте энергии в лазерном импульсе, наблюдаемое в экспериментах. Основное падение отражения происходит в диапазоне плотностей энергии в импульсе от 1 до 2 Дж/см<sup>2</sup>. В расчетах предполагалось, что при плотностях энергии в импульсе меньше 0,8 Дж/см<sup>2</sup> лишь шестая часть свободных электронов вовлечена в активное движение (ток свободных электронов), и эта доля постепенно увеличивается при увеличении энергии импульса. При плотности энергии 1 Дж/см<sup>2</sup>, типичной для экспериментальных условий облучения, хорошее описание получено в предположении, что примерно треть электронов вовлечена в движение вдоль поляризации лазерной волны, давая вклад в электропроводность и, следовательно, диэлектрическую проницаемость, что согласуется с данными работы [10]. При плотности энергии в импульсе больше 2 Дж/см<sup>2</sup> расчет показывает, что большинство свободных электронов уже вовлечено в оптический отклик.



**Рисунок 10.** Сравнение зависимостей интегрального отражения цинка от плотности энергии, полученных в предположении, что с ростом плотности энергии в импульсе доля электронов, вовлеченная в оптический отклик металла на облучение, возрастает. Расчеты с разной долей электронов приведены цветными точками, а экспериментальные данные – черными точками.

Выдвинутая гипотеза о том, что вовлеченность электронного газа металлов растет при увеличении напряженности электрического поля волны, представляется обоснованной и с учетом динамики теплофизических параметров электронной подсистемы позволяет аккуратно описать эволюцию интегрального

отражения металла в широком диапазоне плотностей энергии ультракоротких лазерных импульсов. В будущем планируется провести экспериментальную проверку этой гипотезы и моделирование из первых принципов (на основе временного расширения теории функционала электронной плотности, TDDFT) вовлечения электронов в ток под действием поля электромагнитной волны.

## Глава 3. Пороги модификации золота фемто- и пикосекундными лазерными импульсами

### 3.1. Эксперимент

Эксперименты по измерению порогов модификации и абляции золота проведены для ультракоротких импульсов двух лазеров – титан-сапфирового (длина волны  $\lambda = 800$  нм, длительность импульса 124 фс) и иттербиевого лазера с диодной накачкой PHAROS ( $\lambda = 1030$  нм, длительности импульсов 260 фс и 7 пс). Схема эксперимента показана на рисунке 11. Линейно-поляризованное излучение лазера фокусируется на поверхность золотой мишени с помощью оптической системы гальвосканера (фокусное расстояние 160 мм), позволяющего сканировать луч по поверхности. В качестве мишеней использовались либо массивное золото (эксперименты с  $\lambda = 800$  нм), либо толстая золотая пленка (толщина 400 нм) на кремниевой подложке (эксперименты с  $\lambda = 1030$  нм). Обе мишени имели зеркально полированную поверхность. Были измерены их коэффициенты отражения на соответствующих длинах волн, составившие  $R = 0,95$  для массивной мишени и  $R = 0,978$  для пленки, что хорошо согласуется с данными для идеально гладкой поверхности [25]. В дальнейших расчетах использовались эти значения коэффициентов отражения. Эксперименты проведены на воздухе в режиме одиночных импульсов.



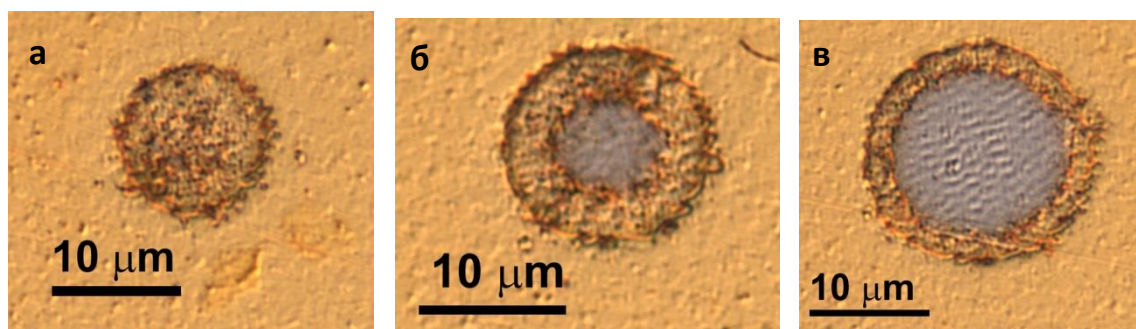
Рисунок 11. Схема эксперимента по измерению порогов модификации и абляции золота.

Полученные после облучения пятна анализировались с помощью оптического микроскопа Olympus VX43 в режиме Номарского. Фотографии

типичных пятен показаны на рисунке 12. При достаточно большой плотности энергии излучения пятно состоит из двух ярко выраженных зон с четкими границами: внешняя зона модификации и внутренняя зона абляции (рисунки 12(б,в)). При низких энергиях импульса возможна только модификация поверхности золота без абляции (рисунок 12(а)). Анализ полученных фотографий проводился по методу [35] для гауссовых пучков, когда распределение падающей энергии по пятну описывается соотношением:

$$F_r = F e^{-\frac{2\pi r^2}{S_{eff}}}, \quad (3.1)$$

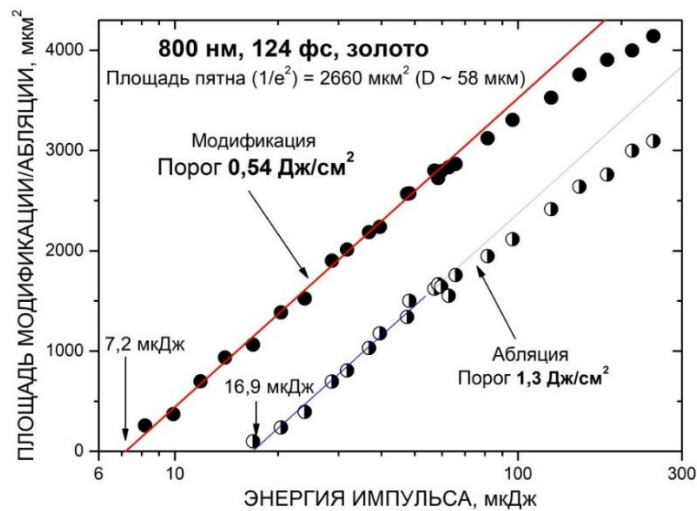
где  $F_r$  – локальная плотность энергии излучения на расстоянии  $r$  от центра пятна,  $F = 2E_0/S_{eff}$  – пиковая плотность энергии (в центре пятна),  $E_0$  – полная энергия импульса,  $S_{eff}$  – эффективная площадь пятна (по критерию  $1/e^2$ ). Тогда зависимость логарифма площади зоны модификации  $S_m$  (или абляции  $S_a$ ) от  $E_0$  является линейной, и по ее наклону можно определить  $S_{eff}$ , а по пересечению с осью абсцисс (при  $S = 0$ ) – пороги модификации и абляции.



**Рисунок 12.** Фотографии пятен на поверхности пленки золота после облучения одиночными пикосекундными импульсами 1030 нм с плотностью энергии  $F = 1,3$  (а), 1,7 (б) и 2,1 Дж/см<sup>2</sup> (в).

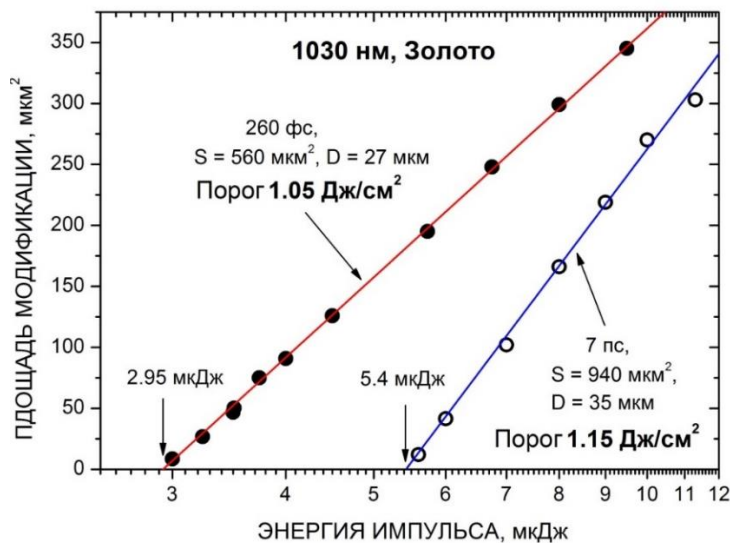
На рисунке 13 приведены полученные результаты по модификации и абляции золота фемтосекундными импульсами 800 нм в зависимости от энергии импульса. Результаты по модификации золота фемто- и пикосекундными импульсами на длине волны 1030 нм показаны на рисунке 14. Данные по площади модификации и абляции хорошо аппроксимируются зависимостью (3.1), что свидетельствует о гауссовом распределении энергии в пучке. Измеренные в этих экспериментах пороговые значения плотности энергии для модификации и

абляции золота сведены в Таблице 4. Найденные пороги для длины волны 800 нм хорошо согласуются с имеющимися данными по фемтосекундной лазерной модификации толстых золотых пленок [36]. Экспериментальные значения порогов модификации используются ниже для сравнения и верификации модельных расчетов нагрева и плавления золота при аналогичных условиях облучения. Мы полагаем при этом, что наблюдаемая лазерная модификация золота обусловлена его плавлением [36].



**Рисунок 13.** Зависимости площади зон модификации и абляции от энергии фс импульса 800 нм.

Прямые линии соответствуют аппроксимации данных для низких энергий ( $E_0 < 60$  мкДж) уравнением (3.1) по методу наименьших квадратов. Указаны соответствующие пороговые значения энергий и плотностей энергии, а также эффективная площадь  $S_{eff}$  и диаметр  $D$  пятна.



**Рисунок 14.** То же, что на рисунке 13 для случая модификации золота фс и пс импульсами 1030

**Таблица 4.** Измеренные пороги модификации и абляции золота.

Длина волны, длительность импульса	800 нм, 124 фс	1030 нм, 260 фс	1030 нм, 7 пс
Порог модификации, Дж/см <sup>2</sup>	0,54	1,05	1,15
Порог абляции, Дж/см <sup>2</sup>	1,3	1,6	1,6

### 3.2. Результаты моделирования и сравнение с экспериментом

Для всех исследованных режимов выполнено численное моделирование с определением порогов модификации на основе разработанных моделей оптического отклика металлов на облучение ультракороткими лазерными импульсами. Все известные в литературе результаты моделирования представлены для случаев воздействия излучения на одной длине волны и, как правило, для одной длительности импульса. Проведенные в данной работе эксперименты позволили провести моделирование порогов модификации идентичных образцов золота для различных условий облучения. Поскольку предыдущие исследования показали малое влияние различных вариантов модели Друде на оптический отклик металла (особенно при малых энергиях в лазерном импульсе вблизи порога модификации), во всех расчетах использовалась простая модель Друде. Кроме того, было исследовано влияние баллистических неравновесных электронов на оптический отклик золота.

Принято считать, что в золоте при воздействии ультракоротких мощных импульсов лазерного излучения часть электронов в поглощающем слое получает высокую энергию и баллистически переносит поглощенную энергию вглубь образца [37]. В результате формирования пакета высокоэнергетических электронов поглощенное излучение почти мгновенно размазывается в поверхностном слое, что приводит к уменьшению локальной плотности поглощенной энергии, и, как следствие, порог модификации может повышаться. В ряде моделей эффект баллистических электронов учитывается в виде добавления так называемой баллистической длины к характерной длине поглощения [4]. Таким образом, в разработанной здесь модели для учета



баллистических электронов коэффициент поглощения золота  $\alpha$  менялся на  $\alpha_{ball} = 1/l_{ab} + 1/l_{ball}$ , где  $l_{ab} = \lambda/4\pi k$  – оптическая глубина поглощения с показателем преломления  $k$ , зависящим от  $T_e$  и описываемым по теории Друде, и  $l_{ball}$  – баллистическая глубина, равная 100 нм [4].

Теплоемкость и теплопроводность золота описывались согласно формулам (1.2.2) и (1.2.4). Для коэффициента электрон-фононного взаимодействия рассматривались две возможные зависимости: полиномиальная формула (1.2.3) и постоянное значение, равное  $2,2 \times 10^{16}$  Вт/(м<sup>3</sup> К), предложенное в [18] для режимов вблизи порога плавления.

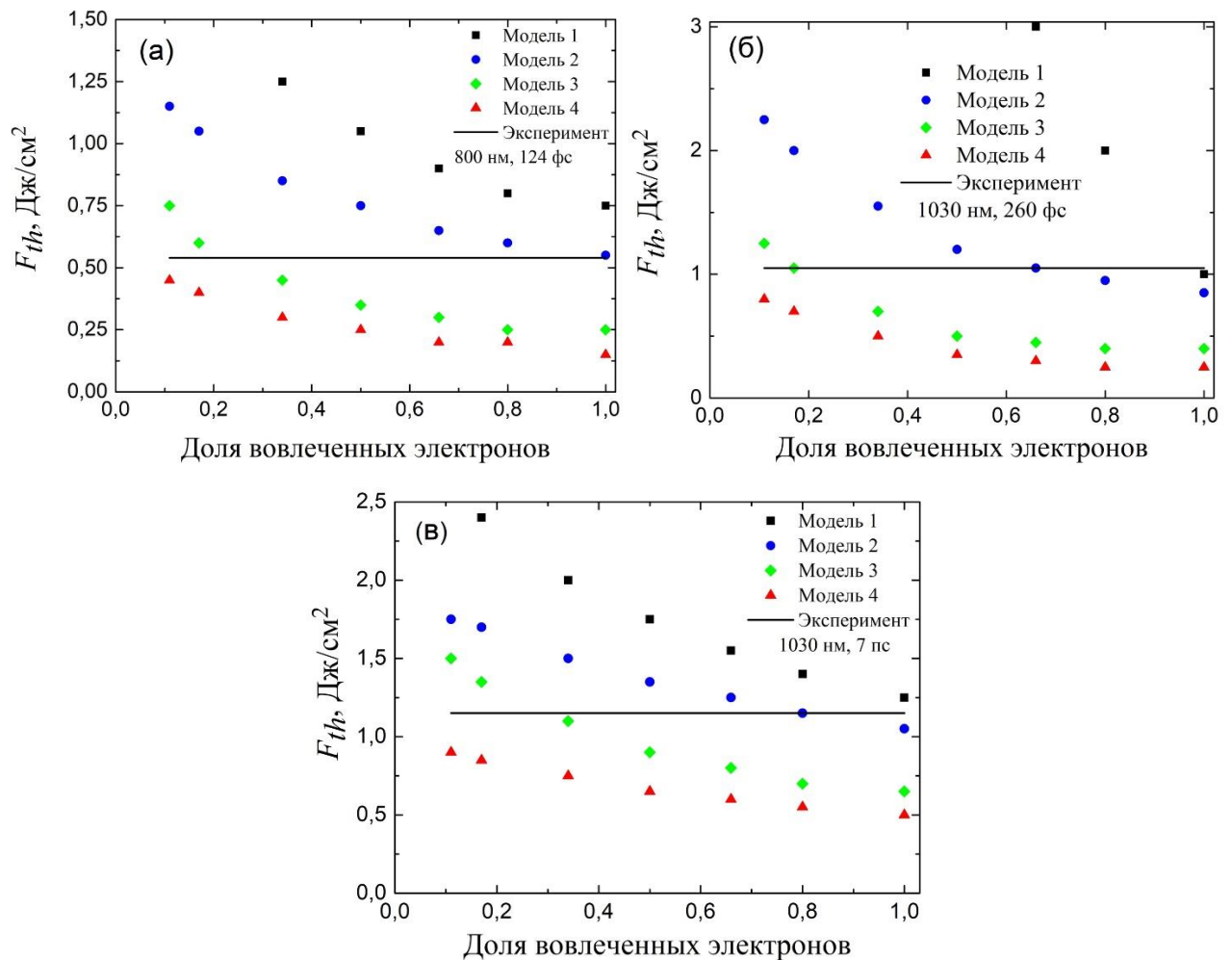
Таким образом, для расчетов использованы 4 варианта моделей: с учетом и без учета баллистических электронов и с различными коэффициентами электрон-фононного взаимодействия. В таблице 5 представлены все модели с соответствующими им обозначениями. На основе этих моделей выполнены детальные расчеты по определению порогов модификации, результаты которых приведены на рисунке 15 в виде зависимостей порогового значения плотности энергии лазерного импульса от доли вовлеченных в оптический отклик электронов.

**Таблица 5.** Список моделей.

Номер модели	Учет баллистических электронов	Коэффициент электрон-фононного взаимодействия	Значки модели на рисунках
Модель 1	С учетом	постоянный	■
Модель 2	С учетом	полиномиальный	●
Модель 3	Без учета	постоянный	◆
Модель 4	Без учета	полиномиальный	▲

Из рисунков очевидно, что модели 1 и 4 не позволяют адекватно описать пороговые значения модификации золотых мишеней, измеренные в экспериментах. Исключение составляет фемтосекундный режим на длине волны 1030 нс при условии полной вовлеченности всех свободных электронов в

оптический отклик, что противоречит данным имеющихся исследований [10]. Согласно данным по визуализации динамики плавления с помощью техники ультрабыстрой электронной дифракции [18], при относительно низких интенсивностях облучения вблизи порога плавления электрон-решеточная релаксация замедлена, и ее коэффициент значительно ниже значений, рассчитанных в рамках равновесной теории функционала плотности. Таким образом, можно сделать вывод, что модель 2 также не соответствует реальной физической картине исследуемого процесса. Модель 3, в которой используется значение электрон-решеточной релаксации, соответствующее измерениям [18], и которая предполагает пренебрежимый вклад баллистических электронов, представляется наиболее адекватной.



**Рисунок 15.** Зависимость пороговых значений плотности энергии от доли вовлеченных в оптический отклик электронов проводимости. (а) Фемтосекундный импульс 800 нм (б) Фемтосекундный импульс 1030 нм. (в) Пикосекундный импульс 1030 нм.

Согласно модели 3, в режимах вблизи порога плавления доля свободных электронов, вовлеченных в оптический отклик материала на лазерное излучение (в ток электронов в направлении поляризации), мала, порядка 0,2-0,3, что разумно согласуется с имеющими в литературе данными (см. [10] и ссылки в этой статье). Кроме того, наши предыдущие расчеты (см. рисунок 10) указывают, что доля вовлеченных в оптический отклик электронов начинает расти при плотностях энергии в импульсе порядка и выше  $1 \text{ Дж/см}^2$ . Что касается вклада баллистических электронов, вопрос о их влиянии пока недостаточно изучен. Введение баллистической длины в коэффициент поглощения металла вне зависимости от интенсивности лазерного импульса представляется необоснованным. Такое предположение подразумевает, что все электроны вовлечены в баллистический перенос энергии, приводя к уширению зоны поглощения в золоте более чем в 10 раз. Более обоснованным представляется, что доля баллистических электронов, а также доля электронов, вовлеченных в оптический отклик материала (рисунок 10) должны расти с увеличением интенсивности лазерного импульса, что может представлять интересную фундаментальную задачу для дальнейших исследований.

## Заключение

1. Построена оригинальная численная модель для описания воздействия ультракороткими лазерными импульсами на металлы, которая учитывает изменение оптических и теплофизических свойств металлов в процессе облучения и позволяет проводить прямое сравнение с результатами экспериментов.
2. Получены новые экспериментальные данные по порогам модификации и абляции золота фемто- и пикосекундными лазерными импульсами.
3. Проведено сравнение имеющихся в литературе моделей, описывающих оптические свойства металлов. Показано, что ни одна модель не может адекватно описать экспериментальные данные по облучению золота и цинка ультракороткими лазерными импульсами.
4. Показано, что выбор способа описания теплоемкости электронной подсистемы и энергообмена между электронами проводимости и решеткой оказывает большое влияние на результаты расчетов динамики оптического отклика металлов при воздействии ультракоротких лазерных импульсов. Выявлены температурные зависимости этих параметров для золота и цинка, которые позволяют наиболее точно описывать имеющиеся экспериментальные данные.
5. Предложен новый подход для описания динамики оптического отклика металлов на ультракороткие лазерные импульсы, основанный на том, что при низкой интенсивности импульса лишь малая доля электронов проводимости участвует в оптическом отклике металла, а с увеличением интенсивности эта доля растет вплоть до вовлечения всех электронов. Показано, что данный подход позволяет описать имеющиеся экспериментальные данные с хорошей точностью.

## Список литературы

1. А.В. Булгаков, Н.М. Булгакова, И.М. Бураков и др., Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество, Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН, 2009, 462 с.
2. E.G. Gamali, A.V. Rode, Physics of ultra-short laser interaction with matter: From phonon excitation to ultimate transformations, *Prog. Quantum. Electron.*, Vol. 37, pp. 215-323, 2013.
3. D. Bäuerle, Laser Processing and Chemistry, Berlin: Springer-Verlag, 2000, p. 649.
4. S.S. Wellershoff, J. Güdde, J. Hohldeld, J.G. Muller, E. Matthias, The role of electron-phonon coupling in femtosecond laser damage of metals, *Appl. Phys. A*, Vol. 69, pp. S99-S107, 1999.
5. F. Korte, S. Nolte, B. Chichkov, T. Bauer, G. Kamlage, T. Wagner, C. Fallnich, H. Welling, Far-field and near field material processing with femtosecond laser pulses, *Appl. Phys. A*, Vol. 69, pp. S7-S11, 1999.
6. N.M. Bulgakova, I.M. Bourakov, Phase explosion under ultrashort laser ablation: Modeling with analysis of metastable state of melt, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 197-198, pp. 41-44, 2002.
7. K.P. Migdal, D.K. Il'nitsky, Y.V. Petrov, N.A. Inogamov, Equations of state, energy transport and two-temperature dynamic simulations for femtosecond laser irradiated copper and gold, *J. Phys.: Conf. Series*, Vol. 653, p. 012086, 2015.
8. L.V. Zhigilei, Z. Lin, D.S. Ivanov, Atomistic Modeling of Short Pulse Laser Ablation of Metals: Connections between Melting, Spallation, and Phase Explosion, *J. Phys. Chem. C*, Vol. 113, p. 11892, 2009.
9. B.Y. Mueller, B. Rethfeld, Relaxation dynamics in laser-excited metals under nonequilibrium conditions, *Phys. Rev B*, Vol. 87, p. 035139, 2013.
10. J. Winter, S. Rapp, M. Schmidt, H.P. Huber, Ultrafast laser processing of copper: A comparative study of experimental and simulated transient optical properties, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 417, pp. 2-15, 2017.
11. M.V. Shugaev, M. He, S.A. Lizunov, Y. Levy, T.J.-Y. Derrien, V.P. Zhukov, N.M. Bulgakova, L.V. Zhigilei, Insights into Laser-Materials Interaction Through

- Modeling on Atomic and Macroscopic Scales, In: *Advances in the Application of Lasers in Materials Science*, Springer Series in Materials Science, Ed. P. M. Ossi, V. 274, Chapter 5 (Springer), pp. 107-148, 2018.
12. S.A. Lizunov, V.P. Zhukov, A.V. Bulgakov, N.M. Bulgakova, Effect of the dynamic reflectivity on laser energy absorption by zinc: numerical two-temperature modeling, *MM Science Journal*, Vol. 5, pp. 3567-3572, 2019.
  13. С.А. Лизунов, В.П. Жуков, А.В. Булгаков, Н.М. Булгакова, Численное исследование динамики нагрева золота ультракороткими дихроматическими импульсами лазерного излучения, *Сибирский физический журнал*, т. 16, № 1, с. 5-20, 2021.
  14. С.И. Анисимов, Б.Л. Капелиович, Т.Л. Перельман, Электронная эмиссия с поверхности металлов под действием ультракоротких лазерных импульсов, *Журн. эксперим. и теорет. физики*, т. 66, с. 776-781, 1974.
  15. B. Rethfeld, A. Kaiser, M. Vicanek, G. Simon, Ultrafast dynamics of nonequilibrium electrons in metals under femtosecond laser irradiation, *Phys. Rev. B*, Vol. 65, p. 214303, 2002.
  16. A.Y. Vorobyev, C. Guo, Reflection of femtosecond laser light in multipulse ablation of metals, *J. Appl. Phys.*, Vol. 110, p. 043102, 2011.
  17. Z. Lin, L.V. Zhigilei, Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium, *Phys. Rev. B.*, Vol. 77, p. 075133, 2008.
  18. M. Mo, Z. Chen, R. Li, M. Dunning, et al., Heterogeneous to homogeneous melting transition visualized with ultrafast electron diffraction, *Science*, V. 360, pp. 1451-1455, 2018.
  19. С. Wu, *Частное сообщение*.
  20. K. Mills, B. Monaghan, B. Keene, Thermal conductivities of molten metals: Part 1 Pure metals, *Int. Mater. Rev.*, Vol. 41, pp. 209-242, 2013.
  21. S.E. Kirkwood, Y.Y. Tsui, R. Fedosejevs, A.V. Brantov, V.Yu. Bychenkov, Experimental and theoretical study of absorption of femtosecond laser pulses in interaction with solid copper targets, *Phys. Rev. B.*, Vol.79, p. 144120, 2009.

22. J. Zuow, A. Erbe, Optical and electronic properties of native zinc oxide films on polycrystalline Zn, *Phys. Chem.*, Vol. 12, pp. 11467-11476, 2010.
23. R.H.M. Groeneveld, R. Sprik, A. Lagendijk, Femtosecond spectroscopy of electron-electron and electron-phonon energy relaxation in Ag and Au, *Phys. Rev. B*, Vol. 51, p. 11433-11445, 1995.
24. Y. Ren, J.K. Chen, Y. Zhang, J. Huang, Ultrashort laser pulse energy deposition in metal films with phase changes, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 98, p. 191105, 2011.
25. E.D. Palik, Handbook of Optical Constants of Solids, Maryland: Institute for Physical Science and Technology University of Maryland, 1997, p.999.
26. M.A. Ordal, R.J. Bell, R.W. Alexander, L.L. Long, M.R. Querry, Optical properties of fourteen metals in the infrared and far infrared: Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Mo, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, V and W, *Appl. Opt.*, Vol. 24, pp. 4493-4499, 1985.
27. A.D. Rakić, A.B. Djurišić, J.M. Elazar, M.L. Majewski, Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices, *Appl. Opt.*, Vol. 37, pp. 5271-5283, 1998.
28. H.S. Sehmi, W. Langbein, E.A. Muljarov, Optimizing the Drude-Lorentz model for material permittivity: Method, program, and examples for gold, silver, and copper, *Phys. Rev. B*, Vol. 95, p. 115444, 2017.
29. O.A. Bulgakova, N.M. Bulgakova, V.P. Zhukov, A model of nanosecond laser ablation of compound semiconductors accounting for non-congruent vaporization, *Appl. Phys. A*, Vol. 101, pp. 53-59, 2010.
30. A.V. Dostovalov, T.J.-Y. Derrien, S.A. Lizunov, F. Přeučil, K.A. Okotrub, T. Mocek, V.P. Korolkov, S.A. Babin, N.M. Bulgakova, LIPSS on thin metallic films: New insights from multiplicity of laser-excited electromagnetic modes and efficiency of metal oxidation, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 491, pp. 650–658, 2019.
31. С.К. Годунов, В.С. Рябенский, Разностные схемы. Введение в теорию. Изд. 2, Москва, 1977, 440 с.
32. A.Y. Vorobyev, *Частное сообщение*.
33. M.V. Shugaev, N.M. Bulgakova, Thermodynamic and stress analysis of laser-induced forward transfer of metals, *Appl. Phys. A*, Vol. 101, pp. 103-109 (2010).

34. N.M. Bulgakova, A.V. Bulgakov, I.M. Bourakov, N.A. Bulgakova, Pulsed laser ablation of solids and critical phenomena, *Appl. Surf. Sci.*, Vols. 197-198, p. 96, 2002.
35. J.M. Liu, Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes, *Opt. Lett.*, Vol. 7, pp. 196-198, 1982.
36. J. Krüger, D. Dufft, R. Koter, A. Hertwig, Femtosecond laser-induced damage of gold films, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 253, pp. 7815-7819, 2007.
37. C. Suárez, W. E. Bron, and T. Juhasz, Dynamics and transport of electronic carriers in thin gold films, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 75, pp. 4536-4539, 1995.