

# Растворение в сверхкритической жидкости как механизм лазерной абляции сапфира

С.И.Долгаев, М.Е.Карасев, Л.А.Кулевский, А.В.Симакин, Г.А.Шафеев

*Экспериментально исследована абляция сапфира при облучении его границы раздела с водой и водными растворами КОН, KCl и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> импульсами излучения гольмиевого лазера ( $\lambda = 2.92$  мкм) длительностью 130 нс. Обнаружено, что скорость абляции зависит от концентрации и типа растворенного вещества. Максимальная скорость абляции составляла 2.5 мкм за импульс при плотности лазерной энергии 120 Дж/см<sup>2</sup>. Абляция сапфира связывается с его растворением в воде или водных растворах, находящихся в сверхкритическом состоянии.*

**Ключевые слова:** лазерная абляция, сапфир, гидротермальное растворение, сверхкритическая жидкость.

## 1. Введение

В работах [1, 2] сообщалось об эффективной абляции сапфира под действием импульсного излучения лазера на парах меди ( $\lambda = 510.6$  нм). Абляция происходит при облучении сквозь сапфир его границы раздела с водными растворами, поглощающими лазерное излучение. Сапфир и вода прозрачны для излучения лазера на парах меди, поэтому для увеличения поглощения воды в нее вводятся поглощающие вещества. В условиях работ [1, 2] характерные коэффициенты поглощения растворов  $\alpha$  составляли  $\sim 500$  см<sup>-1</sup>.

Присутствие в воде растворенных поглощающих веществ, таких как CrO<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub>, приводит к осаждению под действием лазерного облучения на поверхности сапфира нерастворимых в воде оксидных пленок [3–5]. Осаждение пленок обусловлено термическим разложением (пиролизом) в фокусе лазерного пучка веществ, растворенных в воде, происходящим в непосредственной близости от подложки. Поскольку излучение фокусируется на границу раздела сапфира с раствором сквозь поглощающую пленку, то ее оптическая толщина обратно пропорциональна интенсивности лазерного излучения [6]. Наличие поглощающей пленки в условиях многоимпульсного лазерного воздействия может приводить к абляции подложки, связанной с различием коэффициентов теплового расширения пленки и подложки [7], – вместе с пленкой разрушается и удаляется с поверхности прилегающий к ней слой вещества подложки, т. е. происходит абляция подложки.

Помимо образования пленки вклад в этот процесс могут давать и другие механизмы, такие как воздействие на поверхность сапфира волны давления, возникающей при поглощении в жидкости лазерного излучения, а также воздействие на сапфир воды, находящейся в сверхкритическом состоянии. Сверхкритическое состояние во-

ды характеризуется высокими давлением и температурой ( $p_{cr} = 22.12$  МПа,  $T_{cr} = 647$  К [8]), при которых, как известно, сапфир становится хорошо растворимым в ней [9]. В случае абляции сапфира в водных растворах можно предположить совместное действие перечисленных механизмов, однако вклад каждого из них в общую скорость абляции, достигающей 0.12 мкм/имп. [1, 2], остается неизвестным.

Чтобы устранить влияние образования пленки на процесс абляции, необходимо использовать в качестве жидкости, поглощающей лазерное излучение, или чистую воду, или водные растворы, лазерное облучение которых не приводит к осаждению нерастворимых пленок. Вода, как и другие жидкости, содержащие гидроксильные группы, является сильно поглощающей средой для оптического излучения среднего ИК диапазона. Максимум коэффициента поглощения воды приходится на область  $\lambda \sim 3$  мкм, где он составляет  $\sim 10^4$  см<sup>-1</sup> [10].

Воздействие импульсного лазерного излучения на поглощающую жидкость сопровождается как нагревом жидкости, так и генерацией в ней импульса давления [11, 12]. Если коэффициент поглощения жидкости  $\alpha \sim 10^4$  см<sup>-1</sup>, то толщина нагреваемой излучением области имеет характерные размеры порядка микрометра. Высокий удельный энерговклад в область нагрева во время лазерного импульса приводит к тому, что жидкость может переходить в сверхкритическое состояние. При лазерном облучении границы раздела сапфир – поглощающая жидкость можно ожидать взаимодействия сапфира с находящейся в сверхкритическом состоянии жидкостью, в которой растворимость сапфира значительно усиливается.

Целью настоящей работы является изучение абляции сапфира, происходящей при облучении его границы раздела с водными растворами импульсным лазерным излучением с  $\lambda \sim 3$  мкм, и определение ее механизмов.

## 2. Экспериментальная техника

Для экспериментов в качестве источника излучения был выбран лазер на иттрий-скандий-галлиевом гранате (ИСГГ:Cr<sup>3+</sup>:Yb<sup>3+</sup>:Ho<sup>3+</sup>, переход  $^5I_6 - ^5I_7$  ионов Ho<sup>3+</sup>) с  $\lambda = 2.92$  мкм. На этой длине волны коэффициент погло-

щения воды  $\alpha \approx 1.3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$  [10]. Режим модуляции добротности осуществлялся с помощью затвора на  $\text{LiNbO}_3$  [13]. Энергия в импульсе составляла  $\sim 10$  мДж, частота следования импульсов  $f = 1$  Гц, длительность импульса  $\tau = 130$  нс. Излучение фокусировалось флюоритовой линзой с фокусным расстоянием 10 см в пятно диаметром  $\sim 100$  мкм (по уровню  $1/e$ ), так что плотность энергии в фокусе лазерного пучка составляла  $\sim 120 \text{ Дж/см}^2$ . Ряд экспериментов был выполнен с использованием излучения эрбиевого лазера (ИАГ:Er<sup>3+</sup>,  $\lambda = 2.94$  мкм), работающего в режиме свободной генерации, с энергией в импульсе  $\sim 0.5$  Дж и длительностью импульса  $\tau = 150$  мкс. В этом случае плотность энергии в фокусе лазерного пучка достигала  $500 \text{ Дж/см}^2$ .

В экспериментах использовались полированные сапфировые плоскопараллельные подложки, которые приклеивались к кювете сбоку со стороны ввода излучения. Лазерное излучение фокусировалось на границе раздела сапфир – жидкость сквозь сапфировую подложку. В качестве жидкостей, поглощающих лазерное излучение, применялись водные растворы КОН, KCl и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  различной концентрации, а также чистая вода. Предполагалось, что коэффициенты поглощения водных растворов  $\alpha$  на длине волны лазерного излучения не сильно отличаются от коэффициента поглощения чистой воды и составляют  $\sim 10^4 \text{ см}^{-1}$ . Например, коэффициенты поглощения воды и водных растворов КОН с концентрацией 4 и 8 моль/л, рассчитанные на основе данных [10], равны  $1.24 \cdot 10^4$ ,  $1.03 \cdot 10^4$  и  $0.82 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$  соответственно. В отсутствие водной среды при тех же параметрах лазерного облучения абляции сапфира не наблюдалось.

Поверхность сапфира после лазерного воздействия исследовалась на сканирующем электронном микроскопе, а также с помощью оптического микроскопа.

### 3. Экспериментальные результаты

Воздействие нескольких лазерных импульсов на границу раздела сапфир – водный раствор приводит к возникновению на его поверхности углубления с диаметром, близким к диаметру сфокусированного лазерного пучка

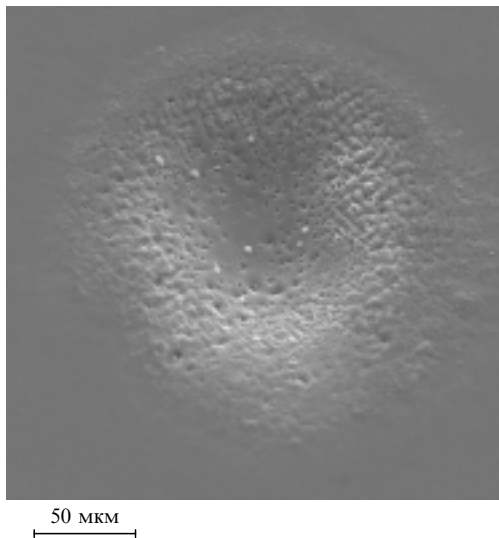


Рис.1. Углубление, возникающее в сапфире после воздействия 20 лазерных импульсов с плотностью энергии около  $120 \text{ Дж/см}^2$  на границу раздела сапфир – водный раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с концентрацией 2 моль/л.

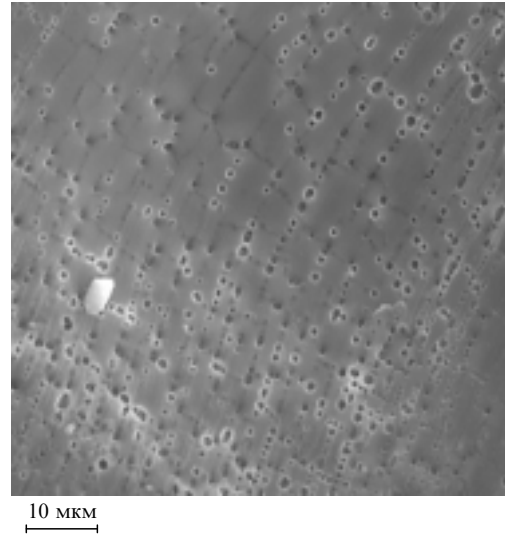


Рис.2. Характерный вид ямок, возникающих на дне углублений.

(рис.1), глубина которого растет с увеличением числа лазерных импульсов. При дальнейшем увеличении числа импульсов углубление развивается в канал, направленный вдоль оси лазерного пучка. Вид углублений не зависит ни от растворенного в воде вещества, ни от его концентрации. Поверхность углублений покрыта ямками микронных размеров (рис.2).

Для всех использованных в экспериментах водных растворов наблюдается линейный рост глубины каналов с увеличением числа лазерных импульсов. Соответствующие зависимости для водного раствора КОН представлены на рис.3. Зависимости скорости роста глубины каналов (скорости абляции) в сапфире от концентрации КОН, KCl и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в водном растворе изображены на рис.4. Видно, что скорость абляции растет с ростом концентрации растворенного вещества, несмотря на некоторое уменьшение коэффициента поглощения раствора. Скорости абляции сапфира в водных растворах КОН и KCl практически совпадают, т.е. наблюдаемая скорость абляции определяется лишь видом катионов, содержащихся в растворе. Скорости роста глубины каналов в водных растворах в десятки раз превышают соответствующую скорость в чистой воде, составляющую в тех же условиях около  $0.2 \text{ мкм/имп.}$  Максимальная скорость

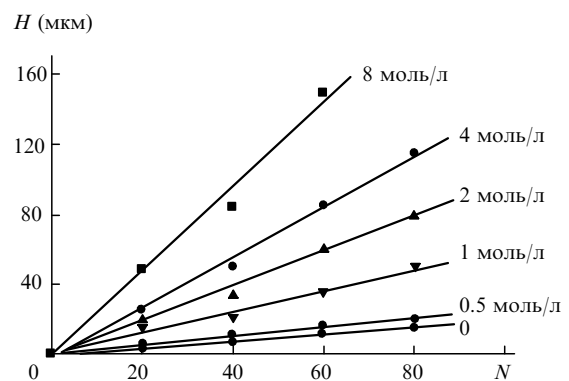


Рис.3. Зависимости глубины каналов  $H$ , возникающих в сапфире, от числа лазерных импульсов  $N$ , воздействующих на границу раздела сапфир – водный раствор КОН. Цифрами указана концентрация КОН в растворе. Плотность энергии в фокусе лазерного пучка составляет  $120 \text{ Дж/см}^2$ .

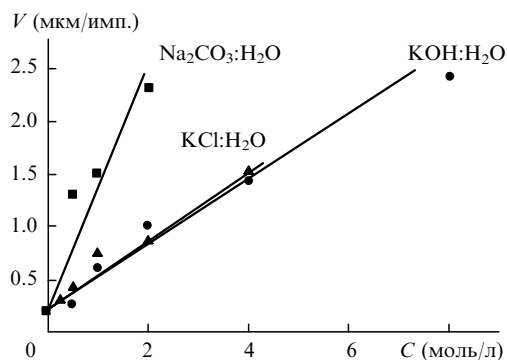


Рис.4. Зависимости скорости абляции сапфира  $V$  от концентрации растворенного в воде вещества  $C$ . Скорость абляции сапфира в чистой воде составляет 0.24 мкм/имп.

абляции, реализованная в наших экспериментальных условиях, равна 2.5 мкм/имп. при плотности энергии 120 Дж/см<sup>2</sup> и концентрации KOH 8 моль/л.

В случае использования излучения эрбиевого лазера с длительностью импульса около 150 мкс абляции сапфира при той же схеме лазерного облучения не наблюдалось вплоть до плотностей энергии 500 Дж/см<sup>2</sup>.

#### 4. Обсуждение

При воздействии лазерного излучения на границу раздела сапфир – водный раствор в фокусе пучка за время лазерного импульса в жидкости формируется область высокого давления и высоких температур, непосредственно прилегающая к поверхности сапфира. Амплитуда импульса давления может достигать нескольких килобар и превышать критическое давление [12], а температура жидкости значительно больше критической несмотря на то, что в растворах критическая точка смещена в сторону больших давлений и температур по сравнению с чистым растворителем. К сожалению, рассчитать давления и температуры, возникающие в жидкости, не представляется возможным, поскольку взаимодействие интенсивного лазерного излучения с жидкостью является неравновесным и происходит с изменением агрегатного состояния.

В нормальных условиях сапфир относится к малорастворимым в воде кристаллам. В то же время известно, что растворимость сапфира, как и многих других кристаллов, заметно увеличивается с увеличением давления и температуры (так называемые гидротермальные условия растворения [9]). Она обусловлена замещением ионов  $Al^{3+}$  в кристаллической решетке сапфира на ионы, содержащиеся в водном растворе. Наиболее эффективно процесс растворения происходит в щелочных (NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) водных растворах при температурах свыше 400 °С и давлениях около нескольких килобар [14]. Например, растворимость сапфира при температуре 500 °С и давлении 2 кбар достигает 40 г на 100 мл водного раствора Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [15], в то время как при нормальных условиях его растворимость в воде составляет  $9.8 \cdot 10^{-5}$  г на 100 мл [9]. В связи с этим можно ожидать, что в условиях настоящей работы возможно эффективное растворение сапфира в пределах лазерного пучка.

Морфология области абляции подтверждает это предположение. Растворение кристаллов обычно сопровождается формированием на их поверхности так называемых ямок травления или ямок растворения [16]. Та-

кого рода ямки размером около микрометра наблюдаются на поверхности образца в области лазерного воздействия (см. рис.2). Упорядоченное расположение ямок можно связать с выходами на поверхность образца дефектов кристаллической структуры, возникающих на поверхности сапфира под действием волны давления.

Зависимость скорости абляции сапфира от типа ионов в растворе также подтверждает предположение о преимущественном вкладе растворения сапфира в абляцию. В частности, из рис.4 следует, что скорости абляции в водных растворах, содержащих ионы  $Na^+$ , больше, чем в растворах, содержащих ионы  $K^+$ , при одинаковых ионных концентрациях. В то же время видно, что скорости абляции сапфира для водных растворов KOH и KCl практически совпадают, что позволяет предположить, что скорость растворения определяется концентрацией и типом катионов и практически не зависит от концентрации и типа анионов в растворе. Именно это характерно для гидротермального растворения сапфира, так же как и увеличение в десятки раз скорости его растворения при добавлении в раствор ионов щелочных металлов по сравнению со скоростью его растворения в чистой воде [15].

Во время лазерного импульса на сапфир со стороны жидкости воздействует волна давления с амплитудой несколько килобар, что может привести к образованию на его поверхности дефектов кристаллической структуры и микротрещин. При многоимпульсном режиме облучения границы раздела сред во время последующих лазерных импульсов насыщенная дефектами поверхность сапфира подвергается воздействию жидкости, находящейся в сверхкритическом состоянии. Таким образом, воздействие волны давления с большой амплитудой также может вносить вклад в абляцию сапфира.

Существенным отличием растворения сапфира при лазерном облучении его границы раздела с поглощающими жидкостями от растворения в равновесных гидротермальных условиях является сильная неоднородность температурного распределения на границе двух сред. По данным моделирования распределения температуры при импульсном лазерном нагреве границы раздела сапфира с жидкостью, приведенным в работе [5], его максимум располагается внутри жидкости, при этом сам сапфир остается практически холодным. Такое температурное распределение обусловлено большим различием коэффициентов теплопроводности двух сред ( $k_1/k_2 \sim 70$ ). Влияние этой особенности температурного распределения на растворимость сапфира требует дальнейшего исследования.

На возможность формирования условий для гидротермального растворения сапфира может влиять скорость энерговклада в среду. При малой скорости энерговклада, по-видимому, не достигаются давление и температура водной среды, достаточные для быстрого растворения сапфира. Действительно, под действием излучения эрбиевого лазера с длительностью импульса 150 мкс и интенсивностью  $3 \cdot 10^6$  Вт/см<sup>2</sup> абляции сапфира не наблюдалось даже при воздействии нескольких сотен лазерных импульсов, в отличие от гольмиевого лазера с длительностью импульса 130 нс и интенсивностью  $10^9$  Вт/см<sup>2</sup> при одинаковых коэффициентах поглощения излучения в жидкости.

Таким образом, в работе показано, что растворение сапфира может являться одним из механизмов абляции при лазерном воздействии на его границу с поглощаю-

щими водными растворами. Следует отметить, что при лазерной абляции сапфира излучением лазера на парах меди [1, 2] растворение также играет существенную роль. Этот вывод основывается на том, что скорости абляции сапфира в этом случае одного порядка со скоростью абляции сапфира под действием излучения гольмиевого лазера.

## 5. Заключение

Хотелось бы обратить внимание на возможные практические применения исследуемого процесса. Использование сапфира, обладающего высокой твердостью и химической стойкостью, в качестве конструкционного материала сдерживается отсутствием способов его обработки. Рассмотренный процесс позволяет как формировать в сапфире сквозные отверстия, так и обрабатывать его поверхность по заданному рисунку, что может быть использовано, например, при изготовлении фильера для производства волокон. Таким образом, лазерно-стимулированное растворение представляет несомненный технологический интерес.

Авторы выражают благодарность С.С.Алимпиеву и С.М.Никифорову за возможность проведения экспериментов с эрбиевым лазером, а также С.В.Лаврищеву за исследование образцов на сканирующем электронном микроскопе. Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 01-02-17724, 01-02-16495 и 00-02-17073).

1. Долгаев С.И., Лялин А.А., Симакин А.В., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **23**, 67 (1996).
2. Dolgaev S.I., Lyalin A.A., Simakin A.V., Shafееv G.A. *Appl. Surface Science*, **96-98**, 491 (1996).
3. Воронов В.В., Долгаев С.И., Шафеев Г.А. *ДАН*, **358**, 465 (1998).
4. Dolgaev S.I., Voronov V.V., Shafееv G.A. *Appl. Phys. A*, **66**, 87 (1998).
5. Dolgaev S.I., Kirichenko N.A., Shafееv G.A. *Appl. Surface Science*, **138-139**, 449 (1999).
6. Симакин А.В., Лубнин Е.Н., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **30**, 263 (2000).
7. Simakin A.V., Loubnin E.N., Shafееv G.A. *Appl. Phys. A*, **69**, 267 (1999).
8. *Физические величины. Справочник*. Под ред. И.С.Григорьева, Е.З.Мейлихова (М., Энергоатомиздат, 1991).
9. *Рубин и сапфир*. Под ред. Л.М.Беляева (М., Наука, 1974).
10. Золотарёв В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. *Оптические постоянные природных и технических сред. Справочник* (Л., Химия, 1984).
11. Бункин Ф.В., Карлов Н.В., Комиссаров В.М., Кузьмин Г.П. *Письма в ЖЭТФ*, **13**, 479 (1971).
12. Бункин Ф.В., Трибельский М.И. *УФН*, **130**, 193 (1980).
13. Заварцев Ю.Д., Загуменный А.И., Кулевский Л.А., Лукашев А.В., Пашинин П.П., Студеникин П.А., Щербаков И.А., Умысков А.Ф. *Квантовая электроника*, **27**, 13 (1999).
14. Чернов А.А., Гиваргизов Е.И., Багдасаров Х.С., Кузнецов В.А., Демьянец Л.Н., Лобачёв А.Н. *Современная кристаллография. Т.3. Образование кристаллов* (М., Наука, 1980).
15. *Гидротермальный синтез кристаллов*. Под ред. А.Н.Лобачева (М., Наука, 1968).
16. Сангвал К. *Травление кристаллов: теория, эксперимент, применение* (М., Мир, 1990).