

# Механизмы формирования субмикро- и микромасштабных отверстий в тонких металлических пленках под действием одиночных нано- и фемтосекундных лазерных импульсов

П.А.Данилов, Д.А.Заярный, А.А.Ионин, С.И.Кудряшов, С.В.Макаров, А.А.Руденко, В.И.Юровских, Ю.Н.Кульчин, О.Б.Витрик, А.А.Кучмижак, Е.А.Дроздова, С.Б.Одинок

*С помощью электронной и оптической микроскопии исследованы механизмы формирования субмикро- и микромасштабных отверстий в тонких пленках серебра и хрома различной толщины под действием жестко сфокусированных одиночных наносекундных лазерных ИК импульсов в широком ( $10-10^4$  Дж/см<sup>2</sup>) диапазоне их плотностей энергии. При минимальных плотностях энергии излучения (свыше 5 Дж/см<sup>2</sup>) обнаружено образование отверстий в результате возникновения паровой полости на границе стекло-металл, взрывным образом отрывающей расплавленную пленку, с характерным радиусом от 2 до 5 мкм, определяющимся латеральной теплопроводностью в пленке в течение лазерного импульса. При плотностях энергии  $\sim 1-10$  кДж/см<sup>2</sup> формирование более широких отверстий с радиусами от 20 до 40 мкм связано с возникновением эрозионной микроплазмы, нагревающей пленку посредством теплопроводности за время жизни плазмы порядка нескольких микросекунд. Наконец, при максимальных плотностях энергии (более 10 кДж/см<sup>2</sup>) образование субмиллиметровых отверстий происходит под действием мощной ударной волны, генерируемой в эрозионной микроплазме. Проведен сравнительный анализ с механизмами формирования субмикро- и микромасштабных отверстий на поверхности тех же пленок, возникающих при воздействии одиночных фемтосекундных лазерных импульсов.*

**Ключевые слова:** нано- и фемтосекундные лазерные импульсы, тонкие металлические пленки, субмикро- и микромасштабные отверстия, латеральная теплопроводность, испарение, эрозионная плазма, ударная волна.

## 1. Введение

Наноотверстия в тонких металлических пленках являются одними из наиболее простых и распространенных элементов нанооптики, поскольку наномасштабное распространение, преобразование частоты и локальное усиление электромагнитных полей оптического диапазона в апертуре наноотверстий представляет большой интерес [1–3]. Аналогичные структуры субмикронного размера – полые нанопочки [4, 5], наноострия [6, 7] и сферические наночастицы [8–10], сформированные на поверхности металлических пленок под действием сфокусированного лазерного излучения, также обладают уникальными оптическими, нелинейно-оптическими и спектральными свой-

ствами и в настоящее время активно применяются в биосенсорике, оптофлюидике, нанофотонике [11–13]. Примечательно, что подобные структуры микрометровых размеров представляют интерес для плазмоники среднего и дальнего ИК диапазонов, например для поверхностно-усиленного поглощения ИК излучения или его отражения [14].

Для лабораторных спектральных исследований актуально формирование больших массивов наноотверстий, нанопочков, наноострий с миллионами наноэлементов в пределах области субмиллиметровых размеров, что оказывается возможным в результате однократного воздействия импульсного лазерного излучения нано-, пико- или фемтосекундной длительности в различных геометриях фокусировки [15–21]. При этом непосредственное (без вспомогательных элементов ближнепольной оптики – игл атомно-силового микроскопа или поверхностных пленок из наночастиц [22]) воздействие жестко сфокусированных лазерных импульсов имеет наилучшие технологические перспективы, что связано с универсальностью, бесконтактной природой воздействия, а также с возможностью применения данной техники прямой лазерной записи в сочетании с нелазерными методами структурирования поверхности.

К настоящему времени систематически исследованы зависимости основных параметров нано- и микроотверстий (диаметра, глубины) от условий фокусировки, длины волны, энергии и длительности импульсов лазерного излучения [15–21], причем минимальные диаметры отверстий (вплоть до 30 нм) получены для наносекундных лазерных импульсов [20], в то время как при воздействии ультракоротких (фемто- и субпикосекундных и коротких пикосекундных) лазерных импульсов возникают субмик-

П.А.Данилов, С.И.Кудряшов, В.И.Юровских. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Россия, 115409 Москва, Каширское ш., 31; e-mail: sikudr@sci.lebedev.ru

Д.А.Заярный, А.А.Ионин, С.В.Макаров, А.А.Руденко. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53

Ю.Н.Кульчин, О.Б.Витрик. Институт автоматки и процессов управления ДВО РАН, Россия, 690041 Владивосток, ул. Радио, 5; Дальневосточный федеральный университет, Россия, 690041 Владивосток, ул. Суханова, 8

А.А.Кучмижак. Институт автоматки и процессов управления ДВО РАН, Россия, 690041 Владивосток, ул. Радио, 5; e-mail: alex.iacr.dvo@mail.ru

Е.А.Дроздова, С.Б.Одинок. Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана, Россия, 105005 Москва, 2-я Бауманская ул., 5, стр.1

Поступила в редакцию 3 марта 2014 г., после доработки – 20 марта 2014 г.

ронные отверстия [15–19]. Более того, прослежена необычная тенденция к уменьшению размеров наноэлементов при увеличении длительности лазерных импульсов от десятков фемтосекунд до единиц пикосекунд [5]. Все эти факты противоречат расхожему мнению о том, что в силу своей малой длительности УКИ обеспечивают наиболее высокое пространственное разрешение наноструктурирования материалов, невзирая на временные и пространственные масштабы процессов энерго- и массопереноса, определяющих формирование данных наноструктур [23]. При этом суть проблемы заключается в том, что, несмотря на разнообразие и большое количество фактического материала [15–21], механизмы формирования нано- и микроотверстий в тонких пленках под действием коротких и ультракоротких лазерных импульсов, представляющие интерес для понимания физики наномасштабного взаимодействия лазерного излучения с веществом и для широкого спектра приложений в лазерных нано- и микротехнологиях, практически не исследованы.

В частности, во множестве работ, посвященных этому вопросу, выдвигается предположение о том, что использование ультракоротких (главным образом, фемтосекундных) лазерных импульсов предпочтительно при формировании наноотверстий и похожих наноструктур [3–5, 24, 25]. В этом случае предполагаемыми механизмами модификации контакта пленка–подложка являются отрыв пленки в твердом или жидком состоянии вследствие термоупругих напряжений [26–28], кавитации в расплаве [28] и гидродинамического разлета с фрагментацией сверхкритического флюида материала пленки [28], которые могут определять различные типы наномасштабной топологии поверхностных наноструктур. Однако соответствие топологии поверхностных наноструктур механизмам их генерации под действием лазерных УКИ до сих пор экспериментально не установлено.

Вместе с тем, как указывалось выше, в работах [6, 7] было продемонстрировано, что некоторые из наноструктур (нанопочки, наноотверстия), сформированных на поверхности пленок золота фемтосекундными лазерными импульсами [3, 25], могут быть воспроизведены с помощью более дешевого и простого в использовании наносекундного лазерного источника. Поэтому большой интерес представляют также физические механизмы формирования поверхностных нано- и микроструктур наносекундными лазерными импульсами. Как известно, в этом случае лазерная модификация может происходить в результате отрыва пленки в твердом или жидком состоянии вследствие генерируемых в ней термоупругих напряжений [29], поверхностной кавитации на границе пленка–подложка одного из граничащих материалов с «выдуванием» твердой или жидкой пленки [5], гидродинамической неустойчивости пленки расплава [30] (включая ее спиноподобный распад [31]), и, наконец, ее полного испарения. Соответствующие механизмы наносекундной лазерной модификации тонких пленок были установлены для мультимикромасштабных областей модификации, в то время как на нанометровых или (суб)микронных масштабах они могут проявляться по-другому (размерный эффект), и это еще только предстоит исследовать.

В настоящей работе сообщается о формировании субмикро- и микромасштабных отверстий в тонких пленках серебра и хрома различной толщины под действием одиночных жестко сфокусированных наносекундных лазерных ИК импульсов, а также фемтосекундных лазерных

импульсов видимого диапазона. Зависимости размеров отверстий от энергии импульсов и топология модификации пленок в области отверстий изучены с помощью электронной и оптической микроскопии.

## 2. Экспериментальная часть

В наших экспериментах использовался импульсный одномодовый Nd:YAG-лазер RL30Q (НПЦ «ЭЛС-94») с длительностью импульса на полувысоте  $\tau_{\text{las}} \approx 75$  нс и максимальной энергией  $E_{\text{max}} \approx 1.6$  мДж при стабильности энергии в импульсе  $\sim 3\%$ , работающий в режиме генерации основной гармоники ( $\lambda_{\text{las}} \approx 1064$  нм). Фокусировка лазерных импульсов на поверхность тонкой металлической пленки, расположенной на трехкоординатном моторизованном трансляционном столике с компьютерным управлением, осуществлялась при нормальном падении просветленной асферической линзой с числовой апертурой  $NA = 0.5$  (C-240TME-B, Thorlabs). Радиус пятна фокусировки  $w_{\text{opt}}$  по уровню  $1/e$  рассчитывался в отсутствие сферической и хроматической аберраций согласно выражению для гауссова пучка в воздухе

$$w_{\text{opt}} = \frac{\lambda_{\text{las}} \sqrt{n_0^2 - NA^2}}{\pi \sqrt{2} NA}$$

(показатель преломления  $n_0 \approx 1$ ) и составил  $\sim 0.45$  мкм.

Аналогично, фемтосекундное лазерное облучение свежих участков поверхности пленок осуществлялось одиночными импульсами второй гармоники волоконного лазера Satsuma (Amplitude Systemes) с активной средой на ионах Yb (длина волны  $\lambda_{\text{las}} \approx 515$  нм, ширина спектра на полувысоте 1.7 нм, длительность импульсов  $\tau_{\text{las}} \approx 0.2$  пс, частота следования 0–2 МГц). Энергия импульсов  $E$  в ТЕМ<sub>00</sub>-моду ( $M^2 \approx 1.05$ ) плавно изменялась с помощью встроенного выходного акустооптического модулятора в интервале 0.005–5 мкДж. Ультракороткие импульсы фокусировались при нормальном падении на поверхность пленки такой же просветленной асферической линзой при полном заполнении ее апертуры. Расчетный радиус пятна фокусировки по уровню  $1/e$  составил  $\sim 0.2$  мкм.

В качестве тестовых образцов использовались пленки оптического качества из серебра (толщиной  $h \approx 30, 60$  и  $80$  нм) и хрома ( $h \approx 40$  нм), нанесенные без подслоя на поверхность силикатного предметного стекла методом магнетронного распыления с размером зерна  $\sim 10$  нм. Нано- и микроотверстия формировались в пленке под действием одиночных лазерных импульсов с варьируемой энергией  $E$ . Радиусы отверстий  $R$  на поверхности пленок и их топология исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM 7001 и металлографического оптического микроскопа Альтами МЕТ-5.

## 3. Формирование микроотверстий наносекундным лазерным излучением

### 3.1. Экспериментальные данные

Зависимости радиуса отверстий  $R$  на поверхности серебряных пленок разной толщины от энергии лазерных импульсов  $E$  показывают большой разброс (от 2 до 300 мкм) размеров отверстий (рис. 1, 2). Данные зависимости не являются монотонными, разделяясь на три харак-

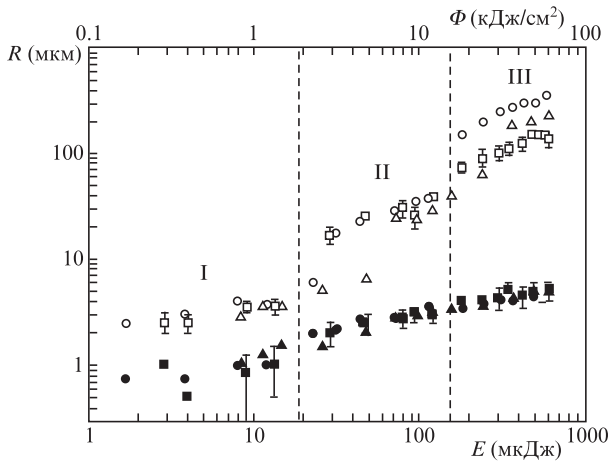


Рис.1. Зависимости радиуса  $R$  отверстий (светлые точки) и кратеров (темные точки) в серебряных пленках толщиной 30 (□, ●), 60 (○, ●) и 80 нм (△, ▲) от энергии  $E$  и плотности энергии  $\Phi$  наносекундных лазерных импульсов для трех режимов лазерного воздействия (I–III).

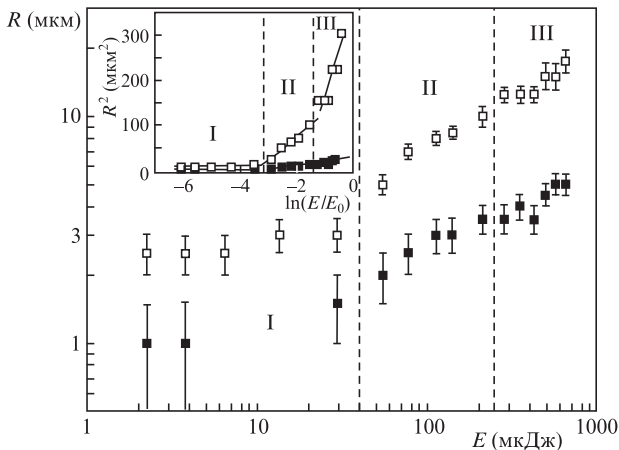


Рис.2. Зависимости радиуса  $R$  отверстий (□) в хромовой пленке и кратеров (■) в стеклянной подложке от энергии  $E$  наносекундных лазерных импульсов для трех режимов лазерного воздействия (I–III). На вставке – те же зависимости в координатах  $R^2$ ,  $\ln(E/E_0)$ .

терных участка логарифмического роста  $R$  с энергией с разными наклонами  $w_{\text{депI-III}}^2$  в координатах  $R^2$ ,  $\ln(E/E_0)$  ( $E_0 = 1$  мкДж), соответствующие трем режимам лазерного воздействия (режимы I–III). Качественно эти режимы характеризуются не только появлением эрозионной лазерной плазмы во втором режиме и резким звуковым сигналом воздушной ударной волны в третьем режиме, но и разной топологией краев отверстия и его периферии (рис.3). В первом режиме отверстия небольшого (радиусом до 5 мкм) размера имеют оплавленные края и следы разбрызгивания расплавленной пленки (рис.3,а). Характерные радиусы отверстий  $w_{\text{депI}}$  увеличиваются от 2 до 4 мкм с ростом толщины серебряной пленки  $h_{\text{Ag}}$ , однако оказываются существенно (примерно в два раза) меньше для хромовой пленки сопоставимой толщины (табл.1). Топология отверстий и их периферии для второго режима аналогична (рис.3,б), несмотря на большие размеры отверстий (10–20 мкм, см. рис.1) и соответствующие большие наклоны  $w_{\text{депII}}^2$ , монотонно возрастающие при увеличении толщины серебряной пленки  $h_{\text{Ag}}$ , причем для хромовой пленки сопоставимой толщины характерный

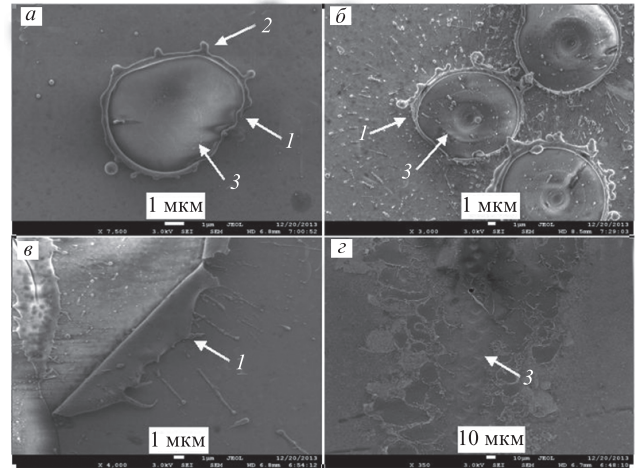


Рис.3. СЭМ-снимки микроотверстий в серебряной пленке толщиной 30 нм при энергиях наносекундных лазерных импульсов  $E = 9$  (а), 47 (б), 180 (в) и 530 мкДж (г): 1 – края отверстий; 2 – «замороженные» наноструи; 3 – внутренние кратеры на стеклянной подложке.

радиус опять меньше (почти в три-четыре раза) (табл.1). Напротив, в третьем режиме аномально большие отверстия с радиусом до 200–300 мкм ( $w_{\text{депIII}} \sim 100\text{--}300$  мкм), увеличиваясь с ростом  $h_{\text{Ag}}$ , формируются в результате «холодного» отрыва серебряных пленок, так что края области отрыва заворачиваются без оплавления (рис.3,в), а сам отрыв имеет неоднородный характер (рис.3,г). Для хромовых пленок в этом режиме топология области отрыва пленок схожа, однако характерный радиус почти на порядок меньше ( $w_{\text{депIII}} \approx 16$  мкм) вследствие более сильной адгезии хромовой пленки к подложке.

Табл.1. Измеренные характерные радиусы  $w$  (в мкм) и пороговые энергии (приведены в скобках в мкДж) при формировании отверстий и кратеров в металлических пленках разной толщины в режимах I–III.

Режим	Серебро			Хром
	$h = 30$ нм	$h = 60$ нм	$h = 80$ нм	$h = 40$ нм
I (отверстие)	2.5 (1.4)	2.0 (0.33)	4.0 (5.6)	1.2 (0.027)
II (отверстие)	25 (18)	29 (22)	34 (47)	7.3 (33)
III (отверстие)	117 (121)	284 (142)	224 (210)	16 (199)
I (кратер)	0.76 (2.8)	0.5 (0.24)	1.2 (3.7)	0.7 (0.016)
II (кратер)	1.9 (9.6)	2.1 (9.3)	2.3 (18)	2.3 (20)
III (кратер)	3.1 (41)	3.4 (69)	3.5 (77)	3.5 (100)

Примечание: средняя погрешность измерений радиуса составляет ~5%, пороговой энергии – до 25%.

### 3.2. Интерпретация

Важную подсказку о природе наблюдаемых режимов формирования микроотверстий дают зависимости радиуса кратеров  $R_{\text{crat}}$  на поверхности стеклянной подложки внутри этих микроотверстий от энергии (рис.1–3), на которых данные режимы также проявляются, хотя и в меньшей степени. Напомним, что аналогичные кратеры на стеклянной подложке в отверстиях пленки ранее наблюдались при воздействии одиночных ультракоротких (фемтосекундных) лазерных импульсов и, как следует из настоящих исследований, по-видимому, ошибочно связывались с абляцией стекла высшими гармониками сильного лазерного поля, генерируемыми в абляционной плазме

[19]. Между тем, в координатах  $R_{\text{срат}}^2$ ,  $\ln(E/E_0)$  эти зависимости практически для всех пленок на начальном участке имеют наклоны, соответствующие характерным радиусам кратеров  $w_{\text{сратI}} \approx 0.5-0.7$  мкм (табл.1), что в пределах экспериментальной погрешности с учетом неточности фокусировки отвечает ожидаемым значениям радиуса пятна фокусировки  $w_{\text{опт}}(1064 \text{ нм}) \approx 0.45$  мкм для  $\text{NA} = 0.5$ . Этот факт свидетельствует о том, что после фокусировки наносекундного лазерного излучения на поверхность термически тонких серебряных и хромовых пленок с выделением большой объемной плотности энергии в области фокусировки модификация стеклянной подложки происходит только в области фокусировки из-за невысокой теплопроводности стекла, тогда как в самой металлической пленке имеет место еще и латеральный перенос энергии посредством электронной теплопроводности. Действительно, с учетом известного значения температуропроводности серебра  $\chi_{\text{Ag}}(1000 \text{ К}) \approx 1.6 \text{ см}^2/\text{с}$  [32], уже к середине лазерного импульса с длительностью  $\tau_{\text{las}} \approx 75 \text{ нс}$  характерный размер теплового пятна  $R_{\text{th}}(\tau_{\text{las}}/2) \approx \sqrt{4\chi_{\text{Ag}}(\tau_{\text{las}}/2)}$  по уровню  $1/e$  может достигать 5 мкм, что хорошо согласуется с наблюдаемыми значениями  $w_{\text{депI}} \sim 2-4$  мкм. В случае хромовой пленки вдвое меньший радиус при сопоставимых временах формирования отверстий связан с существенно меньшим коэффициентом температуропроводности хрома, что неплохо согласуется с его известным табличным значением  $\chi_{\text{Cr}}(1000 \text{ К}) \leq 0.2 \text{ см}^2/\text{с}$  [32].

Далее, согласно оценкам объемной плотности вложенной энергии

$$\varepsilon(\Phi, h) \approx \frac{[1 - r(h) - t(h)]\Phi}{h},$$

где  $r(h)$  и  $t(h)$  – коэффициенты отражения и пропускания пленки толщиной  $h$  на длине волны греющего лазерного излучения, характерные значения  $\varepsilon$  для пороговых величин  $\Phi_{\text{депI}}(h) = E_{\text{депI}}/(\pi w_{\text{депI}}^2)$  соответствуют превращению вещества пленки в пар путем нагрева, плавления и кипения с общей энтальпией  $\Delta H_{\text{Ag}}^{\text{vap}} \approx 31 \text{ кДж/см}^3$  и  $\Delta H_{\text{Cr}}^{\text{vap}} \approx 59 \text{ кДж/см}^3$  [32]. При этом в случае нормального падения коэффициенты  $r(h) \approx 0.98$  и  $t(h) \approx 0$  для серебряных пленок и  $r(h) \approx 0.63$  и  $t(h) \approx 0$  для хромовой пленки были оценены с учетом табулированных оптических постоянных твердых материалов  $n(1033 \text{ нм}) \approx 0.226$ ,  $k(1033 \text{ нм}) \approx 6.99$  и  $n(1069 \text{ нм}) \approx 4.53$ ,  $k(1069 \text{ нм}) \approx 4.30$  соответственно [33]. Ранее явление испарения уже рассматривалось как механизм образования наноотверстий [5], однако в общем случае однородно нагреваемых термически тонких пленок испарение возможно не только на внешней поверхности, но и на поверхности раздела пленка–подложка [34]. В последнем случае давление паров в формирующейся паровой полости монотонно возрастает вплоть до равновесного значения, и при определенном пороговом давлении пара пленка отрывается. Некоторые признаки такого отрывного (откольного) механизма формирования наноотверстий прослеживаются на кромке отверстий в виде «замороженных» наноструй (рис.3,а) или следов разбрызгивания по периферии кромки (рис.3,б). При таком паропистонном испарительном механизме удаления пленки максимальная скорость испарения будет достигнута, без учета нелинейных теплофизических эффектов, точно в максимуме интенсивности излучения (в середине лазерного импульса с гауссовым временным

профилем), однако пороговое давление, как интегральная величина, при минимальном значении  $\Phi$  возникнет ближе к концу импульса. Пороговые давления будут существенно различаться для разных  $h$ , причем в силу определяющей роли когезии (разрыв по пленке расплава, а не по поверхности раздела пленка–подложка) для термически тонких пленок пороговое давление будет нелинейно увеличиваться с ростом их толщины. Это связано с тем, что при сопоставимых толщинах пленок необходимо обеспечить не только сопоставимые значения  $\varepsilon \leq \Delta H^{\text{vap}}$  по всей глубине пленки (размерный эффект), но и большие пороговые давления, необходимые для разрыва более толстых пленок. Такая тенденция действительно прослеживается для серебряных пленок, для которых не только пороги отрыва пленки  $\Phi_1(h)$ , но и характерные радиусы отверстий (теплового пятна)  $w_{\text{депI}}$  монотонно увеличиваются с ростом  $h$  (2.5, 2 и 4 мкм для пленок толщиной 30, 60 и 80 нм), указывая на большую задержку их формирования, а значит и на больший радиус распространения тепла вследствие латеральной теплопроводности. Кроме того, при большой толщине пленок и на относительно медленной стадии отлета (особенно – вблизи порога отрыва  $\Phi_1$ ) пленки могут быть нагреты на величину  $\Delta H^{\text{vap}}$  и полностью испарены еще до отрыва, а не на стадии разлета.

Аналогично, во втором режиме характерный радиус кратера на поверхности стекла  $w_{\text{сратII}} \approx 2$  мкм для всех типов пленок (табл.1) можно связать с появляющейся эрозионной лазерной плазмой, размер области которой монотонно растет согласно гауссову распределению плотности энергии в фокусе при превышении порога пробоя продуктов абляции в лазерном факеле (нижний порог для режима II –  $\Phi_{\text{сратII}} = E_{\text{сратII}}/(\pi w_{\text{сратII}}^2) \sim 1-10 \text{ кДж/см}^2$ ). Соответствующие интенсивности лазерного излучения, 30–80 ГВт/см<sup>2</sup>, характерны для прямого пробоя силикатного стекла [35–38], который вполне возможен в условиях быстрого испарения пленки на переднем фронте длинного лазерного импульса, резко повышающего порог пробоя паров материала пленки [39] и практически исключаяющего его. Тогда скачок характерного радиуса  $w_{\text{депII}}$  до 20–30 мкм (почти в десять раз по сравнению с  $w_{\text{депI}}$ ) можно связать с более продолжительным нагревом пленки тормозным и рекомбинационным излучениями плазмы [40,41]. Действительно, оценки времени нагрева пленки для  $w_{\text{депII}} \approx \sqrt{4\chi\tau^*}$  дают с учетом  $\chi_{\text{Ag}}(1000 \text{ К}) \approx 1.6 \text{ см}^2/\text{с}$  и  $\chi_{\text{Cr}}(1000 \text{ К}) \leq 0.2 \text{ см}^2/\text{с}$  [32] близкие значения:  $\tau^* \sim 1$  мкс, причем, согласно монотонно растущей зависимости  $w_{\text{депII}}(h_{\text{Ag}})$ , более толстые пленки с большими  $w_{\text{депII}}$  опять-таки требуют более длительного нагрева для формирования более высокого давления паров в подповерхностной паровой полости. Кроме того, поскольку энерговыклад  $\varepsilon_{\text{II}} \approx 5-13 \text{ кДж/см}^3$  для серебряных пленок много меньше  $\Delta H^{\text{vap}}$ , но больше соответствующего значения энтальпии расплава  $\Delta H^{\text{melt}} \approx 3.5 \text{ кДж/см}^3$  [32], можно предположить возникновение бокового расклинивающего расширения паровой полости к периферии с отрывом пленки практически по границе плавления, что является довольно необычным нелокальным механизмом ее абляции. Напротив, аномально высокая оценка энерговыклада  $\varepsilon_{\text{II}} \approx 2 \text{ МДж/см}^3$  при  $\Phi_{\text{депII}} \approx 21 \text{ Дж/см}^2$  для хромовых пленок указывает на то, что пороговая энергия  $E_{\text{депII}} \approx 33 \text{ мкДж}$ , сопоставимая с аналогичными значениями для серебряных пленок (18–47 мкДж) при аналогичных условиях фокусировки, является пороговой для поджига плазмы, а не для нагрева этих пленок.

Наконец, хорошо слышимая в воздухе ударная волна (УВ), генерируемая в эрозионной плазме под действием высокоинтенсивного лазерного излучения (порог для режима III –  $\Phi_{\text{депIII}} > 10$  кДж/см<sup>2</sup>, пиковая интенсивность  $I_{\text{лас}} \sim 10^2$  ГВт/см<sup>2</sup> для серебряных и хромовых пленок), может удалять «холодным путем» тонкую пленку серебра с характерным размером отверстия в режиме III, почти в 10 раз большим, чем в режиме II (табл.1), так что объемная плотность вложенной энергии на краю области удаления пленки даже не достигнет энтальпии расплава  $\Delta H^{\text{melt}}$ . Кромка отверстий имеет завернутую наружу пленку (рис.3,з), удаление которой, по-видимому, можно связать с ударно-волновым нагружением и последующим отрывом пленки в стадии разгрузки гидродинамическим давлением продуктов абляции из центральной области лазерного воздействия. Оценки давления  $p_{\text{plas}}$  и температуры  $T_{\text{plas}}$  в плазменном факеле для данных условий воздействия ( $\lambda_{\text{лас}} \approx 1064$  нм,  $\tau_{\text{лас}} \approx 75$  нс,  $I_{\text{лас}} \sim 10^2$  ГВт/см<sup>2</sup>, материал – серебро с молярной массой  $A = 107$ , среднее зарядовое число иона  $Z = 4-5$ ) с использованием выражений [42]

$$p_{\text{plas}} = 5.83A^{-1/8} \Psi^{9/16} I_{\text{лас}}^{3/4} (\lambda_{\text{лас}} \sqrt{\tau_{\text{лас}}})^{-1/4}, \quad (1)$$

$$T_{\text{plas}} = 2.98 \times 10^4 A^{1/8} (Z + 1)^{-5/8} Z^{3/4} (I_{\text{лас}} \lambda_{\text{лас}} \sqrt{\tau_{\text{лас}}})^{1/2},$$

дают  $p_{\text{plas}} \sim 10$  ГПа и  $T_{\text{plas}} \sim 200$  эВ, где множитель  $\Psi = 0.5A[Z^2(Z + 1)]^{1/3}$ . Эти значения являются вполне достаточными для откола пленки под действием воздушной УВ, хотя последняя может возбуждать и мощную поверхностную акустическую волну для удаления пленки в сдвиговой моде.

Примечательно, что до сих пор общепризнанная методика определения параметров фокусировки лазерного излучения и пороговых значений плотности энергии при поверхностной модификации опирается на использование зависимости  $R^2$  от  $\ln(E/E_0)$  для оценки характерного радиуса области модификации  $w$  [43]. Очевидно, что это справедливо для условий фокусировки в несколько микрометров, когда возможные нелокальные нано- и микромасштабные эффекты, например размывание пятна фокусировки вследствие теплопроводности в течение импульса накачки [20], распространение из фокального объема мощных УВ, модифицирующего вещество [44], а также наблюдаемые нами эффекты латеральной теплопроводности и ударно-волнового воздействия, не проявляются. Между тем, результаты настоящей работы свидетельствуют о том, что физическая картина вблизи порогов модификации может быть значительно более сложной.

#### 4. Формирование микроотверстий фемтосекундным лазерным излучением

При формировании фемтосекундным лазерным излучением микроотверстий в серебряных пленках с использованием асферической линзы с числовой апертурой  $NA = 0.5$  также наблюдаются два разных режима (рис.4, 5). В первом режиме (I), в котором отверстия в пленке имеют диаметры 1–3 мкм, характерные радиусы отверстий  $w_{\text{депI}}$  составляют  $0.55 \pm 0.2$  мкм ( $h = 30$  нм) и  $0.7 \pm 0.2$  мкм ( $h = 60$  нм) (рис.5), что существенно больше расчетного радиуса пятна фокусировки  $w_{\text{опт}}(515 \text{ нм}) \approx 0.2$  мкм для  $NA = 0.5$ . Это несоответствие может быть связано как с погрешностями жесткой фокусировки (слабовнеосевая

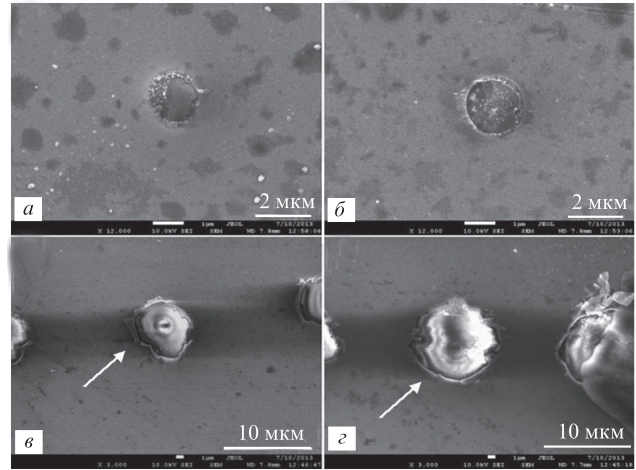


Рис.4. СЭМ-снимки микроотверстий (показаны стрелками) в серебряной пленке толщиной 30 нм при энергиях фемтосекундных лазерных импульсов  $E = 15$  (а) и 75 нДж (б), а также 2.2 (в) и 5 мкДж (г).

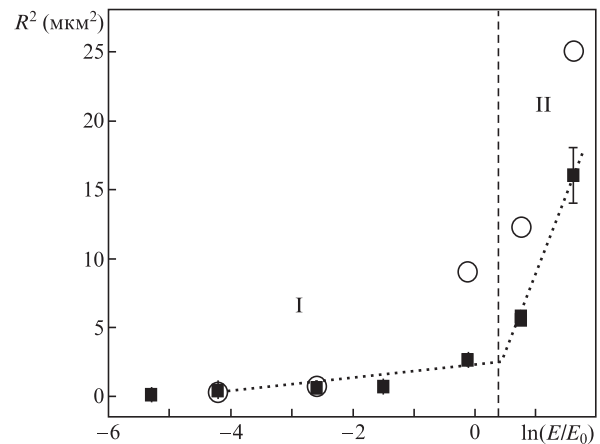


Рис.5. Зависимости квадрата радиуса  $R$  от отверстий в серебряных пленках толщиной 30 нм (○) и 60 нм (■) от натурального логарифма энергии  $E/E_0$  фемтосекундных лазерных импульсов для двух режимов лазерного воздействия (I, II) с соответствующими характерными радиусами  $w_{\text{депI}}(60 \text{ нм}) = 0.7 \pm 0.2$  мкм и  $w_{\text{депII}}(60 \text{ нм}) = 3.0 \pm 0.5$  мкм. Погрешность определения квадрата радиуса для большинства экспериментальных точек не превышает размера символов.

фокусировка должна приводить к образованию эллиптичности отверстий, чего не наблюдается), так и с латеральной теплопроводностью в пленках за время формирования отверстий. Примечательно, что оценка снизу этого времени, выполненная для известного значения  $\chi_{\text{Ag}}(1000 \text{ К}) \approx 1.6 \text{ см}^2/\text{с}$  [32], дает  $\sim 1$  нс, что вполне согласуется с характерными временем электрон-фононной релаксации материала  $\sim 10$  пс (для константы электрон-фононного взаимодействия  $\sim 10^{11} \text{ Вт}\cdot\text{см}^{-3}\cdot\text{К}^{-1}$  [45]) и временем установления кипения  $\sim 1-10$  нс [46] (см. также наносекундную динамику формирования родственных наноструктур – нанопичков и nanoострий – на поверхности металлических пленок под действием фемтосекундных лазерных импульсов [47]). Это ставит под сомнение преимущество использования фемтосекундных лазерных импульсов при формировании минимально возможных нано- и микроотверстий в рамках данного испарительного механизма по сравнению, например, с субнано- и пикосекундными лазерными импульсами. При этом пороговые значения  $\Phi_1$  составляют  $0.6 \pm 0.2$  Дж/см<sup>2</sup> ( $h = 30$  нм) и  $1.0 \pm 0.3$  Дж/см<sup>2</sup> ( $h = 60$  нм), что с учетом коэффициента отра-

жения невозбужденной поверхности серебра при нормальном падении  $r(515 \text{ нм}) \approx 0.75$  для  $n(516.6 \text{ нм}) \approx 1.9$  и  $k(516.6 \text{ нм}) \approx 4.78$  [33] действительно отвечает объемной плотности вложенной энергии  $\varepsilon_1 \approx 40 - 50 \text{ кДж/см}^3$  при энтальпии пара  $\Delta H^{\text{vap}} \approx 32 \text{ кДж/см}^3$  [32].

В режиме более жесткого воздействия фемтосекундно-лазерного излучения с той же фокусировкой (см. кратеры субмикронного и микронного размеров на стеклянной подложке внутри отверстий в пленке на рис.4, в, з), но с более высокой пороговой энергией (свыше 1 мкДж) микроотверстия несколько изменяются – их диаметр увеличивается до 5 мкм (рис.5), а характерная для малых энергий правильная круглая форма (рис.4, а, б) существенно искажается (рис.4, в, з). При этом расчетная плотность лазерной энергии  $\Phi$  достигает 50–100 Дж/см<sup>2</sup>, что отвечает пиковым интенсивностям  $\sim(1-2) \times 10^2 \text{ ТВт/см}^2$ . В действительности, уже при меньших значениях интенсивности из-за интерференции падающего и отраженного фемтосекундных лазерных излучений возникает приповерхностный столб воздушной плазмы [48], вызывающей дефокусировку излучения [49]. Абляционное удаление пленки из области с характерным радиусом  $w_{\text{депII}} \approx 2-3 \text{ мкм}$  может осуществляться как непосредственно частично расфокусированным импульсом с участием латеральной теплопроводности, так и под действием плазменного нагрева или ударно-волнового воздействия [48] (см. оторванные края пленки вдоль кромок отверстия на рис.4, в). Точнее, оценка объемной плотности вложенной энергии  $\varepsilon \approx (1-R)\Phi_{\text{II}}/h \sim 10^2 \text{ кДж/см}^3$  при нормальном падении для  $\Phi_{\text{II}} = E_{\text{II}}/(\pi w_{\text{депII}}^2) \approx 3-6 \text{ Дж/см}^2$ , самосогласованная с учетом  $w_{\text{депII}}$  по плазменной дефокусировке (но не по плазменному поглощению, которое, впрочем, мало [48–50], и труднопредсказуемому среднему коэффициенту отражения фотовозбужденной пленки), указывает на высокую вероятность теплового характера удаления пленки.

Таким образом, нелокальные абляционные эффекты, связанные с наносекундной латеральной теплопроводностью и дальнедействующим нагревом пленки тормозным излучением плазмы (или даже ее ударно-волновым воздействием), проявляются при формировании отверстий в тонких пленках и для ультракоротких (в данном случае – фемтосекундных) лазерных импульсов.

## 5. Заключение

В настоящей работе были рассмотрены механизмы формирования субмикро- и микромасштабных отверстий в тонких пленках серебра и хрома на стеклянных подложках под действием одиночных фемто- и наносекундных лазерных импульсов, жестко сфокусированных в фокальные пятна диаметром  $\sim 1 \text{ мкм}$ . Показано, что отверстия с минимальным диаметром формируются при малых (1–100 нДж) энергиях таких импульсов по испарительно-механизму, предваряемому наносекундной латеральной теплопроводностью в пленках, что существенно нивелирует преимущество в длительности лазерного воздействия для лазерных УКИ. При более высоких (свыше 1 мкДж) энергиях фемтосекундных лазерных импульсов проявляются более крупномасштабные абляционные эффекты, связанные с дефокусировкой излучения в воздушной плазме и плазменным нагревом или ударно-волновым воздействием. Аналогично, для наносекундных лазерных импульсов с энергиями менее 1 мДж наблюдаются плаз-

менный нагрев и испарение пленки или даже ее удаление воздушной УВ из эрозионной плазмы. Во всех случаях имеют место нелокальные эффекты лазерного воздействия, проявляющиеся в латеральной теплопроводности за время формирования отверстий, латеральном расклинивающем расширении подповерхностной паровой полости или в дальнедействующем плазменном ударно-волновом воздействии.

Данная работа была частично поддержана грантом РФФИ № 13-02-00971-а и программами Президиума РАН «Фундаментальные основы технологии наноструктур и наноматериалов» и «Экстремальные световые поля и их приложения».

- Genet C., Ebbesen T.W. *Nature*, **445**, 39 (2007).
- Melentiev P.N., Konstantinova T.V., Afanasiev A.E., Kuzin A.A., Baturin A.S., Balykin V.I. *Opt. Express*, **20**, 19474 (2012).
- Koch J., Korte F., Bauer T., Fallnich C., Ostendorf A., Chichkov B.N. *Appl. Phys. A*, **81**, 325 (2005).
- Nakata Y., Okada T., Maeda M. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, L1452 (2003).
- Nakata Y., Miyayama N., Okada T. *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 6555 (2007).
- Moening J.P., Georgiev D.G. *J. Appl. Phys.*, **107**, 014307 (2010).
- Moening J.P., Thanawala S.S., Georgiev D.G. *Appl. Phys. A*, **95**, 635 (2009).
- Willis D.A., Grosu V. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 244103 (2005).
- Banks D.P., Grivas C., Mills J.D., Eason R.W., Zergioti I. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 193107 (2006).
- Kuznetsov A.I., Koch J., Chichkov B.N. *Opt. Express*, **17**, 18820 (2009).
- Sinton D., Gordon R., Brolo A.G. *Microfluid. Nanofluid.*, **4**, 107 (2008).
- Kuznetsov A.I., Evlyukhin A.B., Goncalves M.R., Reinhardt C., Koroleva A., Arnedillo M., Kiyon R., Marti O., Chichkov B.N. *ASC Nano*, **5**, 4843 (2011).
- Gordon R., Brolo A.G., Sinton D., Kavanagh K. *Laser Photonics Rev.*, **4**, 311 (2010).
- Neubrech F., Pucci A., Cornelius T.W., Karim S., Garcia-Etxarri A., Aizpurua J. *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 157403 (2008).
- Pronko P.P., Dutta S.K., Squier J., Rudd J.V., Du D., et al. *Opt. Commun.*, **114**, 106 (1995).
- Korte F., Serbin J., Koch J., Egbert A., Fallnich C., Ostendorf A., Chichkov B.N. *Appl. Phys. A*, **77**, 229 (2003).
- Kuznetsov A.I., Koch J., Chichkov B.N. *Appl. Phys. A*, **94**, 221 (2009).
- Kuznetsov A.I., Unger C., Koch J., Chichkov B.N. *Appl. Phys. A*, **106**, 479 (2012).
- Guo Z., Feng J., Zhou K., Xiao Y., Qu S., Lee J.-H. *Appl. Phys. A*, **108**, 639 (2012).
- Kulchin Yu.N., Vitrik O.B., Kuchmizhak A.A., Nepomnyashchii A.V., Savchuk A.G., Ionin A.A., Kudryashov S.I., Makarov S.V. *Opt. Lett.*, **38**, 1452 (2013).
- Moening J.P., Georgiev D.G., Lawrence J.G. *J. Appl. Phys.*, **109**, 014304 (2011).
- Chong T.C., Hong M.H., Shi L.P. *Laser Photonics Rev.*, **4**, 123 (2010).
- Chichkov B.N., Momma C., Nolte S., Alvensleben F.V., Tünnemann A. *Appl. Phys. A*, **63**, 109 (1996).
- Koch J., Korte F., Fallnich C., Chichkov B.N. *Opt. Eng.*, **5**, 051103 (2005).
- Kuznetsov A.I., Koch J., Chichkov B.N. *Appl. Phys. A*, **94**, 221 (2008).
- Meshcheryakov Y.P., Bulgakova N.M. *Appl. Phys. A*, **82**, 363 (2005); Meshcheryakov Y.P., Shugaev M.V., Mattle Th., Lippert Th., Bulgakova N.M. *Appl. Phys. A*, **113** (2), 521 (2013).
- Ivanov D.S., Rethfeld B.C., O'Connor G.M., et al. *Appl. Phys. A*, **92**, 791 (2008).
- Ионин А.А., Кудряшов С.И., Селезнев Л.В. и др. *ЖЭТФ*, **143**, 403 (2013).
- Lee S.K., Chang W.S., Na S.J. *J. Appl. Phys.*, **86**, 4282 (1999).
- Vrij A. *Discuss. Faraday Soc.*, **42**, 23 (1966).
- Bischof J., Scherer D., Herminghaus S., Leiderer P. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 1536 (1996).

32. Григорьев И.С., Мейлихов Е.З. *Физические величины* (М.: Энергоатомиздат, 1991).
33. Palik E.D. (Ed.) *Handbook of Optical Constants of Solids* (Orlando: Academic Press, 1998).
34. Kudryashov S.I., Allen S.D. *J. Appl. Phys.*, **95**, 5820 (2004); Kudryashov S.I., Allen S.D. *Appl. Phys. A*, **79**, 1737 (2004).
35. Du D., Lui X., Korn G., Squier J., Mourou G. *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 3071 (1994).
36. Stuart B.C., Feit M.D., Herman S., Rubenchik A.M., Shore B.W., Perry M.D. *Phys. Rev. B*, **53**, 1749 (1996).
37. Smith A.V., Do B.T. *Appl. Opt.*, **47**, 4812 (2008).
38. Cahoon E.M., Amirall J.R. *Appl. Opt.*, **49**, C49 (2010).
39. Ionin A.A., Kudryashov S.I., Seleznev L.V. *Phys. Rev. E*, **82**, 016404 (2010).
40. Paul S., Kudryashov S.I., Lyon K., Allen S.D. *J. Appl. Phys.*, **101**, 043106 (2007).
41. Bulgakova N.M., Evtushenko A.B., Shukhov Yu.G., Kudryashov S.I., Bulgakov A.V. *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 10876 (2011).
42. Phipps C.R., Turner T.P., Harrison R.F., York G.W., Osborne W.Z., Anderson G.K., Corlis X.F., Haynes L.C., Steele H.S., Spicochi K.C., King T.R. *J. Appl. Phys.*, **64**, 1083 (1988).
43. Liu J.M. *Opt. Lett.*, **7**, 196 (1982).
44. Gamaly E., Juodkazis S., Nishimura K., Misawa H., Luther-Davies B., Hallo L., Nicolai P., Tikhonchuk V. *Phys. Rev. B*, **73**, 214101 (2006).
45. Lin Z., Zhigilei L.V., Celli V. *Phys. Rev. B*, **77**, 075133 (2008).
46. Lindenberg A.M., Engemann S., Gaffney K., Sokolowski-Tinten K., Larsson J., Hillyard P.B., Reis D.A., Fritz D.M., Arthur J., Akre R.A., George M.J., Deb A., Bucksbaum P.H., Hajdu J., Meyer D.A., Nicoul M., Blome C., Tschentscher Th., Cavalieri A.L., Falcone R.W., Lee S.H., Pahl R., Rudati J., Fuoss P.H., Nelson A.J., Krejcik P., Siddons D.P., Lorazo P., Hastings J.B. *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 135502 (2008).
47. Unger C., Koch J., Overmeyer L., Chichkov B.N. *Opt. Express*, **20**, 24864 (2012).
48. Bulgakova N.M., Zhukov V.P., Vorobyev A.Y., Guo C. *Appl. Phys. A*, **92**, 883 (2008).
49. Климентов С.М., Кононенко Т.В., Пивоваров П.А., Конов В.И., Прохоров А.М., Брайтлинг Д., Даусингер Ф. *Квантовая электроника*, **32**, 433 (2002).
50. Ионин А.А., Кудряшов С.И., Макаров С.В., Селезнев Л.В., Синецын Д.В. *Письма в ЖЭТФ*, **90** (6), 471 (2009).