

DOI: 10.5862/JPM.213.13

УДК 533.9.08

*О.В. Мкртычев*², *В.Е. Привалов*¹,
*А.Э. Фотиади*¹, *В.Г. Шеманин*²

¹ Санкт-Петербургский государственный политехнический университет

² Новороссийский политехнический институт

ЛАЗЕРНАЯ АБЛЯЦИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ

В работе были впервые выполнены экспериментальные измерения пороговой плотности энергии лазерной абляции стеклянных нанокomпозитов с наноразмерными покрытиями различного состава, созданных по золь-гель-технологии. Источником мощного импульсного излучения служил YAG:Nd-лазер. Разработана специальная процедура определения пороговой плотности энергии лазерной абляции по вероятности пробоя пленочного покрытия образца на уровне 0,5. Статистическая обработка результатов измерений для всех образцов позволила получить зависимости пороговых параметров абляционного разрушения от физико-химических свойств наноразмерных покрытий, в частности, от длительности импульса лазерного излучения, пропускания образца в видимой области спектра, толщины покрытия и химического состава пленкообразующего раствора.

ЛАЗЕРНАЯ АБЛЯЦИЯ, СТЕКЛЯННЫЙ НАНОКОМПОЗИТ, НАНОРАЗМЕРНАЯ ПЛЕНКА, ПЛОТНОСТЬ ЭНЕРГИИ РАЗРУШЕНИЯ, ВЕРОЯТНОСТЬ ПРОБОЯ, ПРОПУСКАНИЕ.

Введение

Лазерная абляция лежит в основе процессов лазерной обработки материалов и применяется в высокотехнологичных производствах, например, в микрообработке и модификации деталей и поверхностей, а также в нанесении тонкопленочных покрытий [1, 2]. Как отмечают авторы указанных публикаций, к важному аспекту проблем, связанных с лазерной абляцией, относится вероятностный характер процессов разрушения; это обусловлено рядом причин: случайным пространственным распределением поглощающих дефектов, различными характеристиками этих дефектов. Такой характер разрушений приводит к различным значениям порога лазерного пробоя, вероятностному характеру рождения затравочных электронов, инициирующих развитие лавинной ионизации при плазмообразовании, и тесной связи между порогом разрушения и размером области взаимодействия лазерного излучения (размерный эффект). Ранее в работах [3 – 6] были выполнены исследования лазерной абляции полимерных материалов под действием высокоэнергетичного импульсного лазерного

излучения и разработаны вероятностные методы прогнозирования оптической прочности таких образцов. Это потребовало детального изучения механизма и динамики плазмообразования при лазерной абляционной деструкции полимеров в диапазоне плотностей энергии лазерного импульсного излучения до 100 Дж/см².

Целью настоящей работы являются экспериментальные оценки пороговых характеристик лазерной абляции стеклянных нанокomпозитов разного состава, изготовленных по золь-гель-технологии [7], под действием импульсного излучения YAG:Nd-лазера, и поиск зависимости полученных характеристик от оптических и физических свойств нанокomпозитов.

Экспериментальные исследования

Все измерения были выполнены на образцах нанокomпозитов, которые представляли собой прямоугольные пластинки из листового бесцветного флот-стекла с размерами от 4 до 7 см, с нанесенными на них оксидными покрытиями разного состава и строения: однослойными SiO₂ и TiO₂; двух- и трехслойным SiO₂; двухслойным покрытием SiO₂ + TiO₂. Рентгеновские микрофо-

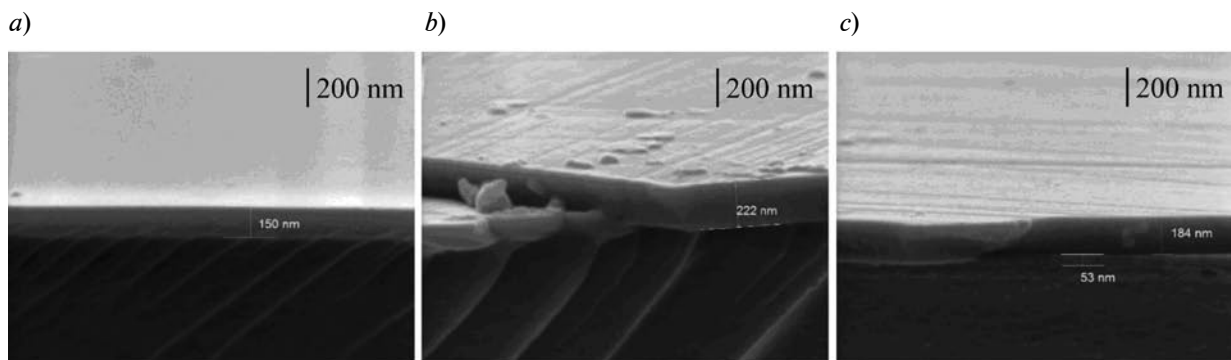


Рис. 1. Микрофотографии поперечных срезов некоторых образцов, сделанных по результатам рентгенофазового анализа. Представлены покрытия разного химического состава: однослойные SiO_2 (a) и TiO_2 (b), двухслойное из SiO_2 (нижнее) и TiO_2 (верхнее) (c); все на стеклянных подложках. Толщины пленок, нм: 150 (a), 222 (b), 53 + 184 (c)

тографии некоторых образцов приведены на рис. 1 в качестве примера.

В дальнейшем запись вида $\text{SiO}_2(2)$, $\text{SiO}_2(3)$ означает, что на стекло указанного состава нанесены две и три пленки, соответственно; запись вида $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$ означает, что вначале на стекло была нанесена пленка из диоксида кремния, а затем на этот же образец наносилась пленка из диоксида титана. Поскольку нанесение оксидов из коллоидных растворов (золей) производится на холодное стекло, то после этой операции с целью закрепления покры-

тия образцы выдерживались на воздухе и затем обжигались в лабораторной печи при температуре 450–600 °С в течение 30 мин.

Для экспериментального исследования лазерной абляции наноконструкций измерялись значения пороговой плотности энергии лазерного излучения, при которых начинается пробой покрытия образца. Лабораторная лазерная абляционная станция была собрана на базе экспериментальной установки, описанной в работах [3, 5, 6]; ее структурная схема приведена на рис. 2.

Источник излучения 1 – лазер на алю-

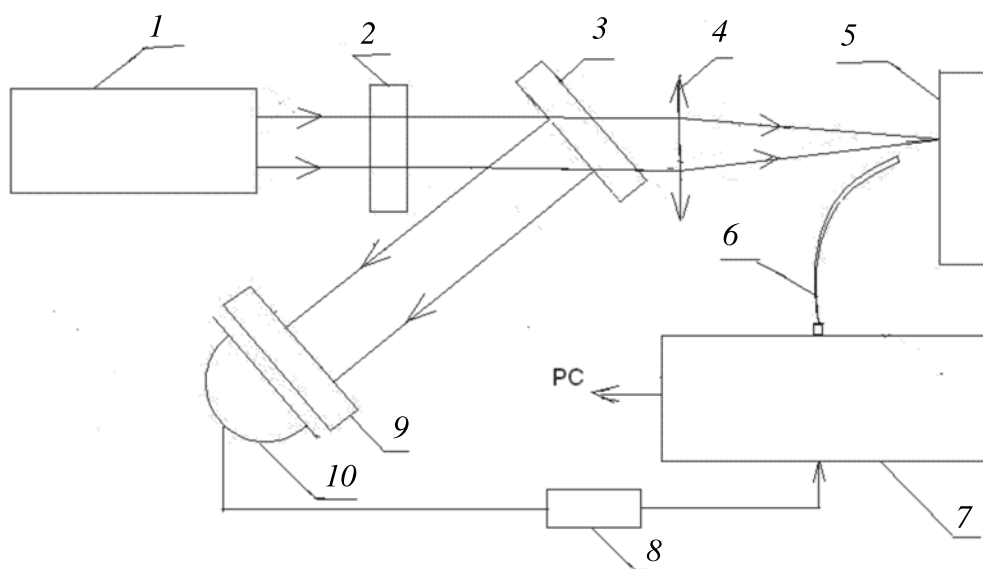


Рис. 2. Структурная схема лабораторной лазерной абляционной станции: 1 – лазер, 2 – нейтральный светофильтр (НС) для изменения энергии излучения, 3 – стеклянная пластина, 4 – фокусирующий объектив, 5 – образец, 6 – световод, 7 – микроспектрометр FSD-8, 8 – линия задержки, управляемая ПК, 9 – светофильтр ИКС-1, 10 – фотодиод

моиттриевом гранате с неодимом – генерировал импульсы на длине волны 1064 нм длительностями 20 нс (энергия до 0,15 Дж) и 300 мкс (энергия 1,2 Дж) в двух режимах с модуляцией добротности и разными пассивными затворами. Излучение лазера *1* фокусировалось специальным объективом *4* на поверхность нанокompозита. Изменение плотности энергии лазерного импульса в диапазоне от 0,1 до 100 Дж/см² достигалось как выбором фокусного расстояния объектива *4*, так и ослаблением излучения калиброванными нейтральными светофильтрами *2* типа НС. Наличие пробоя фиксировалось по появлению собственного свечения лазерной плазмы, которое регистрировалось микроспектрометром типа FSD-8 (производство ИОФ РАН) *7* с волоконным вводом *6*. Для контроля энергии лазерного импульса и синхронизации всей лабораторной установки использовался фотодиод *10* со светофильтром *9* типа ИКС-1. Контролируемая персональным компьютером (ПК) линия задержки *8* необходима для запуска спектрометра *7* относительно переднего фронта лазерного импульса. Задание режимов работы спектрометра *7*, управление линией задержки *8* и обработка результатов измерений осуществлялась с помощью ПК.

Показатель преломления *n* нанопленок и их толщина *d* (в нанометрах) измерялись на спектральном эллипсометре HORIBA Jobin Yvon. Интегральное пропускание света *T* (в процентах) образцов нанокompозитов в видимой области спектра (400–800 нм) записывалось микроспектрометром типа FSD-8 и обрабатывалось компьютером.

Результаты экспериментов

На первом этапе исследований были выполнены калибровочные эксперименты на мишени из фторопласта ФП-4 [5, 6], и пороговая плотность энергии при вероятности пробоя 0,5 оказалась равной $F_b = 25$ Дж/см², в соответствии с результатами работы [6]. Чтобы генерировать кривую вероятности пробоя, было необходимо сделать не менее 20 измерений при заданной энергии импульса лазерного излучения и измерить число событий пробоя покрытия мишени

по отношению к общему числу измерений. Чтобы пройти весь спектр значений вероятности пробоя от единицы до нуля, последовательно устанавливали новое, все меньшее, значение плотности энергии, и каждый раз повторяли этот процесс измерений. Если полученная кривая вероятности лазерного пробоя в зависимости от плотности энергии не получалась гладкой, то это означало, что погрешность измерения пороговой плотности энергии превышает допустимую и требуется увеличение числа измерений. Правильная интерпретация этой кривой вероятности важна для точного определения величин пороговой плотности энергии лазерной абляции нанокompозитов при заданном значении вероятности, равном 0,5 [6]. Эти калибровочные эксперименты позволили получить оптимальную геометрию облучения образца, и она использовалась во всех дальнейших экспериментах.

На втором этапе исследований были получены кривые вероятности пробоя для всех образцов; для одного из образцов такая кривая приведена на рис. 3 в качестве примера. Полученные кривые вероятности пробоя, состоящие из экспериментальных точек (см. рис. 3), интерполировались полиномом на ПК. На графике каждая ордината определяется как отношение числа импульсов с пробоем и наличием свечения плазмы к общему числу импульсов для данного образца ввиду стохастического характера лазерной абляции. По зависимости, полученной для уровня вероятности

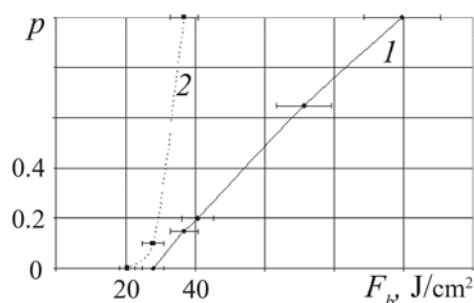


Рис. 3. График вероятности возникновения пробоя в одном из образцов однослойного SiO₂ в зависимости от плотности энергии излучения F_b для двух импульсных режимов работы лазера: микросекундного (1) и наносекундного (2)

Таблица 1

Средние значения параметров, полученных для образцов разного химического состава в двух режимах лазерной генерации

Образец	n	F_b , Дж/см ²	
		$\tau = 300$ мкс	$\tau = 20$ нс
SiO ₂	1,46	69,0	27,4
SiO ₂ (2)		78,4	28,5
SiO ₂ (3)		57,1	25,3
TiO ₂	1,97	85,9	31,7
SiO ₂ + TiO ₂		85,4	24,9

Обозначения: F_b – среднее значение пороговой плотности энергии для лазерной абляции, n – среднее значение показателя преломления, τ – длительность лазерного импульса. Число слоев покрытий указано в круглых скобках.

$P = 0,5$ [6], находили значение пороговой плотности энергии F_b . Для образца, представленного на рис. 3 в качестве примера, было получено два таких значения: для лазерного импульса длительностью 300 мкс оно составило 61,2 Дж/см², а для импульса 20 нс – 32,8 Дж/см². Относительная погрешность измерений составляла порядка 12 %.

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 3, подтверждают заключение, сделанное ранее в работе [4], об уменьшении плотности пороговой энергии лазерной абляции с сокращением длительности лазерного импульса.

Каждый образец измеряли от 20 до 100 раз при определенном значении энергии, после чего фокус излучения переносился в новую точку образца. Для каждого образца рассматривалась зависимость вероятности пробоя от плотности энергии и строился такой же график, как на рис. 3.

По полученной зависимости по уровню с вероятностью $P = 0,5$ получалось значение пороговой плотности энергии F_b . В табл. 1 представлены результаты обработки измеренных значений для всех образцов. Сравнение всех приведенных данных показывает, что средние

значения пороговой плотности энергии лазерной абляции имеют максимум для пленок диоксида титана при обоих значениях длительности импульса и для двухслойного

покрытия из диоксидов кремния и титана при микросекундной длительности (см. две последних строки табл. 1).

Максимальный рост значений F_b наблюдается при переходе от покрытия из SiO₂ к покрытию из TiO₂ в обоих режимах лазерного воздействия. Очевидна связь между количеством слоев диоксида кремния и пороговой плотностью F_b . Пороговые плотности энергии лазерной абляции диоксида кремния максимальны для двух слоев; это можно объяснить приближением к единице отношения пространственной длины лазерного импульса к суммарной толщине слоев, когда сфокусированное лазерное излучение достигает поверхности стекла. Действительно, значение показателя преломления диоксида кремния (1,46) уступает таковому для стекла (1,55). Величина пороговой плотности энергии лазерной абляции уменьшается для случая трехслойного покрытия из диоксида кремния ввиду того, что сфокусированный лазерный луч не достигает поверхности стекла и распространяется только в покрытии. При этом для микросекундных импульсов степень снижения пороговой плотности больше, чем аналогичная величина для импульсов наносекундного диапазона.

Рассмотрим более детально основные результаты измерений. Значения пороговой плотности F_b в обоих режимах генера-

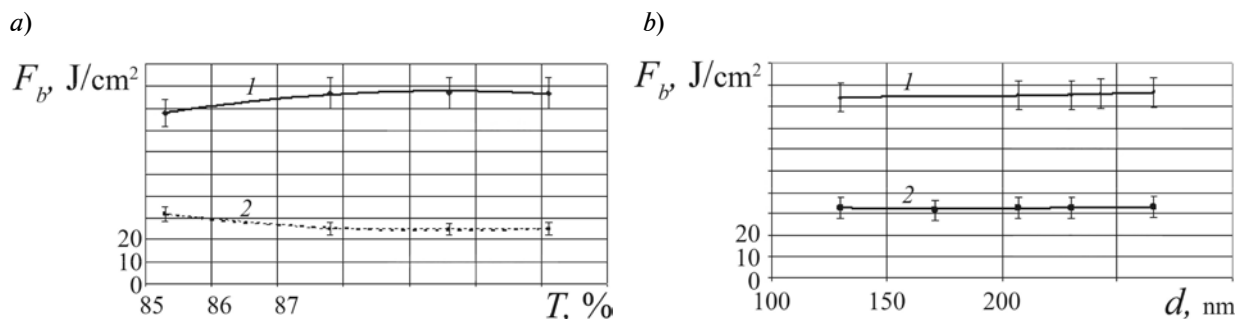


Рис. 4. Зависимости пороговой плотности энергии излучения F_b от пропускания T (a) и толщины покрытий d (b), полученные на пяти образцах однослойного SiO₂ для двух импульсных режимов лазера: микросекундного (1) и наносекундного (2). Уравнения полиномиальной аппроксимации и ее достоверности приведены в табл. 2

ции лазерного излучения в зависимости от пропускания света нанокompозитами, полученные для пяти образцов однослойного диоксида кремния, приведены на рис. 4, а.

Эти зависимости аппроксимировались полиномами второй степени (табл. 2) и представлены на рис. 4, а линиями. Видно, что значения величины F_b увеличиваются с ростом светопропускания образцов T при облучении в микросекундном режиме, но несколько уменьшаются в наносекундном.

Аналогичные зависимости $F_b(T)$ для обоих режимов генерации были получены для девяти образцов с однослойными покрытиями из оксида титана. Однако по сравнению с предыдущим случаем, значения пороговой плотности F_b разрушения лазерным излучением почти не менялись с ростом пропускания T образцов, в преде-

лах точности наших измерений для диоксида титана (12 %). Такой результат можно объяснить высоким значением показателя преломления этих образцов – около 1,97 (обусловлено его химическим составом), так как потери лазерного излучения будут в таком случае определяться отражением от поверхности покрытия.

Зависимости пороговой плотности F_b от толщины покрытия d , полученные для тех же пяти образцов однослойного диоксида кремния и двух длительностей лазерного импульса (рис. 4, b и табл. 2), являются довольно пологими и медленно растут с увеличением толщины в пределах точности наших измерений.

Полученные данные свидетельствуют о том, что толщина нанопокрывтий лишь незначительно влияет на лазерное абляци-

Таблица 2

Результаты интерполяции зависимостей $F_b(T)$ и $F_b(d)$, представленных на рис. 4

Рис. 4	τ	F_b , Дж / см ²	R^2
(a)	1 300 μ s	$-0,5574 T^2 + 99,818 T - 4381,1$	0,9775
	2 20 ns	$0,4012 T^2 - 71,849 T + 3240,9$	0,9787
(b)	1 300 μ s	$(6 \cdot 10^{-5}) d^2 - 0,008d + 84,070$	0,9643
	2 20 ns	$(1 \cdot 10^{-4}) d^2 - 0,044d + 36,217$	0,4687

Обозначения: F_b – среднее значение плотности пороговой энергии для лазерной абляции образцов; τ – длительность лазерного импульса; T (%) – пропускание пленочного покрытия; d (nm) – толщина пленки; R^2 – точность аппроксимации.



онное разрушение, тогда как в значительной степени оно определяется свойствами поверхности облучаемого образца. Кроме того, эти данные качественно и количественно подтверждают вывод, сделанный в работах [8, 9], о снижении пороговой плотности энергии, приводящей к абляции, с уменьшением длительности импульса.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе впервые выполнены экспериментальные измерения пороговой плотности энергии для лазерной абляции стеклянных наноконкомпозитов с покрытиями разного химического состава. Измерения проведены на создан-

ной лазерной абляционной станции, где в качестве источника мощного импульсного излучения использовался YAG:Nd-лазер. Статистическая обработка результатов измерений для всех образцов позволила получить зависимости пороговых параметров абляционного разрушения от физико-химических свойств наноразмерных покрытий, в частности, от длительности импульса лазерного излучения, пропускания света образцом, толщины покрытия и химического состава пленкообразующего раствора.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке базовой части Госзадания Министерства образования и науки РФ, проект № 2284.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Булгаков А.В., Булгакова Н.М., Бураков И.М. и др. Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество. Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН, 2009. 462 с.
- [2] Bäuerle D. Laser Processing and Chemistry. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 2000. 368 p.
- [3] Воронина Э.И., Ефремов В.П., Привалов В.Е., Шеманин В.Г. Исследование лазерного абляционного нагружения полимеров // Письма в журнал технической физики. 2008. Т. 34. Вып. 23. С. 59–65.
- [4] Воронина Э.И., Ефремов В.П., Привалов В.Е., Чартий П.В., Шеманин В.Г. Оптическая прочность полимерных материалов при их лазерной абляционной деструкции // Журнал технической физики. 2009. Т. 79. Вып 5. С. 143–145.
- [5] Воронина Э.И., Чартий П.В., Шеманин В.Г. Исследование лазерной абляции на полимерной мишени в диапазоне давлений 0.01–5 атм // Физика экстремальных состояний вещества – 2005. Черноголовка: ИПХФ РАН, 2005. С. 36–37.
- [6] Efremov V.P., Privalov V.E., Skripov P.V., Charty P.V., Shemanin V.G. Polymer material laser destruction threshold studies // Proc. SPIE. 2004. Vol. 5447. Iss. 234. Pp. 234–241.
- [7] Аткарская А.Б., Мкртычев О.В., Шеманин В.Г. Изменение показателя преломления наноразмерных пленок при модификации стеклянных подложек // Известия ВУЗов. Физика. 2012. Т. 55. № 8-2. С. 238–239.
- [8] Колдунов М.Ф., Маненков А.А., Покогило И.Л. Закономерности лазерного разрушения прозрачных твердых тел, инициированного поглощающими включениями различных типов // Квантовая электроника. 1998. Т. 25. № 9. С. 833–837.
- [9] Анисимов С.И., Лукьянчук Б.С. Избранные задачи теории лазерной абляции // Успехи физических наук. 2002. Т. 172. Вып. 3. С. 301–333.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

МКРТЫЧЕВ Олег Витальевич — старший преподаватель Новороссийского политехнического института.

353900, Россия, г. Новороссийск, ул. Карла Маркса, 20
oleg214@ya.ru

ПРИВАЛОВ Вадим Евгеньевич — доктор физико-математических наук, профессор кафедры экспериментальной физики Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
vaepriv@yandex.ru

ФОТИАДИ Александр Эпаминондович — доктор физико-математических наук, профессор кафедры физической электроники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.

195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29
fotiadi@rphf.spbstu.ru

ШЕМАНИН Валерий Геннадьевич – доктор физико-математических наук, профессор кафедры общенаучных дисциплин Новороссийского политехнического института.

353900, Россия, г. Новороссийск, ул. Карла Маркса, 20

vshemanin@nbkstu.org.ru

Mkrtychev O.V., Privalov V.E., Fotiadi A.E., Shemanin V.G. NANOCOMPOSITES LASER ABLATION STUDIES.

The first experimental measurements of the threshold energy density values for the laser ablation of glass nanocomposites with nanodimensional coatings have been carried out under the action of the YAG-Nd laser power pulse radiation. The coatings in question were of different composition and had been created by the sol-gel technology. The procedure for determination of the laser ablation threshold energy density values was worked out on the base of the breakdown probability level of 0.5. The statistical processing of measurement data over all the samples allowed to obtain the relationship of the ablation destruction threshold energy parameters to the coatings physical and chemical properties such as a pulse duration of laser radiation, the sample transmission in visible region of the spectrum, a coating thickness and a chemical composition of film-forming solution.

LASER ABLATION, GLASS NANOCOMPOSITE, NANODIMENSIONAL COATING, THRESHOLD ENERGY DENSITY, BREAKDOWN PROBABILITY, TRANSMISSION, FILM-FORMING SOLUTION, CHEMICAL COMPOSITION.

REFERENCES

- [1] **A.V. Bulgakov, N.M. Bulgakova, I.M. Burakov et al.**, The synthesis of nanoscale materials under the influence of powerful streams of energy on matter, Institute of Thermophysics SB RAS, Novosibirsk, 2009.
- [2] **D. Bäuerle**, Laser Processing and Chemistry, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 2000.
- [3] **E.I. Voronina, V.P. Efremov, V.E. Privalov, V.G. Shemanin**, Investigation of laser ablation loading of polymers, Technical Physics Letters, 34 (12) (2008) 1024–1026.
- [4] **E.I. Voronina, V.P. Efremov, V.E. Privalov et al.**, Optical strength of polymer materials subjected to laser ablation-induced destruction, Technical Physics, 54 (5) (2009) 746–748.
- [5] **E.I. Voronina, P.V. Chartiy, V.G. Shemanin**, Physics of extreme States of matter – 2005, IPKhPh RAS, Chernogolovka, 2005.
- [6] **V.P. Efremov, V.E. Privalov, P.V. Skripov et al.**, Polymer material laser destruction threshold studies, Proc. SPIE. 5447 (2004) 234–241.
- [7] **A.B. Atkarskaya, O.V. Mkrtychev, V.G. Shemanin**, Change in the refractive index of nanofilms with modification of glass substrates, Izvestiya Vuzov. Physics. 55 (8-2) (2012) 238–239.
- [8] **M.F. Koldunov, A.A. Manenkov, I.L. Pokotilo**, Thermoelastic and ablation mechanisms of laser damage to the surfaces of transparent solids, Quantum electronics. 28 (3) (1998) 812–816.
- [9] **S.I. Anisimov, B.S. Lukyanchuk**, Selected problems of laser ablation theory, UPhN. 172 (301) (2002) 301–333.

THE AUTHORS

MKRTYCHEV Oleg V.

Novorossiysk Polytechnic Institute

20 Carl Marx St., Novorossiysk, 353900, Russian Federation

oleg214@ya.ru

PRIVALOV Vadim E.

St. Petersburg Polytechnic University

29 Politekhnikheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation

vaevpriv@yandex.ru

FOTIADI Alexander E.

St. Petersburg Polytechnic University

29 Politekhnikheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russian Federation

fotiadi@rphf.spbstu.ru



SHEMANIN Valery G.
Novorossiysk Polytechnic Institute
20 Carl Marx St., Novorossiysk, 353900, Russian Federation
vshemanin@nbkstu.org.ru