

08

Численное исследование режимов лазерной абляции тонких пленок золота в водной среде

© С.Ю. Лукашенко¹, А.А. Фроня², Е.И. Маврешко², М.С. Григорьева², Д.С. Иванов², И.Н. Завестовская^{2,3}

¹ ФГБУН Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия

² ФГБУН Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

³ ФГБУ Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“, Москва, Россия

E-mail: lukashenko13@mail.ru

Поступила в Редакцию 30 апреля 2025 г.

В окончательной редакции 8 сентября 2025 г.

Принята к публикации 11 ноября 2025 г.

Исследованы механизмы лазерной абляции тонкого слоя золота на стекле в водной среде в зависимости от плотности энергии лазерного импульса в диапазоне $0.5\text{--}2.0\text{ J/cm}^2$. Исследования проведены с помощью метода молекулярной динамики, позволяющего изучать кинетику неравновесных процессов на атомарном уровне. Определены значения поглощенной энергии лазерного импульса для слоя золота толщиной 20 nm и импульса длительностью 1 ps, реализующие такие режимы как спалляция (откол), фазовый взрыв или их сочетание. Показано, что полученные результаты будут полезны для развития методов и технологий наноструктурирования поверхности и синтеза металлических наноструктур с помощью короткоимпульсного лазерного излучения.

Ключевые слова: тонкие пленки, лазерная абляция в воде, молекулярная динамика, численное моделирование.

DOI: 10.61011/FTT.2025.12.62441.8096k-25

1. Введение

Исследование режимов и механизмов лазерной абляции тонких пленок в жидкости представляет значительный интерес для современной науки и технологий. Лазерная абляция тонких пленок является эффективным методом для направленного структурирования поверхности [1], а при облучении со стороны стеклянной подложки металлических пленок активно развивается метод лазерно-индуцированного прямого переноса (LIFT) [2]. Экспериментально показано влияние присутствия жидкости на эффективность и генерацию наноструктур на поверхности мишени [3]. Так генерация периодических наноструктур при лазерной абляции в жидкости показана выгодным методом для функционализации поверхности облучаемого материала: модификация гидрофобности, изменение морфологических и оптических свойств [4,5]. Также, лазерная абляция в жидкости является перспективным методом, обеспечивающим высокую чистоту получаемых наночастиц, что особенно важно для биомедицинских приложений [6]. Последние в особенности нашли эффективное применение в SERS технологиях для биомедицины [7].

Актуальность данной работы обусловлена развитием методологии получения наноструктур с требуемыми свойствами с помощью лазерной абляции в жидкости. Например, получение мелких фракций с размера-

ми 1–15 nm и узким распределением (2 nm) является важной задачей их синтеза с точки зрения биомедицинских применений. В этом направлении перспективным видится подход получения коллоидных растворов из пространственно-ограниченных тонких нанометровых пленок. Однако, возможность управления результатами таких экспериментов сильно ограничена сложностью взаимосвязанных лазерно-индуцированных процессов, протекающих одновременно в сильно неравновесных условиях.

Для изучения и понимания механизмов, ответственных за установление режима лазерной абляции в данной работе проведено моделирование короткоимпульсного лазерного излучения с мишенью в водной среде методом молекулярной динамики (МД). Метод МД был показан эффективным инструментом для изучения сильнонеравновесных процессов с атомным разрешением [8]. При этом будучи реализованным в многопроцессорном режиме МД результаты полномасштабных моделирований могут быть непосредственно сравнены с экспериментальными измерениями на тех же пространственных и временных интервалах.

Цель настоящей работы — исследовать взаимодействие пикосекундных лазерных импульсов с золотыми нанопленками (20 nm) в водной среде, а также выявить режимы лазерной абляции перспективные для наноструктурирования тонких пленок и синтеза наночастиц.

2. Моделирование с использованием метода молекулярной динамики

Моделирование взаимодействия короткоимпульсного лазерного излучения с тонкой пленкой золота производилось методом МД в ее многопроцессорной реализации. Для расчета межатомных взаимодействий в пленке золота используется метод встроенного атома (Embedded Atom Method — ЕАМ потенциал) с параметризацией, предложенной Жаховским в работе [9], который также предложил удачную модель воды, представленную одной частицей, по ЕАМ потенциалу, хорошо воспроизводящему ее механические свойства [10]. Наконец, взаимодействие между атомами золота и воды на границе раздела двух сред, мы описываем с помощью потенциала Ленард-Джонса, как это было предложено в недавней работе [11] по наноструктурированию в жидкой среде. Также применение соразмерного шага по времени, явное описание взаимодействий частиц воды с частицами металла и выполнение расчетов в многопроцессорном режиме позволяет достичь высокой эффективности расчетов.

На нижней границе пленка взаимодействует с неподвижной подложкой. На верхней границе установлены безотражательные граничные условия, с возможностью их динамического перемещения по Z направлению (вдоль направления распространения лазерного импульса), а в направлениях X и Y применены периодические граничные условия в предположении малости рассчитываемого объема по сравнению с размерами лазерного пятна, используемого в эксперименте (10–30 μm).

Размеры вычислительной области составляют $40 \times 40 \times 1000 \text{ nm}$ (толщина пленки золота 20 nm, 1960000 атомов; слой воды 100 nm, 6895040 атомов), что достаточно для моделирования лазерно-индуцированных процессов и формирования продуктов лазерной абляции с размерами до 20 nm. Исходный образец был термализован в течение 15 ps до достижения максвелловского распределения по скоростям частиц в исследуемой области модели и акустической релаксации напряжений, возникших в результате сборки расчетной ячейки. Критерием аккуратности имплементации численного алгоритма физической модели было сохранение общей энергии системы после лазерного импульса.

Моделирования проводились в диапазоне вложенных энергий 0.5–2.0 J/cm². Скорость нагрева мишени, вследствие воздействия короткоимпульсного лазерного излучения, определяется скоростью перетекания энергии от электронной подсистемы к фононным колебаниям атомарной решетки. Ее значение и временной контур были определены в предварительных вычислениях с помощью двухтемпературной модели (ДТМ) на уровне 5 ps для случая импульса длительностью 1 ps с падающей плотностью энергии в 1 J/cm² и напрямую учтены в данном исследовании. При этом значения термодинамических функций, входящих в двух температурную часть совмещенной модели (таких как теплоемкость свободных

носителей и значение силы электрон-фононной связи), бралось с учетом электронной температуры и плотности распределения состояний носителей на основании DFT-расчетов, продемонстрированных в работе [12]. Из предварительных ДТМ исследований было обнаружено, что нагрев тонкой (20 nm) пленки золота, вследствие лазерного облучения, происходит равномерно без развития градиентов по температуре, благодаря быстрой электронной теплопроводности. Таким образом, поглощение лазерного излучения было аппроксимировано с помощью Беренсон-термостата, где выделение тепловой энергии $E_{\Delta t}$ в тонкой пленке за счет поглощения лазерного излучения. Каждый шаг Δt задается Гауссианом по времени, а скорости всех частиц $V_{x,y,z}$ будут калиброваться каждый шаг МД по следующему правилу:

$$V_{x,y,z}^{\text{new}} = V_{x,y,z}^{\text{old}} \cdot \xi, \quad (1)$$

где $\xi = \sqrt{1 + \frac{E_{\Delta t}}{\sum_i Q_i}}$, Q_i — кинетическая энергия i -го атома, $E_{\Delta t}$ — выделение энергии в единице объема облучаемого образца за 1 МД шаг:

$$E_{\Delta t} = F_{\text{inc}}(1 - R_{\text{int}}) \frac{1}{\tau_{\text{las}}} \sqrt{\frac{\omega}{\pi}} \exp\left(-\omega \frac{(t - t_0)^2}{\tau_{\text{las}}^2}\right) \Delta t, \quad (2)$$

где $t_0 = 2.5\tau_{\text{las}}$, τ_{las} — длительность лазерного импульса, F_{inc} падающая плотность энергии (флюенс), ω — нормирующий коэффициент равный $4 \log 2$ и R_{int} интегральное значение отражения за время всего импульса для случая длины волны лазерного излучения 800 nm. Величина R_{int} была получена с помощью ДТМ, где отражающая функция была представлена моделью, учитывающую ее зависимость от электронной температуры [13], а также наличие возможных межзонных d - s -переходов, зарегистрированных в экспериментальных работах [14,15].

Таким образом, предлагаемый вычислительный подход нацелен на определение и изучение общих режимов, вовлеченных в процесс лазерной абляции на ранних этапах эволюции облученной тонкопленочной мишени в присутствии слоя воды.

3. Результаты и обсуждения

Проведенные расчеты были направлены на установление значений падающих потоков энергий, при которых реализуются такие механизмы лазерной абляции, как спалляция (откол) и фазовый взрыв. Показано, что при длительности лазерного импульса 1 ps и плотности падающей энергии 0.5–2.0 J/cm² золотая нанопленка может переходить в различные фазовые состояния — от расплавленного состояния до сверхкритической жидкости и газовой фазы, в зависимости от величины вложенной энергии, что существенно влияет на размеры и морфологию получаемых наноструктур.

На рис. 1 представлены три различных характерных варианта ранней эволюции облученной золотой нанопленки. На рис. 1, *a* представлен случай абляции,

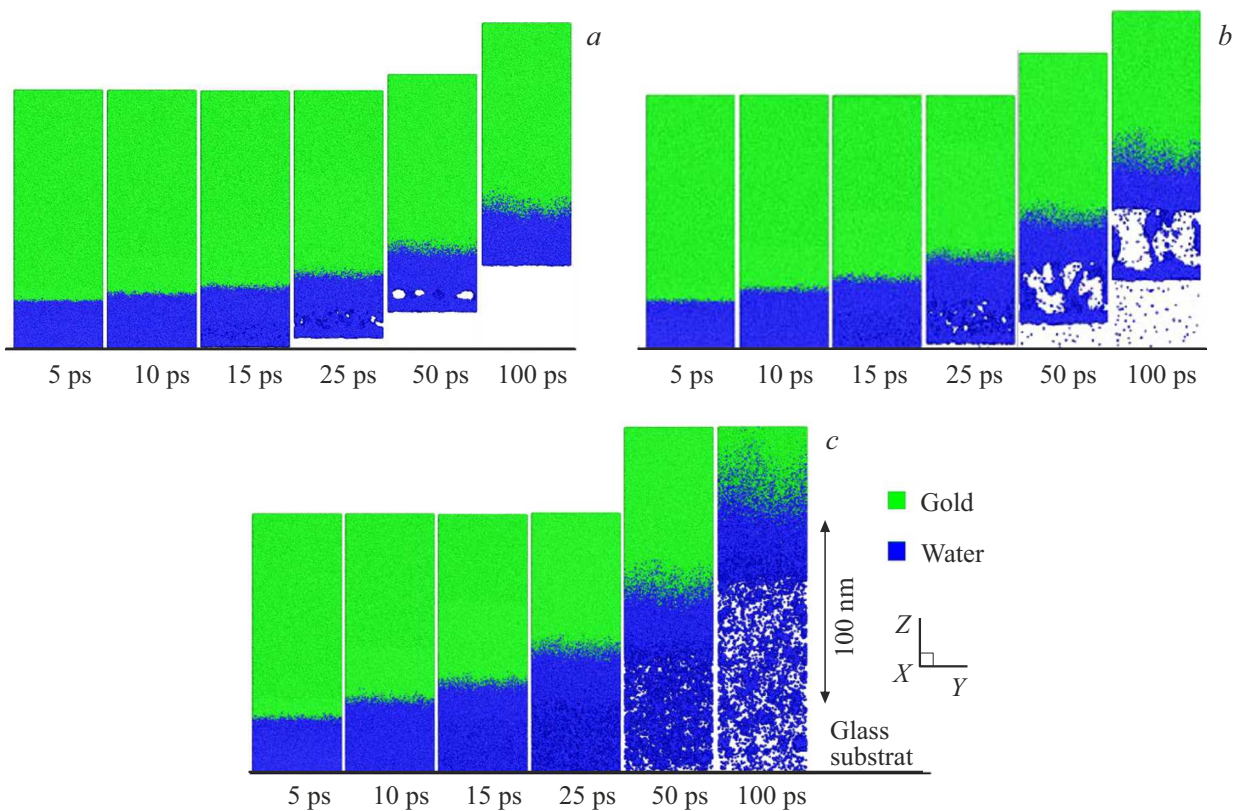


Рис. 1. Атомистические изображения эволюции моделируемых образцов на интервале 0–100 ps в зависимости от падающего F_{inc} или поглощенного F_{abs} потоков энергии: *a* — $F_{\text{inc}} = 0.5 \text{ J/cm}^2$, $F_{\text{abs}} = 26.1 \text{ mJ/cm}^2$; *b* — $F_{\text{inc}} = 1.0 \text{ J/cm}^2$, $F_{\text{abs}} = 52.1 \text{ mJ/cm}^2$; *c* — $F_{\text{inc}} = 2.0 \text{ J/cm}^2$, $F_{\text{abs}} = 104.3 \text{ mJ/cm}^2$. Показан срез в плоскости ZY толщиной 1 nm, цвет атомов соответствует золоту (зеленый) и воды (голубой). Горизонтальная черная линия представляет неподвижную стеклянную подложку.

при которой происходит отрыв всей пленки от подложки (откол), на котором видно, как на 25 ps происходит кавитация мишени золота, сопровождающаяся образованием пустот, объем которых сначала увеличивается к 50 ps, но по достижении 100 ps происходит их схлопывание. На рис. 1, *c* видно, что к 5 ps реализуется так называемый режим абляции по механизму фазового взрыва, при котором облученная мишень вследствие достижения критических температур претерпевает спонтанный фазовый переход в металлический пар. В промежуточном диапазоне энергий лазерного импульса (см. рис. 1, *b*) реализуется режим, при котором образующиеся пустоты к 25 ps, продолжают расти, сливаться, что приводит к механическому расслоению пленки с образованием более крупных нанокластеров к 100 ps.

Анализ эволюции распределений температуры и давления в системе позволяет количественно описать реализацию упомянутых выше абляционных режимов. Резкий нагрев мишени в первые 5 ps (рис. 2, *a*) до 5100 K приводит также к резкому росту давления до 30 GPa, обусловленному механическим запирианием водным слоем, что в свою очередь ведет к нагреву пленки при постоянном объеме. Последующая релаксация возникших в пленке напряжений происходит за счет ударной волны, распространение которой можно наблюдать в проме-

жутках времени 10–50 ps как перемещающийся фронт повышенного давления. Достижение этой ударной волны безотражательных граничных условий ведет к их перемещению вверх. Таким образом, релаксация внутренних напряжений без развития значительных температур при данных условиях обуславливает механический отрыв облучаемой пленки от подложки, что соответствует режиму откола.

Анализируя динамику термодинамических параметров (температура и давление) из рис. 2, *c*, можно наблюдать спонтанный переход в состояние сверхкритической жидкости и далее к взрывообразному переходу в газообразную фазу. Так повышение температуры свыше 12 000 K и давления до 108 GPa соответствует условиям полного разрушения исходной структуры слоя золота, что связано с достижением порога, при котором реализуются условия так называемого фазового взрыва.

Наконец в промежуточном режиме, где достигаются температуры $\sim 7400 \text{ K}$ и давления 50 GPa реализуются оба режима (откол и фазовый взрыв), что видно из рис. 1, *b*, как совместное формирование крупных кластеров, расслоение облучаемой мишени и формирование большого количества металлического пара. При этом рассчитанные температуры золота соответствуют

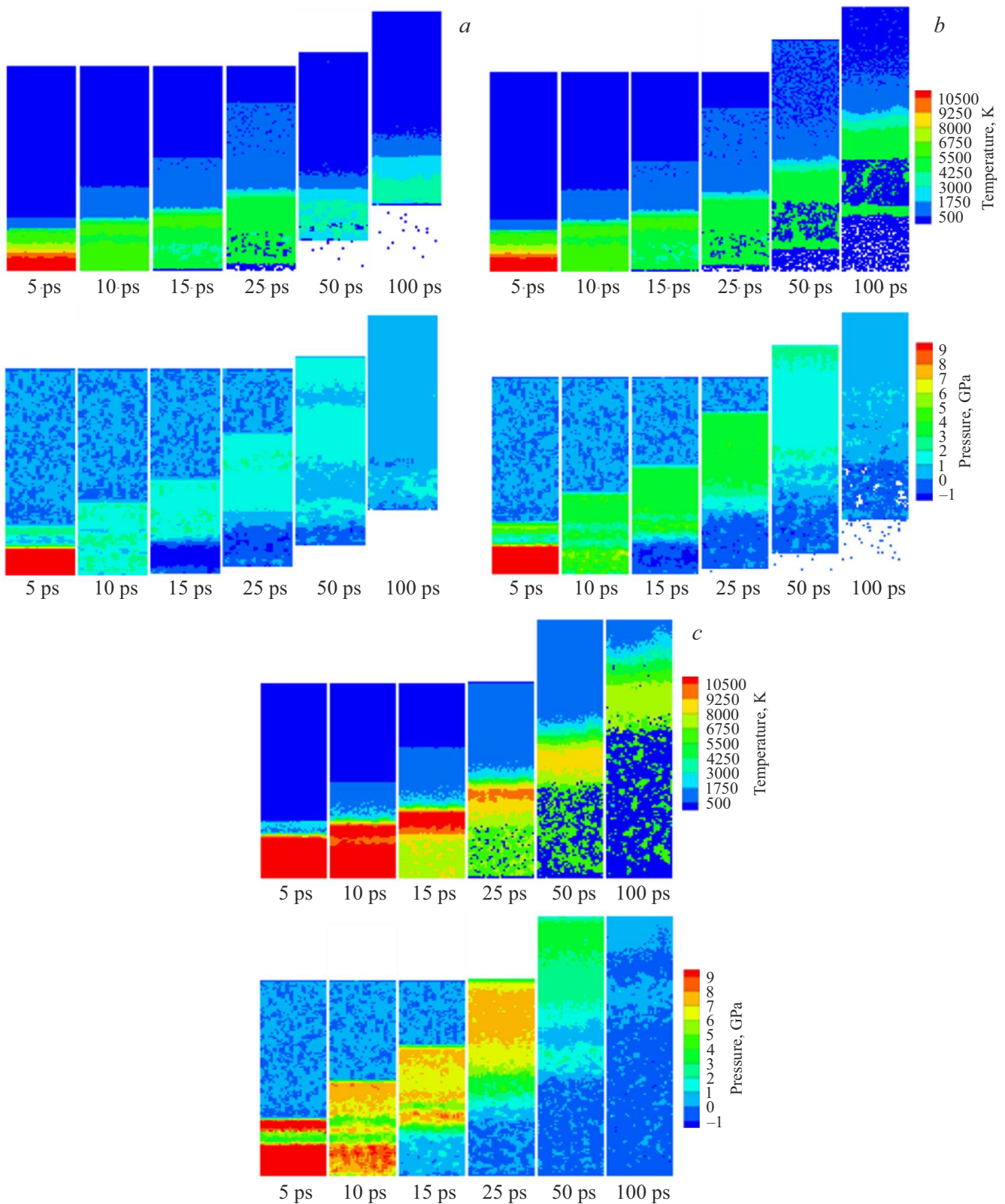


Рис. 2. Последовательности распределений температуры и давления в расчетной ячейке на интервале 0–100 ps в зависимости от падающего F_{inc} или поглощенного F_{abs} потоков энергии: *a* — $F_{\text{inc}} = 0.5 \text{ J/cm}^2$, $F_{\text{abs}} = 26.1 \text{ mJ/cm}^2$ ($T_{\text{max}} = 5100 \text{ K}$, $P_{\text{max}} = 30 \text{ GPa}$); *b* — $F_{\text{inc}} = 1.0 \text{ J/cm}^2$, $F_{\text{abs}} = 52.1 \text{ mJ/cm}^2$ ($T_{\text{max}} = 12650 \text{ K}$, $P_{\text{max}} = 70 \text{ GPa}$); *c* — $F_{\text{inc}} = 0.5 \text{ J/cm}^2$, $F_{\text{abs}} = 104.3 \text{ mJ/cm}^2$ ($T_{\text{max}} = 26450 \text{ K}$, $P_{\text{max}} = 108 \text{ GPa}$).

их закритическим значениям согласно опубликованным данным [16,17].

Анализ полученных результатов позволяет предположить совместную роль описанных выше режимов абляции в большей или меньшей степени. При относительно небольшом энергокладе $0.5\text{--}1.0\text{ J/cm}^2$ в основном реализуется режим откола, в то время как при энергокладах $1.5\text{--}2.0\text{ J/cm}^2$ в значительной степени реализуется режим фазового взрыва.

В виду значительной разницы между характерными размерами лазерного пятна (десятки микрон) на поверхности облучаемой мишени и размерами расчетной ячейки, представленной в исследовании, прямое использование результатов моделирования в интерпретации экспериментальных данных ограничено размерами структур до 20 nm. Однако, полученные результаты являются важным шагом в направлении разработки методологии получения наноструктур с заданными характеристиками.

4. Заключение

Результаты моделирования пикосекундной лазерной абляции тонких золотых пленок в воде указывают на формирование двух основных абляционных режимов и промежуточного между ними. Первый режим — это классическая спалляция (откол), при которой тонкая нанопленка металла целиком отрывается от подложки, этот механизм может найти применения для задач очистки поверхности методом лазерной абляции. Второй режим связан с быстрым превращением золота в металлический пар, вследствие абляции через механизм фазового взрыва. Такой режим может быть интересен для синтеза наночастиц диаметром в диапазоне 1–10 nm, а также создания сплавов на основе золота. Промежуточный режим связан с механическим расслоением расплавленной золотой пленки вследствие извлечения материала через комбинированный механизм откола и фазового взрыва. Этот режим, интересен для исследования наноструктурирования тонких пленок и синтеза наночастиц диаметром $> 10\text{ nm}$.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S. Durbach, H. Kilian, N. Hampp. *Appl. Surf. Sci.* **622**, 156927 (2023). DOI: 10.1016/j.apsusc.2023.156927
- [2] C.K.W. Lee, Y. Pan, R. Yang, M. Kim, M.G. Li. *Top. Curr. Chem. Z* **381**, 18 (2023). DOI: 10.1007/s41061-023-00429-6
- [3] C. Albu, A. Dinescu, M. Filipescu, M. Ulmeanu, M. Zamfirescu. *Appl. Surf. Sci.* **278**, 347 (2013). DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.11.075
- [4] A. Kumthekar, V. Laitinen, K. Ullakko. *Mater. Des.* **244**, 113128 (2024). DOI: 10.1016/j.matdes.2024.113128
- [5] Y. Borodaenko, S. Syubaev, E. Khairullina, I. Tumkin, S. Gurbatov, A. Mironenko, E. Mitsai, A. Zhizhchenko, E. Modin, E.L. Gurevich, A.A. Kuchmizha. *Adv. Opt. Mater.* **10**, 2201094 (2022). DOI: 10.1002/adom.202201094
- [6] A.I. Pastukhov, I.B. Belyaev, J.C. Bulmahn, I.V. Zelepukin, A.A. Popov, I.N. Zavestovskaya, S.M. Klimentov, S.M. Deyev, P.N. Prasad, A.V. Kabashin. *Sci. Rep.* **12**, 9129 (2022). DOI: 10.1038/s41598-022-13066-8
- [7] V. Petrikaitė, M. Talaikis, L. Mikoliūnaitė, A.-M. Gkouzi, R. Trusovas, M. Skapas, G. Niaura, E. Stankevičius. *Heliyon* **10**, 15, e34815 (2024). DOI: 10.1016/j.heliyon.2024.e34815
- [8] D. Ivanov, L. Zhigilei. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 105701 (2003). DOI: 10.1103/PhysRevLett.91.105701
- [9] V.V. Zhakhovskii, N.A. Inogamov, Y.V. Petrov, S.I. Ashitkov, K. Nishihara. *Appl. Surf. Sci.* **255**, 24, 9592 (2009). DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.04.082
- [10] Y.H. Park, I. Hijazi. *J. Mol. Model.* **23**, 4, 1 (2017). DOI: 10.1007/s00894-017-3288-x
- [11] I.A. Kutlubulatova, M.S. Grigoryeva, V.A. Dimitreva, S.Yu. Lukashenko, A.P. Kanavin, V.Yu. Timoshenko, D.S. Ivanov. *Int. J. Mol. Sci.* **24**, 14461 (2023). DOI: 10.3390/ijms241914461
- [12] Z. Lin, L.V. Zhigilei, V. Celli. *Phys. Rev. B* **77**, 075133 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevB.77.075133
- [13] A. Blumenstein, E.S. Zijlstra, D.S. Ivanov, S.T. Weber, T. Zier, F. Kleinwort, B. Rethfeld, J. Ihlemann, P. Simon, M.E. Garcia. *Phys. Rev. B* **101**, 165140 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevB.101.165140
- [14] S.G. Bezhanov, P.A. Danilov, A.V. Klekovkin, S.I. Kudryashov, A.A. Rudenko, S.A. Uryupin. *Appl. Phys. Lett.* **112**, 113104 (2018). DOI: 10.1063/1.5020957
- [15] S.I. Kudryashov, P.A. Danilov, S.G. Bezhanov, A.A. Rudenko, A.A. Ionin, S.A. Uryupin, S.F. Umanskaya, N.A. Smirnov. *JETP Lett.* **109**, 382–386 (2019). DOI: 10.1134/S0021364019060110
- [16] K. Boboridis, G. Pottlacher, H. Jager. *Int. J. Thermophys.* **20**, 1289 (1999). DOI: 10.1023/A:1022687811410
- [17] V.I. Mazhukin, O.N. Koroleva, M.M. Demin, A.A. Aleksashkina. *Keldysh Institute Preprints* **83**, 16 (2021). DOI: 10.20948/prepr-2021-83

Редактор А.Н. Смирнов