

# Лазерное наноструктурирование поверхности материалов

И.Н.Завестовская

*Представлен обзор результатов экспериментальных и теоретических исследований процессов микро- и наноструктурирования поверхности металлов и других материалов при прямом воздействии на них коротких и ультракоротких лазерных импульсов. Акцент сделан на изучении технологий прямого лазерного воздействия, основанных на процессах плавления (с абляцией или без нее) материала с последующей сверхбыстрой кристаллизацией расплавленной поверхности и являющихся перспективными для получения на поверхности структур нанометровых размеров. Результаты теоретического исследования кинетики процессов рекристаллизации после воздействия ультракоротких лазерных импульсов позволяют определять относительный объем закристаллизовавшейся фазы и средний размер образующихся кристаллических структур в зависимости от параметров режима лазерного воздействия и термодинамических характеристик материала. Полученные результаты могут быть использованы для оптимизации режима импульсного лазерного воздействия с целью контролируемого наноструктурирования поверхности металлов.*

**Ключевые слова:** наноструктуры, короткие и ультракороткие лазерные импульсы, лазерная абляция, быстрая кристаллизация.

## 1. Введение

Технологии лазерного микро- и наноструктурирования материалов важны для многих применений в различных областях науки, техники и медицины – при производстве приборов опто- и наноэлектроники, в технологиях хранения информации, в методиках по управлению механическими и оптическими свойствами твердых тел, в биомедицинских целях и др. [1–8]. Образующиеся при лазерном воздействии наноструктуры обладают уникальными свойствами и часто не могут быть получены с использованием других (нелазерных) технологий.

Создание структур нанометрового масштаба на поверхности твердых тел приводит к улучшению как физических, так и механических свойств материала, повышает биосовместимость имплантантов с живыми тканями и т. п. Например, с уменьшением размера кристаллического зерна повышается прочность конструкционных материалов при сохранении пластичности [9]. Оптические свойства наноструктурированных материалов сильно отличаются от аналогичных свойств немодифицированного объемного материала, приобретая свойства метаматериалов. Этот факт используется для лазерного увеличения поглощательной способности материалов [10, 11], получения «черных» и «цветных» пленок на поверхности различных металлов [11–15], а также структур «черного» кремния [7, 16], которые могут быть использованы для производства солнечных батарей. Наноструктурированные поверхности находят также при-

менение в селективном нанокатализе, микроэлектронике для записи информации, методиках создания оптической памяти на основе фазовых переходов в наночастицах металлов и т. п. [17].

Технологии лазерного микро- и наноструктурирования материалов основаны на физических процессах образования сложных двух- и трехмерных структур микро- и нанометровых размеров в металлах, полупроводниках, прозрачных материалах, полимерах и др. при воздействии на них лазерных импульсов различной интенсивности и длительности.

Стимулом к развитию лазерных технологий наноструктурирования в последнее время является прогресс в развитии лазерной техники, позволяющей получать импульсы излучения короткой и ультракороткой длительности. Активно идет процесс усовершенствования и удешевления фемтосекундной лазерной техники, которая зарекомендовала себя как эффективный инструмент в области лазерных применений [13–23]. Кроме того, в последние годы в лазерной технологии все шире используются твердотельные лазеры с диодной накачкой, генерирующие излучение с длительностью импульсов в наносекундном диапазоне [24–26]. Преимущества этих лазеров обусловлены их малыми размерами, хорошим качеством пучка и высокой эффективностью.

Лазерные технологии наноструктурирования с использованием коротких и ультракоротких импульсов реализуются при различных режимах лазерной абляции материалов, а также с использованием подпороговых режимов, обеспечивающих интенсивное плавление слоя материала.

Вопросам взаимодействия лазерного излучения с веществом, в том числе механизмам лазерной абляции, посвящено множество публикаций (см., напр., [1, 27–32] и ссылки в них). Импульсом для начала активного и всестороннего исследования физических основ взаимодей-

И.Н.Завестовская. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; e-mail:zavest@sci.lebedev.ru

Поступила в редакцию 25 августа 2010 г., после доработки – 6 октября 2010 г.

ствия лазерного излучения с веществом можно считать высказанную уже более 40 лет назад Н.Г.Басовым и О.Н.Крохиным идею использования лазеров в управляемом термоядерном синтезе [33]. В основополагающих работах О.Н.Крохина и Ю.В.Афанасьева того времени [34–36] была представлена физическая картина процессов, происходящих при воздействии на твердое тело наносекундных лазерных импульсов различной интенсивности. В дальнейшем Ю.В.Афанасьев с соавторами теоретически, а также численными методами исследовали различные аспекты процесса абляции материалов (металлов и полимеров) ультракороткими (пико- и фемтосекундными) лазерными импульсами [37–43].

Во время действия лазерного импульса энергия излучения сначала поглощается электронами в области проникновения излучения в вещество, а затем за счет процессов теплопроводности передается в глубь материала и в решетку посредством электрон-фононного взаимодействия. Механизмы поглощения лазерного излучения электронами могут быть как линейными, так и нелинейными. Нелинейное поглощение света при воздействии лазерного излучения высокой интенсивности широко обсуждается в литературе, т. к. определяет эффективность ультракороткого лазерного воздействия на прозрачные материалы, такие как широкозонные полупроводники и диэлектрики [44–47]. Ультракороткие лазерные импульсы быстро нагревают электронную систему до температур порядка десятков тысяч градусов, сохраняя решетку при комнатной температуре. Особенности кинетики процессов термализации электронов, передача энергии от электронов к решетке, времена этих процессов рассматриваются в ряде публикаций [1, 42]. Передача энергии от электронов фононам решетки происходит за несколько пикосекунд. Нагретая область становится источником тепловой волны, распространяющейся внутрь тела (процессы теплопроводности при воздействии фемтосекундных импульсов на металлы в неравновесных условиях рассмотрены в [48, 49]). Таким образом, поглощенная энергия лазерного импульса становится поверхностным источником тепла.

При достаточно высоких интенсивностях лазерного воздействия могут наблюдаться структурные и фазовые изменения, такие как плавление, испарение с возможным образованием лазерной плазмы и абляция с удалением с поверхности атомов или отдельных фрагментов исходного материала [1, 28–31, 50–56]. В результате протекающих фазовых и структурных изменений возможно образование наноструктур на поверхности материала, а также наночастиц вне его. Давно известно, что лазерно-индуцированное удаление материала из облученной поверхности может при определенных условиях приводить к образованию различных периодических структур микро- и наномасштаба в зоне воздействия [11, 31, 57–61]. Кроме того, лазерное удаление материала с поверхности приводит к образованию нанокластеров [3, 7, 8, 22, 62–64], которые могут пересаживаться на подложку, приводя к образованию на поверхности материала наноструктурированной пленки [65]. При этом образование нанокластеров возможно как в режиме абляции с минимизацией влияния лазерной плазмы, так и с непосредственным участием лазерной плазмы [3, 7, 64]. При образовании кластеров в жидкости может быть образован коллоидный раствор наночастиц, широко используемых в биомедицине [3, 7, 12, 66, 67].

В последнее время активно обсуждаются возможности так называемого прямого лазерного наноструктурирования поверхности материалов ультракороткими лазерными импульсами, когда получаемые структуры образуются при определенных параметрах лазерного излучения [8, 22, 53, 63, 68]. Прямое поверхностное наноструктурирование означает, что образование поверхностных структур наномасштаба происходит без пересадки разлетевшихся частиц на специально подготовленные подложки, без использования различных экранирующих масок и т. д. Наноструктурирование идет под действием одного лазерного пучка, непосредственно направленного на поверхность объемного материала или пленки. При воздействии возможно использование набора импульсов. Выбор числа импульсов позволяет контролировать размер образующихся наноструктур [61]. Особенность технологии прямого лазерного наноструктурирования заключается в том, что процессы, происходящие при этом, присущи самой природе лазерной абляции, при которой происходит плавление и/или удаление материала в виде атомов с последующим их пересадкой и/или кластерообразованием в газовой фазе. В случае плавления наноструктурирование поверхности определяется скоростью охлаждения поверхности после действия лазерного импульса.

Технологии прямого лазерного микро- и наноструктурирования поверхности становятся популярными в связи с простотой и дешевизной метода [5, 60, 63, 68]. При этом достигается как локальность воздействия, так и возможность обработки при необходимости больших площадей благодаря использованию программируемого сканирования пучка. Важным для применений в этом случае является контролируемость и воспроизводимость процессов лазерного наноструктурирования.

При воздействии ультракоротких лазерных импульсов абляция может происходить без плавления материала. В технологиях поверхностной обработки с использованием фемтосекундной лазерной абляции возможен режим, когда удаленному материалу сообщается большая энергия (исключительно в газовой фазе), что практически предотвращает пересадку этого материала на поверхность (в особенности, в виде микрокапель). В результате подвергается разогреву и удаляется только материал в зоне лазерного воздействия. На облученном участке наблюдается изменение морфологии материала с образованием наноструктурированной поверхности [19, 69, 70].

В случае, когда присутствует расплавленный материал, он быстро кристаллизуется за счет отвода тепла в глубь образца после окончания действия лазерного импульса. Из-за сверхвысоких скоростей охлаждения ( $10^7$  К/с и более) размер образующихся при остывании кристаллитов может быть сравним с межатомным расстоянием [26, 30, 56, 71]. Это вызывает изменение структуры закристаллизовавшегося материала в зоне лазерного воздействия, приводящее, в том числе, и к эффективному наноструктурированию материала. При этом, если скорость охлаждения превышает скорость кристаллизации, может образовываться аморфный слой [25, 26, 72].

При выборе оптимальных режимов лазерного наноструктурирования актуальной является задача минимизации размеров получаемых структур. Минимально достижимый размер структурообразований (отверстий, канавок травления), получаемых при обработке поверхности с помощью прямой лазерной абляции в режиме

удаления материала, ограничен дифракционным пределом фокусировки оптической системы и составляет порядка длины волны лазерного излучения [18–20]. При обработке твердотельными лазерами на основе титан–сапфира используются лазерные импульсы с длиной волны  $\sim 800$  нм, поэтому режим прямой абляции позволяет получать только микромасштабные структуры. Субмикронные структуры при фемтосекундном лазерном воздействии могут быть получены в результате абляции при условии тщательной фокусировки лазерных импульсов [20, 53]. В этом случае возможно получение высокого качества структур с разрешением или глубиной до 100 нм; размер минимально достижимых структур ограничивается стабильностью и качеством профиля пучка фемтосекундной лазерной системы. Поверхностные структуры с размером в десятки нанометров можно получать описанными выше методами непрямого лазерного воздействия за счет переосаждения образующихся наночастиц на подложки, а также с применением технологий ближнего поля, например при использовании лазерного фемтосекундного импульса в комбинации со сканирующим микроскопом или атомным силовым микроскопом [3, 5–7].

В условиях прямого лазерного воздействия получение различного типа структур на поверхности материалов с минимальными (десятки нанометров) размерами возможно в двух случаях: в режиме интенсивной лазерной абляции за счет переосаждения кластеров в область кратера и вне его; с использованием воздействия ультракороткими лазерными импульсами, обеспечивающего процессы сверхбыстрого нагрева, плавления и кристаллизации поверхности металла. Лазерное структурирование без абляции становится возможным при выборе плотности энергии импульса немного ниже порога абляции, но выше порога плавления. Используются короткие и ультракороткие (нано-, пико- и фемтосекундные) лазерные импульсы с интенсивностями, близкими к пороговым, при которых наблюдается плавление металла в малом объеме без значительной абляции.

Описываемый режим прямого лазерного контролируемого наноструктурирования поверхности материалов в последние годы является предметом активного изучения. Предприняты попытки систематического изучения как механизмов естественного лазерно-индуцированного наноструктурирования, так и выбора оптимальных режимов воздействия (интенсивности и длительности лазерных импульсов, их количества и частоты следования) с учетом термодинамических характеристик, исходных механических свойств и исходного качества поверхности облучаемого материала [10, 22, 26, 68].

В настоящей работе представлен обзор результатов экспериментальных и теоретических исследований процессов микро- и наномодификации поверхности металлов и других материалов под действием коротких и ультракоротких лазерных импульсов с акцентом на результаты, полученные творческим коллективом сотрудников Отделения квантовой радиофизики им. Н.Г.Басова Физического института им. П.Н.Лебедева РАН. Особое внимание уделено изучению возможностей прямого лазерного воздействия, основанного на процессах плавления (с абляцией или без нее) материала с последующей сверхбыстрой кристаллизацией расплавленной поверхности и обеспечивающего получение на поверхности структур нанометровых размеров.

## 2. Наноструктурирование поверхности материалов при прямом лазерном воздействии. Экспериментальные результаты

Процессы прямого лазерного микро- и наноструктурирования (модификации) поверхности материалов включают в себя как получение мелкокристаллической структуры (иногда в литературе употребляют термин «нанокристаллическая структура») с целью улучшения механических и коррозионных свойств, так и создание ансамблей микро- и наночастиц (нанокластеров) на поверхности материалов с целью улучшения оптических, электрических и других свойств материалов, например улучшения их совместимости с биологическими объектами. Нанообразования могут иметь кристаллическую текстуру и свойства, сильно отличающиеся от свойств объемного материала, на поверхности которого они образуются.

Особенности структуры наноматериалов (размер зерен, доля границ, дефектность структуры) оказывают существенное влияние на их свойства и определяются методом получения наноструктур [9]. Следует отметить, что прежде всего это касается механических, прочностных свойств наноматериалов. При больших размерах зерен рост прочности и твердости с уменьшением размера зерна обусловлен введением дополнительных границ зерен, которые препятствуют движению дислокаций. Известно, что кристаллиты становятся бездислокационными, если размер зерна меньше некоторого критического значения (например, диаметры бездислокационных частиц железа и никеля составляют соответственно 23 и 140 нм [73]). Поэтому при наноразмерных зернах высокая прочность материалов обусловлена низкой плотностью дислокаций и трудностью образования новых дислокаций. Микротвердость нанокристаллических материалов в 2–7 раз выше, чем твердость крупнозернистых аналогов [74, 75]. Важно, что пластичность при этом остается на достаточно высоком уровне [76]. Улучшаются также такие характеристики материалов, как коррозионная стойкость, сверхпластичность и др.

При производстве нанокристаллических материалов необходимо обеспечить контроль за образованием наночастиц, узкое распределение частиц по размерам, а также управление параметрами процесса. Это достижимо при использовании лазерных методов наноструктурирования материалов [5, 8, 9, 77]. Процессы создания мелкодисперсной кристаллической и аморфной поверхностной структуры под действием лазерных импульсов получили в литературе название «лазерное стеклование» [26, 30, 71, 78].

Первые эксперименты по модификации поверхности различных металлов и сплавов с целью получения сверхмелкой кристаллической и аморфной структуры при облучении лазерными импульсами длительностью в диапазоне  $10^{-3} - 10^{-9}$  с были проведены более 30 лет назад. Уже в этих работах (см., напр., [79–82]) были выявлены многие из основных закономерностей лазерного стеклования. При этом указывалось на существенное улучшение физических и, особенно, механических свойств микро- и наноструктурированных материалов.

Прежде всего была показана принципиальная возможность получения аморфных и нанокристаллических структур при импульсном лазерном облучении металлов и различных сплавов. Так, при облучении рубиновым ла-

зером с плотностью энергии в импульсе  $\sim 3.5$  Дж/см<sup>2</sup> и длительностью импульса  $\sim 15$  нс были получены аморфные слои толщиной порядка 150 нм на поверхности чистого Al, в которых наблюдались нанометровые кристаллические зерна (вкрапления) размером  $\sim 10$  нм [80]. Установлено, что существуют критические скорости лазерного охлаждения, при которых возможен процесс подавления кристаллизации и образования аморфной структуры. Критическая скорость охлаждения определяется как параметрами режима лазерного облучения (интенсивностью и длительностью лазерного импульса), так и свойствами облучаемого материала (термодинамическими характеристиками, составом сплава, чистотой металла, состоянием обрабатываемой поверхности). Экспериментально наблюдаемая скорость охлаждения, необходимая для полного подавления процесса кристаллизации в чистых металлах при импульсном лазерном воздействии, составила величину, во много раз превышающую расчетную. Это вызвано тем, что любой кристалл на границе облученной области становится потенциальным зародышем кристаллизации. Так, для условий, реализуемых в вышеописанном эксперименте, рассчитанная критическая скорость охлаждения для аморфизации алюминия составляет  $9.3 \times 10^7$  К/с [72], что существенно ниже скорости охлаждения, реализованной в эксперименте [80] (около  $10^{10}$  К/с).

Для уменьшения реализуемой в эксперименте скорости, при которой возможна аморфизация, предложено несколько способов. В работе [81] для этой цели использовались добавки так называемых аморфизаторов (B, Si, P и C). Облучались одиннадцать различных сплавов Fe с аморфизаторами. Интенсивность CO<sub>2</sub>-лазера выбиралась в диапазоне  $10^5 - 10^6$  Вт/см<sup>2</sup>, длительность лазерного импульса составила 120 нс. Для некоторых сплавов были получены аморфные слои толщиной от 5 до 10 мкм. Скорость охлаждения в сплавах с добавками составила  $\sim 10^6$  К/с, что много ниже рассчитанной критической скорости аморфизации для чистого железа [72]:  $v_{cr} \sim 1.8 \times 10^9$  К/с.

В работе [82] исследовался процесс получения мелкокристаллической структуры при воздействии на сплав Fe<sub>78</sub>Si<sub>9</sub>B<sub>13</sub> излучения Nd:YAG-лазера с длительностью импульса  $\sim 0.24$  мс; скорость охлаждения составила  $1.5 \times 10^5$  К/с. На поверхности одновременно наблюдалось наличие мелкокристаллической и аморфной фаз. Для дальнейшего увеличения скорости охлаждения путем дополнительного отвода тепла использовались подложки из материалов с повышенной теплопроводностью (Ni и Cu). В этих условиях аморфные слои получались на поверхности, а мелкокристаллические слои – на границе раздела твердое тело – расплав. Формирование смешанной сверхмелкокристаллической структуры (одновременное присутствие аморфных и кристаллических участков) имело место также в смеси порошков бинарных систем Ni–Nb и Cu–Zr при облучении миллисекундным импульсным лазером на неодимовом стекле [79]; скорость охлаждения составила  $10^5$  К/с. Было установлено, что аморфизация сплавов при лазерном воздействии происходит в узком интервале значений параметров облучения. Изменение энергии облучения на 10 % – 15 % приводит к возврату процесса кристаллизации. Образование мелкокристаллических и аморфных структур наблюдалось при длительностях импульсов от миллисекунд до наносекунд.

Анализ влияния длительности лазерного импульса

для разных длин волн на режимы обработки материалов, а также сравнение режимов обработки при использовании импульсов различных длительностей представлены в ряде работ (см., напр., [57, 58, 69]). Так, в [57] использовались импульсы УФ лазера ( $\lambda = 248$  нм) для облучения различных металлов (Ni, Al, Cu, Cr, Au) и полупроводников (Si, Ge). Проведено сравнение морфологии областей облучения при длительностях импульсов 0.1, 0.5, 5 и 50 пс. Наблюдалось возникновение периодических структур с периодом  $\sim 360$  нм, а также образование отверстий диаметром менее 1 мкм ( $\sim 500$  нм для меди). Было отмечено, что морфология облученных материалов для лазерных импульсов длительностью меньше 5 пс практически одинакова, однако имеются существенные различия в структурах при изменении длительности лазерного импульса от 5 до 50 пс. При длительностях импульса более 5 пс наблюдается появление области расплавленного материала с последующим образованием застывших капелек на поверхности. Кроме того, при увеличении длительности импульса до 50 пс имеет место расплывание тонкой периодической структуры. В полупроводниках такие отличия в структуре наблюдаются уже при длительности импульса свыше 500 фс. Было показано, что если уменьшить длительность лазерного импульса до величины  $\sim 200$  фс, то наблюдается образование расплавленного слоя при абляции материала. Получающаяся форма закристаллизовавшегося расплава (обод вокруг кратера и т. п.) зависит как от условий динамики движения расплава, так и от условий быстрой кристаллизации.

Сравнение оптических свойств микроструктур, полученных в кремнии при обработке наносекундными и фемтосекундными импульсами, представлено в [69]. Размеры образующихся структур (структура типа «скопление пингинов») для длительностей лазерных импульсов 30 нс и 100 фс различаются в 5 раз, размеры единичного выступа составляют 40 и 8 мкм в высоту и 20 и 4 мкм в ширину соответственно. При этом, несмотря на существенные различия в размерах полученных структур, морфологии и степени нанокристаллизации, оптоэлектронные свойства и химический состав полученных материалов очень близки.

Таким образом, было установлено, что морфология слоя, образующегося при импульсном лазерном воздействии, и его физические свойства одновременно определяются как характеристиками материала, так и плотностью энергии и длительностью лазерного импульса.

Детальное изучение морфологии прямой поверхностной наномодификации различных металлов с использованием фемтосекундных импульсов Ti:сапфирового лазера ( $\lambda = 800$  нм) представлено в ряде работ, например в [10, 11, 13, 20, 53, 61, 63]. В [20] показана возможность получения структур размером 100–200 нм в стандартных фотолитографических масках на основе слоев, покрытых Cr, в условиях прямого воздействия фемтосекундных лазерных импульсов. Субмикронные структуры на поверхности образуются в двух случаях – в режиме до порога абляции при наличии расплава в зоне воздействия и в режиме абляции, когда интенсивность за счет тщательной фокусировки слегка превышает порог абляции. При этом получение нанометровых отверстий на поверхности металла в этой методике всегда сопровождается поверхностной деформацией структуры вокруг отверстия. Такая структура возникает в области, где интенсивность



лазерного излучения превышает порог плавления. Были исследованы различные режимы воздействия, показывающие характерные особенности действия одного лазерного импульса на металлы: без переосаждения материала, а также с переосаждением и наличием застывшего валика вокруг отверстия.

Исследование нанотекстурирования золотых пленок при интенсивности лазерного излучения, обеспечивающего расплавление металла в зоне воздействия, проведено в [53]. Длительность лазерного импульса составила 30 фс, интенсивность излучения была чуть ниже порога абляции, но выше порога плавления. Установлено, что для благородных металлов (например, золота) время жизни ванны расплава оказывается достаточным для формирования различных поверхностных текстур. Так, был подобран режим для получения выпуклостей размером 500–600 нм, в центре которых располагались острые выступы с диаметром 100–200 нм. Динамика образования этих структур при плавлении и последующей кристаллизации остается до сих пор невыясненной.

Дальнейшие попытки изучения морфологии лазерно-индуцированных поверхностей для золота, меди и титана были предприняты авторами [10, 11, 61, 63]. Эксперименты показали, что размер и форма получаемых на поверхности наноструктур зависят как от интенсивности лазерного излучения и количества импульсов облучения, так и от свойств материала и исходной структуры обрабатываемой поверхности. Путем выбора интенсивности и числа импульсов облучения на поверхности металлов можно получать структуры наномасштаба, микроструктуры и макроструктуры, а также различные их комбинации. При этом для каждой из структур, в том числе для чистого наноструктурирования поверхности, т.е. получения на поверхности только наноразмерных структур, существует оптимальный режим лазерной обработки. Размер и форма нанообразований в трех металлах подобны друг другу. Показано, что при длительности лазерного импульса 65 фс и плотности лазерной энергии чуть больше порога разрушения (пороги абляции для Au и Ti близки и равны 0.067 Дж/см<sup>2</sup>, для Cu порог составляет 0.084 Дж/см<sup>2</sup>) можно получать различные наноструктуры при небольшом количестве лазерных импульсов (от 1 до 10). Обычно они представляют собой пористые образования (круглые нанопоры) диаметром 40–100 нм, хаотично расположенные нановыступы диаметром 20–70 нм и длиной 20–80 нм, полости (нанократеры) и различные образования вокруг полостей (нанокольца, выпуклости) размером 20–100 нм.

На рис.1,б [63] показаны наноструктуры, полученные на поверхности Cu при обработке одним лазерным импульсом длительностью 65 фс и плотностью энергии  $F = 0.35$  Дж/см<sup>2</sup>. Минимальный размер образующейся кристаллической наноструктуры составил 20 нм. Исследования морфологии и текстуры поверхностных структур показывают, что образование наноструктур происходит за счет наличия хаотично расположенных ванн расплава нанометровых размеров. Форма и размер образующихся наноструктур определяются как динамикой движения расплава в нанобластях в зоне облучения, так и кинетикой процесса охлаждения.

Многokратное облучение позволяет получать ансамбли наноструктур размером до 500 нм, при этом также происходит образование микроструктур, причем при числе импульсов  $N = 1000$  микроструктуры преобладают.

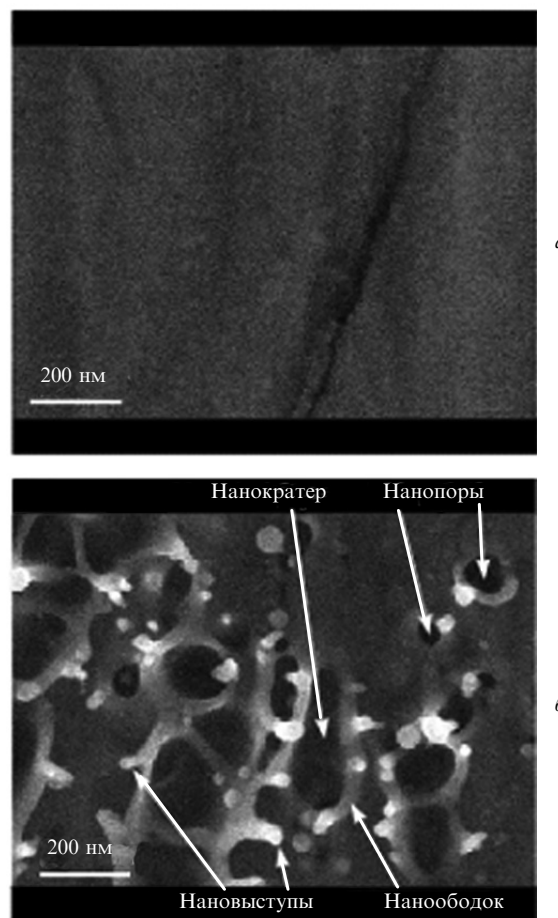


Рис.1. Типичное изображение поверхности образца меди перед облучением (а) и наноструктуры, образованные на поверхности меди при фемтосекундной лазерной абляции (длительность импульса 65 фс, плотность энергии  $F = 0.35$  Дж/см<sup>2</sup>,  $N = 1$ ) (б).

Такой же результат можно получить, увеличив плотность лазерной энергии. На рис.2 [63] представлено изображение поверхности меди после обработки двумя лазерными импульсами с плотностью энергии  $F = 9.6$  Дж/см<sup>2</sup>, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). В центральной части области облу-



Рис.2. СЭМ-изображение поверхности меди после облучения двумя лазерными импульсами (длительность 65 фс, плотность энергии  $F = 9.6$  Дж/см<sup>2</sup>). На вставке показаны детали микроструктур в центральной части пятна облучения.

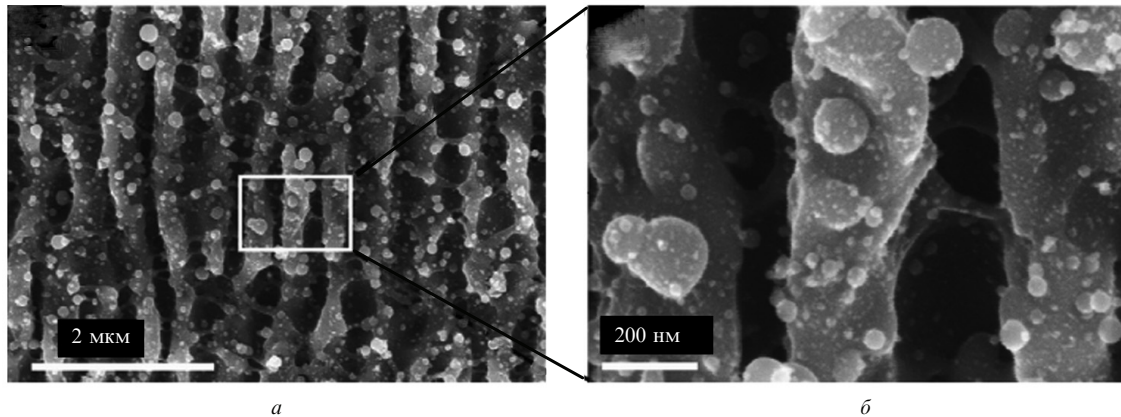


Рис.3. Периодическая структура на поверхности титана, полученная в результате обработки фемтосекундными лазерными импульсами (длительность 65 фс, плотность энергии  $F = 0.067$  Дж/см<sup>2</sup>,  $N = 400$ ) (а) и увеличенное изображение выделенного фрагмента, показывающее детали периодической картины, на которых видны наноструктурные образования (б).

чения присутствуют только микроструктуры. Однако на периферии пятна абляции, где плотность лазерной энергии существенно меньше, наблюдаются наноструктуры. В [11, 61] наблюдалось образование периодических структур в золоте и титане также при плотности лазерной энергии вблизи порога абляции и числе импульсов облучения 20–800.

Как отмечалось выше, механизмы образования периодических структур для более длинных импульсов хорошо изучены [31, 58]; структуры называются лазерно-индуцированными периодическими поверхностными структурами. Обычно они имеют период порядка длины волны излучения и ориентированы перпендикулярно поляризации падающей волны. Уникальным свойством на-

блюдаемых в [11, 61] периодических структур при абляции фемтосекундными лазерными импульсами является то, что в получаемых периодических микроструктурах как выпуклости, так и впадины покрыты различными нанобразованиями, преимущественно круглой формы (рис.3) [61].

Интересен также исследованный в [61] режим лазерной абляции с высокой плотностью энергии и небольшим числом импульсов облучения, когда имеет место полное проплавление облучаемой области, а сверхбыстрая рекристаллизация этого расплава приводит к образованию гладкой поверхности, на которой наблюдаются наночастицы переосажденного металла с минимальным размером  $\sim 10$  нм. На рис.4 [61] показана топография поверх-

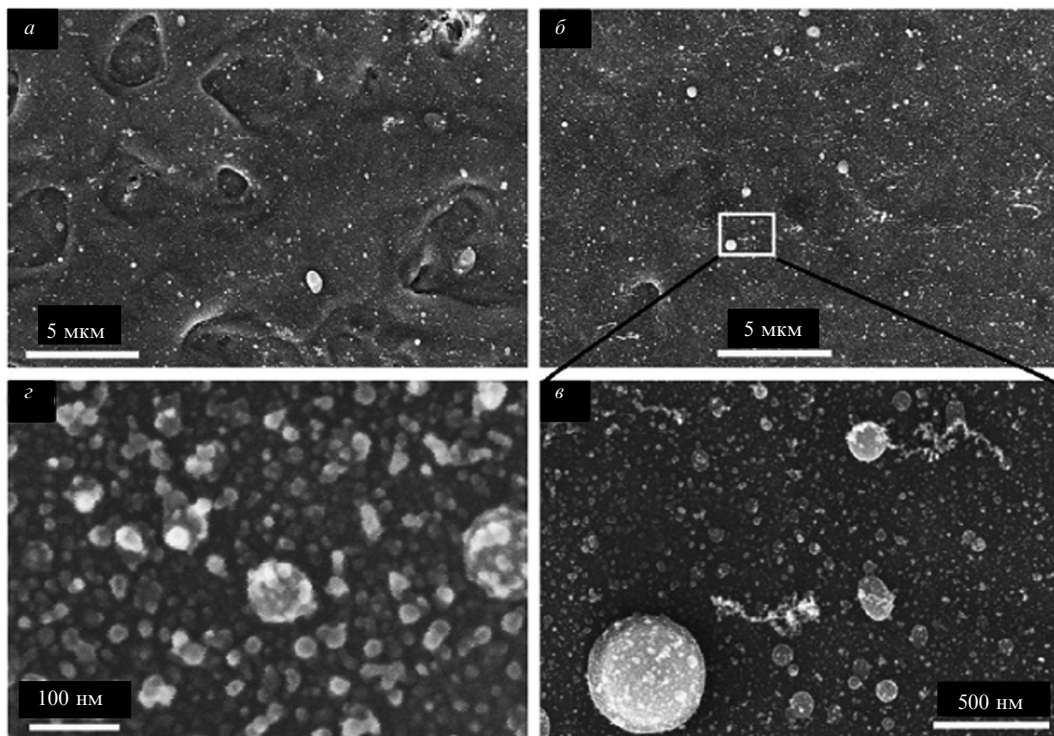


Рис.4. Поверхность титана после фемтосекундной (65 фс, 2.9 Дж/см<sup>2</sup>) лазерной обработки. Гладкая поверхность с микронеоднородностями после обработки одним лазерным импульсом (а); гладкая поверхность с некоторыми наноструктурами после двух лазерных импульсов (б); увеличенное изображение фрагмента на рис.4,б, показывающее поверхностные наноструктуры (в); нанотопография гладкой поверхности после облучения четырьмя лазерными импульсами (видны сферические наноструктуры с минимальным размером  $\sim 10$  нм) (г).



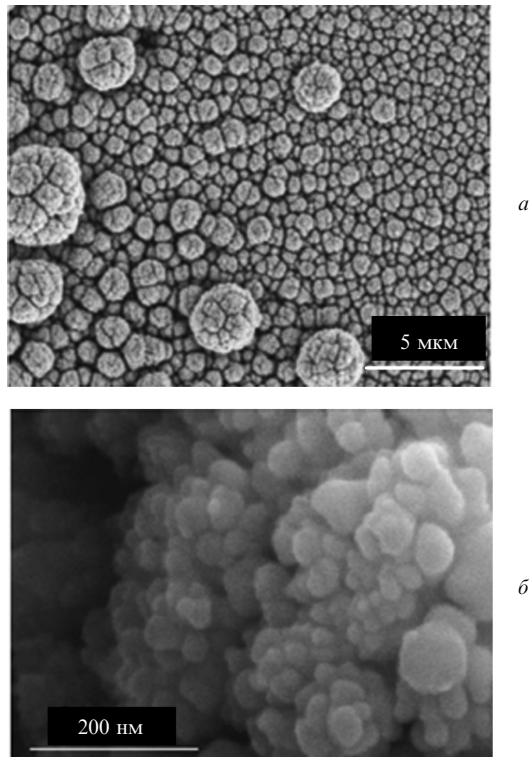


Рис.5. Структура пересаженого черного золота вне пятна облучения после 20000 импульсов облучения (65 фс, 0.17 Дж/см<sup>2</sup>). Слой черного золота, состоящего из сферических агрегатов (а), и СЭМ-изображение сферических наночастиц, из которых состоят сферические агрегаты в структуре черного золота (б).

ности титана после обработки фемтосекундными лазерными импульсами с плотностью энергии 2.9 Дж/см<sup>2</sup>. Такие же структуры наблюдаются при обработке пикосекундными лазерными импульсами [83], но число образующихся наноструктур при фемтосекундном импульсе облучения существенно выше, чем при пикосекундном.

Следует отметить, что наноструктурирование поверхности приводит к изменению оптических свойств, в частности, к увеличению поглощательной способности металлов. В [11, 63] показано увеличение поглощательной способности золота и меди. Путем выбора комбинации нано-, микро- и макроструктур на поверхности металла может быть достигнуто увеличение поглощения в меди

до 85 %, а в золоте – до 100 %. Для золота было показано, что вокруг кратера абляции существует черное гало, которое имеет структуру сферических образований (агрегатов), состоящих из сферических наночастиц. На рис.5 [11] представлены изображения слоя черного золота, состоящего из сферических агрегатов, размер которых уменьшается с увеличением расстояния от кратера (кратер находится слева от изображенной зоны). На рис.5,б видно, что сферические пересаженные агрегаты состоят из сферических наночастиц. Таким образом, пересаживание наночастиц (кластеров) вне пятна облучения приводит к образованию наноструктурированного материала, известного как черное золото.

Несмотря на эффективность исследуемых технологий лазерного фемтосекундного наноструктурирования, а также наноструктурирования с использованием пикосекундных импульсов, для практических целей представляет также интерес использование более дешевых лазерных установок, генерирующих импульсы в наносекундной области. Так, в [68, 84] представлены результаты по обработке различных материалов лазерными импульсами с длиной волны 157 нм и длительностью 25 нс, генерируемыми F<sub>2</sub>-лазером. Была показана возможность образования наноструктур на поверхности твердых тел при многократном облучении поверхности в режиме, обеспечивающем абляцию в центре пятна и оплавление поверхности на периферии лазерного пятна. Изображения поверхностного нанорельефа, полученные с помощью атомного силового микроскопа (АСМ), представлены на рис.6 и 7 [68]. На рис.6 показан профиль наноструктурированной поверхности нитрида кремния после облучения 500 лазерными импульсами в зоне проплавления поверхности, где плотность лазерной энергии составила 0.6 Дж/см<sup>2</sup>. Характерный размер зерен равен 100–150 нм с высотой 100–150 нм, а блоки от слияния малых зерен имеют размеры 400–600 нм и высоту ~500 нм. (Следует отметить, что на исходной необлученной поверхности Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> присутствовали зерна размерами от 60 до 150 нм, но их высота была невелика (6–20 нм).) На участках ближе к центру лазерного пятна плотность энергии возрастала до 2 Дж/см<sup>2</sup>. Нанорельеф в этих местах имел структуру с размерами от 200 нм до 1.4 мкм, высота образований была того же порядка.

Картина наноструктурирования поверхности алмазоподобных пленок (рис.7) аналогична вышеописанной.

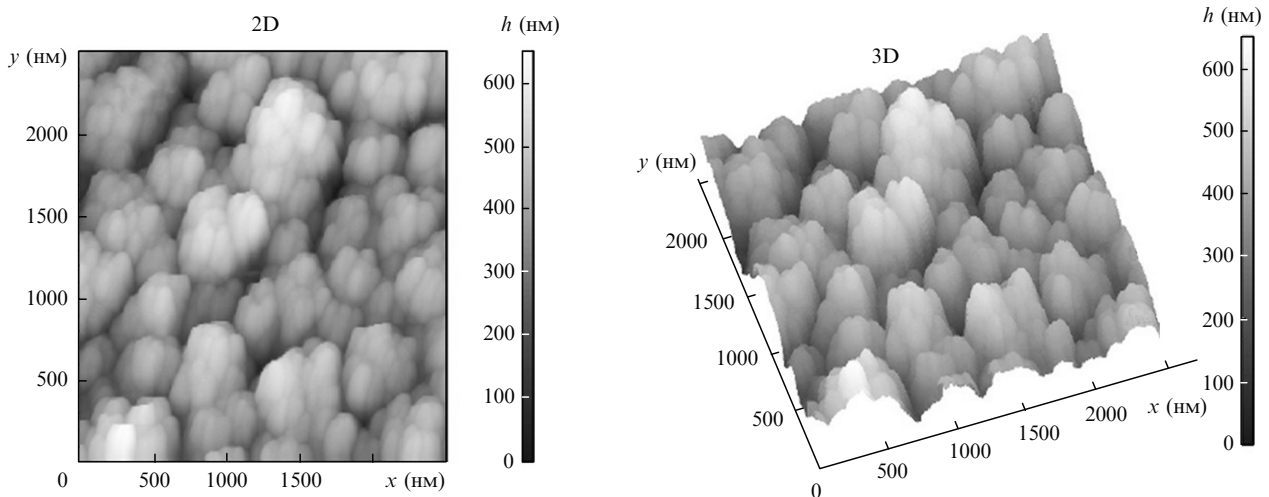


Рис.6. Двух- и трехмерные АСМ-профили поверхности нитрида кремния, облученного 500 лазерными импульсами (25 нс, 0.6 Дж/см<sup>2</sup>).

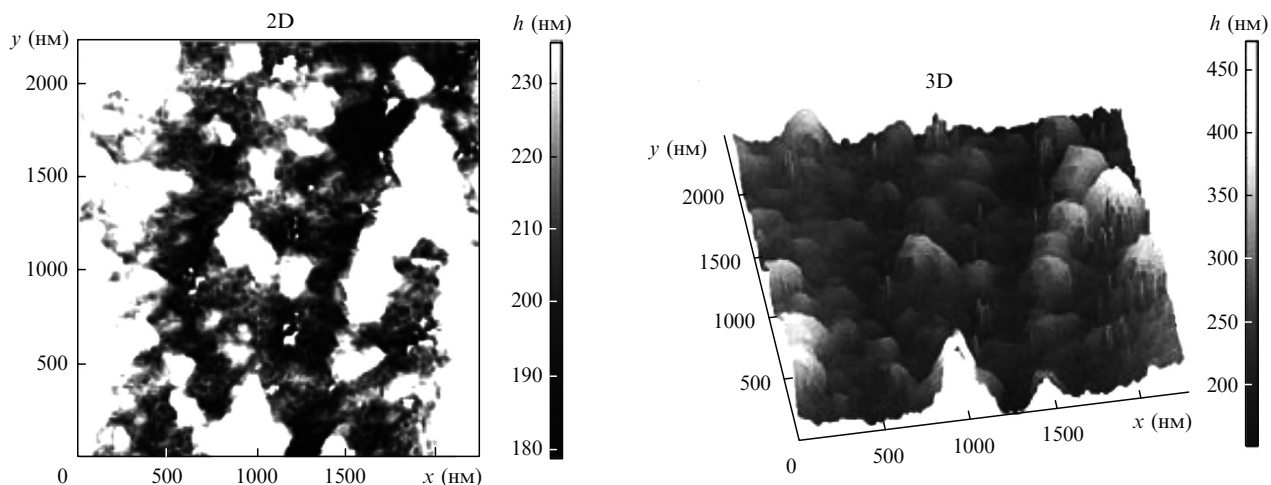


Рис.7. Двух- и трехмерные АСМ профили алмазоподобной пленки на шероховатой медной подложке после облучения 100 лазерными импульсами (25 нс, 1.0 Дж/см<sup>2</sup>). Видны как ячейки с характерными поперечными размерами 60–70 нм и высотой 10–70 нм, так и редко расположенные выпуклости с характерными размерами 200–500 нм и высотой 200–300 нм.

Видно, что важным фактором в наноструктурировании является неоднородность профиля поверхности, которая может способствовать неоднородности развития процесса абляции. Абляция идет сначала на участках границ между исходными зернами, потом с увеличением числа импульсов наноструктурирование определяется лазерно-индуцированной неустойчивостью поверхности. Таким образом, путем выбора оптимального числа лазерных импульсов можно управлять размерами получаемых на поверхности наноструктур, в том числе минимизировать получаемые размеры.

В последнее время все более увеличивается область технологического применения твердотельных лазеров с диодной накачкой, что обусловлено их малыми размерами, хорошим качеством пучка и высокой эффективностью. Они активно используются для модификации и микрообработки полупроводников, керамики и металлов [24–26]. В работе [24] представлены результаты по использованию Nd:YVO<sub>4</sub>-лазера, генерирующего импульсы наносекундной длительности (1.7–2.8 нс) на длинах волн основной (1064 нм) и второй (532 нм) гармоник. Исследовалась абляция полиимида, золотой пленки и кремния в режиме выброса расплава из кратера. Проанализированы условия для качественного получения отверстий в материалах.

Авторами работ [25, 26] проведен цикл экспериментальных исследований по лазерной модификации поверхностей металлов и полупроводников с помощью лазера с диодной накачкой. Для этих целей использовался импульсный твердотельный Nd:YAG-лазер с модуляцией добротности акустооптическим затвором [85, 86]. Изучалась лазерная модификация индиевого припоя для повышения эффективности отвода тепла от кристаллов мощных лазерных диодов [25]. Плотность энергии в импульсе составила 0.1 Дж/см<sup>2</sup>, длительность импульса – 6.5 нс. На рис.8 [25] представлена СЭМ-структура поверхности индиевого припоя до и после облучения. Видно, что пленка In приобретает признаки аморфной структуры (лазерное стеклование), при этом типичный размер наблюдаемых дефектов составляет 100 нм–1 мкм. Благодаря модификации структуры пленки припоя непосредственно перед монтажом лазерного кристалла удалось существенно повысить выходную мощность диод-

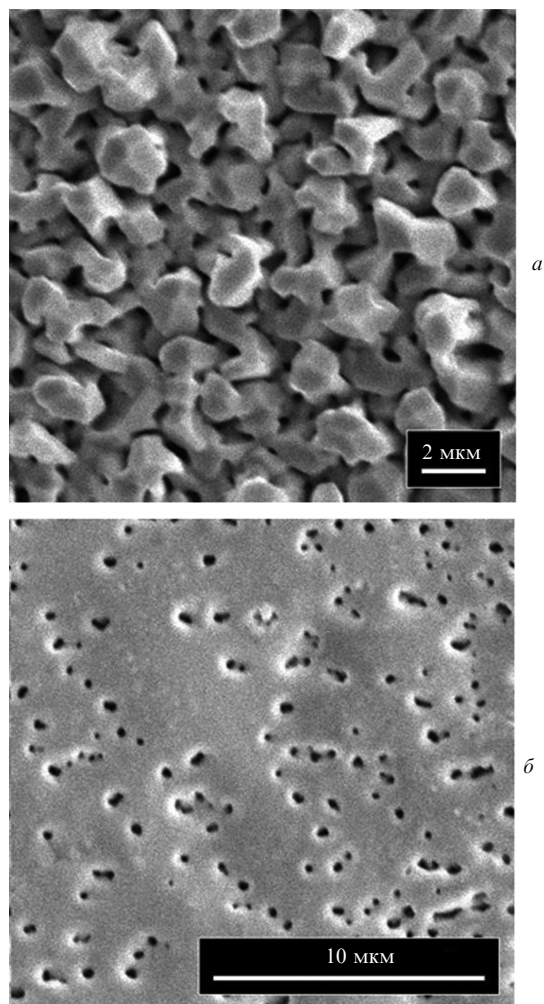


Рис.8. СЭМ-структура пленки In толщиной 2.7 мкм до (а) и после (б) лазерной обработки (Nd:YAG-лазер с диодной накачкой, длительность импульса 6.5 нс, плотность энергии 0.1 Дж/см<sup>2</sup>).

ных лазеров [25, 26]. Лазерно-модифицированные индиевые припои позволили получить высокие излучательные параметры мощных лазерных диодов на длине волны 808 нм и обеспечили их воспроизводимость.



Таким образом, полученные результаты по исследованию структуры материалов после обработки лазерными импульсами короткой и ультракороткой длительности свидетельствуют об образовании мелкодисперсной структуры с размерами зерен порядка нескольких нанометров. Размеры и форма наноструктур зависят от исходного состояния поверхности и количества прикладываемых лазерных импульсов. Все типы получаемых наноструктур могут применяться в технологических целях (например, для управления оптическими свойствами, улучшения совместимости имплантантов с биологическими объектами и т. п.). Лазерная абляция фемтосекундными импульсами может быть использована как технология производства покрытий типа черных золотых пленок. Режим прямой лазерной модификации поверхности возможен как с абляцией материала, так и без нее. При этом необходимым условием для процессов модификации является наличие ванны расплава в зоне лазерного воздействия.

Следует отметить, что преимущества того или иного лазерного режима с различной длительностью лазерного импульса зависят от конкретного вида обрабатываемого материала, режимов лазерного воздействия и особенностей технологии обработки. Все исследованные преимущества прямой лазерной наномодификации поверхности металлов (не из плазмы) являются естественным (природным) следствием процессов лазерной абляции. Для обеспечения воспроизводимости процесса наноструктурирования необходимо определить оптимальные параметры обработки – время и скорость нагрева и охлаждения, объем жидкой и кристаллической фаз. Необходимо также уметь определять средний размер кристаллитов. При этом все перечисленные параметры зависят от параметров лазерного импульса и термодинамических характеристик материала.

### 3. Теоретическое моделирование процессов нанокристаллизации материалов под действием лазерных импульсов

Построение модели наноструктурирования вещества под действием коротких и ультракоротких лазерных импульсов предполагает детальное изучение механизмов поглощения лазерной энергии, неравновесных процессов, вызванных быстрым вводом лазерной энергии, а также структурных и фазовых превращений в поверхностных слоях материалов, обработанных лазерным излучением. Все эти процессы тесно связаны между собой. Отличительной особенностью является то, что все процессы могут проходить в экстремально малых объемах с размером до нескольких сотен микрон и за времена  $10^{-12} - 10^{-13}$  с. Как следствие, имеют место высокие скорости нагрева и охлаждения, а также большие пространственные градиенты температуры. Процессы лазерной абляции или лазерного удаления материала (лазерного травления) широко исследованы теоретически [1, 33–49, 52]. Детально проанализированы процессы плавления в случае непрерывного лазерного излучения и при различных длительностях лазерных импульсов (от милли- до фемтосекунд) [1, 26, 30, 87–92].

В литературе часто обсуждается вопрос теплового или нетеплового механизма плавления при ультракоротких импульсах воздействия [18, 52, 70]. Можно говорить о нетепловом механизме фазовых превращений, если

структурные изменения происходят за время меньшее, чем время передачи поглощенной энергии от электронов решетке. Фазовые переходы, развивающиеся после передачи температуры от электронов решетке, являются сверхбыстрыми тепловыми фазовыми переходами.

Для режима плавления короткими и ультракороткими лазерными импульсами экспериментально установлено (на примере воздействия фемтосекундного лазерного импульса на алюминий), что механизм плавления металлов вплоть до длительностей лазерного импульса 40 фс является тепловым [93]. Процесс происходит за счет нагрева решетки до температуры плавления и осуществляется за время порядка нескольких пикосекунд (1.5–2 пс для Al). Механизм зарождения новой фазы – гомогенный. Скорость нагрева может достигать  $10^{14}$  К/с. Время фазового перехода не зависит от плотности лазерной энергии в отличие от нетепловых механизмов плавления.

В работе [90] представлены результаты компьютерного моделирования процессов плавления для пленок Ni и Au толщиной 50 нм, облучаемых лазерными импульсами длительностью от 200 фс до 150 пс. Рассчитанное время проплавления составило 2 пс. Результаты численного моделирования процессов абляции, плавления и испарения на основе метода молекулярной динамики для никеля, меди и кварца представлены в [91, 92, 94, 95]. Следует отметить, что в литературе приводятся различные времена плавления и кристаллизации при воздействии фемтосекундными импульсами – от 2–20 пс для плавления до 50–120 пс для кристаллизации.

Окончательная структура материала на поверхности, облученной лазерным импульсом, определяется как динамикой движения расплава, так и кинетикой процесса кристаллизации. Фундаментальные процессы кристаллизации металла из расплава в условиях сверхвысоких скоростей охлаждения в настоящее время рассмотрены недостаточно. Особенно это касается процессов кинетики и динамики поведения расплава при воздействии на металлы ультракороткими лазерными импульсами.

Наиболее общий подход к описанию кинетики процесса кристаллизации при охлаждении после лазерного воздействия основан на исследовании функции распределения числа частиц кристаллической фазы  $Z(n, t)$  по числу содержащихся в них атомов  $n$  в данный момент времени  $t$  [96]. Знание функции распределения  $Z(n, t)$  позволяет определить средний размер образующихся при охлаждении кристаллитов, а также относительную долю объема новой фазы. Решению кинетического уравнения для  $Z(n, t)$  посвящен ряд работ [71, 72, 97–101]. Так, в [97] представлено решение общего классического уравнения для функции распределения  $Z(n, t)$  с использованием усреднения коэффициента диффузии и линеаризации кинетического уравнения. Полученное решение использовано в работе [101] для приближенного метода определения среднего числа частиц в кристаллическом зерне и доли закристаллизовавшейся фазы при воздействии на поверхность нитрида кремния наносекундными импульсами F<sub>2</sub>-лазера.

В работах [71, 72] предложен метод аналитического решения кинетического уравнения для функции распределения  $Z(n, t)$ , основанный на использовании операторного метода, применяемого для решения уравнения Шредингера. Метод отличается тем, что не требует усреднения коэффициента диффузии, а основан на использовании физических особенностей кристаллизации ме-

таллов, реализуемых при сверхвысоких скоростях охлаждения (наличие большого числа сверхкритических зародышей, отсутствие в системе зародышей сверхбольшого размера, близкая к плоской форма образующихся кристаллитов). Это позволяет в явном виде получать физические закономерности поведения таких кинетических параметров, как размер кристаллитов и объем закристаллизовавшейся фазы в зависимости от параметров используемого лазерного режима.

Полученная в [72] функция распределения числа частиц  $n$  может быть представлена в виде

$$Z_f(\alpha, \beta, n) = \frac{\sqrt{n}}{\alpha} \int_0^\infty d\xi Z_{in} \left( \frac{1}{4} \xi^2 e^\beta \right) \times \exp \left( -\frac{4n + \xi^2}{4\alpha} \right) I_1 \left( \xi \frac{\sqrt{n}}{\alpha} \right), \quad (1)$$

$$\alpha(t) = v \exp[-\beta(t)] \int_0^t \exp \left[ \beta(\tau) - \frac{U}{kT(\tau)} \right] d\tau, \quad (2)$$

$$\beta(t) = -\frac{\Delta h v}{kT_0} \int_0^t \frac{T_0 - T(\tau)}{T(\tau)} \exp \left[ -\frac{U}{kT(\tau)} \right] d\tau,$$

где  $Z_{in}$  и  $Z_f$  – начальная и конечная функции распределения;  $I_1$  – модифицированная функция Бесселя первого порядка;  $v$  – характеристическая частота Дебая;  $k$  – постоянная Больцмана;  $\Delta h$  – скрытая теплота фазового перехода;  $U$  – энергия активации перехода атома через границу раздела фаз;  $T_0$  – температура кристаллизации. Окончательный вид  $\alpha(t)$  и  $\beta(t)$  и, соответственно, функции распределения определяется выбором закона изменения температуры при охлаждении, зависящего от параметров режима лазерного воздействия и теплофизических свойств материала. В [72] рассмотрены наиболее распространенные временные зависимости температуры – линейная, степенная и экспоненциальная. Для линейного закона охлаждения вычисленные параметры  $\alpha(t)$  и  $\beta(t)$  представлены на рис.9 [71]. Видно, что при сверхбыстрых скоростях охлаждения величины  $\alpha$  и  $\beta$  и, соответственно, функция распределения числа частиц достигают своего стационарного значения за малые доли от полного времени охлаждения.

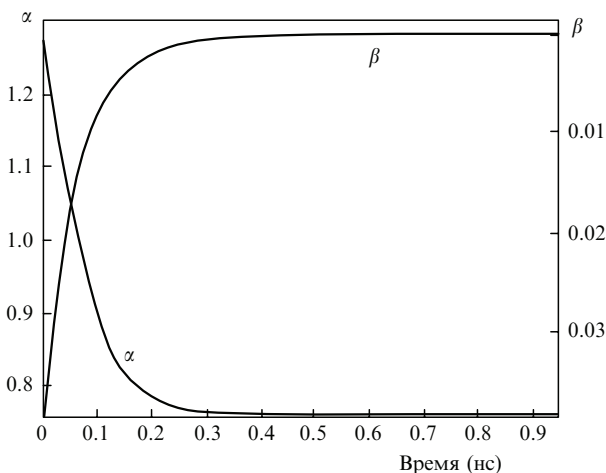


Рис.9. Временные зависимости распределения параметров  $\alpha$  и  $\beta$  для Fe при линейном законе охлаждения ( $U/kT_0 = 17.1$ ).

Скорость охлаждения, среди прочего, определяет и явный вид функции распределения. Например, если

$$Z_{in} = Z_0 \delta(n - n_0), \quad (3)$$

то для линейного и степенного законов охлаждения

$$Z_f = \left( \frac{n}{\alpha^2} e^{-\beta} \right)^{3/4} \exp \left[ -\frac{(\sqrt{n} - \sqrt{n_0} e^{-\beta/2})}{\alpha} \right]. \quad (4)$$

На рис.10 [71] представлены результаты расчета временной эволюции функции  $Z(n, t)$ . Видно, что в начальные моменты охлаждения функция существенно смещается (дрейфует), а к концу охлаждения практически не меняется.

Относительное изменение объема новой фазы, определенное с использованием (4), может быть представлено в следующем виде [71]:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{V_{in} - V_f}{V_{in}} = \frac{N\Delta V - Ne^\beta \Delta V}{N\Delta V} = 1 - e^\beta, \quad (5)$$

где  $N$  – число лазерных импульсов. Другой важной величиной является средний размер кристаллического зародыша или среднее число атомов в зародыше новой фазы [71]

$$\langle n \rangle = \frac{3\alpha}{2} \left[ \alpha - 1 - \frac{1}{\alpha} \ln \left( 1 - \frac{\alpha}{3} \right) \right]. \quad (6)$$

Следует отметить, что число  $\langle n \rangle$  полностью определяется величиной  $\alpha$ , т.е. характером диффузионного размывания начального распределения числа частиц, а отношение  $\Delta V/V$  зависит только от параметра  $\beta$ , т.е. от дрейфа функции распределения в пространстве числа частиц.

Результаты расчетов объема закристаллизовавшейся фазы в зависимости от скорости охлаждения и термодинамических свойств материала для экспоненциального закона охлаждения представлены на рис.11. Видно, что при относительно малых скоростях охлаждения ( $\exp \beta \rightarrow 0$ ) расплав практически полностью становится кристаллическим ( $\Delta V/V \rightarrow 1$ ). Соответствующие скорости охлаждения  $v$  составили  $1.8 \times 10^6$  К/с для Fe,  $2.8 \times 10^5$  К/с для Al и  $1.73 \times 10^5$  К/с для Ni. Увеличение скорости охлаждения приводит к тому, что кристаллизуется лишь часть расплава, и в пределе  $t \rightarrow \infty$  имеем:

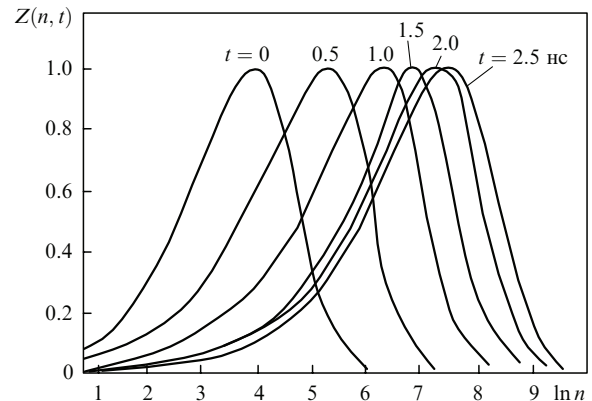


Рис.10. Зависимость функции распределения  $Z(n, t)$  от числа частиц  $n$  в различные моменты времени от 0 до 2.5 нс ( $U/kT_0 = 15$ ).

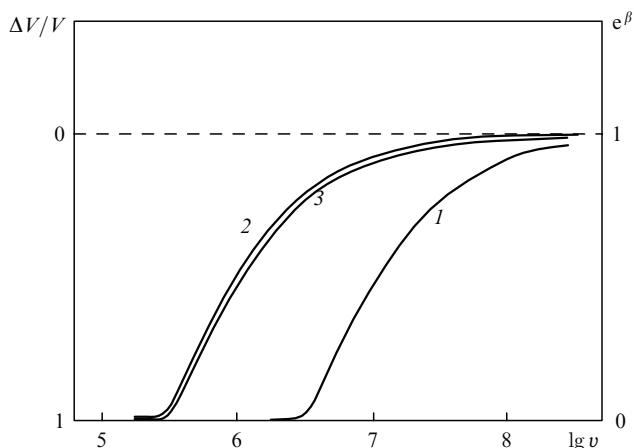


Рис.11. Объем закристаллизовавшейся фазы в зависимости от скорости охлаждения для Fe (1), Al (2) и Ni (3).

$\exp \beta \rightarrow 1$  и  $\Delta V/V \rightarrow 0$ . В этом случае мы можем предположить, что оставшаяся часть расплава склонна к образованию некристаллической аморфной фазы (застывшая жидкость). Так, для Fe уже при скоростях охлаждения, близких к  $v_{cr} = 1.8 \times 10^9$  К/с, приблизительно 0.996 расплавленного объема может представлять застывшую жидкость. Для Al и Ni образование аналогичной аморфной фракции становится возможным при  $v_{cr} \approx 9.3 \times 10^8$  К/с и  $7.3 \times 10^7$  К/с соответственно.

Заметим, что условие  $v \geq v_{cr}$  является кинетическим критерием аморфизации. В работе [72] критерий аморфизации определен из условия, что аморфная фаза реализуется, когда ее объем стремится к некоторой величине  $P$ , близкой к единице. Экспериментально наблюдаемая доля кристаллической фракции составляет  $\sim 10^{-6}$  [102], поэтому  $\exp[\beta(t \rightarrow \infty)] = P$ .

С другой стороны, скорость отвода тепла из расплава в объем материала при остывании определяется его теплофизическими свойствами и устанавливает верхнюю границу скорости охлаждения. В случае лазерного импульсного воздействия максимальная скорость охлаждения достигается вблизи температуры кристаллизации [30]:

$$v_{max} = Aq / \left( \lambda_m \sqrt{\frac{\kappa}{\pi\tau}} \right), \tag{7}$$

где  $A$  – эффективный коэффициент поглощения;  $\kappa$  – коэффициент температуропроводности;  $\lambda_m$  – теплопроводность материала;  $q$  и  $\tau$  – интенсивность и длительность лазерного излучения соответственно. С учетом (7) в области, где  $U/kT_0 > 5$ , была определена критическая скорость охлаждения, при которой возможно получение некристаллической (аморфной) фазы [72]:

$$v_{cr} = \frac{v\Delta h(1 - c_0)}{U \ln P} \exp\left(-\frac{U}{kT_0}\right), \tag{8}$$

где константа  $c_0 \approx 0.95$ . Видно, что возможность получения аморфной фазы определяется как параметрами лазерного импульса, так и термодинамическими характеристиками материала.

Следует отметить, что формула (8) для скорости охлаждения нуждается в уточнении в случае, когда обрабатываются тонкие слои материала и скорость охлаждения существенно зависит от толщины ванны расплава [84].

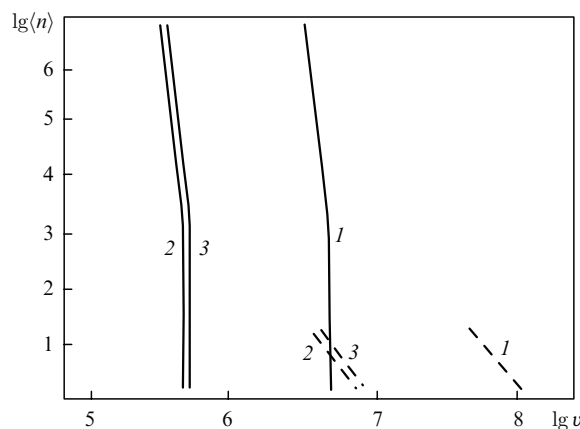


Рис.12. Зависимости среднего числа атомов  $\langle n \rangle$  в кристаллите от скорости охлаждения для Fe (1), Al (2) и Ni (3).

На рис.12 [71] показаны зависимости среднего числа атомов  $\langle n \rangle$  в кристаллите от скорости охлаждения. Видно сильное (на несколько порядков) уменьшение  $\langle n \rangle$  при незначительном увеличении скорости охлаждения.

Для режима охлаждения, реализуемого при облучении металлов импульсами твердотельного лазера с диодной накачкой, возможно образование структур на поверхности In с размерами 100 – 400 нм. При использовании фемтосекундных лазерных импульсов образуются кристаллиты размером 20–40 нм, что находится в хорошем согласии с экспериментальными данными [10, 11].

Детальный расчет, в том числе численное моделирование, и количественное сравнение с экспериментальными данными затруднены из-за незнания точных значений термодинамических параметров системы. Кроме того, при воздействии фемтосекундными лазерными импульсами скорость охлаждения материала может достигать  $10^{12}$  К/с и структура застывшего расплава, наличие, форма и размер соответствующих нанообразований могут определяться динамикой процессов, происходящих в расплаве при охлаждении [63].

#### 4. Заключение

Представлены результаты исследований процессов, лежащих в основе микро- и наноструктурирования поверхностей металлов и других материалов под действием коротких и ультракоротких лазерных импульсов. Акцент сделан на изучении технологий прямого лазерного воздействия, основанных на процессах плавления (с абляцией или без нее) материала с последующей сверхбыстрой кристаллизацией расплавленной поверхности после окончания действия лазерного импульса. Экспериментальные результаты для лазерных импульсов нано-, пико- и фемтосекундной длительности показывают возможность производства структур с минимальными размерами в нанометровой области, а также возможность образования аморфных структур. Все типы получаемых наноструктур могут быть использованы в ряде технологий в различных областях (например, для управления механическими и оптическими свойствами металлов и других материалов, улучшения совместимости различных имплантантов с биологическими объектами и т. п.).

Проанализированы результаты теоретических исследований кинетики кристаллизации металлов из расплава при сверхбыстрых скоростях охлаждения, реализуемых



при обработке материалов сверхкороткими лазерными импульсами. Аналитическое решение кинетического уравнения для функции распределения числа кристаллитов по размерам при сверхбыстром охлаждении используется для вычисления среднего числа атомов в кристаллите и размеров кристаллических зерен, возникающих на поверхности металлов под действием лазерных импульсов. Определение относительного объема закристаллизовавшейся фазы позволяет вычислить критическую скорость охлаждения, при которой кристаллизация невозможна и структура становится аморфной.

Данные, представленные в настоящей работе, могут быть использованы для выбора оптимальных режимов технологий прямого лазерного микро- и наноструктурирования с обеспечением контроля за процессом и воспроизводимости результатов.

Автор выражает глубокую благодарность О.Н.Крохину за стимулирующий интерес к работе, Ю.М.Попову и А.П.Канавину за полезную дискуссию, В.В.Безотосному, А.Ю.Воробьеву, А.В. Кабашину, В.Н.Токареву, Е.А.Чешеву и Б.Н.Чичкову за предоставление своих результатов, Н.А.Козловской за помощь в оформлении работы.

Работа выполнена при поддержке РАН (программы 21П и 7ОФ), РФФИ (грант № 09-02-00615) и Министерства образования и науки РФ (грант № 2009-1.1-122-052-025).

- Ананьин О.Б., Афанасьев Ю.В., Быковский Ю.А., Крохин О.Н. *Лазерная плазма. Физика и применения* (М.: МИФИ, 2003, с. 400).
- Prasad P.N. *Introduction to Biophotonics* (Boston: Wiley-Interscience, 2003).
- Kabashin A.V., Meunier M., in *Recent Advances in Laser Processing of Materials* (Amsterdam: Elsevier, 2006, p. 1).
- Bauerle D., Pedarnig J.D., Vrejoiu I., Peruzzi M., Matei D.G., Brodoceanu D., Dinescu M. *Romanian Rep. Phys.*, **57** (4), 935 (2005).
- Arnold B.G., Pique A. *MRS Bulletin*, **32**, 9 (2007).
- Ganatos S., Badita L.-L., Beca P. *Romanian Rev. Prec. Mech: Opt. Mecatron.*, **18** (34), 129 (2008).
- Kabashin A.V., Delaporte Ph., Pereira A., Grojo D., Torres R., Sarnet Th., Sentis M. *Nanoscale Res. Lett.*, **5**, 454 (2010).
- Gamaly E.G., Rode A.V. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, **10**, 1 (2004).
- Лякишев Н.П., Алымов М.И. *Российские нанотехнологии*, **1** (1-2), 71 (2006).
- Vorobyev A. Y., Guo C. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **59**, 579, (2007).
- Vorobyev A. Y., Guo C. *Phys. Rev. B*, **72**, 195422 (2005).
- Заведеев Е.В., Петровская А.В., Симакин А.В., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **36** (10), 978 (2006).
- Vorobyev A. Y., Guo C. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 041914 (2008).
- Stratakis E., Zobra V., Barberoglou M., Fotakis C., Shafeev G.A. *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 5346 (2009).
- Stratakis E., Zobra V., Barberoglou M., Fotakis C., Shafeev G.A. *Nanotechnology*, **20**, 105303 (2009).
- Halbwax M., Sarnet T., Delaporte Ph., Sentis M., Etienne H., Torregrossa F., Vervisch V., Perichaud I., Martinuzzi S. *Thin Solid Films*, **516**, 6791 (2008).
- Денисюк А.И. В сб. *Проблемы когерентной и нелинейной оптики* (СПб.: СпбГУ ИТМО, 2008, с. 52).
- Nolte S., Chichkov B.N., Welling H., Shani Y., Lieberman K., Terkel H. *Opt. Lett.*, **24** (13), 914 (1999).
- Eliseev P.G., Sun H.-B., Juodkazis S., Sugahara T., Sakai S., Misawa H. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 839 (1999).
- Korte F., Serbin J., Koch J., Erbert A., Fallnich C., Ostendorf A., Chichkov B.N. *Appl. Phys. A*, **77**, 229 (2003).
- Weisbuch F., Tokarev V.N., Lazare S., Belin C., Bruneel J.L. *Thin Solid Films*, **453-454**, 394, (2004).
- Barcikowski S., Hahn A., Kabashin A.V., Chichkov B.N. *Appl. Phys. A*, **87**, 47 (2007).
- Крюков П.Г. *Фемтосекундные импульсы. Введение в новую область лазерной физики* (М.: Физматлит, 2008).
- Pervolaraki M., Dyer P.E., Monk P. *Appl. Phys. A*, **79**, 849 (2004).
- Безотосный В.В., Бондарев В.Ю., Коваленко В.И., Крохин О.Н., Певцов В.Ф., Попов Ю.М., Токарев В.Н., Чешев Е.А. *Квантовая электроника*, **37** (11), 1055 (2007).
- Завестовская И.Н., Безотосный В.В., Канавин А.П., Козловская Н.А., Крохин О.Н., Олещенко В.А., Попов Ю.М., Чешев Е.А. В сб. *Труды II Симпозиума по когерентному оптическому излучению полупроводниковых соединений и структур* (М.: РИИС ФИАН, 2010, с. 165).
- Анисимов С.И., Лукьянчук Б.С. *УФН*, **172**, 301 (2002).
- Анисимов С.И., Имас Я.А., Романов Г.С., Ходыко Ю.В. *Действие излучения большой мощности на металлы* (М.: Наука, 1970).
- Ready J.F. *Effect of High Power Laser Radiation* (New York: Acad. Press, 1971).
- Рыкалин Н., Углов А., Зуев И., Кокора А. *Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов* (М.: Мир, 1988).
- Prokhorov A.M., Konov V.I., Ursu I., Mihailescu I.N. *Laser Heating of Metals* (Bristol: Hilger, 1990).
- Коротеев Н.И., Шумаи И.Л. *Физика мощного лазерного излучения* (М.: Наука, 1991).
- Басов Н.Г., Крохин О.Н. *ЖЭТФ*, **46**, 171 (1964).
- Афанасьев Ю.В., Крохин О.Н. *ЖЭТФ*, **52**, 966 (1967).
- Афанасьев Ю.В., Крохин О.Н. *Труды ФИАН*, **52**, 118 (1970).
- Афанасьев Ю.В., Крохин О.Н. В сб. *Физика высоких плотностей энергий* (М.: Мир, 1974).
- Kanavin A.P., Smetanin I.V., Afanasiev Yu.V., Chichkov B.N., Isakov V.A. *Phys. Rev. B*, **57**, 14698 (1998).
- Afanasiev Yu.V., Chichkov B.N., Demchenko N.N., Isakov V.A., Zavestovskaya I.N. *J. Russ. Laser Res.*, **20** (2), 89 (1999).
- Afanasiev Yu.V., Chichkov B.N., Isakov V.A., Kanavin A.P., Uryupin S.A. *J. Russ. Laser Res.*, **20** (3), 189 (1999).
- Afanasiev Yu.V., Chichkov B.N., Demchenko N.N., Isakov V.A., Zavestovskaya I.N. *J. Russ. Laser Res.*, **20** (6), 489 (1999).
- Afanasiev Yu.V., Isakov V.A., Zavestovskaya I.N., Chichkov B.N., Von Alvensleben F., Welling H. *Laser and Particle Beams*, **17** (4), 585 (1999).
- Afanasiev Yu.V., Chichkov B.N., Isakov V.A., Kanavin A.P., Uryupin S.A. *J. Russ. Laser Res.*, **21** (6), 505 (2000).
- Афанасьев Ю.В., Демченко Н.Н., Завестовская И.Н., Исаков В.А., Канавин А.П., Урюпин С.А., Чичков Б.Н. *Изв. РАН*, **63** (4), 667 (1999).
- Ип'инский Ю.А., Кельдыш, Л.В. *Electromagnetic Response of Material Media* (New York: Plenum Press, 1994).
- Gamaly E.G., Rode A.V., Luther-Davies B., Tikhonchuk V.T. *Phys. Plasmas*, **9** (3), 949 (2002).
- Zavestovskaya I.N., Eliseev P.G., Krokhin O.N. *Appl. Surf. Sci.*, **248**, 313 (2005).
- Zavestovskaya I.N., Eliseev P.G., Krokhin O.N., Men'kova N.A. *Appl. Phys. A*, **92**, 903, (2008).
- Kanavin A.P., Uryupin S.A. *Phys. Lett. A*, **372**, 2069 (2008).
- Канавин А.П., Урюпин С.А. *Квантовая электроника*, **38** (2), 159 (2008).
- Басов Н.Г., Бертяев Б.И., Завестовская И.Н., Игошин В.И., Катулин В.А. В сб. *«Применение лазеров в народном хозяйстве». Труды Всес. конф.* (М.: Наука, 1985, с. 100).
- Завестовская И.Н., Игошин В.И., Шишковский И.В. *Квантовая электроника*, **16** (8), 1636 (1989).
- Uteza O.P., Gamaly E.G., Rode A.V., Samoc M., Luter-Davies B. *Phys. Rev. B*, **70**, 054108 (2004).
- Koch J., Korte F., Bauer T., Fallnich C., Ostendorf A., Chichkov B.N. *Appl. Phys. A*, **81**, 325 (2005).
- Вейко В.П., Киеу К.К. *Квантовая электроника*, **37** (1), 92 (2007).
- Komlenok M.S., Pimenov S.M., Kononenko V.V., Konov V.I., Scheibe H.-J. *J. Nano and Microsystem Technol.*, **3**, 48 (2008).
- Zavestovskaya I.N. *Laser and Particle Beams*, **28**, 437 (2010).
- Simon P., Ihleman J. *Appl. Surf. Sci.*, **109/110**, 25 (1997).
- Kononenko T.V., Garnov S.V., Pimenov S.M., Konov V.I., Romano V., Borsos B., Weber H.P. *Appl. Phys. A*, **71**, 627 (2000).
- Bonze J., Sturm H., Schmidt D., Kautek W. *Appl. Phys. A*, **71**, 657 (2000).

60. Costache F., Henik M., Reif J. *Appl. Surf. Sci.*, **186**, 352 (2002).
61. Vorobyev A.Y., Guo C. *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 7272 (2007).
62. Bulgakov A.V., Ozerov I., Marine W. *Thin Solid Films*, **453-454**, 557 (2004).
63. Vorobyev A.Y., Guo C. *Opt. Express*, **14** (6), 2164 (2006).
64. Kabashin A.V., Trudeau A., Marine W., Meunier M. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 201101 (2007).
65. Sanz M., De Nalda R., Marco J.F., Izquierdo J.G., Banares L., Castillejo M. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 4864 (2010).
66. Dolgaev S.I., Simakin A.V., Voronov V.V., Shafeev G.A., Bozon-Verduraz F. *Appl. Surf. Sci.*, **186**, 546 (2002).
67. Anikin K.V., Melnik N.N., Simakin A.V., Shafeev G.A., Voronov V.V., Vitukhnovsky A.G. *Chem. Phys. Lett.*, **366**, 357 (2002).
68. Лапшин К.Е., Обидин А.З., Токарев В.Н., Хомич В.Ю., Шмаков В.А., Ямщиков В.А. *Российские нанотехнологии*, **2** (11-12), 50 (2007).
69. Crouch S.H., Carey J.E., Warrender J.M., Aziz M.J., Mazur E., Genin F.Y. *Appl. Phys. Lett.*, **84** (11), 1850 (2004).
70. Hertel I.V., Stoian R., Ashkinazi D., Rozenfeld A., Campbell E.B. *RIKEN Rev.*, **32**, 23 (2001).
71. Завестовская И.Н., Канавин А.П., Менькова Н.А. *Оптич. журн.*, **75** (6), 13 (2008).
72. Завестовская И.Н., Игошин В.И., Канавин А.П., Катулин В.А., Шишковский И.В. *Труды ФИАН*, **217**, 3 (1993).
73. Грязнов В.Г., Капрелов А.М., Романов А.Е. *Письма в ЖТФ*, **15** (2), 39 (1989).
74. Siegel R.W., Fougere G.E. *Nanostruct. Mater.*, **6** (1-4), 205 (1995).
75. Кайбышев О.А., Утяшев Ф.З. *Сверхпластичность, измельчение структуры и обработка труднодеформируемых сплавов* (М.: Наука, 2002).
76. Овидько Е., Гуткин Е. *Физическая механика деформируемых наноструктур. Т.1. Нанокристаллические материалы* (СПб.: Янус, 2003).
77. Владиславлев А.А., Алисин В.В., Рошин М.Н. В сб. «Нанотехнологии и их влияние на трение, износ и усталость в машинах». *Труды Междунар. конф.* (М.: ИМАШ, 2004, с. 11).
78. Ильин А.И., Крапошин В.С. *Поверхность. Физика, химия, механика*, **6**, 5 (1983).
79. Кашкин В.М., Жданов Г.С., Миркин Л.И. *ДАН СССР*, **249**, 1118 (1979).
80. Mazzoldi P., Della Mea G., Battaglin G., Miotello A., Servidori M., Bacci D., Jannitti E. *Phys. Rev. Lett.*, **44**, 88 (1980).
81. Скаков Ю.А., Ендерал Н.В., Мазорра Х.А., Крапошин В.С. *Труды МИСИС*, **147**, 8 (1983).
82. Matsunawa A., Katayama S., Ohmi Y., Kuroki T., in *Proc. of LAMP'87* (Osaka: High Temperature Society of Japan, 1987, p. 7).
83. Trtica M., Garovic B., Batani D., Desai T., Panjan P., Radak B. *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 2551 (2006).
84. Лапшин К.Е., Обидин А.З., Токарев В.Н., Хомич В.Ю., Шмаков В.А., Ямщиков В.А. *Физика и химия обработки материалов*, **1**, 43 (2008).
85. Безотосный В.В., Глущенко Н.Ф., Залевский И.Д., Попов Ю.М., Семенов В.П., Чешев Е.А. *Квантовая электроника*, **35** (6), 507 (2005).
86. Bezotosnyi V. V., Cheshev E. A., Gorbunkov M. V., Kostyrov P. V., Tunkin V. G. *Appl. Opt.*, **47** (24), 1 (2008).
87. Hsu S.C., Chakravorty S., Mehrabian R. *Metallurgical Transaction B*, **9**, 221 (1978).
88. Afanasiev Y.V., Zavestovskaya I.N., Kanavin A.P., Kayukov S.V., in *Laser Interaction and Related Plasma Phenomena* (New York: AIP Press, 1995, p. 1274).
89. Tokarev V.N., Kaplan A.F.N. *J. Appl. Phys.*, **86** (5), 2836 (1999).
90. Ivanov D.S., Zhigilei L.V. *Phys. Rev. B*, **68**, 064114 (2003).
91. Xu X., Cheng C., Chowdhury I.H. *J. Heat Transfer*, **126**, 727 (2004).
92. Cheng C., Xu X. *Phys. Rev B*, **72**, 165415 (2005).
93. Kandyla M., Shih T., Mazur E. *Phys. Rev. B*, **75**, 214107 (2007).
94. Cheng C., Xu X. *Intern. J. Thermophys.*, **28** (1), 9 (2007).
95. Cheng C., Wu A.Q., Xu X. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **59**, 100 (2007).
96. Christian J.W. *The Theory of Transformations in Metals and Alloys. Part I* (Oxford: Pergamon Press, 1975).
97. Кудинов Г.М., Шмаков В.А. *ДАН СССР*, **264** (6), 610 (1982).
98. Шкловский В.А., Моторная А.А., Маслов К.В. *Поверхность. Физика, химия, механика*, **6**, 91 (1983).
99. Вильковский С.С., Набережных В.П., Селяков Б.И. В сб. *Научные труды МИСИС «Аморфные металлические сплавы»* (М.: Металлургия, 1983, с. 14).
100. Глытенко А.Л., Шмаков В.А. *ДАН СССР*, **276** (6), 1392 (1984).
101. Токарев В.Н., Хомич В.Ю., Шмаков В.А., Ямщиков В.А. *Докл. РАН*, **419** (6), 1 (2008).
102. Мирошниченко И.С. *Закалка из жидкого состояния* (М.: Металлургия, 1982).