

Образование наноструктур при фемтосекундной лазерной абляции металлов

С.И.Ашитков, С.А.Ромашевский, П.С.Комаров, А.А.Бурмистров,
В.В.Жаховский, Н.А.Иногамов, М.Б.Агранат

Приведены результаты исследования морфологии модифицированной поверхности алюминия, никеля и тантала после абляции поверхностного слоя фемтосекундным лазерным импульсом. Обнаружена корреляция размеров характерных элементов ячеистой наноструктуры с теплофизическими свойствами материала и интенсивностью лазерного излучения.

Ключевые слова: фемтосекундный лазерный импульс, абляция, наноструктуры.

1. Введение

В последние годы фемтосекундные лазеры все более активно применяются для решения широкого круга задач, связанных с прецизионной обработкой, а также для создания функциональных материалов со специфическими оптическими и теплофизическими свойствами [1–7]. В отличие от процесса испарения материала при воздействии лазерных импульсов миллисекундной и наносекундной длительности, в случае воздействия фемтосекундных лазерных импульсов (ФЛИ) основным механизмом удаления вещества является термомеханическая абляция, обусловленная воздействием на поверхностный слой мощных растягивающих напряжений. В настоящее время процессы неравновесного нагрева электронов и решетки, плавления и разлета вещества под действием ФЛИ изучены достаточно подробно [8–12]. Однако финальная стадия абляционного процесса, связанная с образованием поверхностных наноструктур, изучена недостаточно. В частности при теоретическом рассмотрении это обусловлено большими объемами вычислений при молекулярно-динамическом (МД) моделировании. Именно МД методы в силу своей атомистической природы, когда основополагающую роль играет потенциал межатомного взаимодействия, наиболее реалистичным образом воспроизводят сильнонеравновесные процессы и метастабильные состояния вещества, возникающие в тонком поверхностном слое после лазерного облучения. Трудные для гидродинамического моделирования процессы, такие как ультрабыстрое плавление, растяжение расплава и потеря сплошности с образованием кавитационных пузырьков, достаточ-

но просто реализуются в МД расчетах. Настоящая работа посвящена экспериментальному изучению закономерностей образования поверхностных наноструктур при термомеханической абляции металлов, а также влияния параметров ФЛИ и свойств материала на морфологию формируемого поверхностного нанорельефа.

Воздействие ультракороткого лазерного импульса на металлический образец инициирует целую серию физических процессов, которые в итоге могут приводить к образованию поверхности мишени со сложной морфологией [13–15]. Сразу же после облучения в тонком поверхностном слое возникает двухтемпературное состояние, когда температуры электронной и ионной подсистем различны. Во время электрон-ионной термализации и диффузии тепла вглубь происходит объемное плавление перегретого слоя, а также формируются профили температуры и давления. Затем волны сжатия и растяжения начинают распространяться в глубь образца, создавая сильные растягивающие напряжения, которые достигают максимума в подповерхностном слое на глубине нескольких десятков нанометров, что инициирует нуклеацию паровых пузырьков в расплаве. В результате их роста и объединения при кавитации создается пенообразный материал со сложной ячеистой структурой. За время от нескольких десятков до сотен пикосекунд на поверхности мишени формируется тонкий жидкий абляционный слой, отделенный от основного материала мишени слоем вспененного расплава. Эволюция пены и ее распад определяются массой и температурой вещества, вовлеченного в кавитационные процессы, и зависит от поглощенной энергии лазерного излучения, а также от теплофизических и механических свойств материала. Последующее расширение пены сопровождается утоньшением стенок ячеек и их разрывом с образованием ниток и капель. Одновременно процессы теплопроводности приводят к остыванию жидкой фазы и к окончательному формированию поверхностного нанорельефа.

2. Эксперимент

В настоящей работе формирование наноструктур на поверхности металлических пленочных образцов осуществлялось с помощью излучения титан-сапфирового лазера с длительностью импульсов 40 фс на длине волны

С.И.Ашитков, С.А.Ромашевский, П.С.Комаров, А.А.Бурмистров, М.Б.Агранат. Объединенный институт высоких температур РАН, Россия, 125412 Москва, ул. Ижорская, 13, стр.2; e-mail: ashitkov11@yandex.ru

В.В.Жаховский. Всероссийский НИИ автоматики им.Н.Л.Духова, Россия, 127055 Москва, Сушевская ул., 22; e-mail: basi1z@gmail.com
Н.А.Иногамов. Институт теоретической физики им. Л.Д.Ландау РАН, Россия, Московская обл., 142432 Черноголовка, просп. Акад. Семенова, 1-А; e-mail: nailinogamov@gmail.com

Поступила в редакцию 29 января 2015 г., после доработки – 10 февраля 2015 г.

800 нм. Образцами служили пленки алюминия, никеля и тантала толщиной около 1 мкм, напыленные магнетронным методом на полированные стеклянные подложки. Пучок р-поляризованного лазерного излучения фокусировался на поверхность образцов линзой с фокусным расстоянием $f = 30$ см под углом 45° . Пространственное распределение в фокальном пятне соответствовало гауссовому с радиусом $r_0 = 30$ мкм по уровню e^{-1} . Опыты проводились на воздухе при различных плотностях энергии лазерных импульсов F в режиме однократного воздействия. Исследование морфологии поверхностных наноструктур в области воздействия проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Mira 3.

На рис.1 представлены изображения модифицированной поверхности алюминиевой мишени в центральной части абляционного кратера после однократного воздействия ФЛИ с различной плотностью энергии F , полученные на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ). Видно, что модифицированная поверхность дна абляционного кратера имеет достаточно сложную морфологию. Основными базовыми элементами являются ячеистые структуры в виде многогранников, представляющие собой остатки разорванных и впоследствии застывших мембран ячеек нанопены. Другой характерный элемент – сферические образования, формирующиеся из расплава после разрыва мембран под действием сил поверхностного натяжения. Кроме того, при большом превышении F над порогом абляции F_a (рис.1,б) увеличивается доля абляци-

онного «мусора» в виде наносфер размером от единиц до десятков нанометров, осажденных на поверхность. При этом наблюдается очевидная тенденция увеличения характерных размеров ячеистых и сферических наноструктур с ростом интенсивности лазерного излучения. Размер отдельных ячеек на поверхности алюминия растет от десятков и сотен нанометров при плотности F вблизи F_a до микронметров при $F/F_a \geq 5$ (рис.2).

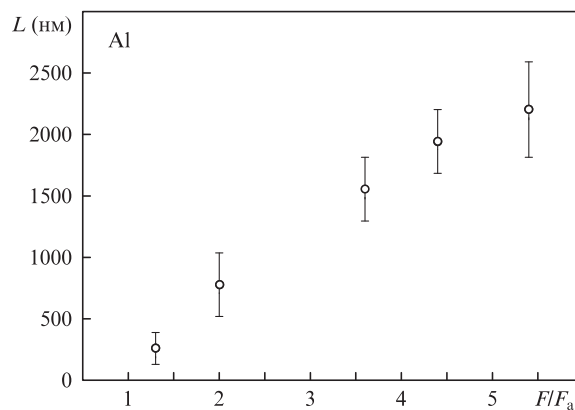
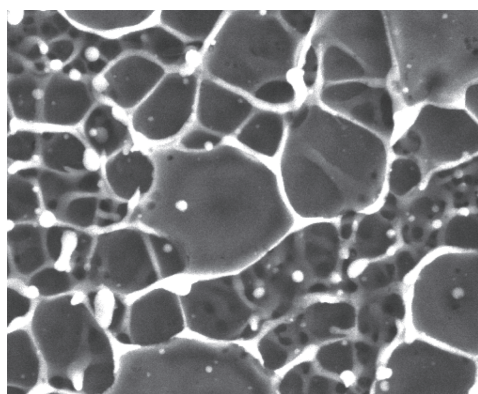
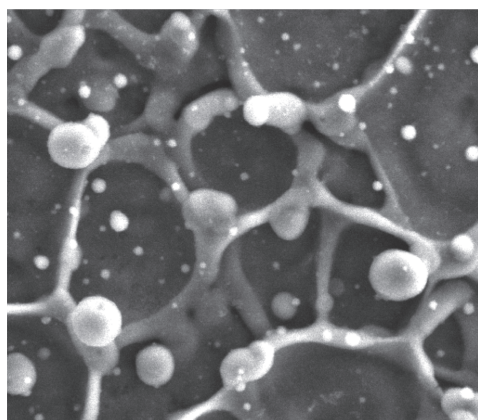


Рис.2. Зависимость характерных размеров ячеистых структур L модифицированной поверхности алюминия от превышения плотности энергии ФЛИ над абляционным порогом при однократном воздействии на мишень.

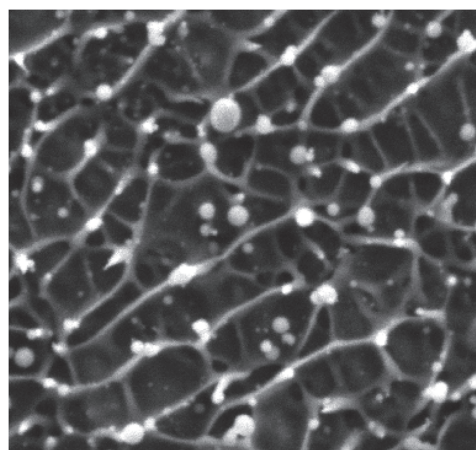


а

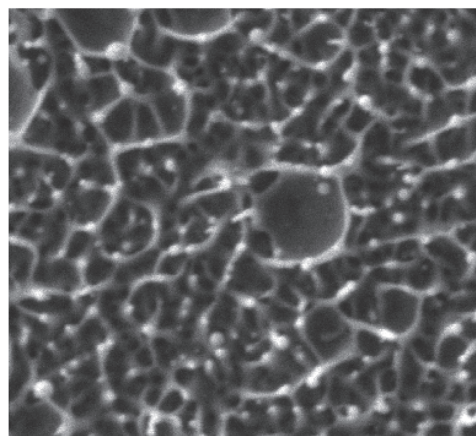


б

Рис.1. СЭМ-изображения фрагментов центральной части абляционных кратеров, образованных на поверхности алюминиевого образца после воздействия лазерного импульса с различной плотностью энергии, при $F/F_a = 2$ (а) и 3.6 (б).



а



б

Рис.3. СЭМ-изображения центральной части кратеров на никеле (а) и тантале (б) при $F/F_a = 2$.

На рис.3 представлены СЭМ-изображения центральной части модифицированной поверхности никелевого и танталового образцов после лазерного воздействия при превышении плотности энергии ФЛИ над абляционным порогом $F/F_a = 2$. Отметим, что изображения на рис.1 и рис.3 получены при разном увеличении.

Обращает на себя внимание примерно одинаковая морфология модифицированной поверхности всех рассматриваемых материалов, однако характерные размеры ячеистых структур заметно различаются. При одинаковом параметре $F/F_a = 2$ наибольший размер ячеек (0.5–1 мкм) наблюдался для алюминиевого образца, а наименьший (100–200 нм) для тантала.

3. Результаты и их обсуждение

Методика МД расчета процесса абляции металла, вызванной быстрым прогревом поверхностного слоя, хорошо известна и ранее описывалась в литературе (см., напр., [13, 16]). На рис.4 приведены результаты МД расчета морфологии поверхностного рельефа, образующегося в результате фемтосекундной абляции кристалла алюминия. В расчете использовался многочастичный ЕАМ потенциал, разработанный в [16] для моделирования алюминия при больших давлениях и растяжениях вплоть до значений, соответствующих теоретической прочности на разрыв. Моделирование проводилось при начальном размере образца $L_x \times L_y \times L_z = 500 \times 240 \times 24$ нм с участием 1.72×10^8 атомов, помещенных в расчетную ячейку с периодическими граничными условиями вдоль осей y и z . Расчет выполнен для превышения плотности энергии импульса над порогом абляции $F/F_a \approx 1.8$. Согласно расчету, в данном случае пенообразный слой между улетающим жидким абляционным слоем и замерзающим дном будущего кратера начинает распадаться спустя примерно 2 нс после облучения. В результате на дне кратера формируются наноструктуры в виде замороженных ячеек пены и нитей с капельками на конце. На рис.4 показана финальная стадия МД расчета через 2.5 нс после лазерного воздействия. Слева изображена карта потенциальной энергии атомов, справа – карта центрально-симметричного параметра атомного порядка. Структура замороженных нитей и поверхностного слоя толщиной несколько десятков нанометров сильно модифицирована и состоит из наноразмерных кристаллических зерен. Внутренняя часть кристалла осталась монокристаллической. Вследствие плохого отвода тепла капля на конце нити к этому времени остается жидкой и кристаллизуется позднее.

При плотности энергии ФЛИ вблизи абляционного порога, $F \approx F_a$, характерное время эволюции пузырьков будет определяться временем остановки движения жид-

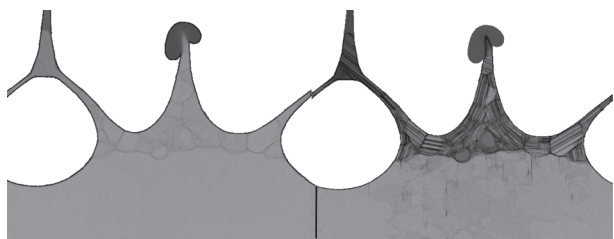


Рис.4. Морфология застывающей поверхности алюминиевой мишени на момент времени 2.5 нс после облучения при МД моделировании абляции с $F/F_a = 1.8$; горизонтальный размер расчетной области 240 нм, диаметр пузырька около 100 нм.

кой оболочки, отделенной от незатронутого кавитацией материала одним слоем пузырьков, т.е. временем перехода начальной кинетической энергии абляционной оболочки в потенциальную энергию поверхностного натяжения пузырьков кавитационного слоя. При этом максимальный размер пузырьков l в направлении, перпендикулярном поверхности, будет выражаться следующим образом:

$$l \sim \frac{d_T(F - F_c)}{\sigma}, \quad (1)$$

а время эволюции пузырьков

$$\tau \sim \frac{\rho^{1/2} d_T^{3/2} \sqrt{F - F_c}}{\sigma}, \quad (2)$$

где σ – поверхностное натяжение расплава; d_T – глубина прогрева образца на момент начала кавитации. Кавитация в расплаве возникает при плотности энергии, превышающей кавитационный порог F_c , который больше значения F_m , необходимого для плавления, но меньше абляционного порога: $F_a > F_c > F_m$. Учитывая, что температура поверхности T_s примерно пропорциональна плотности поглощенной энергии, можно заключить, что характерное время схлопывания ячеек пены медленно нарастает как $\sqrt{T_s - T_c}$ (T_c – температура кавитации), тогда как время замерзания быстро растет как $(T_s - T_m)^2$, где T_m – температура плавления. Как следствие, в кольцевой области фокального пятна на мишени, где $F_c < F < F_a$, может происходить максимальный подъем поверхности с подповерхностными пузырьками, замороженными в момент, когда их объем максимален. В этом случае вокруг кратера образуется ободок (rim) с максимумом, отстоящим на некоторое расстояние от стенок кратера, как это имеет место в алюминии [14]. Однако если замерзание будет происходить по всей поверхности в фазе расширения пузырьков, то максимум подъема поверхности будет всегда на стенках кратера при $F = F_a$. Также возможно, что в некоторых материалах схлопывание пузырьков будет всегда происходить быстрее, чем замерзание при $F < F_a$. В этом случае невозможно образование ни подповерхностных замерзших пузырьков, ни ободка вокруг кратера.

Необходимо отметить, что ячеистые структуры для алюминия заметно больше, чем для никеля и тантала (см. рис.1,а и рис.3). Это различие при небольших превышениях F над абляционным порогом, согласно соотношению (1), может быть объяснено различием в коэффициентах поверхностного натяжения расплава σ и теплопроводности λ (последний коэффициент определяет глубину прогрева d_T). Соответствующие значения этих параметров для рассматриваемых материалов таковы [17]: для алюминия $\sigma \approx 0.92$ Н/м (660 °С), $\lambda \approx 230$ Вт·м⁻¹·К⁻¹; для никеля $\sigma \approx 1.74$ Н/м (1550 °С), $\lambda \approx 70$ Вт·м⁻¹·К⁻¹; для тантала $\sigma \approx 2.25$ Н/м (2990 °С), $\lambda \approx 60$ Вт·м⁻¹·К⁻¹. Здесь значения σ взяты в окрестности температуры плавления.

При больших превышениях абляционного порога, $F \gg F_a$, анализ затруднен тем фактом, что с ростом F образуется сложная многоярусная пена, состоящая из нескольких слоев пузырьков. Ее распад согласно МД расчету для алюминия начинается там, где стенки утоньшаются до нескольких нанометров при достижении некоторого критического размера пузырька, равного $\sim 10d_T$. Это хорошо коррелирует с экспериментально определенными характерными размерами ячеистых наноструктур на рис.1 и 2. В данном случае размерная оценка времени начала распада пены не содержит коэффициента σ :

$$\tau \sim \rho^{1/2} d_T^{3/2} (F - F_c)^{1/2}, \quad (3)$$

т. к. силы поверхностного натяжения не способны серьезно затормозить растяжение пены. В случае многоярусной пены, образующейся при больших поглощенных флюенсах, первичный разрыв вероятен на верхних этажах, где стенки ячеек горячее и соответственно менее прочны. В этом случае центральная часть кратера имеет более сложную морфологию поверхности, характеризующую большими полостями и нитями, а также значительным количеством «мусора», выпавшего из разрушенной пены с верхних ярусов (см. рис. 1, б). Таким образом, из проведенного анализа следует, что окончательная морфология модифицированной поверхности определяется соотношением между характерными временами остывания поверхностного слоя и эволюции пенообразного слоя, которые в свою очередь зависят от термомеханических свойств материала и плотности поглощенной энергии фемтосекундного импульса.

4. Заключение

Результаты исследования с помощью СЭМ поверхности дна абляционных кратеров, образованных после облучения испытуемых металлических образцов одиночным фемтосекундным импульсом, показали, что ее морфология характеризуется наличием хаотичных ячеистых наноструктур, характерные размеры которых зависят от свойств материала и плотности энергии лазерных импульсов. Согласно молекулярно-динамическому расчету, данные структуры формируются из пенообразного расплава после его затвердевания.

Работа выполнена при поддержке Государственной корпорации Росатом (ГКН.4х.44.90.13.1111), Программы Президиума РАН «Экстремальные световые поля и их приложения» и РФФИ (грант № 13-08-01095).

1. Furusawa K., Takahashi K., Kumagai H., et al. *Appl. Phys. A*, **69**, S359 (1999).
2. Sanner N., Huot N., Audouard E., et al. *Appl. Phys. B*, **80**, 27 (2005).
3. Eaton S.M., Zhang H.B., Herman P.R. *Opt. Express*, **13**, 4708 (2005).
4. Vorobyev A.Y., Guo C. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 011916 (2005).
5. Wang J., Guo C. *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 251914 (2005).
6. Голосов Е.В., Емельянов В.И., Ионин А.А. и др. *Письма в ЖЭТФ*, **90**, 116 (2009).
7. Wu C., Crouch C.H., Zhao L., et al. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 1850 (2001).
8. Sokolowski-Tinten K., Bialkowski J., Cavalleri A., et al. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 224 (1998).
9. Ivanov D.S., Zhigilei L.V. *Phys. Rev. B*, **68**, 064114 (2003).
10. Bulgakova N.M., Stoian R., Rosenfeld A., et al. *Phys. Rev. B*, **69**, 054102 (2004).
11. Agranat M.B., Anisimov S.I., Ashitkov S.I., et al. *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 6276 (2007).
12. Povarnitsyn M.E., Itina T.E., Sentis M., et al. *Phys. Rev. B*, **75**, 235414 (2007).
13. Demaske B.J., Zhakhovsky V.V., Inogamov N.A., et al. *Phys. Rev. B*, **82**, 064113 (2010).
14. Ашитков С.И., Иногамов Н.А., Жаховский В.В. и др. *Письма в ЖЭТФ*, **95**, 192 (2012).
15. Inogamov N.A., Petrov Yu.V., Khokhlov V.A., et al. *J. Opt. Technol.*, **81**, 233 (2014).
16. Zhakhovskii V.V., Inogamov N.A., Petrov Yu.V., et al. *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 9592 (2009).
17. *Физические величины*. Справочник под ред. И.С.Григорьева и Е.З.Мейлихова (М.: Энергоатомиздат, 1991).