Письма в ЖЭТФ, том 95, вып. 4, с. 192 – 197 © 2012 г. 25 февраля

# Образование нанополостей в поверхностном слое алюминиевой мишени при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов

*С. И. Ашитков[+], Н. А. Иногамов[1)*], В. В. Жаховский[×], Ю. Н. Эмиров[°], М. Б. Агранат[+], И. И. Олейник[×], С. И. Анисимов[*], В. Е. Фортов[+]*

[+]*Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва, Россия*

[*]*Институт теоретической физики им. Ландау РАН, 142432 Черноголовка, Россия*

[×]*Department of Physics, University of South Florida, Tampa, 33620 Florida, USA*

[°]*Nanomaterials and Nanomanufacturing Research Center, University of South Florida, Tampa, 33620 Florida, USA*

Поступила в редакцию 18 января 2012 г.

С помощью прямого экспериментального метода обнаружено, что после воздействия фемтосекундного лазерного импульса внутри поверхностного слоя алюминия остаются полости нанометровых размеров. Этот результат согласуется с данными численного моделирования. Путем моделирования воссоздана детальная картина плавления, формирования волны сжатия и растяжения и нуклеации пузырьков в растянутом расплаве. Показано, что эволюция кавитационного ансамбля пузырьков заканчивается замораживанием дисковидных нанополостей в процессе рекристаллизации расплава. Явление образования пористого металла с чрезвычайно малыми размерами пор крайне важно для понимания физики воздействия и может иметь значительные практические приложения.

Фемтосекундные ($\tau_L \sim 100$ фс) лазерные импульсы (ФЛИ) при воздействии на металлическую мишень поглощаются электронами проводимости в поверхностном скин-слое глубиной 10–20 нм. Вследствие теплопроводности поглощенная электронами энергия распространяется в глубь мишени в виде электронной тепловой волны [1–5]. Одновременно идет процесс передачи энергии в решетку за счет электрон-фононного теплообмена. В результате в алюминии за время электрон-ионной температурной релаксации $t_{eq} = (2{-}3)$ пс происходит формирование нагретого слоя толщиной $d_T \approx 120$ нм. При потоках энергии ФЛИ, превышающих порог плавления, решетка плавится. Оценка порога плавления алюминия дает величину $\sim 15$ мДж/см$^2$ по поглощенной энергии.

В слое $d_T$ сильно повышается давление вследствие сверхзвукового характера образования слоя $d_T$, когда звуковое время $t_s = d_T/c_s \approx 20$ пс существенно превышает время $t_{eq}$ нагрева слоя $d_T$ [1, 2, 5]. При акустическом распаде слоя высокого давления (решение Даламбера) и отражении от границы с вакуумом происходит формирование термомеханических растягивающих напряжений в слое $d_T$ [1,2,5–7]. Амплитуда растягивающих напряжений растет с увеличением плотности энергии лазерного импульса $F$. Возникающее движение приводит к деформации слоя. При превышении $F$ определенной величины $F_{\text{abl}}$, называемой порогом абляции, происходит отрыв (термомеханическая абляция) части расплавленного слоя вследствие действия растягивающих напряжений. При этом на поверхности остается кратер. Наши опыты и расчеты показывают, что при потоках энергии чуть ниже порога абляции нагретый слой сначала расширяется до некоторой величины, а затем возвращается назад с сохранением некоторой остаточной деформации, см., например, рис. 1.

В описываемых экспериментах исследование деформации поверхности мишени в области нагрева проводилось с помощью фемтосекундной интерференционной микроскопии [8]. Для анализа структуры поверхностного слоя после воздействия вблизи абляционного порога применялся метод просвечивающей электронной микроскопии (TEM, Transmission Electron Microscopy).

Для нагрева и зондирования поверхности мишени использовались импульсы длительностью 100 фс, генерируемые фемтосекундной хром-форстеритовой лазерной системой. Нагрев поверхности мишени производился импульсами на основной длине волны излучения 1240 нм под углом падения 45°. Зондирование мишени осуществлялось импульсами на длине волны второй гармоники 620 нм с измеряемой временной задержкой относительно нагревающего импульса. Пространственное распределение плотности энергии в фокальном пятне соответствовало гауссову:

$$F(r) = F_c \exp(-r^2/R_{\text{las}}^2), \qquad (1)$$

[1)]e-mail: nailinogamov@googlemail.com

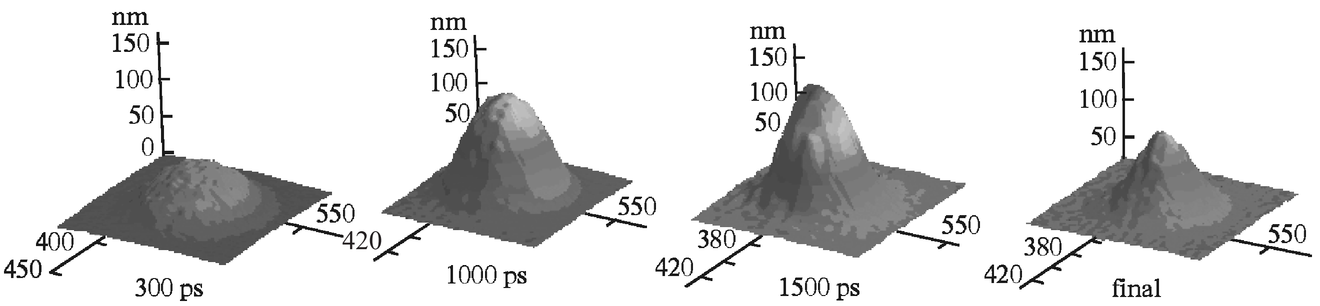


Рис. 1. Деформация поверхности алюминиевой мишени в зависимости от времени при воздействии ФЛИ с $F_c = 0.95F_{\rm abl}$. Остаточная деформация (final) в центре пятна $x(t=\infty) \approx 50$ нм. Вертикальная шкала – в нанометрах, горизонтальные – в пикселях (масштаб 0.3 мкм/пиксель)

где $R_{\rm las} = 25$ мкм – радиус лазерного пучка, $F_c$ – плотность энергии (флюенс) в центре пятна. Мишенью являлась алюминиевая пленка, напыленная на стеклянную подложку.

На рис. 1 приведены результаты измерений временной эволюции деформации поверхности алюминиевой мишени при фемтосекундном нагреве чуть ниже порога абляции, $F_c = 0.95F_{\rm abl}$. Результаты получены с помощью фемтосекундной интерференционной микроскопии. Обработка интерферограмм методом фурье-анализа [8] обеспечивала точность измерения величины смещения поверхности на уровне 1–2 нм.

В случае превышения порога абляции $F_{\rm abl}$ на поверхности мишени после воздействия остается кратер. На рис. 2 приведен пример интерферограммы кратера при $F_c > F_{\rm abl}$. Смещение интерференционных полос определяется величиной деформации поверхности. На рис. 3 приведен профиль остаточной деформации поверхности вдоль диаметра кратера после нагрева импульсом с $F_c/F_{\rm abl} = 1.05$. В случае гауссова распределения (1) образование остаточной деформации материала с $x(r) > 0$ наблюдается снаружи вдоль границы кратера (рис. 3) при величине локальной плотности энергии $0.7 < F/F_{\rm abl} < 1$.

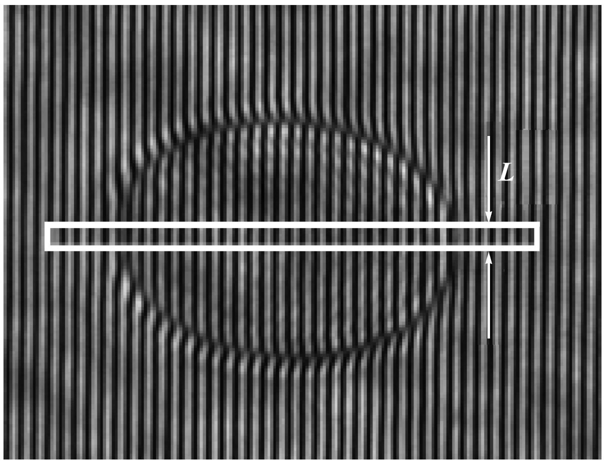


Рис. 2. Интерферограмма кратера абляции на поверхности алюминиевой мишени после воздействия ФЛИ. Прямоугольником условно (не в масштабе по вертикали) изображен торец мембраны, которая вырезалась ионным пучком. Толщина мембраны $L = 150$ нм

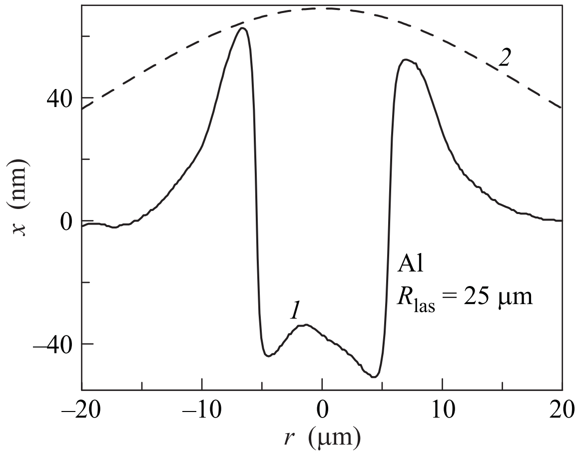


Рис. 3. Остаточный профиль деформации поверхности $x(r)$ вдоль диаметра кратера при $F_c/F_{\rm abl} = 1.05$ (*1*). Распределение плотности энергии по формуле (1) в лазерном пятне (*2*)

Структура поверхностного слоя алюминия с остаточной деформацией $x > 0$ исследовалась методом TEM путем приготовления тонкой мембраны. Мембрана, условно отмеченная прямоугольником на рис. 2, вырезалась по нормали к поверхности мишени вдоль диаметра кратера. Резка металла осуществлялась остросфокусированным ионным пучком. Затем мембрана анализировалась на просвечивающем микроскопе Technai TF 20. Толщина мембраны $L$ составляла 150 нм. Эта толщина соответствует критерию прозрачности для электронов в TEM.

В результате было обнаружено существование нанополостей внутри деформированного поверхностного слоя, см. рис. 4 и 5. Именно этими полостями обусловлена деформация $x > 0$ кольцевой области границы кратера с $F < F_{\rm abl}$, см. рис. 2 и 3. В некоторых местах на рис. 4 и 5 изображения полостей накладываются одно на другое. Это обусловлено конечной толщиной среза $L = 150$ нм (рис. 2) и трехмерной геометрией застывшего ансамбля кавитационных пузырьков. В плоскости границы мишени полости имеют округлую форму с диаметрами 50–150 нм. В плоскости же мембраны полости сплюснуты в виде дисков.

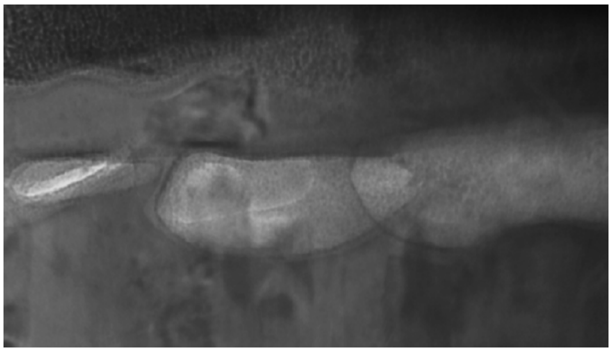

Рис. 4. Подповерхностная структура алюминиевой мишени с нанополостями, которые сформировались из кавитационного ансамбля пузырей при замораживании расплава. Показано изображение плоскости мембраны на TEM. Толщина среза в направлении, перпендикулярном плоскости рисунка, составляет $L = 150$ нм; см. рис. 2

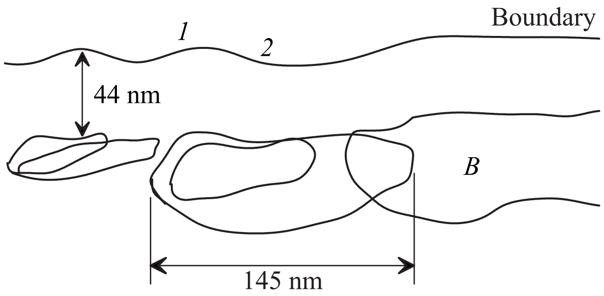


Рис. 5. Контуры границы мишени (Boundary) и нанополостей (B), полученные путем поточечного переноса с изображения на рис. 4; выпуклость *1* и впадина *2* на границе являются следами от расширения и сплющивания пузырей. Расширение имеет место при растяжении слоя расплава, а сплющивание происходит при кристаллизации. Горизонтальный и вертикальный масштабы в поле рисунка одинаковы

Из расчетов, приведенных ниже, следует, что сплющивание вызвано кристаллизацией расплава вокруг полостей. Полости находятся под слоем поликристалла толщиной 40–50 нм, см. рис. 5. Над границей (Boundary), выделенной на рис. 5, находится слой металлоорганики, который необходим для защиты среза от разрушения ионным пучком. На рис. 4 этот слой образует темную массу сверху.

Для теоретического описания используется сочетание подготовленных ранее компьютерных программ по двухтемпературной гидродинамике (2Т-ГД) и молекулярной динамике (МД) [1, 2, 7]. Рис. 6 демонстрирует, как смещается граница $x(t)$ алюминиевой мишени при $F \approx F_{\rm abl}$. Определенная в опыте траектория $x(t)$ показана черными кружками. Она найдена путем микроинтерферометрических измерений, представленных на рис. 1 и 2. Порог абляции по поглощенной энергии для алюминия составляет величину $F_{\rm abl} \approx 65$ мДж/см$^2$ [9]. На пороге максимальная температура поверхности 2.6 кК, а максимальная скорость границы $\approx 1$ км/с. Эта скорость достигается в конце двухтемпературной стадии. Далее граница тормозится за счет сил сопротивления растяжению [7].

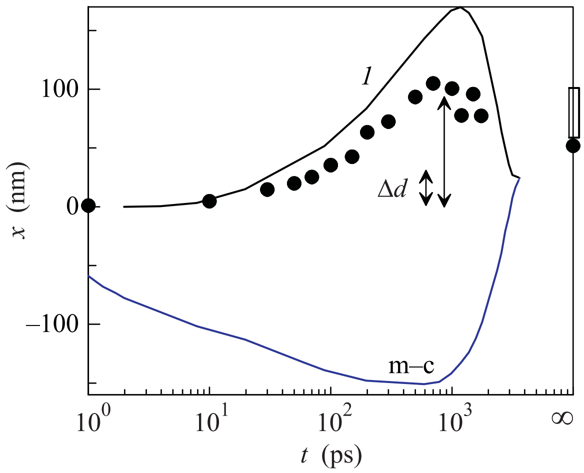


Рис. 6. Смещение со временем $x(t)$ точки поверхности мишени после лазерного воздействия. В этой точке, находящейся на радиусе $r_\star$, $F(r_\star) \approx F_{\rm abl}$. Кружки – эксперимент, $F_c/F_{\rm abl} = 0.95$; *1* – расчетная траектория $x(t)$; m–c – расчетная траектория фронта плавления–рекристаллизации

Стрелкой $\Delta d \approx 27$ нм на рис. 6 указана величина теплового расширения $\int \epsilon[T(x,t_{eq}) - 300]dx \approx 0.25 d_T$ на пороге абляции. Эта величина вычислена по профилю температуры $T(x,t_{eq})$ на момент $t_{eq}$ выравнивания электронной и ионной температур ($T_e = T_i$). Здесь $\epsilon$ – коэффициент теплового расширения (см. также первый рисунок в работе [7]), 300 K – температура мишени до воздействия, $d_T = 120$ нм – глубина прогрева на момент $t_{eq}$ при аппроксимации профиля $T(x, t_{eq})$ функцией Гаусса: $T(x, t_{eq}) = 300 + (T_{\max} - 300)\exp(-x^2/d_T^2)$. Как видно, смещение границы алюминия в сторону вакуума, показанное длинной стрелкой на рис. 6, намного превышает величину $\Delta d$. Это означает, что сплошность металла нарушена: внутри имеются полости. Ниже порога $F < F_{\rm abl}$ при околопороговом значении $F \approx F_{\rm abl}$ имеются четыре стадии эволюции полостей:

1) нуклеация зародышей паровой фазы в растянутой жидкости;

2) формирование кавитационной пены;

3) укрупнение пузырей в пене и образование подповерхностного слоя крупных пузырей;

4) сжатие и деформация пузырей в остывающей смеси пар–расплав по мере кристаллизации расплава.

Образование полостей обусловлено тем, что поверхностный слой толщины $\sim d_T$ набирает кинетическую энергию в процессе расширения. Из-за инерции летящей массы происходит растяжение вещества сверх равновесной длины расширения $\Delta d$. Отношение $\Delta d/d_T$ дает оценку доли конденсированной фазы в смеси жидкости и полостей. Важно, что в алюминии нами обнаружены *большие остаточные* смещения $x(t = \infty)$, см. рис. 1, 3 и прямоугольник на правой оси на рис. 6. Прямоугольником на рис. 6 указан разброс экспериментальных данных по максимальным остаточным смещениям при облучении алюминия. На рис. 3 этим смещениям соответствует максимальная амплитуда деформации $x > 0$ на кривой *1*. Казалось бы, ниже порога абляции при остывании пятна нагрева до комнатной температуры должен иметь место возврат поверхности мишени к своему начальному положению, т.е. должно выполняться равенство $x(t = \infty) = 0$. Однако это не так. Следовательно, полости замораживаются и остаются под поверхностью.

Кривые *1* и m–c на рис. 6 соответствуют комбинированному расчету, в котором используются двухтемпературная гидродинамика (2T-ГД) и молекулярная динамика (МД) [1, 2, 7]. Переключение с кода 2T-ГД на код МД осуществляется в момент времени $t \approx t_{eq}$. Расчет выполнен около порога абляции. В МД-программе электронная теплопроводность учтена с помощью блока Монте-Карло. Этот блок моделирует электронный теплоперенос с помощью перескоков электронов с атома на атом. Замораживание кавитационных пузырьков начинается на стадии, когда вследствие процесса укрупнения остается один подповерхностный слой пузырьков. Это третья стадия в приведенном выше перечне из четырех стадий.

На рис. 7 показана эволюция среднего (усреднение по поперечным координатам $y, z$) профиля плотности $\langle\rho(x,t)\rangle_{y,z}$. Схема в левом верхнем углу пред-

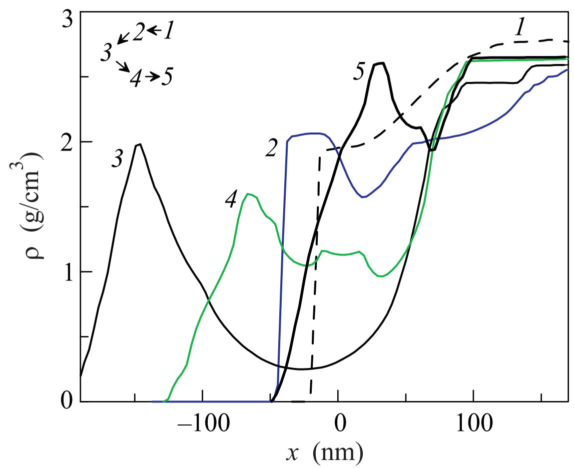


Рис. 7. Последовательность событий за лазерным коротким ударом по алюминиевой мишени: *1* – расширение в виде волны разрежения со ступенькой на профиле $\rho$ ($t = 20$ пс); *2* – растяжение ниже равновесной плотности и начало нуклеации ($t = 60$ пс); *3* – расширение пены, снижение средней плотности в области слоя пены (образование обширного провала $\rho$ на профиле) и остановка расширения ($t = 1.2$ нс); *4* – сжатие пузырьков, сужение пористого слоя и обратное движение границы ($t = 2.4$ нс); *5* – замерзание пузырьков, прекращение движения, формирование остаточной деформации ($t = 3.6$ нс)

ставляет временную последовательность этапов расширения (*1*→*3* и сжатия *3*→*5*). Профиль *5* относится к замороженному веществу, в котором скорость движения снижается до нуля. Вычисления были прекращены после остановки движения. Размытость профилей *3*, *4* и *5* вблизи границы металл–вакуум вызвана неровной формой границы (наноструктурирование, см. рис. 4 и 5 и приведенные ниже рисунки, следующие из результатов моделирования). Провал $\rho$ на профиле *5* сохраняется, несмотря на сжатие подповерхностного слоя пузырьков при рекристаллизации. Этот провал плотности соответствует слою замороженных нанопузырьков. На рис. 6 кривая *1* является средней траекторией возмущенной границы металла. На профиле плотности эта траектория относится к значению $\rho = 1$ г/см$^3$.

Рис. 8 иллюстрирует распространение тепловой волны в объем мишени, остановку фронта плавле-

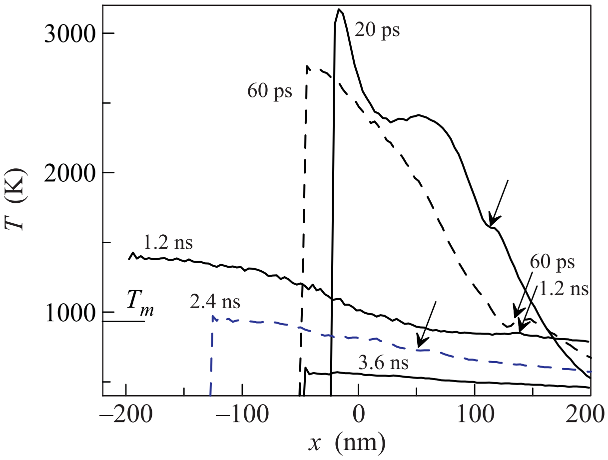


Рис. 8. Теплоотвод в толщу алюминия и постепенное охлаждение границы с вакуумом. Граница находится на левом краю профилей температуры. Цифры у кривых указывают моменты времени, которые соответствуют профилям на рис. 7. Стрелками отмечена зона между твердой фазой справа и расплавом слева (ср. с траекторией m–c фронта плавления–рекристаллизации на рис. 6). Чертой $T_m = 934$ К дана температура тройной точки Al

ния и движение фронта кристаллизации назад к границе мишени с вакуумом. Стрелками на рис. 8 отмечено текущее положение фронта плавления–рекристаллизации. Траектория m–c этого фронта показана на рис. 6. На момент 20 пс давление на фронте плавления равно 9.5 ГПа. Значение температуры 1.6 кК на этом фронте соответствует кривой $p_m(T)$ плавления Al. Далее волна сжатия уходит в толщу мишени, а давление падает до значений $p \approx 0$. Температура на фронте плавления в момент 60 пс (рис. 8) $\approx T_m = 934$ К. Фронт рекристаллизации движется по переохлажденному расплаву (ср. температуры на концах стрелок на рис. 8 с черточкой $T_m$). При этом температура жидкости на фронте $T_{\rm rec}$ ниже, чем $T_m$. Разница $\Delta T = T_m - T_{\rm rec}$ растет по мере приближения фронта рекристаллизации к границе с вакуумом: $\Delta T(1.2\,\text{нс}) = 90$ К, $\Delta T(2.4\,\text{нс}) = 200$ К. Максимальное значение $\Delta T$ составляет 370 К. При $t \approx 3.6$ нс фронт замораживания выходит на границу и происходит остановка гидродинамического движения (ср. с рис. 6).

Последовательность стадий расширения и сжатия пузырьков изображена на рис. 9–11. Расчет – допороговый, поэтому имеет место динамическая остановка расширения пузырей (см. также рис. 1, 4–8, относящиеся к данному случаю). Значение энергии $F$ в

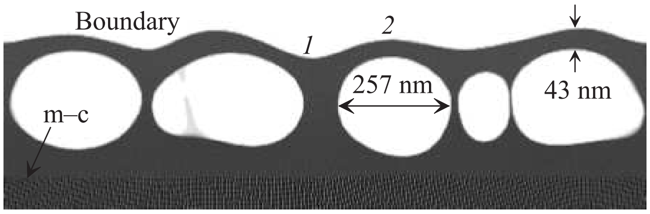


Рис. 9. Формирование цепочки одиночных пузырей в слое расплава. Рисунок соответствует третьей стадии в приведенном перечне. Цепочка укрупненных пузырьков образуется из кавитационного ансамбля с множеством мелких пузырьков; m–c – граница расплава, ниже которой находится твердый Al; $t = 1.2$ нс; *1* – точка границы между пузырями; *2* – точка над пузырем. Горизонтальный и вертикальный масштабы одинаковы

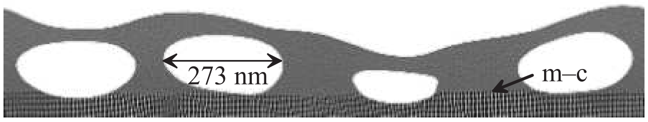


Рис. 10. Процесс вмораживания пузырей в поликристалл (стадия 4). Дно пузырей затвердело, поскольку начинается прохождение фронта рекристаллизации m–c через пузырьки; $t = 2.4$ нс

этом расчете близко к порогу абляции. Соответственно после остановки расширения динамическое сжатие пузырей происходит медленно. Благодаря этому полная рекристаллизация расплава с пузырьками завершается раньше, чем пузырьки коллапсируют под действием сил поверхностного натяжения [7].

Имеет место снижение теплового потока от горячей границы с вакуумом в объем металла из-за перекрытия пузырями части площади теплового контакта. Вследствие этого жидкий, а затем твердый слой над пузырями (слой между пузырями и границей с вакуумом, см. рис. 9–11) остывает медленнее, чем вещество под пузырями. Поэтому замораживание сначала охватывает донную часть пузырей (рис. 10) и только затем слой над пузырями (рис. 11). Темп остывания уменьшается с $dT/dt = 10^{13}$ К/с при $t = (10-100)$ пс до $3{\cdot}10^{11}$ К/с при $t = (1-3)$ нс. В жид-

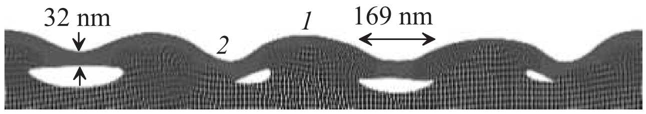


Рис. 11. Прекращение сжатия и деформирования пузырьков вследствие полного отвердевания расплава; $t = 3.6$ нс. Происходит смена фазы модуляции границы пузырьками (ср. позиции точек *1* и *2* на этом рисунке и на рис. 5 и 9)

ком слое над пузырями рекристаллизация идет через формирование ансамбля нанокристаллитов с размерами в десятки нанометров. Как было сказано выше, этот слой сильно переохлажден ниже температуры тройной точки $T_m$. В дефектном твердом металле вокруг пузырька образуется множество плоскостей скольжения. Концентрация дислокаций резко возрастает возле пузырька, достигая значений $\sim 10^{11}$ см$^{-2}$.

Численное моделирование хорошо воспроизводит размеры и деформацию (сильное сплющивание) пузырьков, наблюдаемые в реальных условиях: (ср. рис. 11 с рис. 4 и 5). Вследствие сжатия формируются дисковидные нанополости. Найденный остаточный размер $x(t = \infty)$ (кривая *1* на рис. 6) согласуется с экспериментом (прямоугольник на рис. 6). На кривой *1* на рис. 6 остановка движения границы из-за замораживания происходит в момент времени 3.6 нс. Остаточной структуре, показанной на рис. 11, соответствуют траектория *1* границы на рис. 6 и эволюция профилей плотности и температуры на рис. 7 и 8. Из распределения плотности на рис. 7 видно, как с течением времени образуется, расширяется и потом сжимается слой пузырьков. Профили температуры на рис. 8 отражают развитие процесса кристаллизации.

На рис. 4, 5 и 11 показан финал эволюции пузырькового ансамбля, прошедшего перечисленные выше четыре стадии. Наличие наноразмерных пузырей под поверхностным слоем (с толщиной слоя порядка размера пузыря) приводит к появлению деформаций поверхности. На третьей стадии фаза возмущений границы такова, что над пузырями образуются выпуклости границы (см. рис. 9 и [7]). Как было сказано, в процессе замерзания пузырьки сильно сжимаются по нормали к границе. Поразительно, что при этом фаза модуляции границы меняет знак на обратный (ср. рис. 9 и 11). Дело в том, что высота столба расплава, который находится между соседними пузырями (цифра *1* на рис. 9 и 11), при замерзании меняется мало. Размер же пузырька по нормали уменьшается значительно сильнее. Поэтому имевшиеся на третьей стадии выпуклости над пузырьками трансформируются во впадины над пузырьками на стадии четыре. Впадины над пузырьками на стадии четыре отмечены цифрой *2* на рис. 5 и 11. В опытах, иллюстрируемых на рис. 4 и 5, слабее проявляется корреляция между фазой модуляции и наличием подповерхностного пузырька. Кроме того, амплитуда модуляции в опытах несколько меньше.

Работа выполнена в рамках совместного проекта РФФИ–NSF “Materials world network” (грант РФФИ #10-08-92661-ННФ-а, NSF # DMR-1008676). Авторы (С.А., Н.И., М.А., С.Ан.) благодарят РФФИ (грант # 10-02-00434-а). С.А. и М.А. благодарят Минобрнауки (ГК-14.740.11.0064). Модулярно-динамическое моделирование проведено на NSF TeraGrid суперкомпьютерах Ranger и Kraken.

1. M. B. Agranat, S. I. Anisimov, S. I. Ashitkov et al., Appl. Surf. Sci. **253**, 6276 (2007).
2. С. И. Ашитков, М. Б. Агранат, Г. И. Канель и др., Письма в ЖЭТФ **92,** 568 (2010).
3. Н. Иногамов, Ю. Петров, ЖЭТФ **137**, 505 (2010).
4. M. E. Povarnitsyn, N. E. Andreev, E. M. Apfelbaum et al., Appl. Surf. Sci. (2011); doi:10.1016/j.apsusc.2011.07.017.
5. L. V. Zhigilei, Zh. Lin, and D. S. Ivanov, J. Phys. Chem. C **113**, 11892 (2009).
6. M. E. Povarnitsyn, T. E. Itina, M. Sentis et al., Phys. Rev. B **75**, 235414 (2007).
7. В. В. Жаховский, Н. А. Иногамов, K. Nishihara, Письма в ЖЭТФ **87**, 491 (2008); J. Phys.: Conf. Ser. **112,** 042080 (2008).
8. М. Б. Агранат, Н. Е. Андреев, С. И. Ашитков и др., Письма в ЖЭТФ **85**, 328 (2007).
9. S. I. Anisimov, N. A. Inogamov, Yu. V. Petrov et al., Appl. Phys. A **92**, 939 (2008); ibid **92**, 797 (2008).