Письма в ЖЭТФ, том 99, вып. 9, с. 601 – 605

Наномасштабная гидродинамическая неустойчивость расплава при абляции тонкой пленки золота фемтосекундным лазерным импульсом

В. И. Емельянов[+], *Д. А. Заярный*[*], *А. А. Ионин*[*], *И. В. Киселева*[*×], *С. И. Кудряшов*[*1)], *С. В. Макаров*[*1)], *Ч. Т. Х. Нгуен*[*×2)], *А. А. Руденко*[*]

[+]*Физический факультет МГУ им. Ломоносова, 119991 Москва, Россия*

[*]*Физический институт им. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия*

[×]*Московский физико-технический институт (государственный университет), 141700 Долгопрудный, Россия*

Поступила в редакцию 1 апреля 2014 г.

Экспериментально и теоретически исследован механизм формирования наноострия с наночастицей на его вершине, возникающего при воздействии единичным фемтосекундным лазерным импульсом на тонкую металлическую пленку. Установлено, что наноострие индуцировано потоком расплава и формированием единичной наноструи, которая, остывая, отверждается. Предложенная гидродинамическая модель рассматривает развитие термокапиллярной неустойчивости в расплавленной пленке, используя гидродинамическое уравнение типа уравнения Курамото–Сивашинского. Проведенное моделирование показывает, что наноструя зарождается в виде нанопичка во впадине на вершине микровыпуклости (линейная стадия), а затем растет в нелинейном (“взрывном”) режиме нарастания термокапиллярной неустойчивости, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

DOI: 10.7868/S0370274X14090069

1. Одной из важных функциональных наноструктур является металлическое наноострие ввиду его способности локального усиления электромагнитного поля за счет так называемого эффекта громоотвода [1]. Ранее было показано, что массив лазерно-индуцированных наноострий (наноструй) обладает резонансным оптическим поглощением [2], а также демонстрирует усиленную фотоэмиссию заряженных частиц при облучении его мощным ультракоротким лазерным импульсом (УКИ) [3]. Одним из перспективных методов создания поверхностных металлических наноострий является использование остро сфокусированных наносекундных [4], пикосекундных [5] и фемтосекундных [6] лазерных импульсов. Данный метод позволяет создавать на поверхности *тонкой* металлической пленки за один импульс единичное наноострие на подставке из микровыпуклости (*bump*). Другим примечательным методом формирования наноострий являются возбуждение и фокусировка интенсивных поверхностных электромагнитных волн на металлических поверхностных микрокольцах [3, 7]. Данный метод позволяет создавать массив из множества разупорядоченных (при слабой фокусировке – весь массив за два импульса) или упорядоченных (при поточечной записи массива – множественными парами сильнофокусированных УКИ) наноострий на поверхности *объемного* металла без сопутствующего формирования микровыпуклостей. Важно отметить, что в обоих случаях формирование наноострий сопровождается образованием наносферы на кончике наноострия, которая при превышении некоторого порогового значения плотности энергии улетает и может быть осаждена на другую поверхность [8].

Формирование лазерно-индуцированных наноострий относится к явлениям гидродинамического течения в расплавленной оболочке микровыпуклости [9], давления паров испарения [5], а также термоупругой и пластической деформации при расширении нагретой пленки [10]. Вместе с тем до сих пор не проведены систематические исследования влияния толщины металлической пленки, а также фокусировки УКИ (ширины ванны расплава) на геометрические параметры возникающих наноструктур. В связи с этим физический механизм формирования лазерно-индуцированного образования этих наноструктур остается невыясненным.

В данной работе экспериментально изучена эволюция формирования наноострия под действием

1) e-mail: sikudr@sci.lebedev.ru; makser@sci.lebedev.ru
2) T. H. T. Nguyen

одиночного УКИ с варьируемой энергией и построена гидродинамическая модель формирования и развития наноструи с образованием наночастицы.

2. В качестве образца использовалась пленка сплава золота с палладием (80/20) толщиной $h \approx \approx 60$ нм, напыленная в атмосфере аргона на поверхности подложки CaF_2 путем магнетронного распыления (SC7620, Quorum Technologies). В качестве источника УКИ служила волоконная лазерная установка на ионах Yb+ (Sutsuma, Amplitude Systemes) [11]. Излучение основной гармоники лазера (1030 нм) удваивалось по частоте в кристалле BBO с выходом УКИ второй гармоники на длине волны 515 нм с длительностью на полувысоте около 200 фс и максимальной энергией в импульсе до 4 мкДж. Пространственное распределение излучения на выходе из одномодового волокна соответствовало TEM_{00}-моде. Лазерное излучение фокусировалось на поверхность образца в воздухе через объектив микроскопа с $NA = 0.25$ в пятно радиусом $R_{1/e} \approx 1.5$ мкм. Образец размещался на трехкоординатной моторизированной трансляционной платформе с минимальным шагом перемещения 150 нм. Визуализация рельефа поверхности проводилась при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL 7001F с модулем энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС).

3. Воздействие на поверхность золотой пленки УКИ различных энергий привело к разным типам ее модификации (рис. 1). На рис. 1a видны следы оплавления поверхности и рекристаллизации зерен нанокристаллитов металла после облучения единичным УКИ с плотностью энергии $F \approx 0.11$ Дж/см^2. Примечательно, что видимого отслаивания пленки от подложки при этом не происходит. Однако воздействие УКИ с плотностью энергии $F \approx 0.13$ Дж/см^2 приводит уже не только к плавлению пленки, но и к отслаиванию в виде микровыпуклости (рис. 1b). Дальнейший рост плотности энергии приводит к увеличению размера микровыпуклости и появлению на ее вершине нанопичка во впадине (рис. 1c). Затем (при $F > 0.18$ Дж/см^2) в ее центральной части происходит видимое утоньшение пленки (более темная область), а также формирование субмикронной струи и наночастицы непосредственно на ее вершине (рис. 1d и e).

Проведенный ЭДРС-анализ пленки с высоким пространственным разрешением показал, что потемнение в центре микровыпуклости связано с существенным утоньшением пленки. При напряжении на катоде 15 кВ характерная глубина проникновения электронов в глубь золота составляет около 0.2 мкм,

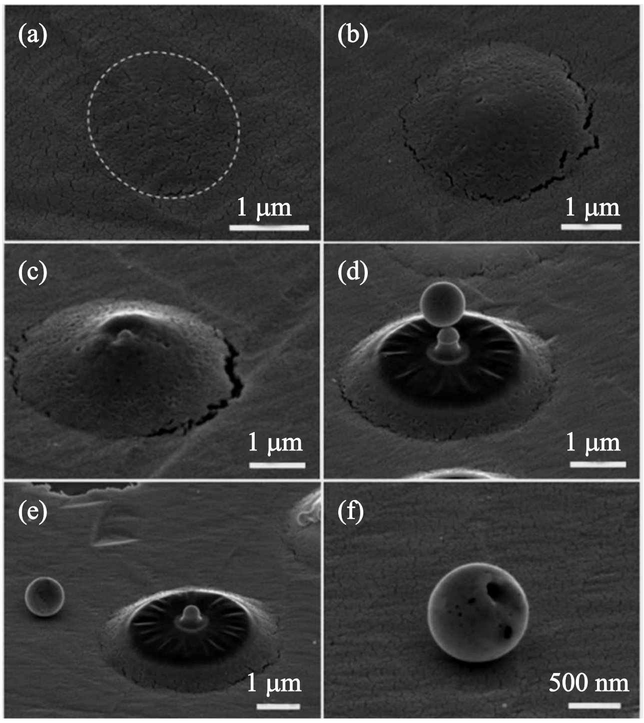

Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности золотой пленки, облученной единичными УКИ с плотностью энергии $F \approx 0.11$ (a), 0.13 (b), 0.15 (c), 0.18 (d и f) Дж/см^2. На рис. a штриховой линией обведена оплавленная область пленки. На рис. f показана увеличенная наночастица с рис. e, снятая с другой стороны. Углы обзора относительно нормали к поверхности 42° (a, b) и 55° (c и d)

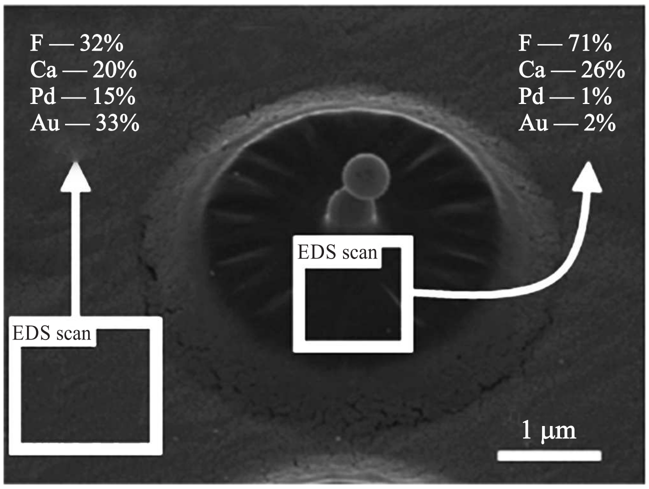

Рис. 2. СЭМ-изображение поверхности золотой пленки, облученной единичным УКИ с плотностью энергии $F \approx 0.18$ Дж/см^2 под углом обзора 42°. Белые квадраты указывают области поверхности, в которых изучался химический состав (указан в атомных процентах)

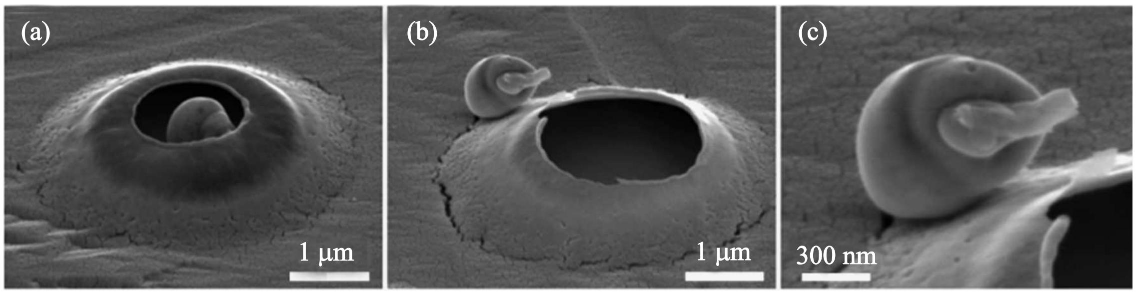

Рис. 3. СЭМ-изображение поверхности золотой пленки, облученной единичным УКИ с плотностью энергии $F \approx 0.23$ (a) и 0.25 (b) Дж/см^2 под углом обзора 55°. (c) – Увеличенное изображение отлетевшей наночастицы с наноструей

а начальная толщина исследуемой пленки – около 60 нм. Это должно давать примерно сопоставимые сигналы от пленки и от подложки (рис. 2). В области потемнения вклад пленки в общий сигнал ослабляется на порядок (рис. 2b). Это говорит о ее существенном утоньшении из-за ухода материала в формирующуюся частицу, размеры которой многократно превышают толщину пленки. Действительно, средний радиус наночастицы (рис. 1c) равен 0.43 мкм, что дает ее объем $V \approx 0.33$ мкм^3, а радиус области потемнения примерно равен 1.3 мкм, что дает ее площадь $S \approx 5.31$ мкм^2. Отсюда можно оценить среднюю толщину утонченной области как $d = h - V/S \approx \approx (0-10)$ нм. Таким образом, толщина пленки уменьшается почти на порядок, что согласуется с измерениями ЭДРС.

После воздействия УКИ с плотностью энергии $F \approx 0.18$ Дж/см^2 под наночастицей наблюдается наноострие (отвердевшая наноструя расплава металла) (рис. 1d), выталкивающее ее на определенное расстояние от микровыпуклости, в пределе – вплоть до полного отлета (рис. 1e). Этот эффект успешно применяется для создания регулярных массивов наночастиц путем их осаждения непосредственно на дополнительную подложку [9, 12]. Однако ранее не сообщалось о формировании наночастиц сложной формы, например с выемкой (рис. 1f). Последняя может возникать в месте отрыва наночастицы от наноструи, поскольку наноструя отверждается за счет электронной теплопроводности в пленку раньше наночастицы, связанной со струей точечным контактом (рис. 1d). Более позднее отверждение наночастицы приводит к слабому механическому контакту ее с наноострием (рис. 3c). Наночастицы с выемкой могут демонстрировать дополнительные плазмонные резонансы и сильный магнитный отклик при облучении их видимым излучением [13].

Отлет наночастицы вместе со струей, приводящий к формированию отверстия на вершине полой микровыпуклости, происходит уже при плотности энергии $F \approx 0.23$ Дж/см^2(рис. 1f). При бóльших плотностях энергии наблюдается монотонный рост диаметра формируемого отверстия, а наночастица вместе с наноструей покидает окрестность зоны облучения (рис. 3). В определенном случае наночастица остается в центре отверстия на дне микровыпуклости (рис. 3a). В других условиях она покидает отверстие (рис. 3b).

Измеренные энергетические зависимости диаметра микровыпуклостей и отверстий на поверхности золотой пленки демонстрируют пороговый характер с величинами порогов появления $F_{\text{bump}} \approx 0.10 \pm \pm 0.02$ Дж/см^2 и $F_{\text{hole}} \approx 0.22 \pm 0.02$ Дж/см^2 соответственно и с характерным радиусом распределения вложенной энергии $R^T_{1/E} \approx 2.0 \pm 0.1$ мкм (рис. 4). Превышение радиусом $R^T_{1/e}$ радиуса оптической фокусировки $R_{1/e} \approx 1.5$ мкм, на величину порядка 0.5 мкм

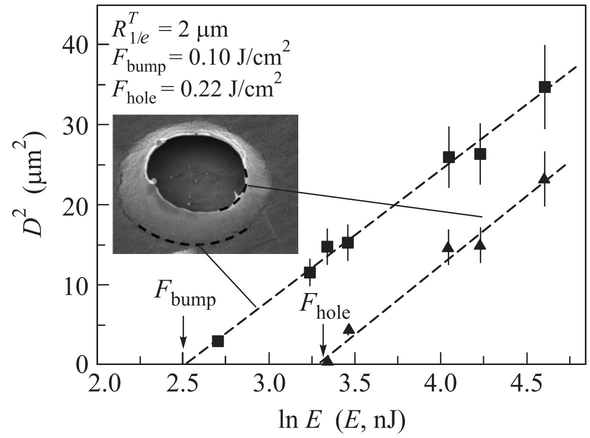

Рис. 4. Зависимости диаметров зон формирования микровыпуклостей (квадраты) и отверстий (треугольники) от натурального логарифма энергии. На вставке показано СЭМ-изображение поверхности золотой пленки, облученной одиночным УКИ с плотностью энергии $F \approx 0.27$ Дж/см^2

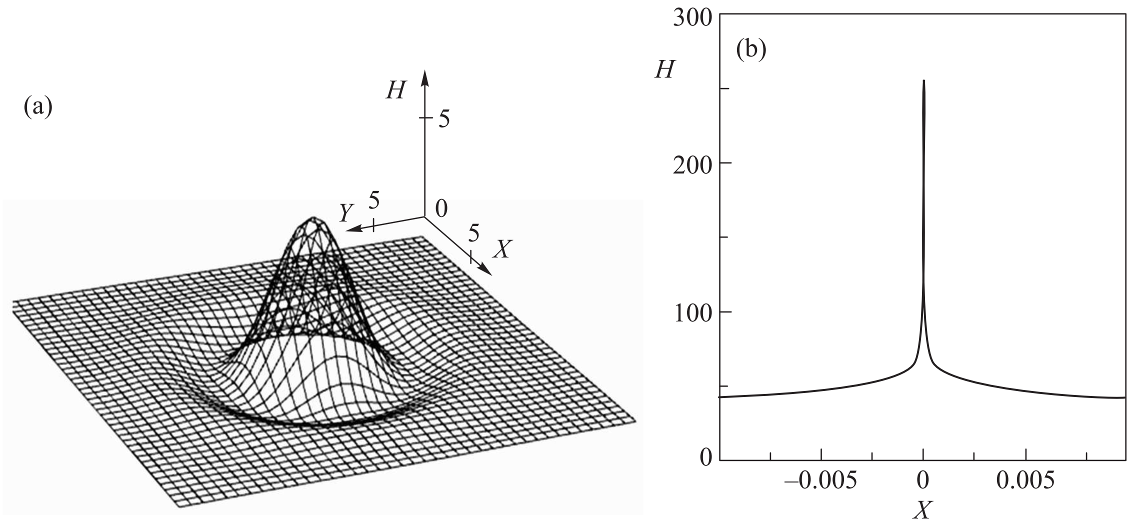

Рис. 5. Расчетные профили наноструи на квазилинейной (a, решение по формуле (2) при $\varepsilon = 1$, $\theta = 1$) и нелинейной (b, численное решение одномерного уравнения (1) в пренебрежении членом $\sim(\nabla H)^2$) стадии ее образования

свидетельствует о существенном латеральном транспорте тепла на этих масштабах на наносекундных временах τ формирования микровыпуклости и отверстия ($\sqrt{4\chi\tau} \sim 1$ мкм для $\tau \sim 10^{-8}$ с [14] и известного коэффициента высокотемпературной температуропроводности золота $\chi(1000\,\text{K}) \approx 1.1\,\text{см}^2/\text{с}$ [15]) в согласии с нашими предшествующими исследованиями для других материалов [16, 17].

Важным для понимания механизма формирования микровыпуклостей, наноострий и наночастиц является то, что несколько выше порога плавления пленки оно может происходить без деформации поверхности (рис. 1a). Данный экспериментальный факт не объясняется существующими на сегодняшний день моделями, основанными либо на методе молекулярной динамики [18, 19], либо на решении континуальной задачи о распространении упругих волн и пластических деформаций в нагретой пленке [10]. Вместе с тем ранее в [19] предсказывалось возникновение области перехода в виде ступеньки между утонченной вершиной и оплавленным краем микровыпуклости (рис. 1c–e). Далее будет рассмотрен возможный механизм формирования наноострий из расплавленной пленки.

Предполагается, что формирование и развитие наноструи с образованием наночастицы связаны с термокапиллярной неустойчивостью расплава пленки. Вследствие низкой теплопроводности диэлектрической подложки под пленкой толщиной при h лазерном плавлении последней в расплаве возникает нормальный градиент температуры T, направленный от облученной поверхности в глубь вдоль оси z. В результате возникает неустойчивость рельефа поверхности расплава: при локальном увеличении его толщины $h(\mathbf{r},t) = h_m + h_1(\mathbf{r},t)$, где $h_m = \text{const}$, $h_1(\mathbf{r}) \ll h_m$, $\mathbf{r} = \{x, y\}$, термокапиллярные силы вызывают восходящие потоки, усиливающие флуктуацию. Флуктуация $h_1(\mathbf{r}, t)$ подчиняется полученному в длинноволновом приближении двумерному гидродинамическому уравнению типа уравнения Курамото–Сивашинского [20]:

$$\frac{\partial H}{\partial \theta} = -\varepsilon \Delta H - \Delta^2 H - \varepsilon\left[(\nabla H)^2 + (\Delta H)^2\right], \qquad (1)$$

где $H = 2h_1/h_m$, безразмерное время $\theta = t(D_1, l^2)$, контрольный параметр $\varepsilon = D/D_1 > 0$, $D = (|\sigma_T| h_m^2 \times 2\rho\eta)|\partial T/\partial z|_{z=h_m} > 0$, $D_1 = \sigma h_m/3\rho\eta > 0$, ρ и η – плотность и кинематическая вязкость расплава соответственно, масштабный параметр $l_\parallel = h_m/\sqrt{3}$, σ – коэффициент поверхностного натяжения расплава, $\sigma_T = \partial\sigma/\partial T < 0$, Δ и ∇ – двумерные оператор Лапласа и градиент по безразмерным координатам $X = x/l_\parallel$ и $Y = y/l_\parallel$. В квазилинейном режиме (на малых временах) при условии синхронизации фаз гармоник рельефа (q_x и q_y) решение уравнения (1) задается суперпозицией гармоник:

$$H(X,Y,\theta) = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\{[\varepsilon(q_X^2+q_Y^2) - (q_X^2+q_Y^2)^2]\theta\} \times \cos(q_X X + q_Y Y)\, dq_X\, dq_Y. \qquad (2)$$

Оно описывает возникновение и нарастание аксиально-симметричного пичка (рис. 5a) с диаметром порядка толщины расплава h_m, что экспериментально наблюдается на начальной стадии формирования наноструи (рис. 1c).

В нелинейном режиме (при достаточно высокой плотности лазерной энергии) в рассматриваемом случае жесткой аксиально-симметричной фокусировки доминирует последний член уравнения (1). Итоговое нелинейное уравнение в одномерном приближении численно исследовалось в работе [21], демонстрируя "взрывное" решение с дальнейшим нарастанием нанопичка и образованием наноострия (рис. 5b). Восходящие по наноструе потоки остывающего расплава приводят к аккумуляции вещества на ее конце с последующим образованием там шаровой наночастицы, минимизирующей поверхностную энергию (альтернативным механизмом образования наночастицы может являться неустойчивость Рэлея [14, 22]). Уход расплава из центральной области поверхности ($x = 0$, рис. 5b) вверх по наноострию вызывает потоки расплава вдоль поверхности к основанию наноострия, приводящие к истончению пленки расплава в его окрестности (рис. 1c–e).

4. Итак, в настоящей работе экспериментально и теоретически исследована гидродинамическая неустойчивость тонкой золотой пленки, расплавленной одиночным ультракоротким лазерным импульсом, проявляющаяся в виде появления на линейной стадии наномасштабной струи расплава и ее развития на нелинейной стадии неустойчивости с последующим распадом на наночастицы. Продемонстрирован новый принцип формирования наночастиц с нановыемками, которые перспективны с точки зрения создания наноантенн с уникальными оптическими свойствами.

Авторы признательны за поддержку РФФИ (проект # 13-02-00971) и Президиуму РАН (программа # 24).

1. L. Novotny and B. Hecht, *Principles of nano-optics*, University Press, Cambridge (2012).
2. M. Reininghaus, D. Wortmann, Z. Cao, J. M. Hoffmann, and T. Taubner, Opt. Express **21**, 32176 (2013).
3. M. A. Gubko, W. Husinsky, A. A. Ionin, S. I. Kudryashov, S. V. Makarov, C. S. R. Nathala, A. A. Rudenko, L. V. Seleznev, D. V. Sinitsyn, and I. V. Treshin, Las. Phys. Lett. **11**, 065301 (2014).
4. J. P. Moening, S. S. Thanawala, and D. G. Georgiev, Appl. Phys. A **95**, 635 (2009).
5. Y. Nakata, N. Miyanaga, and T. Okada, Appl. Surf. Sci. **253**, 6555 (2007).
6. F. Korte, J. Koch, and B. N. Chichkov, Appl. Phys. A **79**, 879 (2004).
7. М. А. Губко, А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, С. В. Макаров, А. А. Руденко, Л. В. Селезнев, Д. В. Синицын, Письма в ЖЭТФ **97**, 687 (2013).
8. A. I. Kuznetsov, J. Koch, and B. N. Chichkov, Opt. Express **17**, 18820 (2009).
9. A. I. Kuznetsov, R. Kiyan, and B. N. Chichkov, Opt. Express **18**, 21198 (2010).
10. Y. P. Meshcheryakov and N. M. Bulgakova, Appl. Phys. A **82**, 363 (2006).
11. http://www.amplitude-systemes.com/satsuma-fiber-laser.html.
12. U. Zywietz, A. B. Evlyukhin, C. Reinhardt, and B. N. Chichkov, Nature Comm. doi:10.1038/ncomms4402 (published on-line, 2014).
13. M. Cortie and M. Ford, Nanotechnology **18**, 235704 (2007).
14. C. Unger, J. Koch, L. Overmeyer, and B. N. Chichkov, Opt. Express **20**, 24864 (2012).
15. И. С. Григорьев, Е. З. Мейлихов, *Физические величины*, Энергоатомиздат, М. (1991).
16. Ю. Н. Кульчин, О. Б. Витрик, А. А. Кучмижак, А. Г. Савчук, А. А. Неомнящий, П. А. Данилов, Д. А. Заярный, А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, С. В. Макаров, А. А. Руденко, В. И. Юровских, А. А. Самохин, ЖЭТФ **145**, 1 (2014).
17. П. А. Данилов, Д. А. Заярный, А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, С. В. Макаров, А. А. Руденко, В. И. Юровских, Ю. Н. Кульчин, О. Б. Витрик, А. А. Кучмижак, Е. А. Дроздова, С. Б. Одиноков, Квант. Электроника, вып. 5 (принято в печать, 2014).
18. D. S. Ivanov, B. Rethfeld, G. M. O'Connor, T. J. Glynn, A. N. Volkov, and L. V. Zhigilei, Appl. Phys. A **92**, 791 (2008).
19. D. S. Ivanov, A. I. Kuznetsov, V. P. Lipp, B. Rethfeld, B. N. Chichkov, M. E. Garcia, and W. Schulz, Appl. Phys. A **111**, 675 (2013).
20. V. I. Emel'yanov, Las. Phys. **21**, 222 (2011).
21. A. J. Bernoff and A. L. Bertozzi, Physica D: Nonlin. Phenom. **85**, 375 (1995).
22. L. V. Zhang, P. Brunet, J. Eggers, and R. D. Deegan, Phys. Fluids **22**, 122105 (2010).