Письма в ЖЭТФ, том 100, вып. 3, с. 163 – 167 © 2014 г. 10 августа

Термокавитационная неустойчивость расплава вблизи порога откольной фемтосекундной лазерной абляции кремния и образование микрокороны

В. И. Емельянов[1)], *П. А. Данилов*[+*], *Д. А. Заярный*[+], *А. А. Ионин*[+], *С. И. Кудряшов*[+*1)], *С. В. Макаров*[+], *А. А. Руденко*[+], *Д. И. Шикунов*, *В. И. Юровских*[+*]

МГУ им. Ломоносова, 119899 Москва, Россия

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

[*]*Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", 114509 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 24 июня 2014 г.

Экспериментально обнаружена и исследована термокавитационная неустойчивость (в виде микромасштабной короны) расплава на поверхности кремния, аблируемой множественными фемтосекундными лазерными импульсами инфракрасного и видимого диапазонов. Измерено количество зубцов микрокороны в зависимости от длины окружности короны, монотонно увеличивающейся с ростом числа падающих импульсов. На базе гидродинамического уравнения Курамото–Сивашинского предложена модель термокавитационной неустойчивости расплава на границе откольного кратера, описывающая структуру (количество зубцов) микрокороны в зависимости от времени развития неустойчивости.

DOI: 10.7868/S0370274X14150016

1. На нанометровых масштабах гидродинамические течения зачастую протекают иначе. В некоторых случаях они могут оказаться даже "заморожеными" благодаря быстрой наномасштабной теплопроводности, оставляя необычные единичные или упорядоченные субмикронные структуры, например наноструи [1–3] и нанокороны [4]. Соответствующие гидродинамические неустойчивости расплава на поверхности, инициируемые короткими (наносекундными) или ультракороткими (фемто- и пикосекундными, УКИ) лазерными импульсами [1–5], могут иметь большое значение в современных нанотехнологиях, поскольку они делают возможным быстрое и крупномасштабное лазерное наноструктурирование поверхностей на принципах самоорганизации рельефа. В связи с этим, представляют интерес феноменологические исследования различных нано- и микромасштабных гидродинамических неустойчивостей лазерно-индуцированного расплава материалов и определение специфических условий их реализации для сопоставления с уже исследованными режимами макроскопических гидродинамических неустойчивостей [6–8].

В настоящей работе экспериментально обнаружено формирование микрокорон на поверхности кремния под действием УКИ инфракрасного (ИК) и видимого диапазона в режиме многоимпульсного воздействия, имитирующем продолжительный период кумулятивного развития неустойчивости расплава на краю откольного кратера. Полученные результаты анализируются с помощью предложенной в работе гидродинамической модели термокавитационной неустойчивости расплава в зависимости от времени развития последней.

2. В качестве источника излучения в данных экспериментах выступал волоконный лазер Satsuma (Amplitude Systemes) с активной средой на ионах иттербия с фундаментальной длиной волны $\lambda_{\text{las}} \approx$ ≈ 1030 нм (вторая гармоника (ВГ) 515 нм), шириной спектра на полувысоте 7(1.5) нм, длительностью (на полувысоте) $\lambda_{\text{las}} \approx 0.3(0.2)$ пс, частотой следования импульсов 0–2 МГц. Энергия импульсов E в TEM_{00}-моде первой гармоники ($M^2 \approx 1.05$) плавно изменялась с помощью выходного акустооптического модулятора в интервале 0.1–10 мкДж. Преобразование во вторую гармонику осуществлялось внешним генератором ВГ с использованием кристалла BBO толщиной 1.5 мм.

В качестве тестовых образцов использовались пластины кремния толщиной 0.5 мм с поверхностью оптического качества и естественным окисным слоем толщиной около 2 нм. Кратеры на поверхности пластины, расположенной на трехмерной моторизован-

[1)]e-mail: emelyanov.vladimir@gmail.com; sikudr@sci.lebedev.ru

ной подвижке с компьютерным управлением, формировались под действием множественных лазерных импульсов (экспозиция $M = 1{-}3000$), сфокусированных стеклянной линзой (К-8, $f = 35$ мм) на поверхность, при постоянной энергии $E = 11.5$ мкДж (1030 нм) или 4.8 мкДж (515 нм). Радиусы отверстий R на поверхности пленок и их топология исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JSM 7001.

3. Полученные СЭМ-снимки откольных абляционных кратеров на поверхности кремния, возникающих под действием УКИ ИК и видимого диапазона при различной экспозиции M, представлены на рис. 1 и 2. Однократное воздействие импульсов ви-

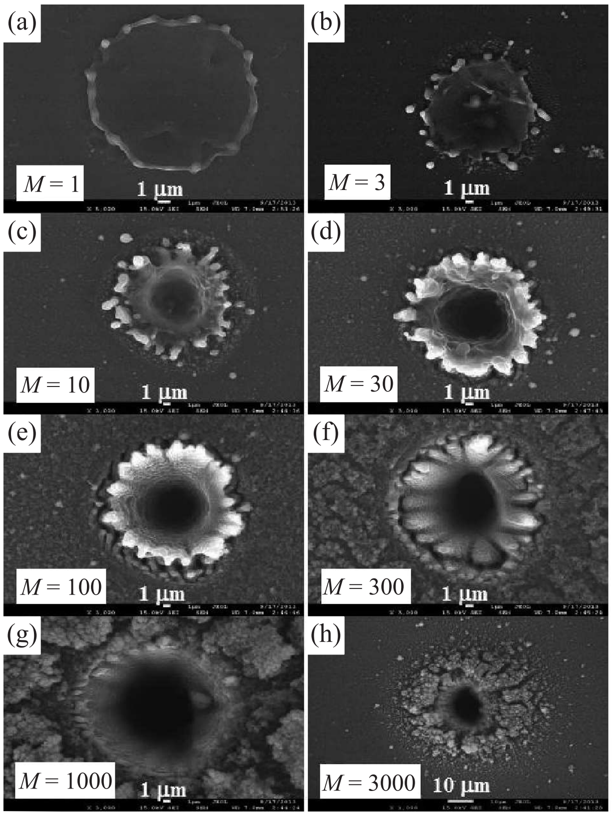

Рис. 1. СЭМ-снимки микрокорон на поверхности кремния, возникающих при ее фемтосекундной лазерной абляции на длине волны 515 нм при плотности энергии $F_0 \approx 0.5$ Дж/см^2, при различных экспозициях M

димого лазерного излучения благодаря более высокому одно- и двухфотонному поглощению обеспечивает возникновение характерного откольного кратера с выраженной кромкой (бортиком) [9] при пиковой плотности энергии $F_0 \approx 0.5$ Дж/см^2 (рис. 1a). Напротив, для ИК-импульсов при малых значениях M даже при большей пиковой плотности энергии, $F_0 \approx 1.2$ Дж/см^2, откольный кратер имеет слабо выраженный характер (рис. 2a и b). В данном случае

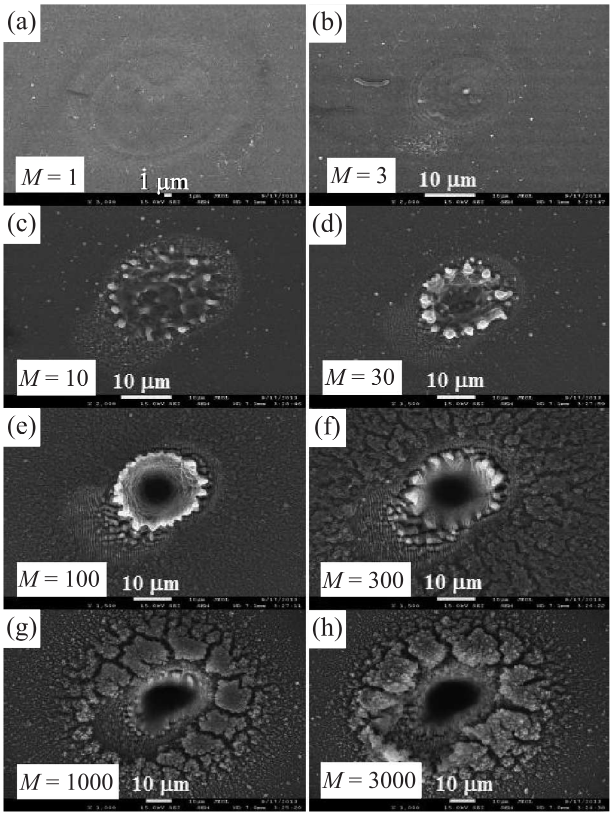

Рис. 2. СЭМ-снимки микрокорон на поверхности кремния, возникающих при ее фемтосекундной лазерной абляции на длине волны 1030 нм при плотности энергии $F_0 \approx 1.2$ Дж/см^2, при различных экспозиций M

заметный рельеф формируется, начиная с $M \approx 10$ (рис. 2c). Это может быть связано с низкой эффективностью вложения энергии путем трех- или двухфотонного поглощения [9, 10] вплоть до начала существенной лазерно-индуцированной аккумуляционной аморфизации поверхности материала [11] (возможны термические [9, 10] и нетермические [12–14] механизмы аморфизации), увеличивающей его поглощение [15].

Примечательно, что края откольных кратеров имеют неровности (модуляции толщины и высоты) кромки, которые по мере роста экспозиции в диапазоне $M = 30{-}300$ развиваются в отчетливую коронообразную структуру (рис. 1 и 2). По мере роста экспозиции медленно, но вполне заметно изменяется число зубцов корон N_{exp} (рис. 3). Оно коррелирует с длиной окружности короны, монотонно растущей с ростом N по сравнению с одноимпульсным воздействием ($M = 1$) вследствие роста диаметра крате-

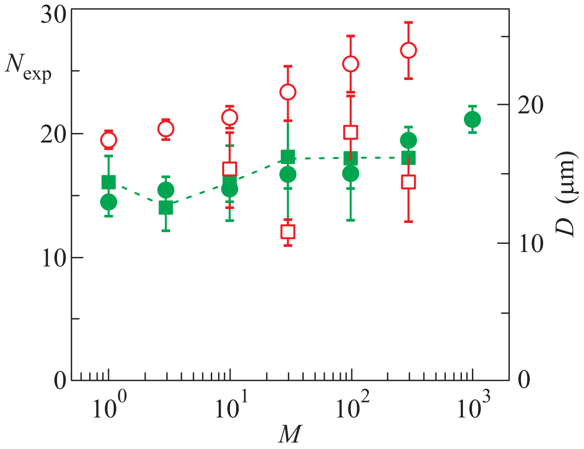

Рис. 3. Зависимость числа зубцов N_{exp} (левая ось, квадраты) и диаметра D (правая ось, кружки) короны от экспозиции M для ИК (открытые символы) и видимых (закрытые символы) УКИ

ра D из-за аккумуляционных эффектов на поверхности (зависимость вида $D_M^2 = D_1^2 M^\delta$, где параметр $\delta \ll 1$) [16]. При более высоких экспозициях коронообразная структура постепенно выглаживается в результате эффектов перепыления, а также формирования мелких нерегулярных зубцов.

Была предложена гидродинамическая (ГД) модель лазерно-индуцированного образования короны, в которой процесс формирования состоит из двух этапов. На первом этапе на периферии ванны расплава возникает цилиндрическая кромка (рис. 4a). При этом сначала УКИ с гауссовым распределением F (где F_0 выше порога абляции) создает поверхностную ванну расплава радиуса R_m с глубиной H, которая является убывающей радиальной функцией $H = H(|\mathbf{r}|)$ в плоскости поверхности, причем $H(R_m) = 0$. Температура поверхности в центре ванны расплава больше, чем на периферии. Благодаря этому градиент поверхностного натяжения σ, направленный из центра к периферии ванны ($\partial\sigma/\partial T < 0$ [17]), выталкивает расплав из центра на периферию. Силы вязкого трения, тормозящие движение расплавленного слоя, возрастают с уменьшением его толщины. Эти силы вызывают его остановку на границе расплавленной области (при $r = R_m$), где термокапиллярное давление выталкивает расплав вверх по нормали к поверхности. В результате образуется тонкая цилиндрическая кромка радиуса R_m и высоты h (рис. 4b). При надпороговой величине F_0 откольная абляция кавитационного характера приводит к удалению центральной области расплава, оставляя на поверхности его периферийную область [9].

Для описания последующей эволюции высоты кромки h на втором этапе предполагается, что градиент температуры в ней направлен в глубину (сверху вниз, $\partial T/\partial z < 0$, рис. 4a), поскольку нижняя часть кромки образована притоком более нагретого расплавленного материала из центральной области пятна, а верхняя часть – смещением более холодного периферийного расплава. При флуктуационном возникновении модуляции h кавитационное испарение в долинах модуляционного рельефа происходит с большей скоростью, чем на его вершинах. Такое пространственно-неоднородное испарение приводит к термокавитационной (ТК) неустойчивости рельефа кромки расплава, которая стабилизируется силами поверхностного натяжения. В результат образуется корона, которая быстро отвердевает после окончания импульса. При многоимпульсном воздействии с приходом очередного импульса на периферии ванны снова образуется кромка расплава, теперь примыкающая к короне. Испарение кромки в областях зубцов короны происходит медленнее, чем в областях между зубцами, а нормальный градиент температуры в ней по-прежнему направлен сверху вниз. В этих условиях ТК-неустойчивость испытывает кумулятивное развитие от импульса к импульсу, что приводит к росту длины зубцов короны, сопровождаемому их утолщением (рис. 1 и 2).

Для описания ТК-неустойчивости представим высоту кромки (рис. 4a) в виде $h = h_m + h_1(\mathbf{r}, t)$, где h_m – пространственно-однородная часть, а $h_1(\mathbf{r}, t)$ – пространственно-неоднородное возмущение ($h_1 \ll h_m$) высоты, возникающее в результате развития ТК-неустойчивости. В длинноволновом пределе ($2\pi h_1/\Lambda \ll 1$) она описывается ГД-уравнением Курамото-Сивашинского (ГДКС) для $h_1(\mathbf{r}, t)$ [18]:

$$\frac{\partial h_1}{\partial t} = -D_p \nabla^2 h_1 - D_\sigma h_m^2 \nabla^4 h_1 - \frac{3D_p}{h_m} (\nabla h_1)^2, \quad (1)$$

где

$$D_p = \frac{h_m^3}{3\rho\eta} \left| \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{h_m} \frac{P_0 L_\nu}{m k_{\text{B}} T_0^2}, \quad D_\sigma = \frac{\sigma h_m}{3\rho\eta}. \quad (2)$$

Здесь $(\partial T/\partial z)_{h_m} \equiv (\partial T/\partial z)_{z=h_m} < 0$ – нормальный температурный градиент на вершине кромки, ρ и η – плотность и кинематическая вязкость расплава соответственно, P_0 – давление отдачи паров, L_ν – удельная теплота испарения, T_0 – температура верхней части кромки, σ – поверхностное натяжения расплава, n – концентрация атомов в расплаве, Δ и ∇ – двумерные операторы Лапласа и градиента соответственно. Ранее уравнение (1) было получено для случая термокапиллярной неустойчивости в [18] на базе более общих ГД-уравнений [19]. Уравнение (1), описывающее термокавитационную неустойчивость, следует

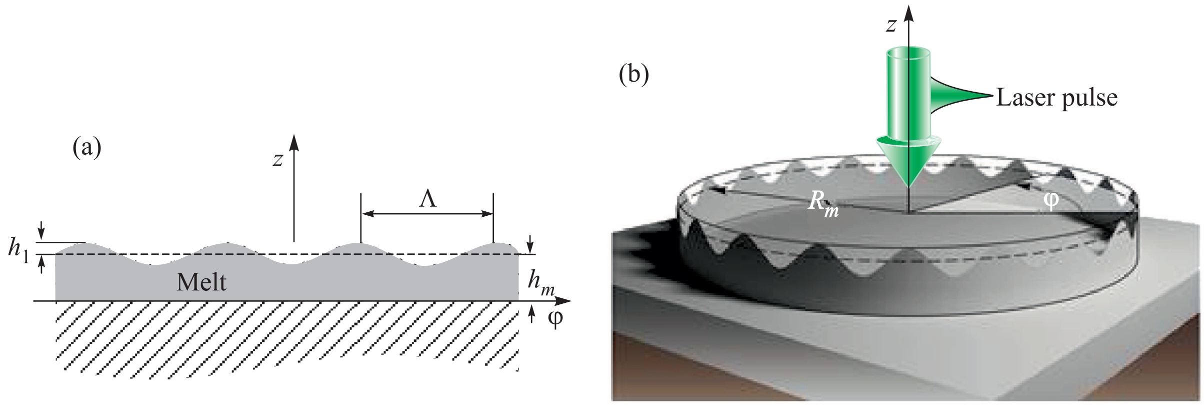

Рис. 4. (a) – Угловой фрагмент микрокороны, показанной на рис. b, с малой модуляцией высоты расплавленой кромки h_1 ($h_1 \ll h_m$) и длиной волны Λ (заштрихованная область – твердая подложка). (b) – Изображение расплавленной круговой области с цилиндрической кромкой радиуса R_m и периодически модулированной высотой $h = h_m + h_1$ (микрокорона)

из уравнения термокапиллярной неустойчивости (7) работы [18] при $\gamma = 0$, $R = 0$, замене $|\sigma_T| \to \frac{2}{3}\frac{P_0 h_m L_\nu}{n k_{\rm B} T_0^2}$, где $\sigma_T = \partial\sigma/\partial T$, $l_\parallel \to h_m$ и замене $2 \to 3$ в последнем члене.

Будем предполагать, что толщина стенки кромки $\Delta R_m \ll R_m$, и рассмотрим ГД-неустойчивость в одномерном приближении на круговой кромке радиуса R_m. В этом случае высота кромки зависит лишь от угла между x- или y-осью и вектором $\mathbf{r}$ (см. рис. 4b): $h = h_m + h_1(\varphi, t)$. Тогда, $\nabla^2 = \frac{1}{R_m^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$ и уравнение (1) принимает вид ГДКС-уравнения на кольце:

$$\frac{\partial H}{\partial t} = -\Omega\frac{\partial^2 H}{\partial\varphi^2} - \Omega\varepsilon\frac{\partial^4 H}{\partial\varphi^4} - \Omega\left(\frac{\partial H}{\partial\varphi}\right)^2, \qquad (3)$$

где $H = h_1/l_\parallel$, $l_\parallel = h_m/3$, $\varepsilon = D_\sigma h_m^2/D_p R_m^2$.

Для проведения линейного анализа ТК-неустойчивости высоты кромки расплава запишем решение линеаризованного уравнения (2) в виде

$$H(\varphi, t) = \sum_N H_0(N)\exp(iN\varphi + \lambda_n t), \qquad (4)$$

где $H_0(N) \equiv \text{const}$, N – целое число, λ_N – инкремент неустойчивости N-ой азимутальной гармоники:

$$\lambda_N = \Omega N^2 - \Omega\varepsilon N^4. \qquad (5)$$

Решение в форме (4) удовлетворяет периодическому условию на кольце: $H(\varphi, t) = H(\varphi + 2\pi, t)$.

Из (5) находим, что максимальное значение инкремента достигается при

$$N = N_m = 1/\sqrt{2\varepsilon} = \frac{R_m}{h_m}\left(\frac{D_p}{2D_\sigma}\right)^{1/2} =$$

$$= \left(\frac{R_m^2}{2\sigma}\left|\frac{\partial T}{\partial z}\right|_{h_m}\frac{P_0 L_\nu}{n k_{\rm B} T_0^2}\right)^{1/2}. \qquad (6)$$

Величина N_m определяет число зубцов в короне (рис. 4a).

Длина волны доминирующей гармоники модуляции высоты кромки

$$\Lambda_m = \frac{2\pi R_m}{N_m} = 2\pi h_m\left(\frac{2D_\sigma}{D_p}\right)^{1/2} =$$

$$= 2\pi\left(\frac{2 n k_{\rm B} T_0^2\sigma}{P_0 L_\nu |\partial T/\partial z|_{h_m}}\right)^{1/2}. \qquad (7)$$

Инкремент доминирующей модуляции задается формулой

$$\lambda_{\max} = \frac{\Omega}{4\varepsilon} = \frac{D_p^2}{4 D_\sigma h_m^2} = \frac{h_m^3}{12\rho\eta\sigma}\left(\left|\frac{\partial T}{\partial z}\right|_{h_m}\frac{P_0 L_\nu}{n k_{\rm B} T_0^2}\right)^2. \qquad (8)$$

Для получения численного решения в нелинейном режиме ТК-неустойчивости введем безразмерное время $\theta = t\Omega$ и приведем (3) к безразмерному виду:

$$\frac{\partial H}{\partial\theta} = -\frac{\partial^2 H}{\partial\varphi} - \varepsilon\frac{\partial^4 H}{\partial H} - \left(\frac{\partial H}{\partial\varphi}\right)^2. \qquad (9)$$

Для численных оценок в линейном режиме ТК-неустойчивости используем следующие значения параметров: $T_0 = 5500\,\text{K}$, давление отдачи паров $P_0(T_0) = 0.54 P_b \exp\left[\frac{L_\nu}{n k_{\rm B} T_b}\left(1 - \frac{T_b}{T_0}\right)\right] = 5.86 \cdot 10^6$ дин/см^2, где $n = 10^{23}$ см$^{-3}$, нормальное атмосферное давление $P_b = 10^6$ дин $\cdot$ см^2, а для расплава кремния использованы $L_\nu \approx 3.2 \cdot 10^{11}$ эрг/см^3 [20] и температура кипения $T_b = 3514\,\text{K}$. Тогда время образования микрокороны $t_{\mathrm{form}} = 10\lambda_{\max}^{-1}$ можно оценить, используя формулу (8), где $\sigma \approx 750$ эрг/см^2 и $\rho\eta \approx 6.9 \cdot 10^{-2}$ г/см·с [21]. В результате получаем $t_{\mathrm{form}} \sim 10^{-8}$ с. После окончания импульса расплавленная цилиндрическая кромка остывает за время $t_{\mathrm{freez}} \sim h_m^2/\chi \sim 10^{-7}$ с при $\chi \sim 0.1$ см^2/с, что приводит к образованию отвердевшей короны.

Положив $|\partial T/\partial z|_{h_m} \sim T_0/h_m$ и $|\sigma_T| \sim \sigma/T$, получаем управляющий параметр $\varepsilon = 0.003$. Численное решение нелинейного ГДКС-уравнения (9) для данного значения ε и $T = 1$ приведено на рис. 5.

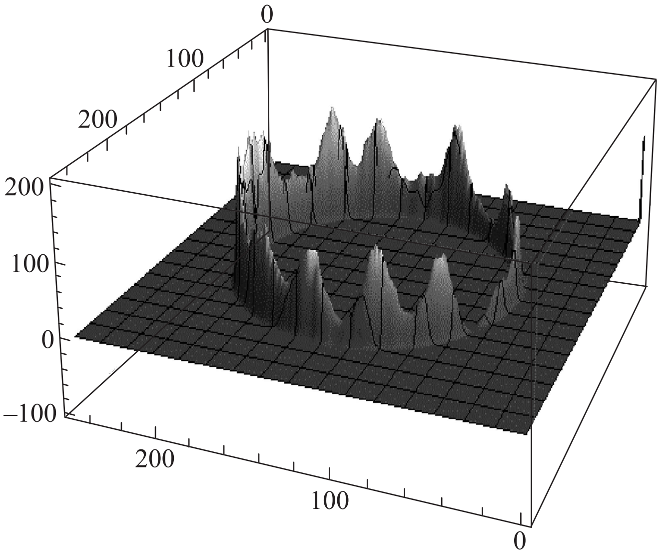

Рис. 5. Численное решение уравнения (9) при $\varepsilon = 0.003$, $T = 1$

Сопоставление экспериментально наблюдаемых корон (см. рис. 1 и 2) и результатов численных расчетов (рис. 5) показывает их не только качественное (формирование короны), но и количественное согласие. По модельным оценкам для $h_m \sim 10^{-4}$ см и $R_m \sim 10^{-3}$ см из уравнения (6) имеем $N \approx 13$. Эта величина находится в разумном согласии с экспериментальными значениями N_{exp} в диапазоне 11–18 (см. рис. 3) и численным решением уравнения (9) (рис. 5) при том же значении ε. В целом предложенная ГД-модель ТК-неустойчивости границы ванны расплава впервые объясняет вид резкой кромки (с бортиком или даже заусенцами) кратеров откольной абляции кремния и других материалов [9, 22].

4. Итак, в настоящей работе экспериментально обнаружено формирование микромасштабных коронообразных структур на поверхности кремния под действием фемтосекундных лазерных импульсов ИК и видимого диапазонов в режиме многоимпульсного воздействия, имитирующего эволюцию неустойчивости расплава на краю откольного кратера. Предложена гидродинамическая модель термокавитационной неустойчивости кромки расплава материала на краю откольного кратера.

Авторы признательны РФФИ за поддержку исследований (грант # 13-02-00971-а).

1. A. I. Kuznetsov, C. Unger, J. Koch, and B. N. Chichkov, Appl. Phys. A **106**, 479 (2012).
2. J. P. Moening, S. S. Thanawala, and D. G. Georgiev, Appl. Phys. A **95**, 635 (2009).
3. M. A. Gubko, W. Husinsky, A. A. Ionin, S. I. Kudryashov, S. V. Makarov, C. Nathala, A. A. Rudenko, L. V. Seleznev, D. V. Sinitsyn, and I. V. Treshin, Las. Phys. Lett. **11**(6), 065301 (2014).
4. Y. Nakata, K. Tsuchida, N. Miyanaga, and H. Furusho, Appl. Surf. Sci. **255**, 9761 (2009).
5. В. И. Емельянов, Д. А. Заярный, А. А. Ионин, И. В. Киселева, С. И. Кудряшов, С. ,В. Макаров, А. А. Руденко, Ч. Т. Х. Нгуен, Письма в ЖЭТФ **99**, 601 (2014).
6. F. Korte, J. Serbin, J. Koch, A. Egbert, C. Fallnich, A. Ostendorf, and B. N. Chichkov, Appl. Phys. A **77**, 229 (2003).
7. R. D. Deegan and P. Brunet, J. Eggers, Nonlinearity **21**, C1 (2008).
8. L. V. Zhang, P. Brunet, J. Eggers, and R. D. Deegan, Phys. Fluids **22**, 122105 (2010).
9. А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, Л. В. Селезнев, Д. В. Синицын, А. Ф. Бункин, В. Н. Леднев, С. М. Першин, ЖЭТФ **143**, 403 (2013).
10. D. H. Reitze, T. R. Zhang, Wm. M. Wood, and M. C. Downer, J. Opt. Soc. Am. B **7**, 84 (1990).
11. J. Bonse, Appl. Phys. A **84**, 63 (2006).
12. P. Saeta, J.-K. Wang, Y. Siegal, N. Bloembergen, and E. Mazur, Phys. Rev. Lett. **67**, 1023 (1991).
13. K. Sokolowski-Tinten, H. Schulz, J. Bialkowski, and D. von der Linde, Appl. Phys. A **53**, 227 (1991).
14. С. И. Кудряшов, В. И. Емельянов, Письма в ЖЭТФ **73**, 263 (2001).
15. *Handbook of Optical Constants of Solids*, ed by E. D. Palik, Academic Press, Orlando (1998).
16. B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry, Phys. Rev. B **53**, 1749 (1996).
17. I. Egry, E. Ricci, R. Novakovic, and S. Ozawa, Advan. Colloid Interf. Sci. **159**, 198 (2010).
18. V. I. Emel'yanov, Las. Phys. **21**, 222 (2011).
19. A. Oron, S. H. Davis, and S. G. Bankoff, Rev. Mod. Phys. **69**, 931 (1997).
20. P. P. Pronko, S. K. Dutta, D. Du, and R. K. Singh, J. Appl. Phys. **78**, 6233 (1995).
21. S. Nakamura and T. Hibiya, Int. J. of Thermophysics **13**, 1061 (1992).
22. И. А. Артюков, Д. А. Заярный, А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, С. В. Макаров, П. Н. Салтуганов, Письма в ЖЭТФ **99**, 54 (2014).