Письма в ЖЭТФ, том 106, вып. 4, с. 247 – 251

Гидродинамическая неустойчивость и самоорганизация субмикронного рельефа поверхности металлов при фемтосекундном лазерном облучении в жидкости

*А. А. Ионин[+], С. И. Кудряшов[+*1)], А. О. Левченко[+], С. В. Макаров[+], И. Н. Сараева[+], А. А. Руденко[+], А. В. Буцень[×], В. С. Бураков[×]*

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

[*]*Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, 115409 Москва, Россия*

[×]*Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, 220072 Минск, Беларусь*

Поступила в редакцию 6 июля 2017 г.

После переработки 17 июля 2017 г.

В режиме многоимпульсного воздействия слабофокусированных фемтосекундных лазерных импульсов на поверхности никеля и железа в изопропиловом спирте получены квазирегулярные массивы субмикронных пичков, а также промежуточных самоорганизованных зародышевых структур. Рассмотрено последовательное формирование такого самоорганизованного рельефа через гидродинамическую неустойчивость поверхности расплава в контакте с околокритическим паровым слоем спирта с уровнем давления около 5 МПа.

DOI: 10.7868/S0370274X17160123

1. Абляционное фемтосекундное (фс) лазерное нано- и микротекстурирование поверхностей материалов предлагается для широкого использования в целях усиления поглощения оптоэлектронных устройств (“черный” кремний [1]), создания сенсорных подложек для поверхностно-усиленной спектроскопии [2–4], управления кавитацией, смачиваемостью, биосовместимостью и другими характеристиками структурированных поверхностей [5–7]. Для этих целей обычно с использованием фс-лазерных импульсов реализуются два основных подхода: (i) поточечное формирование поверхностных нано- или микроэлементов одиночным или множественными жесткофокусированными импульсами (в том числе – с использованием многопучковых схем) [8–10], (ii) самоорганизация рельефа в результате различных гидродинамических неустойчивостей короткоживущего расплава в пределах довольно большого фокального пятна в результате единичной или многоимпульсной экспозиции [11–14]. В последнем случае осуществляется абляционная самоорганизация периодических поверхностных нанорешеток с около- и субволновыми периодами (в воздухе и жидкостях [11, 12]), околопороговая абляционная генерация на воздухе квазирегулярных массивов микроконусов [1, 13–14], откольная абляция с формированием нерегулярного субволнового нанорельефа замороженной пены откольного кратера [15–17]. Высота и ширина (характерный размер) таких поверхностных структур, их аспектное отношение управляются как дифракционными или интерференционными (периодические нанорешетки [12], микроконусы [13]), так и абляционными процессами (откольная нанопена [15], микроконусы [14]), поэтому имеется возможность фс-лазерного формирования поверхностных структур с высокой самосогласованной поглощательной способностью на длине волны формирования [13] и той же длине волны излучения для последующего более интенсивного взаимодействия. Такие сильнопоглощающие нано- и микроструктурные мишени представляют большой интерес для генерации высокоэнергетических частиц – рентгеновских квантов, “горячих” электронов и высокоэнергетических ионов – под действием фс-лазерных импульсов с релятивистскими интенсивностями [18]. Однако при этом сильное поглощение сверхинтенсивного излучения оптического диапазона должно сочетаться с (i) относительно низкой эффективной массовой плотностью структурированного слоя $\rho_{\text{eff}} \sim \sim 0.01\rho_0$ – для реализации околокритической плазмы при его сильной η-кратной ионизации (где η – по порядку величины число электронов на внешней валентной оболочке), (ii) значительной высотой

1) e-mail: sikudr@lebedev.ru

рельефа $H \sim \lambda$ – для реализации высокой доли поглощенной энергии в околокритической плазме. При этом характерный размер поверхностной структуры должен быть примерно на порядок ниже характерного размера фокального пятна (~ 1–10 мкм [18, 19]). Все эти условия для типичных размеров фокального пятна и длины волны релятивистских фс-лазерных импульсов накладывают вполне определенные ограничения на высоту, диаметр и характерное расстояние следования элементов поверхностной структуры, обеспечивающей максимальный абсолютный и удельный энерговклад при их взаимодействии, т.е. умеренно "оптически тонкую" и при этом наиболее высокотемпературную околокритическую плазму.

В настоящей работе сообщается о формировании на поверхности металлов при ее безабляционном облучении под слоем изопропилового спирта множественными фс-лазерными импульсами нового типа квазирегулярного рельефа, который по характеристикам близок к оптимальным для обеспечения генерации околокритической плазмы и максимального энерговклада в ней, и рассматривается механизм его формирования в рамках гидродинамической неустойчивости для поверхностного расплава, сжимаемого околокритическим паровым слоем спирта.

2. В наших исследованиях лазерное облучение поверхности доступных образцов – никелевых пленок толщиной 15 мкм и объемных образцов железа – проводилось с использованием фемтосекундных импульсов основной гармоники титан-сапфирового лазера: центральная длина волны – 790 нм, длительность на полувысоте $\tau \approx 130$ фс, максимальная энергия в импульсе $E_{\max} = 2$ мДж в TEM_{00}-моде, частота следования импульсов – 10 Гц. Лазерное излучение фокусировалось на поверхность образцов, погруженных в чашке Петри в изопропиловый спирт на глубину в 2 мм, через положительную линзу (КИ-8, фокусное расстояние – 55 мм) в пятно радиусом $R_{1/e} \approx 1.1$ мм (на сухой поверхности). Образцы размещались на трехкоординатной моторизированной трансляционной платформе и перемещали со скоростями 0.6 мм/с (примерно 40 импульсов в точку) и значениями падающей на образец энергии лазерного импульса $E = 0.5$–2 мДж (пиковая плотность энергии $F_0 = 15$–60 мДж/см^2, что ниже порога абляции никеля ($\approx 1 \cdot 10^2$ мДж/см^2) [20] и железа ($\approx (2$–$3) \cdot 10^2$ мДж/см^2) [21]). Визуализацию рельефа облученной поверхности проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL7001F с увеличением до 20000×.

3. Многоимпульсное воздействие фс-лазерных импульсов на поверхность никелевых пленок при $F_0 \approx 15$ мДж/см^2 приводит сначала к формированию больших однородных областей с рельефом из упорядоченных ламелеобразных структур с поперечным размером около 1 мкм и изотропным расположением (рис. 1a, b), показанным кольцом в двумерном пространственном фурье-спектре на вставке рис. 1b. При увеличении пиковой плотности энергии до $F_0 \approx 30$ мДж/см^2 структура рельефа становится мелкомасштабной и микронеоднородной – переходной между ламелеобразным и пичковым типом (рис. 1c, d), что показано соответствующим кольцом в двумерном пространственном фурье-спектре на вставке рис. 1d. Дальнейшее увеличение пиковой плотности энергии до ≈ 45 мДж/см^2 обеспечи-

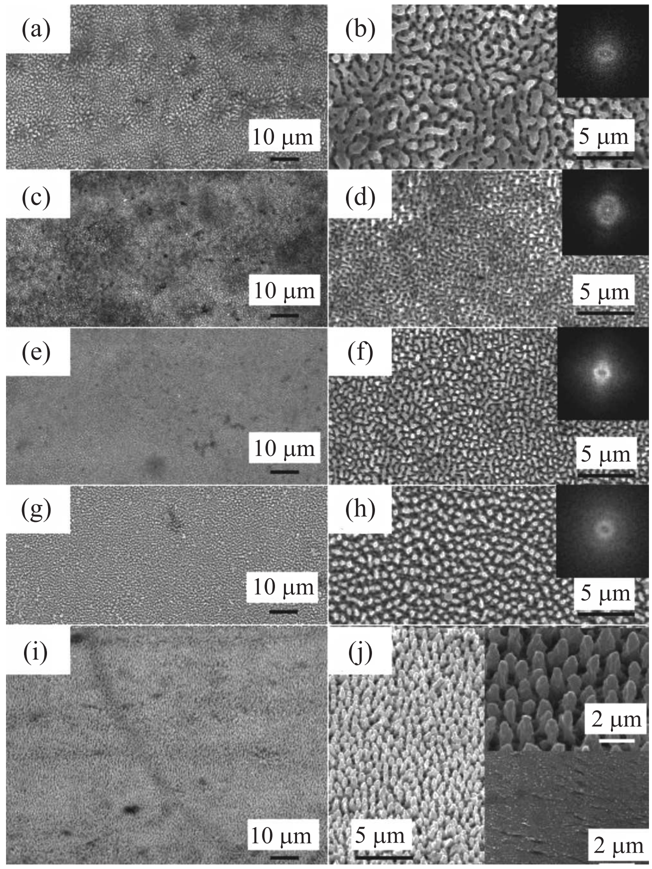

Рис. 1. СЭМ-снимки (вид сверху) участков поверхности пленки никеля, облученной 40 импульсами при $F_0 \approx 15$ (a, b), 30 (c, d), 45 (e, f – вид сверху) и 60 мДж/см^2 (g, h), снимки (i, j) – вид (g, h) под углом 45°, их вставки – вид (i, j) при большем увеличении (сверху) и вид исходной необлученной поверхности (внизу). На снимках (b, d, f, h) на вставках даны их немасштабированные двухмерные фурье-спектры

вает преимущественно пичковый тип поверхностного рельефа (рис. 1e, f), который становится более заметным и контрастным – с увеличением высоты рельефа и поперечного масштаба структуры (до 0.3 мкм) – при максимальной плотности энергии $F_0 \approx 60$ мДж/см^2 (рис. 1g, h). СЭМ-визуализация рельефа под углом 30° показывает его квазиупорядоченный нанопичковый характер с высотой $\approx 1.5-2$ мкм, шириной пичков около 0.3 мкм и аспектным отношением ≈ 5–7, а также характерным расстоянием ≈ 0.8–1 мкм (рис. 1i, j). Формирование таких нанопичковых структур поверхностного рельефа согласуется с предыдущими наблюдениями при схожих условиях [22]. Также, довольно схожие, хотя и менее развитые нанопичковые структуры наблюдались ранее для других металлов в различных режимах лазерного облучения в воде [23]. Характерный размер структуры обеспечивает достаточную гомогенность и хорошую статистику числа элементов данной текстуры для микрометровых фокальных пятен, а также эффективное пленение излучения релятивистских фс-лазерных импульсов с типичными длинами волн 0.8 и 1 мкм [18, 19]. Кроме того, данные размеры последней структуры обеспечивают эффективную массовую плотность структурированного слоя на уровне 5 % от объемной, что позволяет приблизиться сверху к плотности критической плазмы даже в условиях многократной ионизации атомов мишени.

Аналогично, для образца железа также при обработке множественными фемтосекундными лазерными импульсами наблюдаются нанопичковые структуры (рис. 2a, b) и предшествующие зародышевые нанорешетки абляционнной природы (локальная абляция в интерференционных максимумах на поверхности [11, 12]), конкурирующие с нанопичками (рис. 2c, d). Упорядоченность поверхностного рельефа в последнем случае оказывается существенно худшей ввиду конкуренции процессов формирования одномерных периодических поверхностных структур (области серого цвета на рис. 2d) и нанопичковых структур – по-видимому, в силу исходной шероховатости рельефа (вставка на рис. 2a), благоприятствующей возбуждению поверхностных электромагнитных волн (плазмон-поляритонов), а также формированию и развитию одномерных периодических поверхностных структур [11, 12, 14].

Следуя работе [24], в качестве механизма формирования квазиупорядоченного поверхностного рельефа была рассмотрена гидродинамическая неустойчивость Рэлея–Тейлора для тонкого бесконечного слоя расплава металлов толщиной h, граничащего с

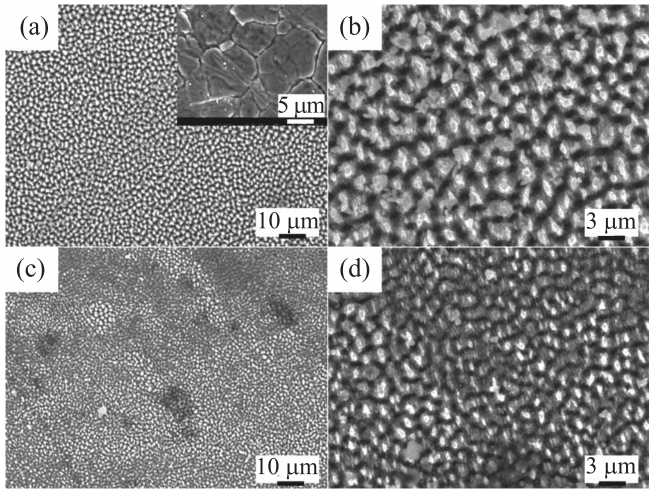

Рис. 2. СЭМ-снимки (вид сверху) участков поверхности железа, облученной при $F_0 \approx 60$ мДж/см^2 (a, b) и 40 мДж/см^2 (c, d). На вставке дан снимок исходной поверхности образца

пленкой изопропилового спирта, вскипающего в околокритических условиях. Двумерная динамика толщины слоя расплава с формированием высокосимметричных поверхностных структур под действием пространственно-неоднородного давления $P(h)$ может быть описана уравнением Навье–Стокса в виде [25, 26]

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \Delta \left\{ \frac{h^3}{3\eta} P(h(x, y, t)) \right\}, \tag{1}$$

где в нашем случае можно взять давление

$$P(h(x, y, t)) = P_{\text{vap}} - \sigma \Delta h, \tag{2}$$

где η и σ – соответственно вязкость и поверхностное натяжение расплава.

Согласно выражению (2), из баланса капиллярного ($|\sigma \Delta h|$) и парового (P_{vap}) давлений можно получить выражение для характерного размера структуры (длины волны неустойчивости), растущего с максимальным временным инкрементом

$$\lambda_{\max} = 2\pi \sqrt{\frac{P_{\text{vap}}}{\sigma h}}. \tag{3}$$

Это выражение для критического давления изопропилового спирта ≈ 5 МПа при его критической температуре 235 °C [27], которая заведомо достигается на поверхности расплава данных металлов с температурами плавления ≈ 1455 °C (Ni) и ≈ 1538 °C (Fe) [26], для коэффициента поверхностного натяжения расплавов металлов $\sigma \approx 1.6-1.8$ Н/м [27] и толщины расплава порядка глубины абляции (~ 10 нм [20]) дает характерный размер структуры $\lambda_{\max} \sim 0.1-1$ мкм в разумном согласии со значениями, наблюдаемыми экспериментально в настоящей работе. В то же время, значительная – на порядок – разница в характерных размерах структур в сравнении с наносекундными лазерными исследованиями поверхностного структурирования кремния ($\lambda_{\max} \sim 1-10$ мкм [24]) возникает, как очевидно, из-за более высокого поверхностного натяжения расплава кремния, а также большей средней толщины расплава ($h \sim \sim 0.1$ мкм) и меньшего (субкритического) давления парового слоя в случае наносекундного лазерного воздействия. Вместе с тем, исходя из наших неопубликованных данных, следует отметить, что для погруженной в воду или другие жидкости (сероуглерод, изопропиловый спирт) атомно-гладкой поверхности продажных пластин кристаллического кремния для микроэлектроники формирование нанопичковой структуры рельефа – в отличие от одномерных периодических поверхностных структур – под действием множественных фс-лазерных импульсов нами до сих пор не наблюдалось.

Альтернативное объяснение формирования квазиупорядоченных поверхностных ламеллярных и микропичковых структур рельефа при лазерном облучении поверхностей в жидкости было предложено на базе аналитического и численного решений нелинейного гидродинамического уравнения Курамото–Сивашинского в работе [28]. Итоговое выражение для характерного размера структуры рельефа в линейном режиме предполагает преимущественно термокапиллярный характер формирования рельефа [28] и имеет для средней толщины расплава h_{m} с температурным градиентом в глубину (dT/dz) и температурной производной коэффициента поверхностного натяжения расплавов металлов $(d\sigma/dT)$ вид

$$\lambda_{\max} = \frac{4\pi}{3}\left[\frac{\sigma h_m}{\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)\left(\frac{dT}{dz}\right)}\right]^{1/2}. \qquad (4)$$

Выражение (4) задает микрометровый масштаб упорядоченного рельефа в случае наносекундного лазерного воздействия на кремний [28] для условий работы [23] с $h \sim 0.1$ мкм, но вместе с тем, для условий фс-лазерного воздействия с $h \sim 10$ нм также дает качественно разумные оценки с субмикронным характерным масштабом возникающего рельефа. Заметим, что существуют и другие подходы в объяснении нано- и микромасштабной самоорганизации рельефа поверхности твердых тел [29].

4. Таким образом, в настоящей работе впервые продемонстрировано явление субабляционной гидродинамической неустойчивости и последующей самоорганизации квазирегулярного субмикронного рельефа на поверхности расплава металлов при воздействии множественных ультракоротких лазерных импульсов в околокритическом паровом слое легкокипящей жидкости. Более детальные экспериментальные исследования феноменологической картины явления формирования рельефа (в том числе – на поверхности кремния) и выяснение его механизмов (неустойчивость Рэлея–Тейлора, термокапиллярный эффект, другие физические процессы), а также разноплановое теоретическое моделирование рельефа должны в будущем пролить свет на природу управляющей нелинейности данного явления.

Работа поддержана грантами РФФИ (проекты # 15-52-04037 бел_мол_а, # 16-52-540002 Вьет_а) и программы Президиума РАН.

---

1. C. H. Crouch, J. E. Carey, M. Shen, E. Mazur, and F. Y. Genin, Appl. Phys. A **79**, 1635 (2004).
2. T. V. Baikova, P. A. Danilov, S. A. Gonchukov, V. M. Yermachenko, A. A. Ionin, R. A. Khmelnitskii, S. I. Kudryashov, T. T. H. Nguyen, A. A. Rudenko, I. N. Saraeva, T. S. Svistunova, and D. A. Zayarny, Las. Phys. Lett. **13**, 070602 (2016).
3. A. Kuchmizhak, E. Pustovalov, S. Syubaev, O. Vitrik, Yu. Kulchin, A. Porfirev, S. Khonina, S. Kudryashov, P. Danilov, and A. Ionin, ACS Appl. Mater. Interf. **8**, 24946 (2016).
4. A. Hakonen, F. Wang, P. O. Andersson, H. Wingfors, T. Rindzevicius, M. S. Schmidt, V. R. Soma, S. Xu, Y. Li, A. Boisen, and H. Wu, ACS Sensors **2**, 198 (2017).
5. D. A. del Cerro, A. G. Marin, G. R. B. E. Römer, B. Pathiraj, D. Lohse, A. J. Huis in't Veld, Langmuir **28**, 15106 (2012).
6. L. Boinovich, A. Domantovskiy, A. Emelyanenko, A. Pashinin, A. Ionin, S. Kudryashov, and P. Saltuganov, ACS Appl. Mater. Interf. **6**, 2080 (2014).
7. H. Jeon, S. Koo, W. M. Reese, P. Loskill, C. P. Grigoropoulos, and K. E. Healy, Nature Mater. **14**, 918 (2015).
8. J. Koch, F. Korte, T. Bauer, C. Fallnich, A. Ostendorf, and B. N. Chichkov, Appl. Phys. A **81**, 325 (2005).
9. S. Matsuo, S. Juodkazis, and H. Misawa, Appl. Phys. A **80**, 683 (2005).
10. A. A. Kuchmizhak, A. P. Porfirev, S. A. Syubaev, P. A. Danilov, A. A. Ionin, O. B. Vitrik, Yu. N. Kulchin, S. N. Khonina, and S. I. Kudryashov, Opt. Lett. **42**, 2838 (2017).
11. Е. В. Голосов, В. И. Емельянов, А. А. Ионин, Ю. Р. Колобов, С. И. Кудряшов, А. Е. Лигачев, Ю. Н. Новоселов, Л. В. Селезнев, Д. В. Синицын, Письма в ЖЭТФ **90**, 116 (2009).

12. A. A. Ionin, S. I. Kudryashov, S. V. Makarov, A. A. Rudenko, P. N. Saltuganov, L. V. Seleznev, and E. S. Sunchugasheva, Appl. Surf. Sci. **292**, 678 (2014).
13. A. A. Ionin, S. I. Kudryashov, S. V. Makarov, A. A. Rudenko, L. V. Seleznev, D. V. Sinitsyn, E. V. Golosov, Y. R. Kolobov, and A. E. Ligachev, Appl. Phys. A **116**, 1133 (2014).
14. A. A. Ionin, S. I. Kudryashov, A. A. Rudenko, L. V. Seleznev, D. V. Sinitsyn, and S. V. Makarov, Opt. Mater. Express **7**, 2793 (2017).
15. С. И. Ашитков, Н. А. Иногамов, В. В. Жаховский, Ю. Н. Эмиров, М. Б. Агранат, И. И. Олейник, С. И. Анисимов, В. Е. Фортов, Письма в ЖЭТФ **95**, 192 (2012).
16. J. V. Oboňa, V. Ocelik, J. C. Rao, J. Z. P. Skolski, G. R. B. E. Römer, A. J. Huis, and J. T. M. De Hosson, Appl. Surf. Sci. **303**, 118 (2014).
17. A. A. Ionin, S. I. Kudryashov, S. V. Makarov, A. O. Levchenko, A. A. Rudenko, I. N. Saraeva, D. A. Zayarny, C. R. Nathala, and W. Husinsky, Las. Phys. Lett. **13**(2), 025603 (2016).
18. S. Jiang, A. G. Krygier, D. W. Schumacher, K. U. Akli, and R. R. Freeman, Phys. Rev. E **89**, 013106 (2014).
19. K. A. Ivanov, A. V. Brantov, S. I. Kudryashov, S. V. Makarov, D. A. Gozhev, R. V. Volkov, A. A. Ionin, V. Yu. Bychenkov, and A. B. Savel'ev, Las. Phys. Lett. **12**, 046005 (2015).
20. S. Amoruso, R. Bruzzese, X. Wang, N. N. Nedialkov, and P. A. Atanasov, J. Phys. D: Appl. Phys. **40**, 331 (2007).
21. P. T. Mannion, J. Magee, E. Coyne, G. M. O'Connor, and T. J. Glynn, Appl. Surf. Sci. **233**, 275 (2004).
22. В. П. Корольков, А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, Л. В. Селезнев, Д. В. Синицын, Р. В. Самсонов, А. И. Маслий, А. Ж. Медведев, Б. Г. Гольденберг, Квант. электрон. **41**, 387 (2011).
23. E. V. Barmina, M. Barberoglu, V. Zorba, A. V. Simakin, E. Stratakis, K. Fotakis, and G. A. Shafeev, Quantum Electronics **39**, 89 (2009).
24. X. Y. Chen, J. Lin, J. M. Liu, and Z. G. Liu, Appl. Phys. A **94**, 649 (2009).
25. M. Fermigier, L. Limat, J. E. Wesfreid, P. Boudinet, and C. Quilliet, J. Fluid Mech. **236**, 349 (1992).
26. A. Oron, S. H. Davis, and S. G. Bankoff, Rev. Mod. Phys. **69**, 931 (1997).
27. И. С. Григорьев, Е. З. Мейлихов, *Физические величины*, Энергоатомиздат, М. (1991).
28. V. I. Emel'yanov, Las. Phys. **21**, 1 (2011).
29. V. I. Emel'yanov and D. M. Seval'nev, Laser Physics **21**, 566 (2011).