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

В. И. Емельянов¹⁾, 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 нанои 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 TEM₀₀-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 $F_0 \approx 0.5 \, \text{Дж/см}^2$, 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 $F_0 \approx 0.5 \, \text{Дж/см}^2$ (рис. 1а). Напротив, для ИК-импульсов при малых значениях M даже при большей пиковой плотности энергии, $F_0\approx 1.2\,{\rm Д}{\rm ж}/{\rm cm}^2,$ откольный кратер имеет слабо выраженный характер (рис. 2а 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 $F_0 \approx 1.2 \, \text{Дж/см}^2$, при различных экспозиций M

заметный рельеф формируется, начиная с $M \approx 10$ (рис. 2с). 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 $N_{\rm exp}$ (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 $N_{\rm exp}$ (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. 4а). 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 F₀ 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 гра-

Письма в ЖЭТФ том 100 вып. 3-4 2014

диент 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 (TK) 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

$$D_p = \frac{h_m^3}{3\rho\eta} \left| \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{h_m} \frac{P_0 L_\nu}{m k_{\rm B} T_0^2}, \quad D_\sigma = \frac{\sigma h_m}{3\rho\eta}.$$
 (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. (а) – 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 $|\sigma_T| \rightarrow \frac{2}{3} \frac{P_0 h_m L_\nu}{n k_B T_0^2}$, где $\sigma_T = \partial \sigma / \partial T, l_{\parallel} \rightarrow h_m$ и замене 2 \rightarrow 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 **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 ТКнеустойчивости 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:

$$\lambda_N = \Omega N^2 - \Omega \varepsilon N^4. \tag{5}$$

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

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

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

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

Длина волны доминирующей гармоники модуляции высоты кромки

$$\Lambda_m = \frac{2\pi R_m}{N_m} = 2\pi h_m \left(\frac{2D_\sigma}{D_p}\right)^{1/2} =$$
$$= 2\pi \left(\frac{2nk_{\rm B}T_0^2\sigma}{P_0 L_\nu |\partial T/\partial z|_{h_m}}\right)^{1/2}.$$
(7)

Инкремент доминирующей модуляции задается формулой

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

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

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

Для численных оценок в линейном режиме ТКнеустойчивости используем следующие значения параметров: $T_0 = 5500 \,\mathrm{K}$, давление отдачи паров $P_0(T_0) = 0.54 P_b \exp\left[\frac{L_\nu}{nk_{\mathrm{B}}T_b}\left(1-\frac{T_b}{T_0}\right)\right] =$ $= 5.86 \cdot 10^6 \,\mathrm{дин/cm^2}$, где $n = 10^{23} \,\mathrm{cm^{-3}}$, нормальное атмосферное давление $P_b = 10^6 \,\mathrm{дин \cdot cm^2}$, а для расплава кремния использованы $L_\nu \approx 3.2 \cdot 10^{11} \,\mathrm{эрг/cm^3}$ [20] и температура кипения $T_b = 3514 \,\mathrm{K}$. Тогда время

Письма в ЖЭТФ том 100 вып. 3-4 2014

образования микрокороны $t_{\rm form} = 10\lambda_{\rm max}^{-1}$ можно оценить, используя формулу (8), где $\sigma \approx 750$ эрг/см² и $\rho\eta \approx 6.9 \cdot 10^{-2}$ г/см·с [21]. В результате получаем $t_{\rm form} \sim 10^{-8}$ с. После окончания импульса расплавленная цилиндрическая кромка остывает за время $t_{\rm freez} \sim h_m^2/\chi \sim 10^{-7}$ с при $\chi \sim 0.1 \,{\rm cm}^2/{\rm c}$, 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) пр
и $\varepsilon=0.003,$ 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 $N_{\rm exp}$ в диапазоне 11–18 (см. рис. 3) и численным решением уравнения (9) (рис. 5) при том же значении ε . В целом предложенная ГДмодель 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 термокавитацион-

Письма в ЖЭТФ том 100 вып. 3-4 2014

ной неустойчивости кромки расплава материала на краю откольного кратера.

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

- A.I. Kuznetsov, C. Unger, J. Koch, and B. N. Chichkov, Appl. Phys. A **106**, 479 (2012).
- J. P. Moening, S. S. Thanawala, and D. G. Georgiev, Appl. Phys. A 95, 635 (2009).
- 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).
- Y. Nakata, K. Tsuchida, N. Miyanaga, and H. Furusho, Appl. Surf. Sci. 255, 9761 (2009).
- 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).
- F. Korte, J. Serbin, J. Koch, A. Egbert, C. Fallnich, A. Ostendorf, and B. N. Chichkov, Appl. Phys. A 77, 229 (2003).
- R. D. Deegan and P. Brunet, J. Eggers, Nonlinearity 21, C1 (2008).
- L.V. Zhang, P. Brunet, J. Eggers, and R.D. Deegan, Phys. Fluids **22**, 122105 (2010).
- 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).
- 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).
- P. Saeta, J.-K. Wang, Y. Siegal, N. Bloembergen, and E. Mazur, Phys. Rev. Lett. 67, 1023 (1991).
- K. Sokolowski-Tinten, H. Schulz, J. Bialkowski, and D. von der Linde, Appl. Phys. A 53, 227 (1991).
- С.И. Кудряшов, В.И. Емельянов, Письма в ЖЭТФ 73, 263 (2001).
- Handbook of Optical Constants of Solids, ed by E.D. Palik, Academic Press, Orlando (1998).
- B. C. Stuart, M. D. Feit, S. Herman, A. M. Rubenchik, B. W. Shore, and M. D. Perry, Phys. Rev. B 53, 1749 (1996).
- 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).
- A. Oron, S.H. Davis, and S.G. Bankoff, Rev. Mod. Phys. 69, 931 (1997).
- P. P. Pronko, S. K. Dutta, D. Du, and R. K. Singh, J. Appl. Phys. 78, 6233 (1995).
- S. Nakamura and T. Hibiya, Int. J. of Thermophysics 13, 1061 (1992).
- И. А. Артюков, Д. А. Заярный, А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, С. В. Макаров, П. Н. Салтуганов, Письма в ЖЭТФ 99, 54 (2014).