

Наномасштабные процессы кипения при одноимпульсной фемтосекундной лазерной абляции золотых пленок

Д. А. Заярный^a, А. А. Ионин^a, С. И. Кудряшов^{a, b1)}, С. В. Макаров^{a, c}, А. А. Руденко^a, С. Г. Бежанов^{a, b},
С. А. Урюпин^{a, b}, А. П. Канавин^{a, b}, В. И. Емельянов^d, С. В. Алферов^e, С. Н. Хонина^e, С. В. Карпеев^e,
А. А. Кучмижак^f, О. Б. Витрик^{f, g}, Ю. Н. Кульчин^{f, g}

^aФизический институт им. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

^bНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, 115409 Москва, Россия

^cУниверситет информационных технологий, механики и оптики, 197101 С.-Петербург, Россия

^dМГУ им. Ломоносова, 119899 Москва, Россия

^eИнститут систем обработки изображений РАН, 443001 Самара, Россия

^fИнститут автоматики и процессов управления ДВО РАН, 690041 Владивосток, Россия

^gДальневосточный федеральный университет, 690041 Владивосток, Россия

Поступила в редакцию 26 января 2015 г.

Наномасштабная хаотическая структура рельефа возникает как подпороговая особенность одноимпульсной фемтосекундной лазерной абляции поверхности золотых пленок в режимах формирования микровыпуклости и наноострия только для относительно толстой пленки. Наблюдаемая зависимость наноабляции поверхности от толщины пленки позволяет говорить о существовании реализующегося в процессе конкуренции испарительного охлаждения поверхности и электронного переноса тепла подповерхностного максимума температуры в толстой золотой пленке и его отсутствии внутри тонкой пленки. Это подтверждается численными расчетами тепловой динамики.

DOI: 10.7868/S0370274X15060077

1. Несмотря на многочисленные предыдущие наблюдения различных поверхностных мезоструктур (нанокорон, микровыпуклостей, наноострий, наноотверстий) на пленках и объемных материалах при одно- и много-импульсной наномасштабной абляции наносекундными [1–5] и фемтосекундными [6–8] лазерными импульсами, механизмы их формирования до сих пор изучены недостаточно детально. Хорошим приближением к пониманию механизмов наномасштабной абляции является описание механизма макроскопической абляции, представленное для фемтосекундных лазерных импульсов в ряде недавних работ [9–15]. В частности, в них было показано, что откольная фемтосекундная лазерная абляция для пленок и объемных мишеней инициируется не термоупругими напряжениями, а задержанным подповерхностным вскипанием расплава [13–14], причем на пикосекундных временах происходит испарительное охлаждение его поверхностного слоя, подавляющее вскипание и даже околоскритический гидродина-

мический разлет [15]. В результате наномасштабная откольная абляция для пленок реализуется в виде двух стадий: необратимого формирования микровыпуклости на пленке, предположительно под давлением пара в паровой полости под пленкой [2, 10, 12], и полного отрыва пленки в ходе гидродинамического вылета наноструи расплава [11].

В настоящей работе сообщаются результаты сравнительного исследования одноимпульсной фемтосекундной лазерной абляции тонкой и толстой золотых пленок, показывающие аналогичный характер эволюции нанорельефа пленок по мере роста плотности энергии, за исключением подпороговой наношероховатости в толстой пленке.

2. В наших исследованиях лазерное облучение свежих участков образцов осуществлялось одиночными фемтосекундными импульсами второй гармоники волоконной лазерной установки на ионах Yb^+ (Satsuma, Amplitude Systemes) [16]. Длина волны второй гармоники 515 нм, длительность на полувысоте 200 фс, максимальная энергия в импульсе 4 мкДж в ТЕМ₀₀-режиме, частота следования импульсов 0–

¹⁾e-mail: sikudr@lebedev.ru

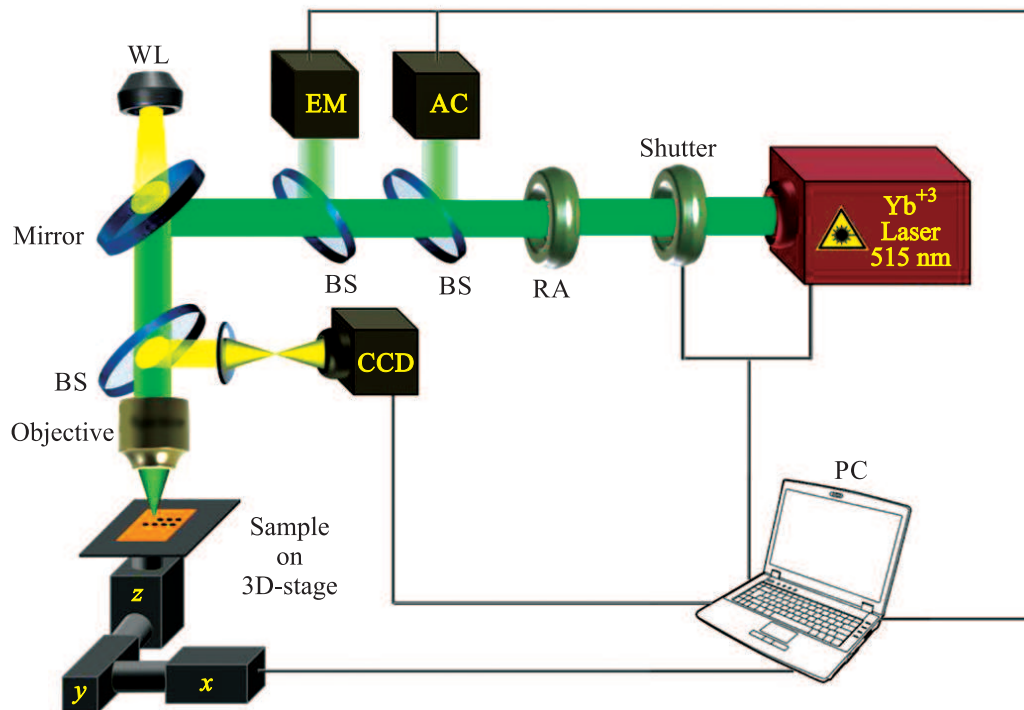


Рис. 1. Экспериментальная установка для лазерной наномасштабной абляции поверхностей материалов: RA – отражательный ослабитель, AC – автокоррелятор, EM – пирозлектрический измеритель энергии, WL – галогеновая лампа подсветки, BS – делитель пучка, CCD – ПЗС-камера, PC – компьютер управления лазером и моторизованной платформой для трехмерного позиционирования образца

2 МГц. Лазерное излучение фокусировалось на поверхность образца в воздухе через объектив микроскопа с числовой апертурой $NA = 0.25$ в пятно радиусом $R_{1/e} \approx 0.45$ мкм (рис. 1). Образцы размещались на трехкоординатной моторизированной трансляционной платформе с минимальным шагом 150 нм и перемещались от импульса к импульсу. Визуализация рельефа облученной поверхности проводилась при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL 7001F. В качестве образцов использовались пленки сплава золота (80%) с палладием (20%) толщиной $h \approx 60$ и 200 нм, напыленные в атмосфере аргона на поверхности диэлектрических подложек путем магнетронного распыления (SC7620, Quorum Technologies).

3. Одноимпульсное лазерное воздействие на поверхность тонкой золотой пленки при небольшой пиковой плотности энергии в центре фокального пятна $F \approx 0.5$ Дж/см² приводит к частичному оплавлению ее поверхности, наблюдаемому в виде рекристаллизации зерен нанокристаллитов металла (рис. 2а). Напротив, низкопороговая модификация толстой пленки при $F \approx 1.5$ Дж/см² носит характер вспенивания материала с масштабом структу-

ры, нарастающим с периферии к центру (рис. 2d). Природа вспенивания несколько проясняется при более высоких плотностях энергии: для тонкой пленки воздействие импульса с плотностью энергии $F \approx 0.7$ Дж/см² приводит уже не только к ее выраженному оплавлению в центре, но и к отслаиванию в виде микровыпуклости (рис. 2b). На толстой пленке же при $F \approx 1.8$ Дж/см² происходит формирование микровыпуклости (рис. 2e) с выглаживанием пенообразной структуры в центре выпуклости, также имеющим вид оплавления. Наконец, при дальнейшем увеличении плотности энергии на тонкой пленке при $F \approx 0.9$ Дж/см² и на толстой при $F \approx 2.5$ Дж/см² отмечается появление наноструи (рис. 2c и f), представляющего собой “замороженную” нанострую, иногда с наночастицей или даже несколькими наночастицами на вершине. Примечательно, что пенообразная структура на толстой пленке в данном случае вытесняется на самый край области абляции с видимым несковзным кратером и приобретает вид упорядоченной короны, иногда двухрядной (рис. 2f). Вся отмеченная эволюция топологии области абляции толстых пленок – пена, микровыпуклость, наноструи – демонстрирует преемственность не толь-

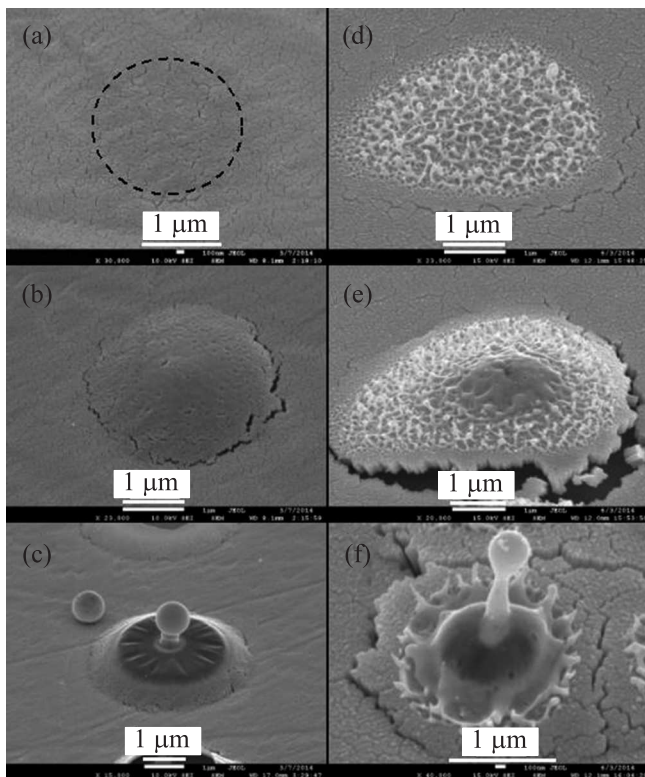


Рис. 2. СЭМ-изображения под углом обзора $\approx 45^\circ$ поверхности золотых пленок толщиной 60 и 200 нм, облученных единичными фемтосекундными импульсами с плотностью энергии $F \approx 0.5 \text{ Дж/см}^2$ (а), 0.7 Дж/см^2 (б), 0.9 Дж/см^2 (в), 1.5 Дж/см^2 (д), 1.8 Дж/см^2 (е), 2.5 Дж/см^2 (ф). На панели а штриховой линией обведена рекристаллизованная область пленки. Размерные метки отличаются и приведены для каждого рисунка отдельно

ко в плане увеличения пиковой плотности энергии, но, по-видимому, и в плане увеличения температуры испарения вплоть до околоскритического вскипания расплава, инициирующего взрывное развитие наноструи [11, 17]. Характерные значения плотности энергии для толстой пленки практически соответствуют аналогичным значениям для тонкой пленки с учетом масштабирования на соотношение их толщин.

Данные факты, на наш взгляд, свидетельствуют о том, что в случае толстой пленки реализуется подповерхностное кипение, которое наряду с другими факторами считается основным механизмом не только формирования микровыпуклости и наноострия на поверхности пленок [2, 10, 12], но и откольной абляции объемных образцов [13, 14]. Причиной подповерхностного кипения может выступать подповерхностный максимум температуры [5, 18–23], фор-

мирующийся на субнаносекундных временах внутри толстой пленки в результате баланса процессов теплопроводности и интенсивного испарительного охлаждения поверхности, экспериментально продемонстрированного в работе [15]. В случае тонкой пленки перераспределение энергии по пленке происходит достаточно быстро и испарительное охлаждение приводит к смещению максимума температуры на неосвещенный край пленки.

С целью определения профиля температуры вещества для указанных пленок было получено численное решение уравнений для температур электронов и решетки в условиях настоящего эксперимента. Уравнение для температуры электронов учитывало такие процессы, как нагрев электронов при поглощении порождаемого фемтосекундным импульсом неоднородного поля в пленке, перенос тепла электронами и передачу энергии решетке. Последний процесс учитывался также в уравнении для температуры решетки. Необходимые для расчетов температурные зависимости теплоемкости, коэффициента передачи энергии от электронов к решетке и эффективных частот столкновений брались из работ [24–26], позволивших ранее описать экспериментальные данные по поглощению излучения в пленке из алюминия [27]. Кроме того было учтено приблизительно пятикратное уменьшение теплопроводности сплава золота с палладием по сравнению с чистым золотом [28]. Система из двух указанных уравнений решалась до момента существенного сближения температур, что происходило на временах $\approx 7 \text{ пс}$, сравнимых со временем обмена энергией между электронами и решеткой, когда температура приближалась к значению порядка 0.6 эВ . В результате при условиях нашего эксперимента на таких временах температура решетки превышала температуру плавления золота $T_{\text{melt}} \approx 1337 \text{ К}$ [29]. Возникновение расплава сопровождается уменьшением теплопроводности [30]. Соответствующее уменьшение теплопроводности учитывалось при последующем решении уравнения для температуры расплава. На этой стадии существенное влияние на профиль температуры оказывало охлаждение пленки из-за потерь энергии при испарении поверхностного слоя [5, 18–23], что учитывалось соответствующим граничным условием [21]. Полученные в расчетах профили температуры расплава золота для пленок толщиной 60 и 200 нм представлены на рис. 3. На данном рисунке приведен профиль температуры в пленке толщиной в 200 нм, возникающий на момент времени 13 пс после начала воздействия импульса, имеющего длительность 200 фс и плотность потока энергии 10 ТВт/см^2 . Видно, что на расстоя-

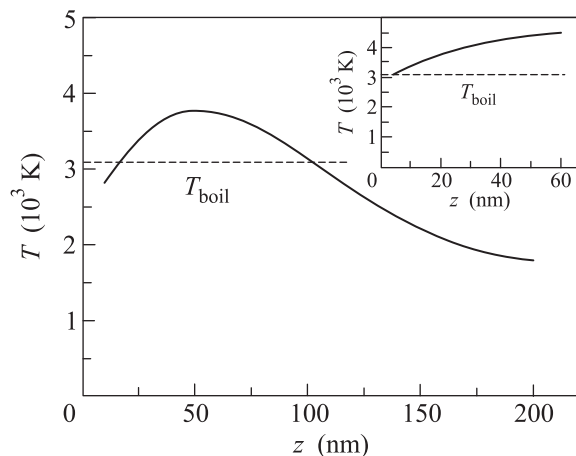


Рис. 3. Профиль температуры в пленке толщиной 200 нм через 13 пс после воздействия лазерного импульса длительностью 200 фс и с плотностью потока 10 ТВт/см². Вставка – профиль температуры в пленке толщиной 60 нм через 11 пс после воздействия импульса той же длительности с плотностью потока 7 Вт/см². Смещение кривых относительно начала оси абсцисс показывает толщину испаренного слоя в соответствующий момент времени

нии в 50–60 нм от поверхности имеется температурный максимум, температура в котором существенно превышает ее значение на поверхности, а также температуру кипения золота при нормальных условиях, $T_{\text{boil}} \approx 3150 \text{ K}$ [29]. Это отвечает условиям эксперимента для поверхностных наноструктур, приведенных на рис. 2а и d. Данные аналогичного расчета для пленки толщиной в 60 нм, на которую воздействует импульс с плотностью потока 7 ТВт/см², представлены на вставке к рис. 3. Они отвечают моменту времени в 11 пс. Как видно из этой вставки, в тонкой пленке температурный максимум внутри пленки отсутствует. Последнее связано с более слабым влиянием отвода тепла при абляции и достаточно эффективным перераспределением энергии по толщине пленки [25, 31].

4. Таким образом, в настоящей работе впервые экспериментально обнаружены выраженные эффекты подповерхностного кипения при одноимпульсной фемтосекундной лазерной абляции золотых пленок в режимах формирования микровыпуклостей и нанострий, подтверждающие испарительную природу последних. Как показывают теоретический анализ и численные расчеты, подповерхностное кипение становится возможным в относительно толстых пленках вследствие субнаносекундного возникновения подповерхностного максимума температуры в результате

баланса процессов теплопроводности и интенсивного испарительного охлаждения ее поверхности.

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований (# 13-02-00971-а, 13-02-01377-а, 14-02-00460-а, 14-02-00748-а, 14-32-50026мол_нр), а также программы президиума РАН. Авторы из ИАПУ ДВО РАН благодарны за финансовую поддержку Министерству образования и науки Российской Федерации (постановление П218, договор # 02.G25.31.0116 между ОАО Центр судоремонта “Дальзавод” и Министерством образования и науки РФ). Работа выполнена при государственной финансовой поддержке ведущих университетов Российской Федерации (субсидия 074-U01) в рамках программы ITMO Post-Doctoral Fellowship.

1. Yu. N. Kulchin, O. B. Vitrik, A. A. Kuchmizhak, V. I. Emel'yanov, A. A. Ionin, S. I. Kudryashov, and S. V. Makarov, *Phys. Rev. E* **90**, 023017 (2014).
2. Ю. Н. Кульчин, О. Б. Витрик, А. А. Кучмижак, А. Г. Савчук, А. А. Непомнящий, 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* **146**, 21 (2014).
3. J. P. Moening, S. S. Thanawala, and D. G. Georgiev, *Appl. Phys. A* **95**, 635 (2009).
4. Yu. N. Kulchin, O. B. Vitrik, A. A. Kuchmizhak, A. V. Nepomnyashchii, A. G. Savchuk, A. A. Ionin, S. I. Kudryashov, and S. V. Makarov, *Opt. Lett.* **38**(9), 1452 (2013).
5. В. И. Мажукин, А. А. Самохин, М. М. Демин, А. В. Шапранов, *Квант. электрон.* **44**, 283 (2014).
6. Y. Nakata, N. Miyanaga, and T. Okada, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 6555 (2007).
7. A. I. Kuznetsov, J. Koch, and B. N. Chichkov, *Opt. Express* **17**, 18820 (2009).
8. C. Unger, J. Koch, L. Overmeyer, and B. N. Chichkov, *Opt. Express* **20**, 24864 (2012).
9. В. И. Емельянов, Д. А. Заярный, А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, С. В. Макаров, А. А. Руденко, Д. И. Шикун, В. И. Юровских, *Письма в ЖЭТФ* **100**, 163 (2014).
10. 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. Одинок, *Квант. электрон.* **44**, 540 (2014).
11. 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).
12. P. A. Danilov, E. A. Drozdova, A. A. Ionin, S. I. Kudryashov, S. B. Odiokov, A. A. Rudenko,

- V. I. Yurovskih, and D. A. Zayarny, *Appl. Phys. A* **117**, 981 (2014).
13. А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, Л. В. Селезнев, Д. В. Сеницын, *Письма в ЖЭТФ* **94**, 816 (2011).
14. А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, Л. В. Селезнев, Д. В. Сеницын, А. Ф. Бункин, В. Н. Леднев, С. М. Першин, *ЖЭТФ* **143**, 403 (2013).
15. И. А. Артюков, Д. А. Заярный, А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, С. В. Макаров, П. Н. Салтуганов, *Письма в ЖЭТФ* **99**, 54 (2014).
16. <http://www.amplitude-systemes.com/satsuma-fiber-laser.html>.
17. М. А. Губко, А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, С. В. Макаров, А. А. Руденко, Л. В. Селезнев, Д. В. Сеницын, *Письма в ЖЭТФ* **97**, 687 (2013).
18. С. И. Анисимов, Я. А. Имас, *Действие излучения большой мощности на металлы*, Наука, М. (1970).
19. F. W. Dabby and U. C. Paek, *IEEE J. Quant. Electron.* **8**, 106 (1972).
20. А. А. Самохин, *Квант. электрон.* **1**, 2056 (1974).
21. R. K. Singh, D. Bhattacharya, and J. Narayan, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2022 (1990).
22. Y. V. Afanasiev, B. N. Chichkov, V. A. Isakov, A. P. Kanavin, and S. A. Uryupin, *J. Rus. Laser Res.* **20**, 189 (1999).
23. V. I. Emel'yanov, *Mechanisms of Laser-Induced Self-Organization of Nano- and Microstructures of Surface Relief in Air and in Liquid Environment*, in *Laser Ablation in Liquids*, ed. by G. Yang, Singapore, Pan Stanford (2012), ch. 1.
24. L. V. Zhigilei and V. Celli, *Phys. Rev. B* **77**, 075113 (2008).
25. С. Г. Бежанов, А. П. Канавин, С. А. Урюпин, *Квант. электрон.* **44**, 859 (2014).
26. N. A. Inogamov, V. V. Zhakhovskii, S. I. Ashitkov, V. A. Khokhlov, Yu. V. Petrov, P. S. Komarov, M. B. Agranat, S. I. Anisimov, and K. Nishihara, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 9712 (2009).
27. С. Г. Бежанов, А. А. Ионин, А. П. Канавин, С. И. Кудряшов, С. В. Макаров, Л. В. Селезнев, Д. В. Сеницын, С. А. Урюпин, *ЖЭТФ* **147**, в печати (2015).
28. С. Y. Ho, M. W. Ackerman, K. Y. Wu, S. G. Oh, and T. N. Havill, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **7**, 959 (1978).
29. И. С. Григорьев, Е. З. Мейлихов, *Физические величины*, Энергоатомиздат, М. (1991).
30. С. Y. Ho, R. W. Powell, and P. E. Liley, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1**, 279 (1972).
31. S. G. Bezhanov, A. P. Kanavin, and S. A. Uryupin, *Phys. Lett. A* **378**, 975 (2014).