

Структура и механизмы лазерного формирования микроконусов на поверхности серебряных пленок варьiruемой толщины

П. А. Данилов⁺, Д. А. Заярный⁺, А. А. Ионин⁺, С. И. Кудряшов^{+*1)}, Ч. Т. Х. Нгуен^{+×}, А. А. Руденко⁺,
И. Н. Сараева⁺, А. А. Кучмижак^{°∇}, О. Б. Витрик^{°∇}, Ю. Н. Кульчин[°]

⁺ Физический институт им. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

^{*} Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, 115409 Москва, Россия

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

[°] Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, 690041 Владивосток, Россия

[∇] Дальневосточный федеральный университет, 690041 Владивосток, Россия

Поступила в редакцию 1 февраля 2016 г.

После переработки 4 марта 2016 г.

Субмикронные размеры, наномасштабная кристаллическая структура и физические механизмы формирования микровыпуклостей (микроконусов) на поверхности серебряных пленок на стеклянных подложках с толщиной, варьiruемой в диапазоне 50–380 нм, под действием одиночных жесткофокусированных фемтосекундных лазерных импульсов с варьiruемой плотностью энергии исследованы экспериментально с использованием сканирующей электронной микроскопии. Обсуждаются механизмы формирования nanoотверстий и микроконусов для пленок разной толщины, а также необычные – вытянутые по линии тока расплава – формы нанокристаллитов, формирующих микроконусы на поверхности тонких пленок.

DOI: 10.7868/S0370274X16080117

1. Хотя микровыпуклости (микроконусы), возникающие на поверхности тонких пленок хороших проводников при их наносекундной [1] или фемтосекундной [2, 3] абляции, являются простейшими морфологическими типами из широкого спектра возможных поверхностных наноструктур (наноострий, наноконусы, нанокорон, nanoотверстий [4–10]), их линейные и нелинейные nanoоптические свойства вызывают значительный интерес [11, 12]. Между тем, в отличие от nanoотверстий [4], кристаллическая структура микроконусов (в том числе в зависимости от материала пленки) экспериментально не исследовалась. Известны лишь результаты молекулярно-динамического (МД) моделирования, указывающие на нанокристаллический характер структуры микроконусов, в частности в случае золота [13]. Влияние толщины исходной пленки на структуру и размеры микроконусов также ранее исследовалось только для наносекундных лазерных импульсов и только в ограниченном диапазоне толщин пленок (50–100 нм) [1]. Более толстые пленки благородных металлов и, в особенности, пленки их сплавов под действием фемтосекундных лазерных импульсов демонстрируют необычные по

сравнению с предсказанными термомеханическими механизмами модификации тонких пленок [14] механизмы топологической наномодификации поверхности, указывающие на объемное кипение с выделением легколетучих элементов и сегрегацию химических элементов [15]. В этом отношении детальные послеабляционные исследования размерных эффектов и кристаллической структуры микроконусов могут дать определяющие указания на механизмы формирования микроконусов на поверхности пленок различной толщины под действием фемтосекундных лазерных импульсов, в том числе на механизмы замедленной наномасштабной кристаллизации тонких слоев металлов в условиях ламинарного невязкого течения.

В настоящей работе сообщаются результаты сравнительного электронно-микроскопического исследования порогов появления, размеров и кристаллической структуры микроконусов, формирующихся на поверхности серебряных пленок варьiruемой толщины при их одноимпульсной фемтосекундной лазерной абляции.

2. В наших исследованиях лазерное облучение свежих участков образцов осуществлялось на стенде для nano/микроструктурирования [15] с использова-

¹⁾ e-mail: sikudr@lebedev.ru

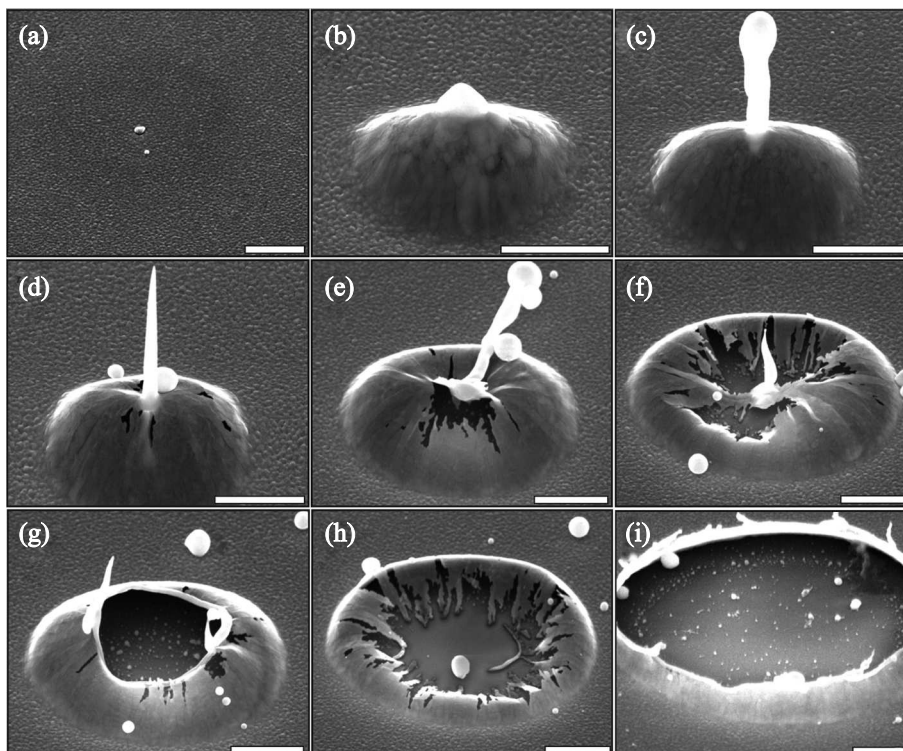


Рис. 1. СЭМ-изображения под углом обзора $\approx 45^\circ$ поверхности серебряной пленки толщиной ≈ 100 нм, облученной единичными фемтосекундными импульсами с падающей плотностью энергии $F \approx 0.2$ (a), 0.4 (b), 0.47 (c), 0.50 (d), 0.53 (e), 0.57 (f), 0.61 (g), 0.75 (h) и 1.0 (i) Дж/см². Размерные метки соответствуют 1 мкм

нием одиночных фемтосекундных импульсов второй гармоники волоконной лазерной установки с активной средой, легированной ионами иттербия (длина волны второй гармоники 515 нм, длительность на полувысоте 200 фс, максимальная энергия в импульсе 4 мкДж в ТЕМ₀₀-режиме, частота следования импульсов 0–2 МГц). Лазерное излучение через делятельное зеркало с пропусканием 50% фокусировалось на поверхность образца в воздухе через объектив микроскопа с числовой апертурой $NA = 0.25$ в пятно радиусом $R_{1/e} \approx 2.2$ мкм. 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 свежие пленки серебра толщиной $h \approx 50$, 100 и 380 нм, напыленные в атмосфере аргона на поверхности стеклянных (К-8) подложек путем магнетронного распыления (SC7620, Quorum Technologies) фольги, полученной из слитка серебра (99.99%, Сбербанк РФ). Химический анализ пленок методом энергодисперсионной рентгеновской флуоресценции показал содержание серебра на уровне 99%.

3. Одноимпульсное лазерное воздействие на поверхность тонкой серебряной пленки толщиной $h \approx 100$ нм при небольшой пиковой плотности энергии в центре фокального пятна $F \approx 0.4$ Дж/см² приводит к появлению небольшого микроконуса с маленьким зародышем наноострия на вершине (рис. 1b), тогда как при меньшей плотности энергии происходит отжиг или даже перекристаллизация нанозернистой структуры пленки (рис. 1a). По мере роста плотности энергии в диапазоне до 1 Дж/см² микроконус медленно увеличивается в размерах (рис. 1b–i), в частности по радиусу, квадрат величины которого хорошо аппроксимируется линейной зависимостью в координатах $R^2 - \ln E$ с угловым наклоном в пределах $(2.0-2.2 \text{ мкм})^2$ для использованных пленок разной толщины (рис. 2). Последнее отлично согласуется с расчетным значением $1/e$ -радиуса фокального пятна $R_{1/e} \approx 2.2$ мкм. При превышении плотности энергии ≈ 0.43 Дж/см² на вершине микроконуса быстро с периодическим выбросом наноклапел расплава развивается наноострие (рис. 1c–f), которое далее, при плотности энергии более 0.6 Дж/см² переходит в сквозное отверстие округлой формы (рис. 1g–i).

Более толстые пленки, с $h \approx 380$ нм, по мере увеличения F демонстрируют несколько иную эво-

Таблица 1. Экспериментальные пороги формирования микроконусов, отверстий и откольной абляции на поверхности серебряных пленок различной толщины

Толщина пленки h , нм	50 ± 30	100 ± 40	80 ± 70
Порог F_{th} , Дж/см ²			
Микроконусы, F_m	–	0.32 ± 0.08	1.2 ± 0.3
Отверстия, F_h	0.18 ± 0.06	0.52 ± 0.14	1.8 ± 0.4
Откольная абляция, F_{sp}	–	–	0.8 ± 0.2

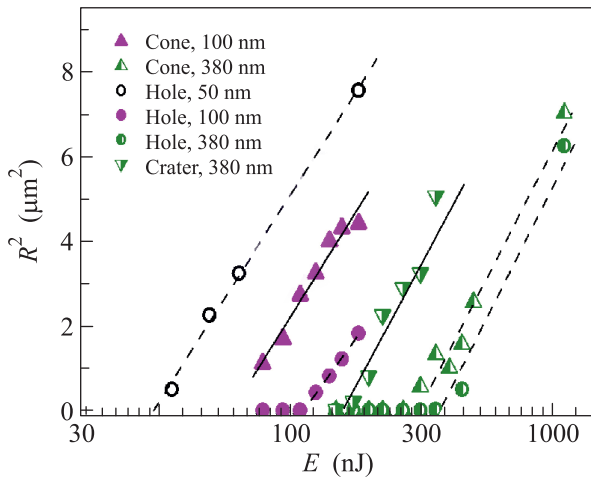


Рис. 2. (Цветной онлайн) Экспериментальные зависимости $R^2 - \ln E$ для микроконусов (треугольники острием вверх), отверстий (кружки) и кратеров откольной абляции (треугольники острием вниз) на поверхности пленок различной толщины с прямыми линейной аппроксимации. Угловой наклон прямых соответствует квадрату $1/e$ -радиуса области выделения энергии на момент микромодификации пленки (для кратеров и микроконусов – около 2.2 ± 0.1 мкм), а координаты пересечения оси абсцисс – порогам формирования микроструктур (см. табл. 1)

люцию микроструктур (рис. 3). В первую очередь, при минимальной пиковой плотности энергии более 0.7 Дж/см² на поверхности в области оплавления и рекристаллизации из-за приповерхностного наномасштабного кипения появляются наноямки (рис. 3а), которые при больших значениях $F > 0.8$ Дж/см² сопровождают по периферии формирование откольного кратера (рис. 3б–j) с измеренной атомно-силовым микроскопом по среднему перепаду высоты глубиной порядка 200 нм (рис. 3д). При $F > 0.9$ Дж/см² в центре кратера начинает формироваться конус (рис. 3е–i), на вершине которого при $F > 1.2$ Дж/см² постепенно появляется острие (рис. 3ф–i). При повреждении микроконуса (рис. 3h) обнаруживается неполное отслаивание пленки расплава от стеклянной подложки. При этом остаточ-

ная пленка расплава в расплавленном виде теряет устойчивость и распадается на капельные фрагменты (нет термоэластического отрыва пленки). В результате формирование микроконуса в данном случае происходит на временах порядка времени сквозного проплавления пленки: $\tau \sim h^2/\chi(1000\text{ K}) \sim 1$ нс (где $\chi(1000\text{ K}) \sim 1.5$ см²/с – величина высокотемпературной теплопроводности серебра [16]), что согласуется с предыдущими оценками [1]. Примечательным гидродинамическим эффектом является то, что на такой более толстой пленке формируются более тонкостенные микроконусы (на рис. 3f, g, i сквозь них в рассеянных электронах видно темную подложку). На тонких же пленках возникают более толстостенные микроконусы (непрозрачность их стенок в электронном пучке демонстрирует рис. 1). Такие тонкостенные микроконусы на более толстой пленке даже при сопоставимых размерах оказываются механически устойчивее (не растрескиваются; см. рис. 3) по сравнению с растрескивающимися толстостенными микроконусами на более тонкой пленке (рис. 1). Это может быть следствием более высокотемпературного режима формирования тонкостенных микроконусов на более толстой пленке при более высоких плотностях энергии (табл. 1), способствующего более медленной рекристаллизации и отжигу кристаллической структуры.

Действительно, микроконусы, сформированные на более тонкой пленке (рис. 4а, б), обнаруживают выраженную нанокристаллическую структуру с размером зерна более 200 нм, что многократно превышает размер зерна в исходной пленке (≈ 50 нм). В случае микроконусов без центрального острия (струи), когда потоки расплава в оболочке микроконуса незначительны, зерна имеют форму, слегка вытянутую по образующей (рис. 4а). Напротив, для конусов с развитой струей, предполагающей интенсивные потоки расплава в оболочке конуса, зерна впервые наблюдаются в виде изогнутых пластинок с шириной около 200 нм и длиной (вдоль образующей) до микрометра и более (рис. 4б). Примечательно, что растрескивание конусов происходит по длин-

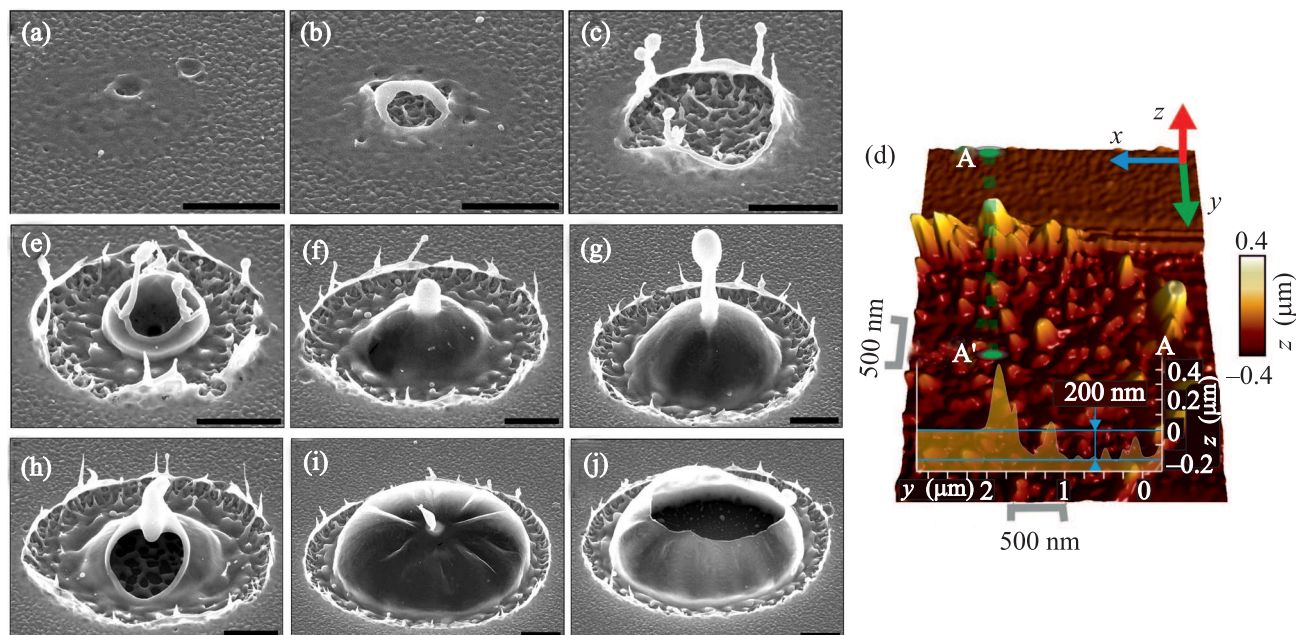


Рис. 3. (Цветной онлайн) СЭМ-снимки (угол съемки $\approx 45^\circ$) поверхности серебряной пленки толщиной $h \approx 380$ нм, модифицированной при $F \approx 0.76$ (a), 0.8 (b), 0.9 (c), 1.0 (e), 1.3 (f), 1.5 (g), 1.8 (h), 4 (i, j) Дж/см² (длина размерной метки 1 мкм). (d) – АСМ-снимок края кратера на панели с топографическим сечением на вставке, указывающим среднюю разницу высот между уровнями металлической пленки и кратера в 200 нм

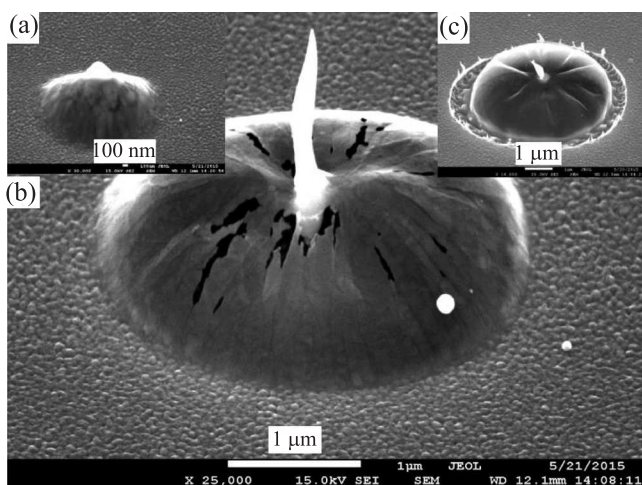


Рис. 4. СЭМ-изображения, иллюстрирующие различие в нанокристаллической структуре микроконусов, полученных на поверхности тонкой (100 нм; a, b) и толстой (380 нм; c) пленок

ным границам таких нанозерен, вытянутых по линиям тока расплава (рис. 4b). Вместе с тем большие и малые конусы, возникающие на толстых пленках (рис. 3e–i и 4c), не демонстрируют зернистой структуры на субмикронных масштабах, возможно потому, что формируются в более высокотемпературных режимах при более высоких плотностях энергии (рис. 3, табл. 1).

Измеренные пороговые значения для различных типов модификации серебряных пленок различной толщины (рис. 2, табл. 1) обнаруживают ряд существенных зависимостей: 1) близкий к линейному рост порога формирования микроконусов с ростом h , отмеченный ранее в [1]; 2) близкий к линейному рост порога формирования микроотверстий с ростом h , также ранее отмеченный в [1]; 3) порог менее глубокой откольной абляции в более толстых пленках оказывается ниже зависящих от h порогов формирования микроконусов и микроотверстий.

4. Таким образом, в результате детальных исследований с помощью сканирующей электронной микроскопии высокого увеличения топографии серебряных пленок с толщиной, варьируемой в диапазоне 50–380 нм, при одноимпульсной фемтосекундной лазерной абляции последних в режимах формирования микровыпуклостей и нанотверстий в настоящей работе впервые экспериментально обнаружены выраженные эффекты откольной абляции толстых пленок и некоторые признаки приповерхностного кипения расплава материала. В согласии с результатами предыдущих исследований с наносекундным лазерным излучением предполагается, что формирование микроконусов происходит при сквозном проплавлении пленок, а нано- и микроотверстий – в результате их объемного кипения. Впервые обнаружены и

обсуждаются механизмы формирования необычных (вытянутых по линии тока расплава) нанокристаллитов, формирующих микроконусы на поверхности тонких пленок.

Авторы признательны С.А. Урюину, С.Г. Бежанову, Н.А. Иногамову, В.В. Жаховскому и К.П. Мигдалу за полезное обсуждение результатов. Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований (проекты #13-02-00971-а, 15-32-50026 мол_нр, 15-02-08810-а, 15-52-04037_Бел_мол-а, 16-32-00880_мол-а) и программы президиума РАН. А.А.К. также благодарит за частичную поддержку Министерство образования и науки РФ (грант Президента РФ МК-3056.2015.2).

1. 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).
2. F. Korte, J. Serbin, J. Koch, A. Egbert, C. Fallnich, A. Ostendorf, and B.N. Chichkov, *Appl. Phys. A* **77**, 229 (2003).
3. 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. Одинокоев, *Квантовая электроника* **44**, 540 (2014).
4. Y. Nakata, N. Miyanaga, and T. Okada, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 6555 (2007).
5. A.I. Kuznetsov, J. Koch, and B.N. Chichkov, *Opt. Express* **17**, 18820 (2009).
6. A. Kuchmizhak, S. Gurbatov, O. Vitrik, Yu. Kulchin, V. Milichko, S. Makarov, and S. Kudryashov, *Sci. Rep.* **6**, 19410 (2016).
7. Y. Nakata, K. Tsuchida, N. Miyanaga, and H. Furusho, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 9761 (2009).
8. 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).
9. 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).
10. P.A. Danilov, E.A. Drozdova, A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, S.B. Odinokov, A.A. Rudenko, V.I. Yurovskih, and D.A. Zayarny, *Appl. Phys. A* **117**, 981 (2014).
11. A. Sihvola, P. Ylä-Ojala, D.C. Tzarouchis, O. Vartia, A. Seppälä, E. Haimi, and T. Ala-Nissilä, *PIERS Proc.*, 386 (2015).
12. P. Reichenbach, A. Horneber, D.A. Gollmer, A. Hille, J. Mihaljevic, Ch. Schaefer, D.P. Kern, A. J. Meixner, D. Zhang, M. Fleischer, and L.M. Eng, *Opt. Exp.* **22**, 15484 (2014).
13. Н.А. Иногамов, В.В. Жаховский, *Письма в ЖЭТФ* **100**, 6 (2014).
14. N.A. Inogamov, V.V. Zhakhovskiy, and V.A. Khokhlov, *PIERS Proc.*, 2413 (2015).
15. Д.А. Заярный, А.А. Ионин, С.И. Кудряшов, С.В. Макаров, А.А. Руденко, С.Г. Бежанов, С.А. Урюин, А.П. Канавин, В.И. Емельянов, С.В. Алферов, С.Н. Хонина, С.В. Карпеев, А.А. Кучмижак, О.Б. Витрик, Ю.Н. Кульчин, *Письма в ЖЭТФ* **101**, 428 (2015).
16. И.С. Григорьев, Е.З. Мейлихов, *Физические величины*, Энергоатомиздат, М. (1991).