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

 $^{\times}$ 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 $\rho_{\rm eff}$ ~ ~ 0.01 ρ_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 $\tau \approx 130 \, \text{фc}$, максимальная энергия в импульсе $E_{\text{max}} = 2 \,\text{мДж}$ в TEM₀₀-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 $E = 0.5 - 2 \,\mathrm{MДж}$ (пиковая плотность энергии $F_0 = 15-60 \text{ мДж/см}^2$, что ниже порога абляции никеля ($\approx 1 \cdot 10^2 \,\mathrm{MGw/cm^2}$) [20] и железа $(\approx (2-3) \cdot 10^2 \, \text{мДж/см}^2)$ [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 $F_0 \approx 15 \,\mathrm{M}\mbox{Д}\mbox{ж/cm}^2$ 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 дву-



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/см² (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

мерном пространственном фурье-спектре на вставке рис. 1b. При увеличении пиковой плотности энергии до $F_0 \approx 30 \,\mathrm{m}\mbox{Д}\mbox{ж/cm}^2$ 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 $\approx 45 \,\mathrm{m}\mbox{Д}\mbox{ж/cm}^2$ обеспечивает 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 $F_0 \approx 60 \,\mathrm{M} \mathrm{Д} \mathrm{ж} / \mathrm{cm}^2$ (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 $\approx 5-7$, а также характерным расстоянием $\approx 0.8-1$ 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. 2а), 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 $F_0 \approx 60 \text{ мДж/см}^2$ (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

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

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

$$\lambda_{\max} = 2\pi \sqrt{\frac{P_{\text{vap}}}{\sigma h}}.$$
(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 $\sigma \approx 1.6-1.8$ H/м [27] и толщины расплава порядка глубины абляции (~10 нм [20]) дает характерный размер структуры $\lambda_{\rm max} \sim 0.1-1$ 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 ($\lambda_{\rm max} \sim 1 - 10\,{\rm Mkm}$ [24]) возникает, как очевидно, из-за более высокого поверхностного натяжения расплава кремния, а также большей средней толщины расплава ($h \sim$ ~ 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 $h_{\rm m}$ с температурным градиентом в глубину (dT/dz) и температурной производной коэффициента поверхностного натяжения расплавов металлов $(d\sigma/dT)$ вид

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

родинамической 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.

- C. H. Crouch, J. E. Carey, M. Shen, E. Mazur, and F. Y. Genin, Appl. Phys. A **79**, 1635 (2004).
- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- L. Boinovich, A. Domantovskiy, A. Emelyanenko, A. Pashinin, A. Ionin, S. Kudryashov, and P. Saltuganov, ACS Appl. Mater. Interf. 6, 2080 (2014).
- H. Jeon, S. Koo, W. M. Reese, P. Loskill, C. P. Grigoropoulos, and K. E. Healy, Nature Mater. 14, 918 (2015).
- J. Koch, F. Korte, T. Bauer, C. Fallnich, A. Ostendorf, and B. N. Chichkov, Appl. Phys. A 81, 325 (2005).
- S. Matsuo, S. Juodkazis, and H. Misawa, Appl. Phys. A 80, 683 (2005).
- 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).
- 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).

Письма в ЖЭТФ том 106 вып. 3-4 2017

251

- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- S. Jiang, A.G. Krygier, D.W. Schumacher, K.U. Akli, and R.R. Freeman, Phys. Rev. E 89, 013106 (2014).
- 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).

- S. Amoruso, R. Bruzzese, X. Wang, N.N. Nedialkov, and P.A. Atanasov, J. Phys. D: Appl. Phys. 40, 331 (2007).
- P. T. Mannion, J. Magee, E. Coyne, G. M. O'Connor, and T. J. Glynn, Appl. Surf. Sci. 233, 275 (2004).
- 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).
- 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).
- M. Fermigier, L. Limat, J. E. Wesfreid, P. Boudinet, and C. Quilliet, J. Fluid Mech. 236, 349 (1992).
- A. Oron, S.H. Davis, and S.G. Bankoff, Rev. Mod. Phys. 69, 931 (1997).
- 27. И.С. Григорьев, Е.З. Мейлихов, *Физические величи*ны, Энергоатомиздат, М. (1991).
- 28. V.I. Emel'yanov, Las. Phys. **21**, 1 (2011).
- V. I. Emel'yanov and D. M. Seval'nev, Laser Physics 21, 566 (2011).