## 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 $^{\times}$ , В. С. Бураков $^{\times}$ 

+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  $2017\,\mathrm{r}$ . После переработки 17 июля  $2017\,\mathrm{r}$ .

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: (і) 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 (і) относительно низкой эффективной массовой плотностью структурированного слоя  $\rho_{\rm eff}\sim$  $\sim 0.01 
ho_0$  – для реализации околокритической плазмы при его сильной  $\eta$ -кратной ионизации (где  $\eta$  – по порядку величины число электронов на внешней валентной оболочке), (ii) значительной высотой

<sup>1)</sup>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 ( $\sim 1$ –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  $E_{\rm max}=2\,{\rm мДж}$  в  ${\rm TEM_{00}}$ -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  $R_{1/e} \approx 1.1 \, \text{мм}$  (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  $E = 0.5 - 2 \,\mathrm{M} \,\mathrm{Д} \,\mathrm{ж}$  (пиковая плотность энергии  $F_0 = 15-60 \,\mathrm{MДж/cm^2}$ , что ниже порога абляции никеля ( $\approx 1 \cdot 10^2 \, \mathrm{мДж/cm^2}$ ) [20] и железа  $(\approx (2-3)\cdot 10^2 \,\mathrm{мДж/cm^2})$  [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  $F_0 \approx 15\,\mathrm{MДж/cm^2}$  приводит сначала к формированию больших однородных областей с рельефом из упорядоченных ламелеобразных структур с поперечным размером около  $1\,\mathrm{MKM}$  и изотропным расположением (рис.  $1\mathrm{a}$ , b), показанным кольцом в дву-

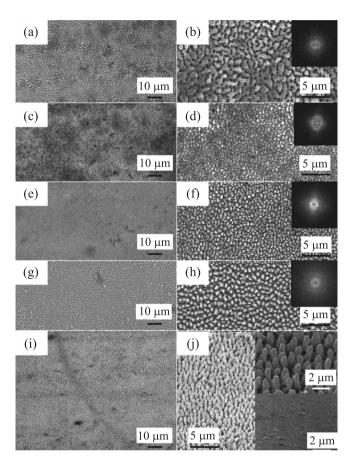


Рис. 1. СЭМ-снимки (вид сверху) участков поверхности пленки никеля, облученной 40 импульсами при  $F_0 \approx 15$  (a, b), 30 (c, d), 45 (e, f – вид сверху) и 60 мДж/см² (g, h), снимки (i, j) – вид (g, h) под углом 45°, их вставки – вид (i, j) при большем увеличении (сверху) и вид исходной необлученной 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  $F_0 \approx 30\,\mathrm{MДж/cm^2}$  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  $\approx 45\,\mathrm{MДж/cm^2}$  обеспечи-

вает преимущественно пичковый тип поверхностного рельефа (рис. 1е, f), который становится более заметным и контрастным - с увеличением высоты рельефа и поперечного масштаба структуры (до 0.3 мкм) – при максимальной плотности энергии  $F_0 \approx 60 \,\mathrm{мДж/cm^2}$  (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

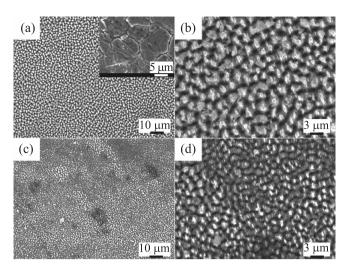


Рис. 2. СЭМ-снимки (вид сверху) участков поверхности железа, облученной при  $F_0 \approx 60 \, \mathrm{мДж/cm^2}$  (a, b) и  $40 \, \mathrm{мДж/cm^2}$  (c, d). На вставке дан снимок исходной поверхности образца

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  $\eta$  и  $\sigma$  – соответственно вязкость и поверхностное натяжение расплава.

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

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

Это выражение для критического давления изопропилового спирта  $\approx 5\,\mathrm{MHa}$  при его критической температуре 235 °C [27], которая заведомо достигается на поверхности расплава данных металлов с температурами плавления  $\approx 1455\,\mathrm{°C}$  (Ni) и  $\approx 1538\,\mathrm{°C}$  (Fe) [26], для коэффициента поверхностного натяжения расплавов металлов  $\sigma \approx 1.6-1.8\,\mathrm{H/m}$  [27] и толщины расплава порядка глубины абляции ( $\sim 10\,\mathrm{hm}$  [20]) дает характерный размер структуры  $\lambda_{\mathrm{max}} \sim 0.1-1\,\mathrm{mkm}$ 

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 ( $\lambda_{\rm max} \sim 1{-}10\,{\rm мкм}$ [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

$$\lambda_{\text{max}} = \frac{4\pi}{3} \left[ \frac{\sigma h_m}{\left(\frac{d\sigma}{dT}\right) \left(\frac{dT}{dz}\right)} \right]^{1/2}.$$
 (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).
- 8. 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).

- 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).
- 23. E. V. Barmina, M. Barberoglu, V. Zorba, A. V. Simakin, E. Stratakis, K. Fotakis, and G. A. Shafeev, Quantum Electronics 39, 89 (2009).
- 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 величины, 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).