

Новый механизм формирования нанорельефа поверхности, облученной фемтосекундным лазерным импульсом

В. В. Жаховский^{1)*}, Н. А. Иногамов⁺, К. Nishihara*

Институт высоких температур РАН, 125412 Москва, Россия

⁺Институт теоретической физики им. Л. Д. Ландау РАН, 142432 Черногловка, Московская обл., Россия

*Institute of Laser Engineering, 565-0871 Osaka University, Suita, Osaka, Japan

Поступила в редакцию 11 марта 2008 г.

Рассматривается кинетика быстропротекающих процессов, инициированных ультракоротким лазерным импульсом (УКЛИ). Важный раздел связан с изучением рельефов, остающихся после воздействия серии УКЛИ [1]. Данная работа посвящена описанию нового механизма возмущения поверхности первоначально идеальной грани кристалла. Формирование рельефа: 1) происходит под действием единичного импульса, 2) имеет масштаб вдоль поверхности мишени порядка глубины прогрева $d_T \sim 10 \div 100$ нм, а не длины волны $\lambda_{\text{pump}} \sim 1$ мкм греющего импульса, 3) не связано с модуляцией электромагнитного поля возле поверхности в результате интерференции падающей световой волны с электромагнитными поверхностными волнами на начальных возмущениях границы. Условия 1), 2), 3) выполняются в случае известной неустойчивости, вызванной интерференцией падающей и поверхностной волн [1]. В нашем случае нанорельеф образуется вследствие деформации откольной пластины (ОП) кавитационными пузырьками из-за неоднородности силы торможения в плоскости мишени. Кавитация обусловлена растяжением вещества, возникающим при расширении нагретой мишени. Она аналогична известному явлению кавитационного “откола” в жидкости, если не принимать во внимание громадную разницу в пространственно-временных масштабах между обычными генераторами откола и фемтосекундным нагревом. Именно эта разница не позволяет обычной кавитации оставлять хоть какой-нибудь морфологический след на внешней свободной поверхности ОП.

PACS: 52.38.Mf, 52.65.Yy, 81.16.–c

Молекулярно-динамические (МД) потенциалы межатомного взаимодействия подбираются по данным эксперимента и квантовомеханических расчетов электронной структуры конденсированных сред [2]. МД методы широко применяются для моделирования разнообразных свойств конденсированных сред (фоонные спектры, энергия дислокаций и дефектообразование, кинетика плавления, распыление мишеней ионной бомбардировкой и др.). Последние годы МД используется для описания воздействия ультракоротким лазерным импульсом (УКЛИ) на вещество [3–5]. В данной работе с помощью МД моделируется, во-первых, возникновение растягивающих напряжений при акустической релаксации механической нагрузки, созданной быстрым нагревом, во-вторых, нуклеация в растянутом метастабильном веществе, и, в-третьих, эволюция кавитационного ансамбля пузырьков. Как будет видно, поверхностное натяжение двухфазной среды из пузырьков и жидкости вносит существенный вклад

в торможение разогнанной при разгрузке откольной пластины (ОП). Двухфазная среда образует связывающий промежуточный слой между пластиной и остатком мишени, от которого пластина отрывается при превышении порога откола F_s ; в лазерной физике этот порог называется абляционным. Пузырьки в слое расширяются до значительных размеров и взаимодействуют в плоскости $y \times z$, поперечной к направлению разлета x . Поэтому для корректного описания кавитационного ансамбля необходимы МД системы, содержащие большие объемы $x \times y \times z$ конденсированной фазы. В работе предложено решение проблемы, опирающееся на эффективные алгоритмы и многопроцессорные вычислительные комплексы [6]. Это позволяет оперировать с рекордными на сегодня многомиллионными системами атомов и обнаружить нетривиальную наноморфологию облученной поверхности.

Ввиду того, что нанорельеф появляется из-за *неоднородности* сил торможения ОП, целесообразно рассмотреть качественную картину сверхзвукового нагрева, разгрузки термомеханического напряжения и

¹⁾e-mail: basil@ile.osaka-u.ac.jp

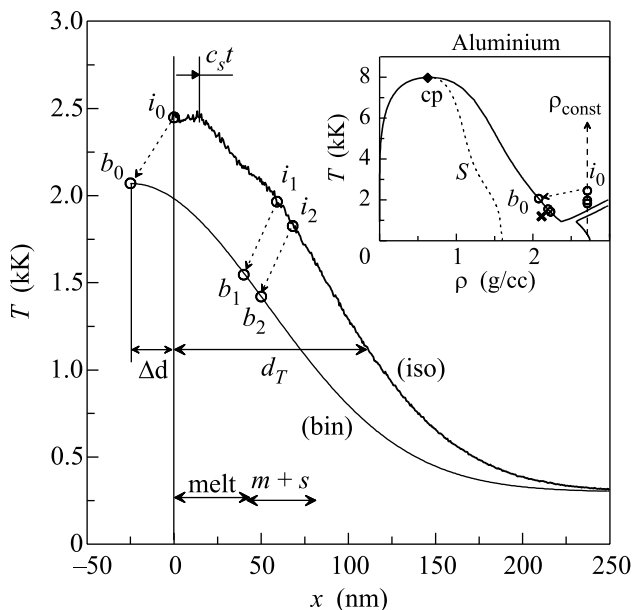


Рис.1. Три масштаба – звуковой $c_s t$, тепловой d_T и длина теплового расширения Δd . В глубине мишени температура равна 0.3 кК, а давление равно нулю. Давление $p(x)$ пропорционально $[T(x) - 0.3]$. На вставке приведена фазовая диаграмма алюминия [8]

движения ОП. На рис.1 линией (iso) показано распределение температуры $T(x)$ в полубесконечной алюминиевой мишени на момент t_{eq} окончания процесса выравнивания электронной, T_e , и ионной, T_i , температур; $t_{eq} \approx 2.5$ пс при поглощенной энергии (флюенсе) $F^a = 70$ мДж/см². В этом случае толщина прогретого слоя $d_T \approx 110$ нм на уровне $[(T_0 - 0.3)/e + 0.3]$ кК, а звуковое время $t_s = d_T/c_s \approx 20$ пс; здесь T_0 – максимальная ионная температура. Отрезки *melt* и *m+s* на рис.1 показывают толщины расплава и слоя плавления из смеси твердой и жидкой фаз в момент t_{eq} . На временах $t \sim 2-10$ пс слой плавления широкий. Это согласуется с гидродинамическим расчетом [7].

На временах, существенно меньших звукового t_s , гидродинамические эффекты малы. При этом толщина $c_s t$ вещества, охваченного движением в волне разрежения, намного меньше толщины d_T прогретой массы, как показано на рис.1. В этом смысле формирование слоя d_T за время t_{eq} является сверхзвуковым. Это возможно, благодаря высокой теплопроводности металла из-за большого превышения скорости Ферми электронов над скоростью звука c_s .

После установления температурного равновесия $T_e = T_i$ распространение тепла в мишень и понижение температуры в прогретом слое происходят медленно. Характерное время охлаждения $t_{cool} \sim 0.5$ нс [4, 7]. Оценка следует из решения тепловой зада-

чи о распространении тепла в полупространстве при выделении энергии F^a в момент $t = 0$ на плоской границе полупространства $x = 0$. Решение имеет вид $T(x, t) = (F^a/c) \exp(-x^2/4\chi t)/\sqrt{\pi\chi t}$, $T(0, t) \propto 1/\sqrt{t/300[\text{ps}]}$ кК, где c – теплоемкость по Дюлонгу-Пти, $\chi = \kappa/c$, κ – теплопроводность, $\chi \approx 0.8$ см²/с в твердой и $\chi \approx 0.3$ см²/с в жидкой фазах алюминия. Малая доля $\sim 10\%$ от F^a преобразуется в кинетическую энергию движения. Асимптотика $T(0, t)$ на временах, больших звукового, приведена для значения $F_s^a = 70$ мДж/см², соответствующего недавно определенному порогу абляции алюминия [9].

Время t_{cool} велико по сравнению со звуковым временем t_s и временем нуклеации зародышей паровой фазы, которое порядка звукового. Поэтому начальные и средние стадии развития кавитационного ансамбля можно рассматривать в адиабатическом приближении, пренебрегая теплопроводностью. Это существенно, поскольку теплопроводность в МД расчетах связана с атомами и поэтому меньше связанной с электронами теплопроводности металла. Около порога абляции F_s пузырьковая эволюция затягивается на сотни пикосекунд. Обсуждение влияния охлаждения приведено в конце статьи.

Профиль (iso) на рис.1 соответствует отрезку $r-i_0$ на изохоре начальной плотности, приведенной на фазовой диаграмме рис.2. Точки i_0 и r относятся к T_0 и

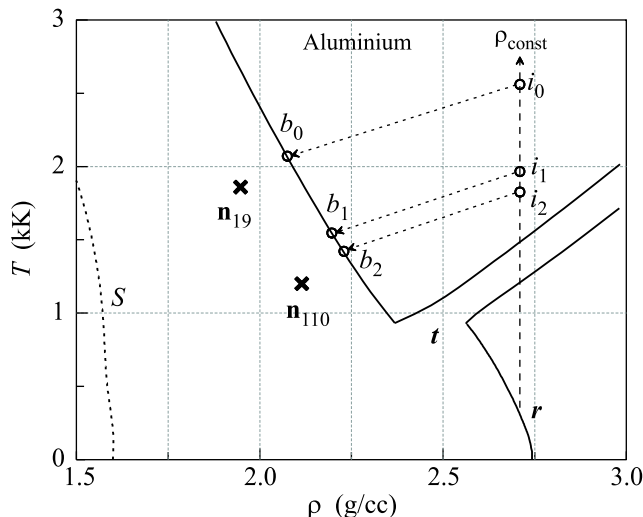


Рис.2. Тепловое расширение от изохоры до бинадаль по [8]

0.3 кК. Разобьем ось x на рис.1 на совокупность материальных частиц длиной $\delta x \ll d_T$. Будем расширять эти частицы так, чтобы давление в них снизилось до нуля. Из-за теплового расширения частицы удлинятся и сдвигаются по оси x влево. Отрезок $i_1 - i_2$ и

его положение на бинодали $b_1 - b_2$ показаны на рис.1 и 2. При рассматриваемых температурах бинодаль близка к изобаре нулевого давления. Из-за работы на адиабатическое расширение температура материальных частиц снижается. В результате этого расширения профиль (iso) на рис.1 трансформируется в профиль (bin). При этом отрезок $r - i_0$ на рис.2 переходит в отрезок $r - t - b_0$ бинодали, где t представляет тройную точку. При медленном дозвуковом расширении до бинодали при $F^a = 70 \text{ мДж/см}^2$ граница мишени смещается на длину теплового расширения $\Delta d \approx 30 \text{ нм}$ от точки $x = 0$ начального положения границы мишени.

Динамику ускорения и торможения ОП поясняет рис.3 с адиабатой $i - b - S$ и схемой груз - пружина

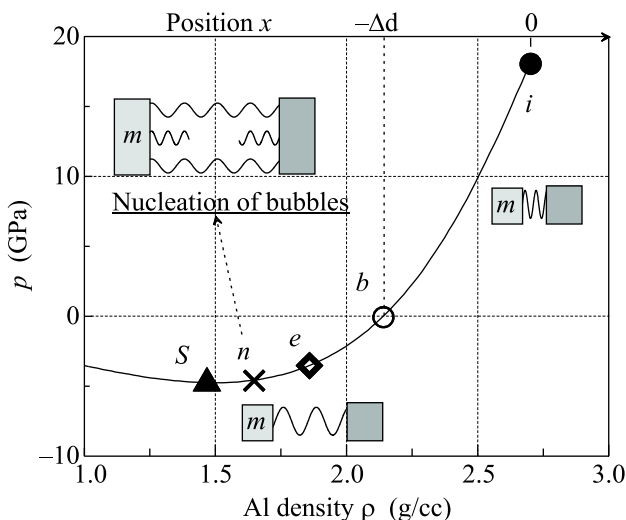


Рис.3. Разгрузка-ускорение ($i \rightarrow b$, $p > 0$) и торможение ($b \rightarrow e$, $p < 0$) поверхностного слоя массы m , связанного с остатком мишени силами сопротивления конденсированной фазы растяжению. Адиабата $i - b - S$ построена по УРС SESAME алюминия

на. Адиабата играет роль закона Гука для пружины, связывающей груз массы m и остаток мишени. Бинодаль b является точкой равновесия пружины, а точки i, e соответствуют сжатому начальному состоянию и точке поворота, в которой происходит остановка ОП. Участок $b - S$ между бинодалью и точкой S проходит по области растянутой метастабильной жидкости с отрицательным давлением. Расстояние Δd между точками i и b по оси x на рис.3 дает длину теплового расширения, введенную на рис.1. Быстрый нагрев вдоль изохоры i (рис.2, 3) осуществляет “сжатие без уплотнения” – переводит вещество из равновесного состояния r ($p = 0$) (рис.2) в сжатое ($p > 0$) состояние i без уплотнения материальных частиц в

пространстве. Это связано с изменением положения равновесия b при нагреве.

Отклонение пружины от равновесия Δd на рис.3 растет с ростом F^a . При малых F^a отрезок адиабаты $i - e$ мал, и его можно аппроксимировать прямой $c_s = \text{const}$. В этом случае течение описывается линейной акустикой. При значительных F^a появляется нелинейный эффект – снижение скорости звука при растяжении. С ростом F^a точка поворота e на рис.3 приближается к точке нуклеации n . В работе рассматриваются явления, обусловленные пределом прочности вещества на растяжение. При достаточно больших растяжениях начинается распад метастабильного состояния с нуклеацией кавитационных пузырьков. Точка n на рис.3 находится на метастабильном участке $S - b$. В окрестности этой точки появляются жизнеспособные зародыши, развивающиеся от тепловых флуктуаций путем перевала через энергетический барьер. Пусть F_n^a – это показанное на рис.4 энергозложение, при котором точка поворота e на рис.3 достигает точки n .

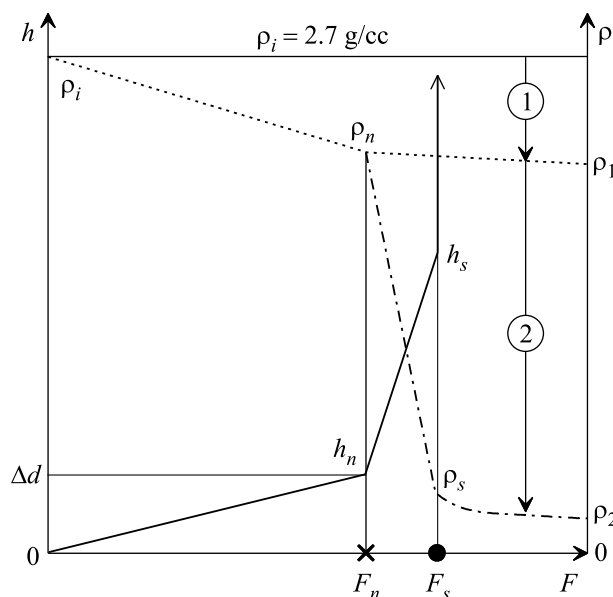


Рис.4. Расщепление порогов n и s . Однофазное, $F < F_n$, и комбинированное (сначала однофазное, потом двухфазное), $F > F_n$, замедление ОП. Стрелка 1 показывает изменение ρ в точке будущей нуклеации при однофазном растяжении. По стрелке 2 происходит уменьшение средней плотности двухфазной смеси во время торможения ОП на двухфазной стадии

Отметим, что отклонение точки n от бинодали b зависит от темпа деформации $\dot{V}/V \sim u/d_T$, где u – скорость гидродинамического расширения. При увеличении d_T величина \dot{V}/V уменьшается, точка

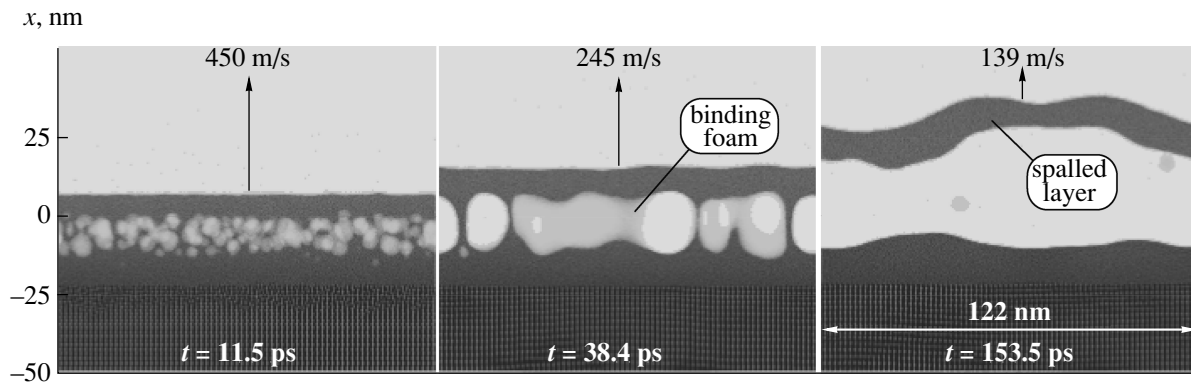


Рис.5. МД моделирование термомеханической абляции в случае толстой по оси x мишени. Рост кавитационных пузырьков и формирование деформаций границы под их влиянием. Однородный в плоскости мишени поток лазерного излучения приходит сверху и прогревает верхний слой мишени $d_T = 19$ нм.

n смещается на отрезке $S - b$ в сторону точки b , а расстояния между жизнеспособными пузырьками на пороге нуклеации F_n^a увеличиваются. Экспериментам с УКЛИ соответствуют рекордные значения $\dot{V}/V \sim 10^{10} \text{ с}^{-1}$ по сравнению с методами, использующими взрывчатые вещества, пучки частиц или наносекундные лазерные импульсы. Но даже для УКЛИ в окрестности порога абляции F_s точка нуклеации n находится ближе к бинадали, чем к спинодали (местоположение точки n на рис.3 условно). Косые крестики n в полосе метастабильности $S - b$ на рис.2 получены в МД расчетах с многочастичным потенциалом [2] с помощью кода [6] при $d_T = 110$ нм, $T_0 = 2.56$ кК и $d_T = 19$ нм, $T_0 = 3.9$ кК.

После нуклеации образуется двухфазный слой между ОП и остатком мишени. Следовательно, при $F > F_n$ торможение ОП состоит из двух стадий: сначала за счет сил сопротивления растяжению однофазной среды, а потом из-за сопротивления двухфазной среды пар – жидкость. Таким образом, скорость ОП u_{\max} , набранная на участке ускорения $i \rightarrow b$ (рис.3), снижается сначала на величину Δu_1 на однофазной стадии, а потом на Δu_2 на двухфазной.

Обозначим через h максимальное смещение ОП при фиксированном флюенсе F . Оно достигается в точке поворота e , показанной на рис.3. Зависимость $h(F)$, проходящая через точки $0 - h_n - h_s$, представлена на рис.4. На рис.4 имеются три участка: допороговый, межпороговый и запороговый: $F < F_n$, $F_n < F < F_s$ и $F_s < F$. На первом и втором из них имеем $\Delta u_1 = u_{\max}$ и $\Delta u_1 + \Delta u_2 = u_{\max}$. На третьем участке ОП отрывается, следовательно, $\Delta u_1 + \Delta u_2 < u_{\max}$. В полете по инерции скорость центра масс ОП равна $u_{\max} - (\Delta u_1 + \Delta u_2)$.

На первом участке вещество расширяется без пузырьков внутри. Известно, что глубина прогрева d_T

слабо зависит от F [5], соответственно, температура нагрева T_0 пропорциональна F^a . Поскольку длина теплового расширения $\Delta d \propto T_0$, на первом участке имеем $h(F^a) \approx \Delta d(F^a) \propto F^a$. Показанное на рис.1, 3 и 4 наибольшее значение $h \approx \Delta d$ при однофазном расширении достигается на пороге F_n . На втором участке появляется двухфазный слой, поэтому смещение h превышает Δd и увеличивается с ростом F , устремляясь к ∞ на третьем участке.

Кроме $h(F)$, на рис.4 приведены зависимости $\rho(F)$, характеризующие пороги F_n , F_s . Время τ образования пузырька в метастабильной среде экспоненциально зависит от работы W по созданию критического зародыша $\tau \propto e^{W/T}$. Зависимость $\rho_i - \rho_n$ на рис.4 дает плотность в преднуклеационной точке, в которой достигается наименьшее значение $W/T \propto (p^2 T)^{-1}$ при фиксированном F . Зависимость $\rho_n - \rho_1$ показывает плотность в точке n в момент нуклеации. Линия $\rho_n - \rho_s$ представляет среднюю плотность двухфазного слоя в момент останова ОП. Этот момент соответствует точке e на рис.3. Зависимость $\rho_s - \rho_2$ дает среднюю плотность двухфазного слоя в момент отделения ОП от остатка мишени из-за разрыва двухфазного слоя.

Стадия двухфазного торможения ОП показана на двух левых кадрах на рис.5, полученном в МД моделировании. До момента нуклеации поверхностный слой тормозится однофазной средой. При этом сила сопротивления растяжению неоднородна на межатомных расстояниях. После нуклеации ситуация меняется – появляются пузырьки, а вместе с ними определяемая размерами пузырьков $d_{bbi}(t)$ неоднородность силы сопротивления в плоскости y, z . Схематично это показано на рис.3 в виде разрыва пружинки, иллюстрирующего образование пузырька. В толще ОП течение дозвуковое, поэтому влияние не-

однородности торможения экспоненциально затухает вдали от внутренней границы ОП на расстоянии $\sim d_{bbi}$. С течением времени размеры $d_{bbi}(t)$ возрастают из-за растяжения двухфазной зоны и слияний пузырьков. Пока пузырьки малы, $d_{bbi}(t) \ll d_s$, искажения внешней границы ОП незаметны, см. левый кадр на рис.5, здесь d_s – толщина ОП. МД расчеты показывают, что в типичной ситуации размеры d_{bbi} достигают до масштабов $\sim d_s$, $d_s \lesssim d_T$. Наличие пузырьков таких масштабов под поверхностью проявляется в искажениях внешней границы ОП. Развитие сильных возмущений из-за торможения ОП пленками, которые разделяют пузыри, хорошо видно на среднем и правом кадрах на рис.5.

Отметим, что эти возмущения связаны с метастабильностью и статистикой зародышеобразования, а не с усилением малых начальных возмущений из-за интерференционной неустойчивости [1]. В расчете на рис.5 расширение по оси x происходит в направлении [110] бездефектной ГЦК решетки с начальной границей мишени в виде идеальной грани кристалла. Отметим также, что появление нанорельефа является спецификой УКЛИ с малой глубиной прогрева, $d_T \sim 10 - 100$ нм. При других воздействиях (например, взрывчатые вещества) величина d_T больше и эффект поверхностного натяжения мал. В этом случае пороги на рис.4 сближаются, $F_n \approx F_s$, уменьшение скорости Δu_2 становится незначительным, $\Delta u_2 \ll u_{\max}$, а вклад в смещение на межпоровом участке мал, $h_s \approx h_n$.

Покажем, что малость d_T существенна в формировании нанорельефа. Оценим неоднородное в плоскости мишени торможение ОП пленками, разделяющими пузыри. Поверхностное натяжение создает силу $f_\sigma = (1/d_{bbi}^2)\pi d_{bbi}\sigma$, где σ – коэффициент поверхностного натяжения. При $d_{bbi} \sim d_s$ получаем $f_\sigma \sim \sigma/d_s$. Для тормозящего напряжения внутри жидкой пленки имеем $p_{xx} \sim \sigma/\delta$, где δ – толщина пленки. Сила инерции равна $f_m \sim (1/d_s^2)(\rho d_s^3)\Delta u_2/t_2 \sim \rho(\Delta u_2)^2$, где t_2 – время существования двухфазной зоны. Двухфазное сопротивление продолжается при больших растяжениях, $h_s - h_n \sim d_T$, показанных на рис.4, поэтому $t_2 \sim d_T/\Delta u_2$. Подставляя $d_s \lesssim d_T \sim 10 - 100$ нм, $\rho \sim 1$ г/см³, $\sigma \sim 10^3$ дин/см в жидком алюминии, $\Delta u_2 \sim 10^4$ см/с согласно МД расчетам, находим $f_\sigma \sim f_m$. Следовательно, динамика пузырей должна сказываться на рельефе внешней поверхности ОП. Отношение $f_\sigma/f_m \propto 1/d_T$, поэтому качественное отличие гидродинамики расширения на малых масштабах связано именно с двухфазностью – однофазные течения не зависят от масштаба, если он превышает несколько межатомных расстояний.

Были проведены две серии МД расчетов с $d_T = 110$ нм и с $d_T = d_T^{110}/6 = 19$ нм. Глубина прогрева 110 нм следует из двухтемпературных гидродинамических расчетов, которые хорошо согласуются с экспериментом [9]. В обеих сериях МД расчеты указывают на чрезвычайную растяжимость двухфазного слоя до удлинений $\sim d_T$, в несколько раз превышающих длину теплового расширения Δd . При этом объемная доля жидкости в двухфазном слое снижается до малых значений, см. линию $\rho_n - \rho_s - \rho_2$ на рис.4. Длина разделяющих пузыри пленок d_{film} в направлении растяжения x становится порядка d_T .

Поперечные размеры $l_y \sim l_z$ расчетной области (МД ящик) ограничены вычислительными ресурсами: в серии с $d_T = 110$ нм размер l_y может быть увеличен до 40 нм, а число атомов в МД системе – до 10^8 . В этих условиях поперечные размеры пузырей d_{bbi} , которые должны быть порядка их продольных размеров $d_{film} \sim d_T = 110$ нм, лимитируются шириной ящика $l_y = 40$ нм. Соответственно, главный для демонстрации нанорельефа параметр l_y/d_T ограничен значением 0.4. Чтобы преодолеть эту трудность в условиях ограниченных вычислительных ресурсов, были выполнены расчеты с шестикратным сокращением масштаба с $d_T = 110$ нм до $d_T = 19$ нм. Таким образом удалось увеличить отношение l_y/d_T до 6.4 и получить картину формирования нанорельефа, представленную на рис.5.

В экспериментах для слежения за быстропротекающими изменениями облученной поверхности применяют pump-probe (нагрев-зондирование) методику с зондирующим УКЛИ, задержанным на время t_{delay} относительно греющего УКЛИ [10]. Эволюция границы, отражающей зондирующий УКЛИ, при постепенном росте нанорельефа должна приводить к наблюдаемому экспериментально уширению угловой индикатрисы отраженного УКЛИ. Измерения этого уширения могут дать ценную информацию о времени появления и амплитуде нанорельефа.

После отрыва ОП на поверхности остаются пленки, разделявшие пузыри. При $d_T \sim 110$ нм средний кадр на рис.5 соответствует $t \sim 0.3$ нс. На более поздних временах начинается отвердевание пленок. Темп остывания $\sim 10^{12}$ К/с соответствует быстрой закалке, при которой может формироваться аморфная фаза [4]. Замороженный кавитационный нанорельеф может быть причиной сильного уменьшения отражения от облученной поверхности после ее остывания. Этот эффект может объяснить образование черного золота и платины в опытах [11] и быть использован для формирования поверхностей катализаторов. Работа поддержана Российским фон-

дом фундаментальных исследований, грант # 07-02-00764.

1. С. А. Ахманов, В. И. Емельянов, Н. И. Коротеев и др., УФН **147**, 675 (1985); F. Costache, S. Kouteva-Arguirova, and J. Reif, Appl. Phys. A **79**, 1429 (2004).
2. Y. Mishin, D. Farkas, M. J. Mehl, and D. A. Papaconstantopoulos, Phys. Rev. B **59**, 3393 (1999).
3. V. V. Zhakhovskii et al., JETP Lett. **71**, 167 (2000).
4. W. H. Duff and L. V. Zhigilei, J. Phys. **59**, 413 (2007).
5. С. И. Анисимов и др., ЖЭТФ **130**, 212 (2006).
6. V. Zhakhovskii et al., IEEE Proc. of 5th Intern. Symp. on Cluster Computing and Grid (CCGrid 2005), Vol. 2, 2005, p. 848; arXiv:DC/0405086v1 24 May 2004.
7. A. N. Volkov and L. V. Zhigilei, J. Phys. **59**, 640 (2007).
8. A. V. Bushman, G. I. Kanel', A. L. Ni, and V. E. Fortov, *Intense dynamic loading of condensed matter*, Taylor & Francis Translation., 1993.
9. S. I. Anisimov, N. A. Inogamov et al., Appl. Phys. A. направлено в журнал в 2007.
10. Н. А. Иногамов, В. В. Жаховский, С. И. Ашитков и др., ЖЭТФ **133(6)**, (2008), в печати.
11. A. Y. Vorobyev and C. Guo, Appl. Phys. A **86**, 235 (2007); Appl. Phys. Lett. **92**, 041914 (2008).