

Образование периодических структур при лазерной абляции металлических мишеней в жидкости

П.В.Казакевич, А.В.Симакин, Г.А.Шафеев

Приведены экспериментальные результаты по образованию упорядоченных микроструктур при абляции металлических мишеней в жидкостях излучением лазера на парах меди либо импульсного Nd:YAG-лазера. Структуры реализованы на латунной, бронзовой, медной, и вольфрамовой подложках, погруженных в дистиллированную воду или этанол. В результате многоимпульсной лазерной абляции сканирующим пучком на поверхности мишени формируются упорядоченные микроконусы с заострениями на концах. Структуры разделены узкими и глубокими каналами. Экспериментально показано, что период структур линейно растет с увеличением диаметра лазерного пятна на поверхности мишени.

Ключевые слова: лазерная абляция, периодические структуры.

1. Введение

Лазерная абляция твердых тел в жидкостях позволяет формировать микроструктуры, свободные от распыленного материала мишени. Это обусловлено высоким давлением паров окружающей мишень жидкости, удаляющих лазерно-модифицированный материал мишени с ее поверхности [1–8]. Кроме того, лазерная абляция в жидкости является одним из методов получения наночастиц [9–19]. При абляции твердых тел, погруженных в жидкость, расплавленный слой мишени непосредственно граничит с парами окружающей жидкости. В этих условиях вязкое взаимодействие паров с расплавленным слоем мишени может приводить к целому ряду неустойчивостей, таких как неустойчивость Кельвина–Гельмгольца или Рэлея–Тейлора [20].

Периодические структуры, возникающие в результате развития этих неустойчивостей, хорошо известны в случае лазерной абляции твердых тел в вакууме или разреженных газах [21–25]. При абляции мишеней из Si, W, Cu, бронзы и т. д. давление паров материала мишени над ее поверхностью мало и рост структур определяется, в основном, термокапиллярными силами. Они возникают из-за наличия градиента температуры вдоль поверхности расплава вследствие вариации коэффициента отражения мишени на периодическом рельефе. При развитии такой неустойчивости на поверхности мишени возникают трехмерные периодические структуры, возвышающиеся над ней на десятки микрометров, с периодом, близким к периоду капиллярных волн [26–32]. Одной из причин, приводящих к неоднородности поверхности расплава, является также дефектно-деформационная неустойчивость [33]. Регулярные структуры, развивающиеся

в поле механических деформаций при неоднородном лазерном нагреве, могут иметь период порядка размера лазерного пучка [34], поскольку именно он задает характерный масштаб неоднородной деформации поверхности.

При лазерной абляции твердой мишени в жидкости давление ее паров, как правило, заметно превышает давление паров материала мишени, поэтому именно пары окружающей жидкости и будут определять скорость абляции. Для достаточно коротких лазерных импульсов поперечный размер ванны расплава близок к диаметру лазерного пучка, поэтому можно ожидать корреляции периода структур с размером пятна на поверхности. Образование регулярных структур на мишени при ее лазерной абляции в жидкости может приводить к изменениям свойств наночастиц, генерируемых при этом, в частности к изменению их функции распределения по размерам. Кроме того, исследование таких структур важно с точки зрения практического применения лазерной абляции в жидкости для дезактивации радиоактивно-загрязненных поверхностей.

Цель настоящей работы – исследование периодических структур, возникающих на твердой мишени (медь, латунь, вольфрам, бронза) при ее лазерной абляции в жидкости (вода, этанол), а также их зависимости от параметров эксперимента. Показано, что морфология и свойства этих структур отличаются от характеристик структур, возникающих при абляции в разреженных средах.

2. Техника эксперимента

Образование периодических структур на металлических мишенях при лазерной абляции в жидкостях исследовалось с использованием практически той же экспериментальной схемы, что и при получении наночастиц меди и латуни [19]. Детальное описание техники эксперимента по получению наночастиц путем лазерной абляции твердых тел в жидкостях было дано ранее в работах [14, 15, 17]. Металлические мишени изготавливались из электролитической меди, латуни (40 % Zn, 60 % Cu), бронзы (8 % Sn, 92 % Cu) и вольфрама (монокристалл). Абляция ми-

П.В.Казакевич, А.В.Симакин, Г.А.Шафеев. Научный центр волновых исследований Института общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: wrc@kapella.gpi.ru

Поступила в редакцию 17 мая 2005 г., после доработки – 9 августа 2005 г.

шеней осуществлялась в дистиллированной воде и 95 %-ном этаноле. Морфология поверхности исследовалась с помощью как оптического микроскопа, так и сканирующего электронного микроскопа.

В эксперименте использовались два типа лазерных источников. Первый – импульсно-периодический Nd:YAG-лазер с длиной волны излучения 1.06 мкм и длительностью импульса около 130 нс. Частота следования импульсов могла изменяться от 1 до 5 кГц, а средняя мощность излучения зависела от частоты повторения и тока накачки и достигала 5 Вт. Излучение фокусировалось на поверхность металлической мишени в пятно диаметром от 10 до 60 мкм, плотность энергии на мишени составляла 20–50 Дж/см² (в зависимости от выбранной линзы). Второй тип источника излучения – лазер на парах меди с длиной волны 0.511 мкм, длительностью импульса 20 нс, частотой следования импульсов 7.5 кГц, средней мощностью до 3 Вт. В этом случае плотность энергии на поверхности мишени была около 30 Дж/см², а диаметр сфокусированного пятна составлял от 10 до 60 мкм. Лазерное излучение фокусировалось на металлическую мишень толщиной 1–2 мм, находящуюся под слоем выбранной жидкости. При этом кювета с жидкостью находилась на управляемом компьютером столе, который перемещал мишень под лазерным пучком. Скорость сканирования мишени и наложение пучка при последовательных перемещениях определяли общее количество лазерных импульсов, поглощаемых мишенью. В ряде случаев для уменьшения оптической толщины образующегося над мишенью коллоидного раствора абляция осуществлялась в протоке тонкого слоя жидкости над мишенью, при этом типичная скорость прокачки жидкости составляла несколько сантиметров в секунду.

3. Результаты

При абляции мишени в жидкости стационарным лазерным пучком образуется глубокий кратер. Периодические структуры возникают лишь при сканировании мишени лазерным пучком. Лазерная абляция металлического образца под тонким слоем жидкости приводит к заметному изменению ее спектра поглощения. Это свидетельствует о выносе материала подложки в виде наночастиц в окружающую жидкость [9–19]. Область облучения становится заметно темнее исходной поверхности и при большой плотности энергии располагается ниже нее. Типичный вид участка латунной мишени, аблиро-

ванной излучением лазера на парах меди в воде, приведен на рис.1. Видно, что на дне модифицированной области располагаются периодические структуры. Заметим, что при плотности энергии пучка, при которой начинается плавление материала подложки, структуры могут возвышаться над исходной поверхностью мишени.

Периодические структуры наблюдаются на всех исследованных образцах независимо от их кристаллографической структуры. Типичный вид облученных поверхностей представлен на рис.2. Структуры на латунной, бронзовой и вольфрамовой подложках в общем подобны

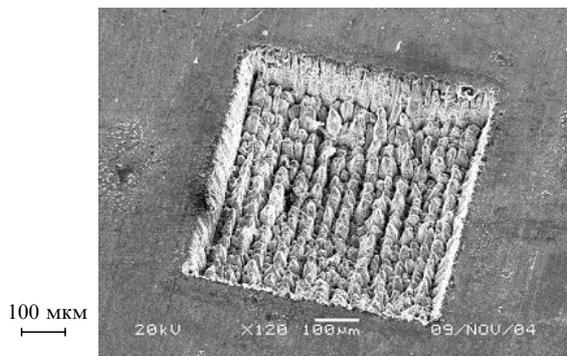


Рис.1. Вид аблированной поверхности, образующейся при абляции латунной мишени под слоем воды излучением лазера на парах меди. Плотность энергии 4 Дж/см².

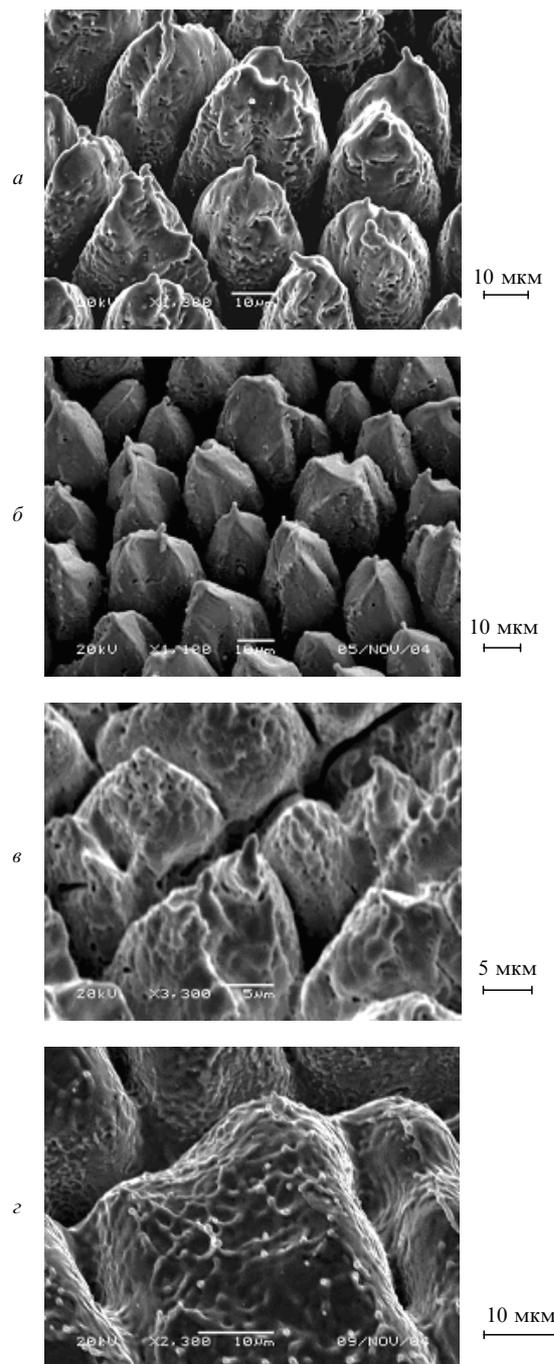


Рис.2. Вид периодических структур, образующихся при абляции металлических мишеней под слоем жидкости излучением лазера на парах меди. Используются бронзовая подложка в этаноле (а), латунная подложка в воде (б), вольфрамовая подложка в этаноле (в) и медная подложка в этаноле (г).

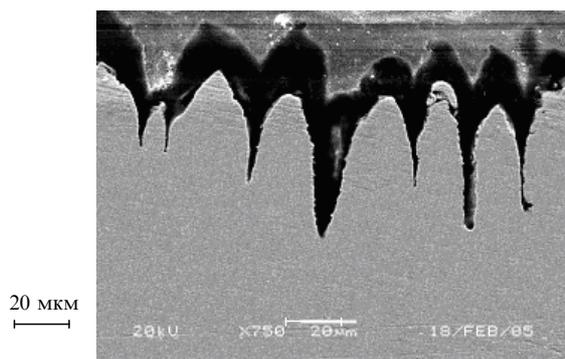


Рис.3. Сечение подложки с массивом микроконусов, образующимся при абляции латунной мишени под слоем этанола. Плотность энергии излучения лазера на парах меди 16 Дж/см^2 . Снимок сделан с помощью сканирующего электронного микроскопа.

друг другу. Они представляют собой плотно стоящие конусы с небольшими заострениями на концах. Иначе выглядят структуры на медной подложке, где таких заострений может быть несколько (рис.2,з).

При рассмотрении среза массива микроконусов, перпендикулярного плоскости поверхности, наблюдается глубокое проплавление материала подложки (рис.3). Видно, что конусы, образующие микроструктуру, разделены узкими и глубокими каналами.

Зависимость периода структур от диаметра лазерного пучка находилась следующим образом. С помощью оптического микроскопа определялись расстояния между вершинами соседних конусов, полученных при фиксированном диаметре лазерного пучка на поверхности мишени. Значение максимума на гистограмме и принималось за характерный период микроструктур, полученных при заданном диаметре лазерного пучка. Зависимость периода структур от диаметра лазерного пучка представлена на рис.4; видно, что в диапазоне $1 - 50 \text{ мкм}$ она линейна.

Интересно отметить, что, в отличие от других металлов, при абляции латунной мишени в вакууме периодические структуры не образуются [21–25]. Аблированная поверхность и прилегающие к ней области покрыты белым металлическим налетом, по всей видимости, цинком.

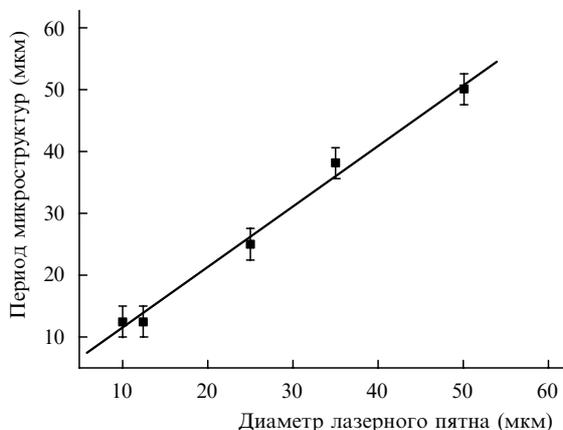


Рис.4. Зависимость периода микроструктур, полученных при лазерной абляции латунной подложки в воде, от диаметра лазерного пятна на поверхности мишени. Плотность энергии излучения около 25 Дж/см^2 .

4. Обсуждение

При получении периодических структур методом лазерной абляции происходит вынос вещества с поверхности образца, поэтому при разной плотности энергии излучения лазера, на которой находится массив микроконусов относительно подложки, различна. Глубокое, или так называемое кинжальное проплавление обусловлено вытеснением расплава образца парами жидкости [35]. Вынос расплава происходит вдоль поверхности конусов, что приводит к образованию кончиков на структурах. Однако в случае медной подложки наблюдаются многочисленные кончики на вершинах структур, поскольку структуры заканчиваются достаточно плоскими площадками (см. рис.2,з).

При неподвижной мишени взаимодействие лазерного излучения с материалом подложки приводит к возникновению кратера. Одним из ключевых условий образования структур является сканирование заданной площадки, на которой предполагается их рост. Скорость сканирования, необходимая для образования периодических структур, определяет число поглощенных поверхностью лазерных импульсов и напрямую зависит как от свойств материала, так и от плотности энергии излучения. При фиксированной плотности энергии излучения уменьшение скорости сканирования приводит к большему выносу вещества в окружающую жидкость и, следовательно, к увеличению глубины аблированной области мишени, в которой располагаются структуры.

Зависимость периода структур от диаметра лазерного пучка на поверхности мишени является отличительной особенностью абляции в жидкостях. Например, период трехмерных периодических структур, образующихся при абляции твердых тел в вакууме или газах, определяется материальными константами мишени, такими как коэффициент поверхностного натяжения расплава и т. д. [21–25].

Как правило, в пределах лазерного пучка на мишени наблюдается несколько периодов структуры. В рассматриваемом случае динамика расплава определяется уже не градиентом поверхностного натяжения вдоль поверхности расплава, а давлением паров окружающей мишень жидкости. Поскольку размер парового облака над ванной проплава зависит от ее площади, а следовательно, и от диаметра лазерного пучка на поверхности мишени, то период структур при абляции в жидкости задается именно геометрическими параметрами излучения. При лазерной абляции легкоплавких металлов (свинец, олово) формирование рельефа на поверхности расплава происходит вследствие давления отдачи паров самой мишени [22, 23]. В нашем же случае все исследованные мишени имеют высокую температуру плавления, вследствие чего давление паров самой мишени значительно меньше давления паров окружающей жидкости, в которую погружена мишень.

Можно предполагать, что линейность зависимости периода от диаметра лазерного пучка должна нарушаться при больших диаметрах вследствие развития мелко-масштабных неустойчивостей с малым поперечным размером внутри лазерного пятна.

Образование периодических микроструктур может существенно изменять распределение интенсивности лазерного излучения на мишени. В отличие от лазерного облучения плоской поверхности мишени под слоем жид-

кости, попадание лазерного излучения на развитую поверхность (поверхность с периодической структурой) приводит к локализации излучения в каналах структур. В узком канале кинжального проплавления свет, многократно отраженный от боковых граней структур, полностью поглощается как материалом стенок, так и средой, находящейся в канале. В результате поглощения энергии лазерного пучка стенками канала в нем создаются условия, вызывающие высокое давление и температуру свыше 1000 °С. Следовательно, в малом объеме канала вещество жидкости способно переходить в сверхкритическое состояние, что может привести к изменению свойств наночастиц, получаемых при лазерной абляции.

Особенности структур, наблюдаемых на медной подложке, связаны, по-видимому, с ее большой теплопроводностью ($352 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$), которая существенно увеличивается с понижением температуры по сравнению с другими исследованными металлами (для латуни и вольфрама она составляет 120 и $118 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ при 1000 К) [36]. Вследствии этого у медных подложек возможно образование меньшей ванны проплава и более быстрая ее кристаллизация, чем в случае латунных или бронзовых. Поэтому в случае меди следует ожидать весьма узкого канала кинжального проплавления.

Зависимость периода структур от диаметра пучка в вакууме отличается от аналогичной зависимости в случае абляции в жидкости. Период структур при абляции в вакууме связан с капиллярными свойствами расплава. При абляции в жидкости с малой (по сравнению со скоростью абляции) скоростью сканирования в пределах лазерного пучка формируется отверстие с крутыми склонами, хорошо отражающими лазерное излучение в направлении его дна. Вследствие этого плавление мишени на склоне практически прекращается, а пучок пленяется в отверстии. Новое отверстие начинает формироваться лишь тогда, когда большая часть сканирующего пучка выходит из предыдущего отверстия.

Отсутствие структур на латунной мишени при облучении в вакууме объясняется, по-видимому, селективным удалением цинка, имеющего меньшую удельную теплоту испарения. При абляции под жидкостью цинк остается, в основном, в мишени вследствие высокого давления паров окружающей жидкости.

5. Выводы

Таким образом, показано, что абляция металлических мишеней под слоем жидкости приводит к образованию периодических структур. Они представляют собой микроконусы с заостренными вершинами и отделены друг от друга длинными узкими каналами, уходящими в глубь материала мишени. Отличительной особенностью структур является зависимость их периода от диаметра лазерного пучка. Образование таких структур может влиять на характеристики наночастиц, получаемых при этом в жидкости, что требует дополнительных исследований. Образование периодических структур необходимо учитывать при использовании лазерной абляции твердых тел в жидкостях в качестве метода дезактивации радиоактивно-загрязненных поверхностей.

Работа частично поддержана грантами РФФИ № 00-15-96636, 04-02-81021 и 05-02-08311.

1. Shafeev G.A., Simahkin A.V. *Appl. Phys. A*, **54** 311 (1992).
2. Brook M.R., Shafeev G.A. *Appl. Surf. Sci.*, **54**, 336 (1992).
3. Simakin A.V., Shafeev G.A. *Laser Phys.*, No 3, 610 (1994).
4. Simahkin A.V., Shafeev G.A. *Appl. Surf. Sci.*, **86**, 422 (1995).
5. Shafeev G.A., Bellard L., Themlin J.-M., Fauquet-Ben Ammar C., Cros A., Marine W. *Appl. Phys. Lett.*, **68** (6), 773 (1996).
6. Dolgaev S.I., Lyalin A.A., Shafeev G.A., Voronov V.V. *Appl. Phys. A*, **63**, 75 (1996).
7. Dolgaev S.I., Voronov V.V., Shafeev G.A., Fauquet-Ben Ammar C., Themlin J.-M., Cros A., Marine W. *Appl. Surf. Sci.*, **109–110**, 559 (1997).
8. Shafeev G.A., Obratsova E.D., Pimenov S.M. *Appl. Phys. A*, **65**, 29 (1997).
9. Sibbald M.S., Chumanov G., Cotton T.M. *J. Phys. Chem.*, **100**, 4672 (1996).
10. Yeh M.-S., Yang Y.-S., Lee Y.-P., Lee H.-F., Yeh H.-F., Yeh C.-S. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 6851 (1999).
11. Kamat P.V., Flumiani M., Hartland G.V. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 3123 (1998).
12. Takami A., Kurita H., Koda S. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1226 (1999).
13. Link S., Burda C., Nikoobakht B., El-Sayed M.A. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 6152 (2000).
14. Dolgaev S.I., Simakin A.V., Voronov V.V., Shafeev G.A., Bozon-Verduraz F. *Appl. Surf. Sci.*, **186**, 546 (2002).
15. Simakin A.V., Voronov V.V., Shafeev G.A., Brayner R., Bozon-Verduraz F. *Chem. Phys. Lett.*, **348**, 182 (2001).
16. Anikin K.V., Melnik N.N., Simakin A.V., Shafeev G.A., Vitukhnovsky A.G. *Chem. Phys. Lett.*, **366**, 357 (2002).
17. Бозон-Вердюра Ф., Брайнер Р., Воронов В.В., Кириченко Н.А., Симакин А.В., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **33** (8), 714 (2003).
18. Simakin A.V., Voronov V.V., Kirichenko N.A., Shafeev G.A. *Appl. Phys. A*, **79**, 1127 (2004).
19. Казакевич П.В., Воронов В.В., Симакин А.В., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **34** (10), 951 (2004).
20. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Гидродинамика* (М.: Наука, 1988).
21. Брайловский А.Б., Дорофеев И.А., Езерский А.Б., Ермаков В.А., Лучин В.И., Семёнов В.Е. *ЖТФ*, **61** (31), 129 (1991).
22. Агеев В.П., Горбунов А.А., Конов В.И. *Квантовая электроника*, **16** (6), 1214 (1989).
23. Ursu I., Mihailescu I.N., Popa Al., Prokhorov A.M., Ageev V.P., Gorbunov A.A., Kopov V.I. *J. Appl. Phys.*, **58** (10), 3909 (1985).
24. Голубев В.Н., Дорофеев И.А., Либенсон М.Н., Лучин В.И. *Письма в ЖТФ*, **17** (24), 67 (1991).
25. Brailovsky A.V., Gaponov S.V., Luchin V.I. *Appl. Phys. A*, **61**, 81 (1995).
26. Sanchez F., Morenza J.L., Aguiar R., Delgado J.C., Varela M. *Appl. Phys. Lett.*, **69** (5), 620 (1996).
27. Her T.-H., Finlay R.F., Wu C., Deliwala S., Mazur E. *Appl. Phys. Lett.*, **73** (12), 1673 (1998).
28. Pedraza A.J., Fowlkes J.D., Lowndes D.H. *Appl. Phys. Lett.*, **74** (16), 2322 (1999).
29. Воронов В.В., Долгаев С.И., Лаврищев С.В., Лялин А.А., Симакин А.В., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **30**, 710 (2000).
30. Voronov V.V., Dolgaev S.I., Lavrishev S.V., Lyalin A.A., Simakin A.V., Shafeev G.A. *Phys. Vibrations*, **7** (3), 131 (2000).
31. Voronov V.V., Dolgaev S.I., Lavrishev S.V., Lyalin A.A., Simakin A.V., Shafeev G.A. *Appl. Phys. A*, **73**, 177 (2001).
32. Simakin A.V., Voronov V.V., Shafeev G.A. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **5121**, 103 (2003).
33. Емельянов В.И. *Квантовая электроника*, **28** (1), 2 (1999).
34. Емельянов В.И., Каримов И.М. *Письма в ЖТФ*, **31**, 84 (2005).
35. Бункин Ф.В., Трибельский М.И. *УФН*, **130**, 2 (1980).
36. *Физические величины (справочник)*. Под ред. И.С.Григорьева, Е.З.Мейлихова (М.: Энергоатомиздат, 1991).