

# Образование наноструктур на поверхности тантала при его лазерной абляции в воде

Е.В.Бармина, М.Барбероглу, В.Зорба, А.В.Симакин, Э.Стратакис, К.Фотакис, Г.А.Шафеев

*Экспериментально исследован процесс образования наноструктур на поверхности танталовой мишени при ее абляции в воде короткими лазерными импульсами. Использовались три источника лазерного излучения: неодимовый лазер с длительностью импульса 350 пс, эксимерный лазер с длиной волны 248 нм и длительностью импульса 5 пс и титан-сапфировый лазер с длительностью импульса 180 фс. Морфология полученных наноструктур исследована с помощью нанопрофилометра и сканирующего электронного микроскопа с полевой эмиссией. Показано, что средний размер структур на поверхности мишени зависит от плотности энергии лазерного пучка и составляет ~200 нм при плотности энергии, близкой к порогу плавления тантала, и длительности импульса 350 пс, а их поверхностная плотность достигает  $10^6 \text{ см}^{-2}$ . При длительности импульса 5 пс средний размер структур равен 60–70 нм. Образование наноструктур сопровождается изменением спектра поглощения поверхности тантала в УФ и видимой областях. Обсуждаются возможные механизмы образования наноструктур и их потенциальные применения.*

**Ключевые слова:** лазерная абляция, поверхностные наноструктуры.

## 1. Введение

Взаимодействие лазерного излучения с твердыми телами характеризуется разнообразными неустойчивостями, приводящими к развитию пространственных структур. Как правило, различают крупномасштабные и мелкомасштабные структуры. Первые обусловлены перемещением расплава, образующегося при импульсном лазерном воздействии на мишень, под действием капиллярных сил. В типичных условиях их характерный размер составляет десятки микрометров. Пространственный масштаб так называемых мелкомасштабных структур по порядку величины близок к длине волны лазерного излучения. Их образование обусловлено интерференцией лазерного излучения с поверхностной электромагнитной волной, возбуждаемой им в твердом теле. Картина интерференции стационарна в силу синфазности этих волн, а соответствующий ей рельеф поверхности может возникнуть вследствие целого ряда процессов, скорость которых зависит от температуры (окисление, сублимация и т. д.).

Лазерная абляция твердых тел в жидкостях также сопровождается образованием структур на мишени. При этом, однако, физические механизмы их возникновения

совершенно иные. Это связано с фазовым переходом в жидкости, граничащей с расплавом на поверхности мишени. При достаточно большой плотности лазерной энергии происходит плавление поверхностного слоя мишени, являющейся твердой при комнатной температуре. Окружающая мишень среда, жидкая при нормальных условиях, переходит при этом в газообразное состояние. При достаточно малой длительности лазерного импульса одновременно с перегретой жидкостью вблизи мишени некоторое время существует также область повышенного давления, так что параметры вещества, прилегающего к мишени, могут становиться сверхкритическими. Волна давления взаимодействует со слоем расплава на поверхности мишени и вызывает его пространственное перераспределение. При длительности импульса менее 1 нс такое вязкое взаимодействие приводит к образованию наноструктур на поверхности твердого тела. Подобные наноструктуры были впервые обнаружены на серебре [1], а затем и на золоте [2] при лазерной абляции мишеней из этих металлов в некоторых жидкостях. Появление наноструктур сопровождается изменением спектра поглощения мишени – возникают дополнительные полосы поглощения вблизи плазмонных резонансов для наночастиц соответствующих металлов.

Теоретическое описание процесса образования наноструктур при лазерной абляции мишеней в жидкостях под действием коротких лазерных импульсов в настоящее время не может быть осуществлено. Это обусловлено сложностью задачи, включающей в себя совместное решение уравнения теплопроводности и уравнения Навье–Стокса, описывающего гидродинамические течения при наличии фазового перехода в обеих контактирующих средах – металле и жидкости. Поэтому накопление экспериментальных данных об образовании таких наноструктур на других материалах имеет самостоятельную ценность. В связи с этим в настоящей работе в качестве материала мишени был выбран тантал.

**Е.В.Бармина, 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: shafeev@kapella.gpi.ru

**М.Барбероглу, В.Зорба, С.Фотакис.** Institute of Electronic Structure and Laser, Foundation for Research & Technology-Hellas, P.O. Box 1527, Heraklion 711 10, Greece; Physics Department, University of Crete, Heraklion 714 09, Greece

**Э.Стратакис.** Institute of Electronic Structure and Laser, Foundation for Research & Technology-Hellas, P.O. Box 1527, Heraklion 711 10, Greece; Materials Science and Technology Department, University of Crete, Heraklion 710 03, Greece

Выбор тантала обусловлен также его уникальными физико-химическими свойствами. Это тугоплавкий металл с температурой плавления  $\sim 3000^\circ\text{C}$ , характеризующийся высокой химической инертностью. Его естественный оксид  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  имеет высокую электрическую прочность и пассивирует поверхность металла от окисления даже при повышенных температурах. Эти качества тантала делают его привлекательным для разнообразных применений – от медицины до микроэлектроники.

Таким образом, целью настоящей работы являлось получение наноструктур на поверхности тантала при его абляции в жидкости лазерным излучением с пикосекундной длительностью импульса, исследование их морфологии и зависимости от экспериментальных параметров.

## 2. Техника эксперимента

В качестве мишеней использовались пластинки тантала толщиной 100 мкм. Перед облучением мишени механически шлифовались либо полировались до необходимой степени шероховатости. Мишени находились в дне стеклянной кюветы, которая наполнялась водой.

Для получения наноструктур на поверхности тантала использовались три источника лазерного излучения. Первый – Nd:YAG-лазер, работающий в импульсном режиме с длиной волны 1.06 мкм, длительностью импульса 350 пс при частоте повторения импульсов 300 Гц. В данном случае кювета располагалась на управляемом компьютером столике для ее перемещения с заданной скоростью. Второй источник – KrF-лазер с длиной волны 248 нм, длительностью импульса 5 пс и частотой повторения 10 Гц. В этом случае облучение проводилось в стационарном режиме. В качестве третьего источника применялся Ti:сапфировый лазер с длительностью импульса 180 фс, длиной волны 800 нм и частотой повторения импульсов 1 кГц.

Лазерное излучение во всех случаях фокусировалось на мишень сквозь слой жидкости толщиной несколько миллиметров. Площадь сечения пучка в плоскости мишени определялась по размерам модифицированной области.

Для исследования морфологии облученной поверхности применялись микроскопы двух типов. Мишень, облученная Nd:YAG-лазером, изучалась с помощью нанопрофилометра NPK 2000 (атомно-силовой микроскоп, АСМ), а остальные мишени исследовались на сканирующем электронном микроскопе с полевой эмиссией. Спектры поглощения наноструктур тантала, полученных при воздействии лазерного излучения, регистрировались с помощью спектрометра Shimadzu UV-3600 в режиме зеркального отражения и спектрометра Perkin-Elmer с интегрирующей сферой.

## 3. Результаты экспериментов и их обсуждение

Вид начальной поверхности танталовой мишени представлен на рис.1. Это механически отполированная поверхность, характеризующаяся рельефом со среднеквадратичной амплитудой  $\sim 50$  нм. Топология поверхности тантала после абляции под слоем воды излучением Nd:YAG-лазера с длительностью импульса 350 пс показана на рис.2. Поверхность танталовой мишени усеяна нанобразованиями высотой 200–250 нм. Поперечные

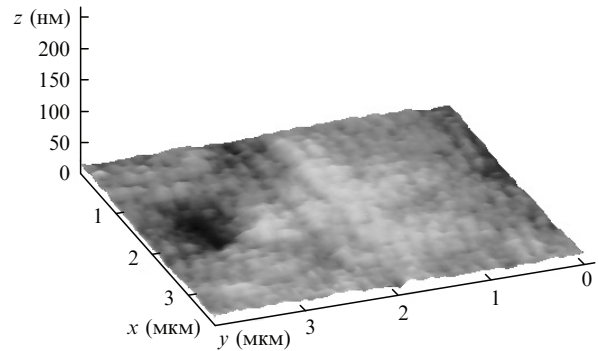


Рис.1. АСМ-изображение исходной поверхности танталовой мишени.

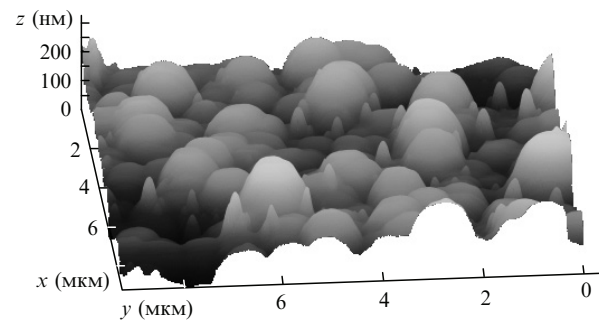


Рис.2. АСМ-изображение танталовой мишени после облучения ее сквозь слой воды при плотности энергии  $0.31 \text{ Дж/см}^2$ . Длительность импульса 350 пс, длина волны 1.06 мкм.

размеры наноструктур зависят от плотности энергии лазерного пучка на поверхности мишени. Для установления этой закономерности была измерена зависимость среднего поперечного размера структур от плотности энергии, приведенная на рис.3. Видно, что с уменьшением плотности энергии средний размер структур уменьшается до 200–300 нм и происходит заметное сокращение доли структур с поперечным размером порядка 1 мкм. При использовании KrF-лазера было замечено уменьшение среднего поперечного размера наноструктур примерно в пять раз. Общий вид поверхности представлен на рис.4,а.

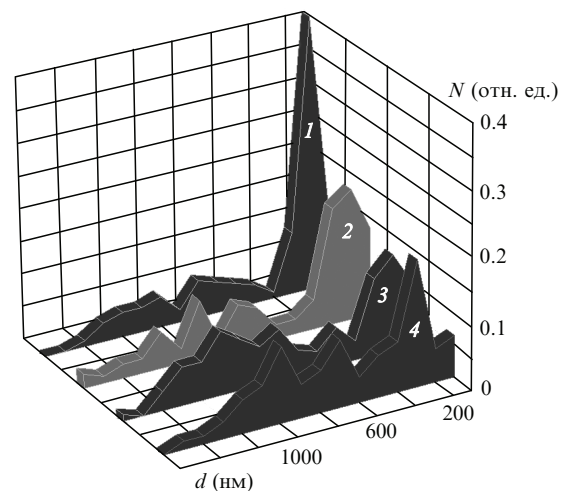


Рис.3. Распределение по поперечным размерам  $d$  структур на поверхности тантала, подвергнутой воздействию лазерного излучения с длительностью импульса 350 пс сквозь слой воды, при плотности энергии лазерного пучка на мишени  $J = 0.29$  (1),  $0.36$  (2),  $0.43$  (3) и  $0.45 \text{ Дж/см}^2$ .

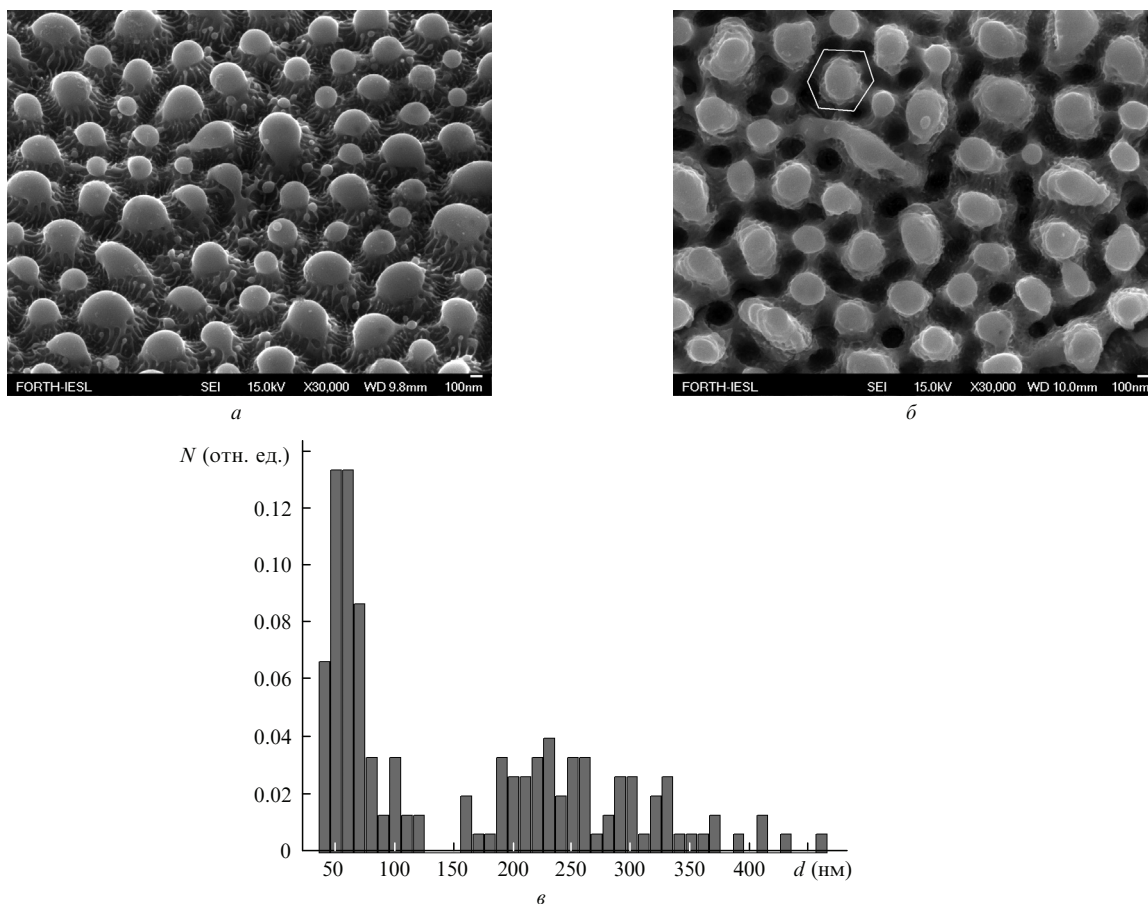


Рис.4. Общий вид (а) и вид по нормали (б) наноструктурированной поверхности тантала после воздействия лазерного излучения с длиной волны 248 нм и длительностью импульса 5 пс, а также распределение наноструктур по поперечному размеру  $d$  (в).

Обращает на себя внимание заметное увеличение площади поверхности мишени в результате лазерной абляции в жидкости. Плотность наноструктур, оцененная из рис.4, составляет  $10^6 \text{ см}^{-2}$ . Действительно, в результате абляции на поверхности тантала возникают не только возвышения, но и многочисленные складки, впадины и т. д. Каждая наноструктура окружена углублениями, число которых варьируется от четырех до шести, а симметрия близка к гексагональной (на рис.4,б центры отверстий соединены многоугольником). По-видимому, формирование локальных возвышенностей происходит благодаря переносу расплава металла из этих углублений. Косвенным образом это подтверждается наличием застывших струй металла, оканчивающихся округлой каплей (рис.4,а). Наблюдающаяся на рис.4,б симметрия углублений вокруг нановыступов, по-видимому, связана с симметрией потоков перегретого водяного пара над поверхностью расплава мишени, образующихся во время лазерного импульса и спустя некоторое время после него [1]. Температура плавления тантала составляет  $\sim 3000^\circ\text{C}$ , и такова же температура прилегающего к расплаву слоя воды. Расплав перемещается из углублений в центр симметрии вследствие вязкого взаимодействия и затем застывает, о чем свидетельствует гладкая поверхность. Гладкость вершин наноструктур косвенным образом указывает на то, что растворение материала мишени в воде, находящейся в сверхкритическом состоянии, если и происходит, то не дает существенного вклада в рост наноструктур. Действительно, если бы растворение тантала в такой воде имело место, то после остывания воды осаж-

дение растворенного материала из пересыщенного водного раствора приводило бы к дендритным, а не гладким образованиям. Кроме того, растворение в чистой, находящейся в сверхкритическом состоянии воде протекает с меньшей скоростью, чем в водных растворах солей или щелочей, как это было показано в случае растворения сапфира при лазерном воздействии на его границу с водными растворами [3].

Наблюдаемая симметрия отверстий может быть связана с развитием неустойчивости на границе раздела перегретой воды и расплавленного слоя мишени. Наиболее близкой из известных неустойчивостей является неустойчивость Рэлея – Тейлора, заключающаяся в образовании периодических замкнутых вихрей в жидкости, находящейся между двумя вращающимися цилиндрами [4]. В рассматриваемом случае аналогом цилиндра может являться углубление в поверхности мишени, которая далека от идеально отполированной. Еще одной возможностью образования симметричных углублений является дефектно-деформационная неустойчивость, возникающая вследствие многоимпульсного лазерного воздействия на мишень [5]. Однако такая неустойчивость не имеет явно выраженного пространственного масштаба с характерным поперечным размером 100–200 нм. Она может развиваться на фоне гидродинамической неустойчивости на границе расплав – перегретая вода. Таким образом, вопрос о механизме образования наноструктур при лазерной абляции в жидкостях пока остается открытым.

Отметим, что использование сканирующего электронного микроскопа с полевой эмиссией позволяет полу-



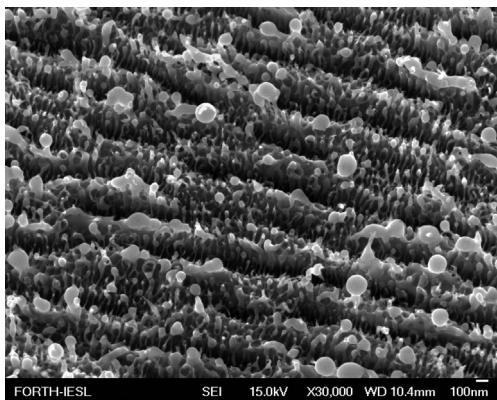


Рис.5. Морфология поверхности тантала после воздействия излучения фемтосекундного лазера.

чать более детальные изображения наноструктур по сравнению с изображениями, получаемыми в АСМ.

Наноструктуры на поверхности тантала, формирующиеся при абляции излучением Ti: сапфирового лазера, показаны на рис.5. Следует обратить внимание на появление мелкомасштабных периодических структур, возникающих при интерференции падающего лазерного пучка с возбуждаемой им поверхностной электромагнитной волной.

Поскольку наноструктурирование поверхностей серебра и золота приводит к изменениям спектров поглощения [1, 2], нами были измерены спектры поглощения исходной и наноструктурированной поверхностей тантала. Спектры поглощения наноструктурированного тантала содержат пики, положение которых близко к теоретически рассчитанному для плазмонного резонанса наночастиц этого металла. Для наночастиц тантала диаметром 10 нм эти пики находятся вблизи 280 и 640 нм [6], тогда как измеренные в настоящей работе пики расположены в диапазонах 280–300 и 620–640 нм в зависимости от параметров лазерного излучения (рис.6). По аналогии с ранее опубликованными данными о наноструктурах на поверхности серебра [1] такое совпадение можно приписать плазмонным колебаниям свободных электронов в наноструктурах на поверхности танталовой мишени. При этом отличие положения измеренных пиков от положения теоретически найденных представляется естественным, т. к. размеры наноструктур на тантале существенно

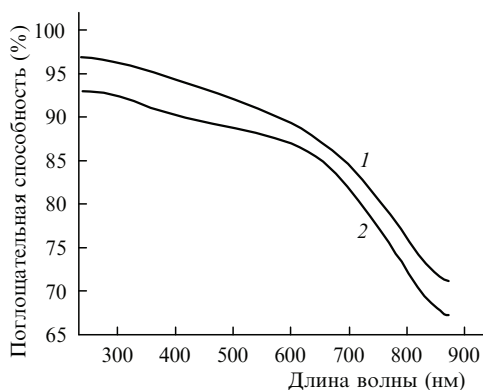


Рис.6. Нормированные на спектр поглощения полированного алюминия спектры поглощения исходной поверхности тантала (1) и его наноструктурированной поверхности, полученной после воздействия лазерного излучения с длительностью импульса 350 пс и длиной волны 1.06 мкм (2).

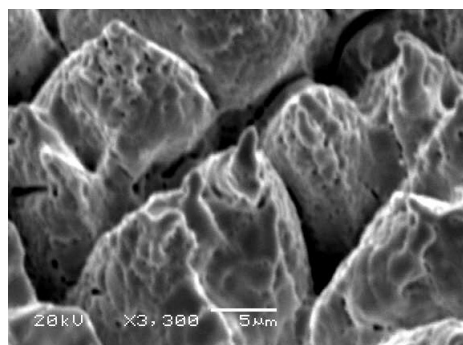
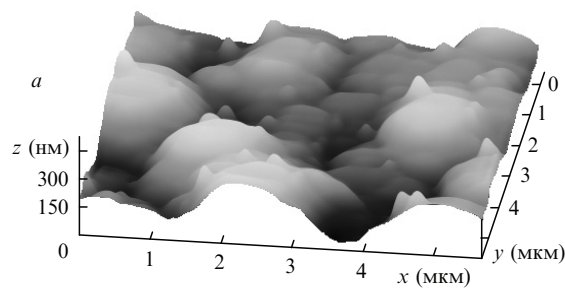


Рис.7. Сопоставление морфологий поверхностей тантала и вольфрама при их абляции в жидкостях лазерными импульсами различной длительности: Та, 350 пс, вода, настоящая работа (а) и W, 20 нс, этанол, работа [7] (б).

больше 10 нм. Одновременное наблюдение мелкомасштабных периодических структур и наноструктур, типичных для абляции в жидкостях, подчеркивает их различную природу.

Как видно из фотографий наноструктур, многие из них заканчиваются небольшим возвышением, как правило находящимся в максимуме рельефа. Такая морфология весьма близка к наблюдавшейся ранее при абляции некоторых металлов в жидкостях. Сопоставление наноструктур проводится на рис.7, где приведены изображения поверхности тантала и поверхности вольфрама после его абляции в этаноле излучением лазера на парах меди с длительностью импульса 20 нс [7]. В последнем случае образование показанного на рис.7,б заострения объяснялось течением расплава вдоль поверхности микроконусов под действием давления паров жидкости, нагреваемой поверхностью мишени. Очевидно, что аналогичный процесс происходит на существенно меньших пространственных масштабах, сопоставимых с размерами исследуемых в настоящей работе наноструктур. Расплав из углублений, окружающих возвышенности, вытесняется вдоль их боковых поверхностей к вершинам. При достаточно большой плотности энергии толщина расплавленного слоя велика, и часть его может отрываться от поверхности мишени и попадать в объем жидкости в виде наночастиц.

#### 4. Заключение

Таким образом, в настоящей работе экспериментально исследован процесс образования наноструктур на поверхности тантала при его абляции в воде короткими лазерными импульсами длительностью от 180 фс до 350 пс. Характерный размер формирующихся структур составляет ~200 нм при длительности импульса 350 пс и 60–70 нм при длительности импульса 5 пс и зависит не

столько от длины волны, сколько от плотности энергии лазерного излучения на мишени. Типичная плотность структур равна  $10^6 \text{ см}^{-2}$ . В случае абляции тантала импульсами фемтосекундной длительности наноструктуры возникают одновременно с мелкомасштабными периодическими структурами, период которых связан с длиной волны лазерного излучения. Образование наноструктур на поверхности тантала сопровождается возникновением дополнительных полос поглощения в УФ и видимой областях спектра поглощения мишени. Положение этих полос удовлетворительно описывается плазмонным резонансом электронов в наноструктурированном тантале. Наноструктурирование поверхности тантала путем лазерной абляции в жидкости имеет ряд интересных практических применений в медицине, электронике и других областях.

Работа была частично поддержана грантами РФФИ № 07-02-00757, 07-01-12209 и 08-07-91950, а также грантом научной школы № 8108.2006.2.

1. Заведеев Е.В., Петровская А.В., Симакин А.В., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **36** (10), 978 (2006).
2. Lau Truong S., Levi G., Bozon-Verduraz F., Petrovskaya A.V., Simakin A.V., Shafeev G.A. *Appl. Phys. A*, **89** (2), 373 (2007).
3. Долгаев С.И., Карасев М.Е., Кулевский Л.А., Симакин А.В., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **31** (7), 593 (2001).
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Гидродинамика* (М.: Физмалит, 2001).
5. Емельянов В.И., Каримов К.М. *Письма в ЖТФ*, **31** (6), 84 (2005).
6. Creighton J.A., Eadon D.G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 3881 (1991).
7. Казакевич П.В., Воронов В.В., Симакин А.В., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **34** (10), 951 (2004).