

09.2;09.3

Механизм образования суправолновых микроструктур на поверхностях металлов линейно поляризованным ультракороткоимпульсным лазерным излучением

© В.С. Макин^{1,2}, Р.С. Макин³¹ Филиал Корпорации космических систем специального назначения „Комета“ — Научно-проектный центр оптоэлектронных комплексов наблюдения, Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого — Институт ядерной энергетики, Сосновый Бор, Ленинградская обл., Россия³ Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва, Россия

E-mail: vladimir.s.makin@gmail.com

Поступило в Редакцию 3 июля 2023 г.

В окончательной редакции 18 сентября 2023 г.

Принято к публикации 19 сентября 2023 г.

На основе анализа экспериментальных данных по эволюции нано- и микрорельефа поверхности металла, облучаемого сериями импульсов линейно поляризованного лазерного излучения, и на основе нелинейной математической модели образования пространственных периодов упорядоченных структур предложена модель формирования суправолновых структур. Она базируется на учете взаимной интерференции поверхностных плазмон-поляритонов близких направлений распространения и применима для окисляющихся металлов.

Ключевые слова: металл, поверхностный плазмон-поляритон, универсальная поляритонная модель, морфология поверхности, нано-/микрорешетка, окисная пленка.

DOI: 10.61011/PJTF.2023.21.56462.19673

Модель образования субволновых резонансных периодических структур ультракороткоимпульсным лазерным излучением (ЛИ) на поверхностях металлов впервые была предложена и подтверждена экспериментами в работе [1]. В последнее десятилетие появилось большое число публикаций по наблюдению образования взаимосвязанных суправолновых нано- и микрорешеточных структур (далее просто структур) на поверхностях металлов и полупроводников под действием ультракороткоимпульсного ЛИ. Однако объяснение образования суправолновых структур дано лишь для случая их нормальной ориентации ($\mathbf{g} \parallel \mathbf{E}$) [2]; механизм образования аномально ориентированных ($\mathbf{G} \perp \mathbf{E}$) структур не предложен [3–7]. Здесь \mathbf{E} — вектор напряженности электрического поля ЛИ; строчными и заглавными буквами \mathbf{g} и \mathbf{G} обозначены векторы решеток (структур) нормальной и аномальной ориентации соответственно. В последние годы появились экспериментальные исследования формирования так называемых термохимических лазерно-индуцированных поверхностных периодических структур (ТЛИППС) аномальной ориентации, объяснение природы образования которых вызвало затруднения [7]. Была предложена модель, основанная на рассеянии ЛИ шероховатостями поверхности металла в поверхностные плазмон-поляритоны (ППП) ТЕ-типа [8] в предположении, что \mathbf{G} — интерференционная решетка, образованная с участием ППП ТЕ-типа. В настоящей работе предложена модель образования суправолновых структур аномальной ориентации (\mathbf{G}) на основе учета взаимной интерференции ППП как одна из возможных

стадий эволюции морфологии резонансного нанорельефа ($\tilde{\mathbf{g}}$) в результате взаимной интерференции ППП близких направлений распространения. Здесь $\tilde{\mathbf{g}}$ — суперпозиция резонансных решеток с некоторым разбросом по направлениям вблизи основного, задаваемого вектором \mathbf{E} , и одинаковыми периодами.

Рассмотрим модель подробнее. При воздействии линейно поляризованного излучения (нормальное падение) образуются решетки $\tilde{\mathbf{g}}$, глубина h которых возрастает с ростом числа импульсов N , и при h порядка десятков нанометров эффективность диссипации преобразованного ЛИ в ППП сравнивается с поглощательной способностью поверхности металла. В этом случае необходим учет взаимной интерференции ППП [9]. В самоорганизующейся нелинейной диссипативной динамической системе ЛИ–металл выделяются направления наиболее эффективного возбуждения ППП (из углового спектра $\Delta\varphi$ их направлений распространения, рис. 1), что при их пространственном перекрытии и интерференции приводит к образованию крупномасштабных решеток $\tilde{\mathbf{G}}$ (с пространственным масштабом $\tilde{D} \gtrsim \lambda$; λ — длина волны ЛИ), приблизительно ортогональных \mathbf{E} [9]. Структуры $\tilde{\mathbf{G}}$ отличаются от решеток \mathbf{g} большим разбросом периодов и направлений. Однако при наличии сканирования ЛИ (скорость \mathbf{v}) осуществляется селекция направлений возбуждения ППП, особенно при $\mathbf{v} \parallel \mathbf{E}$, так что постепенно структуры $\tilde{\mathbf{g}}$ ориентируются (см., например, [10,11]) и формируется решетка, ортогональная направлению \mathbf{E} , $\mathbf{G} \perp \mathbf{E}$ — наблюдается наложение двух ортогональных решеток: \mathbf{g} и \mathbf{G} . Опыт показывает, что рост управ-

Таблица 1. Период d микроструктур \mathbf{g} нормальной ориентации и характерный пространственный масштаб \tilde{D} структур аномальной ориентации $\tilde{\mathbf{G}}$, сформированных на латуни при фиксированном числе импульсов $N_{eff} = 1600$ и различных величинах плотности энергии Q ультракороткоимпульсного ЛИ ($\lambda = 800$ nm, $\tau = 125$ fs), полученные по данным рис. 2 (векторы решеток и их периоды для случая нормальной ориентации ($\mathbf{g} \parallel \mathbf{E}$) обозначены строчными буквами, для случая аномальной ориентации — заглавными)

$Q, \text{J/cm}^2$	$d_{exp}, \mu\text{m}$	$d_{theor}, \lambda/\eta$	η	$\tilde{D}_{exp}, \mu\text{m}$	$\tilde{D}_{theor}, \lambda/\xi$	ξ
0.36	0.6; 1.2	3/4; 3/2	~ 1	1.36	2	1.18
0.45	0.6; 1.2	3/4; 3/2	~ 1	1.5	2	1.07
0.52	0.6; 1.2	3/4; 3/2	~ 1	1.66	2	~ 1
0.60	0.6; 1.2	3/4; 3/2	~ 1	1.66	2	~ 1
0.68	0.6; 1.6	3/4; 2	1.0; 1.0	3.16	4	1.02
0.82	2.8	4	1.14	6.31	8	1.02
1.06	2.8	4	1.14	7.1	9	1.01

Примечание. Для d_{exp} и d_{theor} указаны два значения периода структур, которые формируются в одной зоне облучения при данной величине Q (как правило, пространственно разнесенные по зоне облучения). Последняя строка таблицы содержит данные по решеткам из работы [12] (рис. 8).

ляющего параметра (плотности энергии Q или числа импульсов N) приводит к скачкообразному изменению периода \tilde{D} (см., например, экспериментальные данные на рис. 2, полученные на латуни [12]). Это изменение обусловлено действием двух факторов: во-первых, с ростом N (или Q) сужается угловой спектр $\Delta\varphi$; во-вторых, периоды решеток \mathbf{g} являются дискретными и возрастают с ростом Q [13]. Их увеличение вызывает дискретный рост величины \tilde{D} (см. табл. 1, полученную по данным рис. 2; f — пространственная частота структур). Дискретные значения теоретического периода d_{theor} решетки \mathbf{g} получены на основе нелинейной математической модели (НММ) формирования пространственных периодов структур в рамках универсальной поляритонной модели (УПМ) лазерно-индуцированного разрушения конденсированных сред [2,14] и подтверждаются экспериментами [15,16]. В табл. 1 использованы следующие обозначения: η — действительная часть комплексного показателя преломления границы раздела воздух–латунь для ППП; ξ характеризует отличие теоретического периода \tilde{D}_{theor} от экспериментального периода \tilde{D}_{exp} решетки $\tilde{\mathbf{G}}$ и служит аналогом величины η ; d_{exp} — экспериментальное значение периода решетки \mathbf{g} . Из табл. 1 видно, что рост величины \tilde{D}_{exp} коррелирует с ростом величины экспериментального периода d_{exp} решетки \mathbf{g} и начинается при $Q = 0.68$ мДж/см². Эволюция периодов решеток \mathbf{g} определяет формирование решеток $\tilde{\mathbf{G}}$ при их пространственном перекрытии и результирующую морфологию поверхности (рис. 1 и 2).

Из геометрического рассмотрения векторов \mathbf{k}_{s1} , \mathbf{k}_{s2} и $\tilde{\mathbf{G}}$ (рис. 1) и экспериментального разброса углов $\Delta\varphi$ направлений распространения ППП получаем теоретическую оценку пространственного масштаба решетки $\tilde{\mathbf{G}}$ в диапазоне $\tilde{D}_{theor} = (2-3)k\lambda$, где величина $k = d_{theor}\eta/\lambda$ находится из третьего столбца табл. 1. Тем самым получена оценка связи между характеристиками нормальной и аномальной решеток. Приведенная оценка поясняет экспериментальный дискретный рост величины \tilde{D} , кратный λ . Изменения величины d_{exp} , как было установлено ранее [2,14,17], подчиняются последовательности поряд-

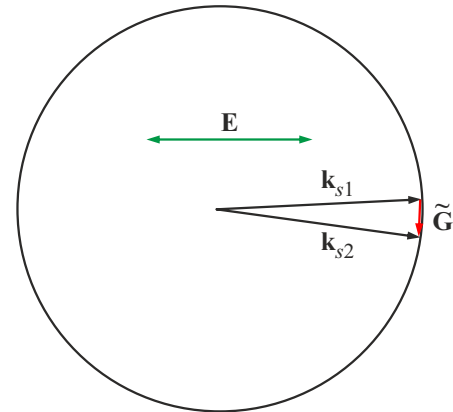


Рис. 1. Круговая векторная диаграмма, иллюстрирующая закон сохранения импульса и взаимную интерференцию поверхностных плазмон-поляритонов с волновыми векторами \mathbf{k}_{s1} , \mathbf{k}_{s2} близких направлений распространения с образованием суправолновой решетки $\tilde{\mathbf{G}}$, приблизительно ортогональной вектору \mathbf{E} .

ка Шарковского [18,19], и обусловленные ей изменения величин \tilde{D} также подчиняются порядку Шарковского, характерному для подобных нелинейных динамических систем (см., например, [2,14]).

Преобразования рельефа на латуни связаны с механизмом „записи“ структур в цикле плавление–кристаллизация. При воздействии на металлы в окислительной атмосфере „запись“ рельефа $\tilde{\mathbf{G}}$ может осуществляться в виде модуляции толщины окисной пленки (при низких величинах Q), когда трансформация рельефа сильно затруднена [13,20–26]. Обсудим особенности этого режима на примере воздействия ультракороткоимпульсного ЛИ ($\lambda = 1026$ nm, $\tau = 232$ fs, $\nu = 200$ kHz, $v = 3.5$ $\mu\text{m/s}$, диаметр пятна составляет 14.7 μm) на пленки хрома в атмосфере воздуха при низких скоростях сканирования ($v \leq 10$ $\mu\text{m/s}$) [20]. Сначала наблюдалось образование решеток \mathbf{g} ($d_{theor} = \lambda/3\eta \approx 300-40$ nm), а затем структур $\tilde{\mathbf{G}}$ (рис. 3). Оценка величины \tilde{D} , аналогичная полу-

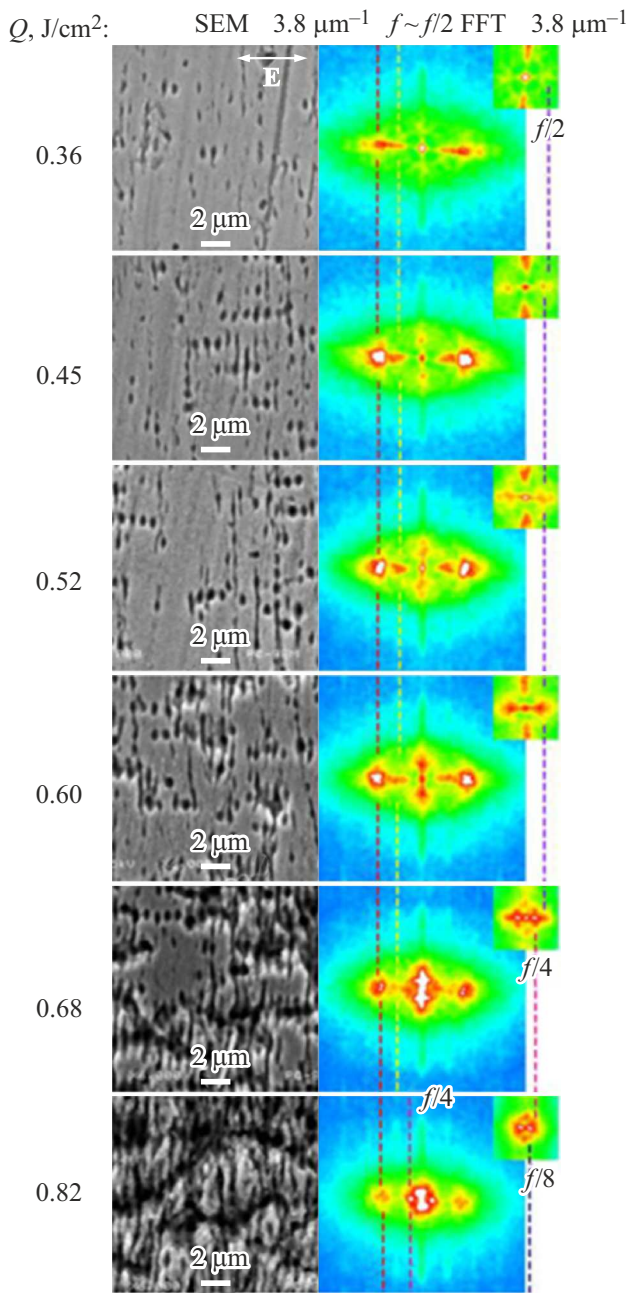


Рис. 2. Увеличенные изображения областей облучения полированной поверхности латуни серией импульсов ($N_{eff} = 1600$) линейно поляризованного лазерного излучения ($\lambda = 800$ nm, $\tau = 125$ fs), полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (левая колонка), и соответствующие им быстрые фурье-преобразования рельефа поверхности (правая колонка) при различных значениях плотности энергии лазерного излучения Q , приведенных в левой части рисунка. Перевод пространственных частот решеток f в величины периодов осуществляется с использованием соотношения $f/k \rightarrow k\lambda$ [12].

ченной для латуни, дает $\tilde{D} \leq \lambda \approx 1026$ nm, что коррелирует с данными эксперимента: $\tilde{D}_{exp} \approx 930$ nm (табл. 2).

Свойства структур \tilde{G} , согласно нашей модели, существенно отличаются от свойств резонансных структур

Таблица 2. Характерные пространственные масштабы \tilde{D}_{exp} решеток \tilde{G} , сформированных на поверхности пленки титана толщиной 90 nm под действием ЛИ с различными длинами волн в условиях сканирования излучения в направлении $v \parallel E$ [23]

Параметр		λ , nm		
		1026	513	256
\tilde{D}_{exp} , nm	Вакуум	943 ± 30	416 ± 17	182 ± 22
	Воздух	853 ± 20		
	Азот, 2.5 atm	940 ± 23		
Q , mJ/cm ²		70	50	35
v , μm/s		1	3	1

тур типа g , т.е. структур, называемых поверхностными периодическими структурами (ППС) [27], так как: 1) ориентация структур \tilde{G} может существенно отличаться от перпендикулярной E (до $20-30^\circ$) и испытывать значительный разброс по направлениям, в том числе в геометрии $v \perp E$, что наблюдалось экспериментально [8,20]; 2) для величин \tilde{D} характерен существенно больший экспериментально наблюдавшийся разброс по сравнению с d_{exp} для ППС, особенно при $v \perp E$ [24]; 3) структуры \tilde{G} являются вторичными по отношению к g ; 4) механизм их „записи“ — модуляция толщины окисной пленки; 5) структуры \tilde{G} масштабируются с длиной волны ЛИ [23] обычно $\sim \lambda$ (табл. 2); 6) в опытах с увеличением давления воздуха от $2.2 \cdot 10^{-5}$ Pa на титане наблюдался плавный переход от образования решеток с $g \parallel E$ ($d = \lambda/2\eta \approx 338$ nm) и решеток $G \perp E$ ($d = \lambda/4\xi \approx 172$ nm), причем решетки G модулируют гребни решетки g , к ППС ($d = \lambda/2\eta$) и структурам $\tilde{G} = (\tilde{D}_{exp} \approx 0.6 \mu\text{m} \approx \tilde{D}_{theor} \approx 0.67 \mu\text{m}$ при $2 \cdot 10^3$ Pa) [25]. Здесь ξ — действительная часть показателя преломления границы раздела металл–воздух для распространяющихся вдоль волноведущих выступов рельефа ППС с поперечным субволновым пространственным масштабом клиновых ППП [28]. Перечисленные экспериментальные особенности, не характерные для ППС, свидетельствуют в пользу предложенной нами модели, объясняющей образование структур \tilde{G} (ТЛИППС) на окисляющихся металлах в многочисленных экспериментах [13,20–26]. Таким образом, модель хорошо описывает результаты многочисленных экспериментов на металлах [3,7,29], окисляющихся металлах [13,20–26], полупроводниках [5] и, возможно, диэлектриках [30].

В заключение отметим, что на базе НММ и УПМ предложена модель образования суправолновых структур аномальной ориентации, основанная на учете взаимной интерференции ППП близких направлений распространения, возбуждаемых импульсами линейно поляризованного ЛИ на поверхностях металлов. Отмечается динамическое взаимозависимое сосуществование и развитие пространственно перекрывающихся реше-

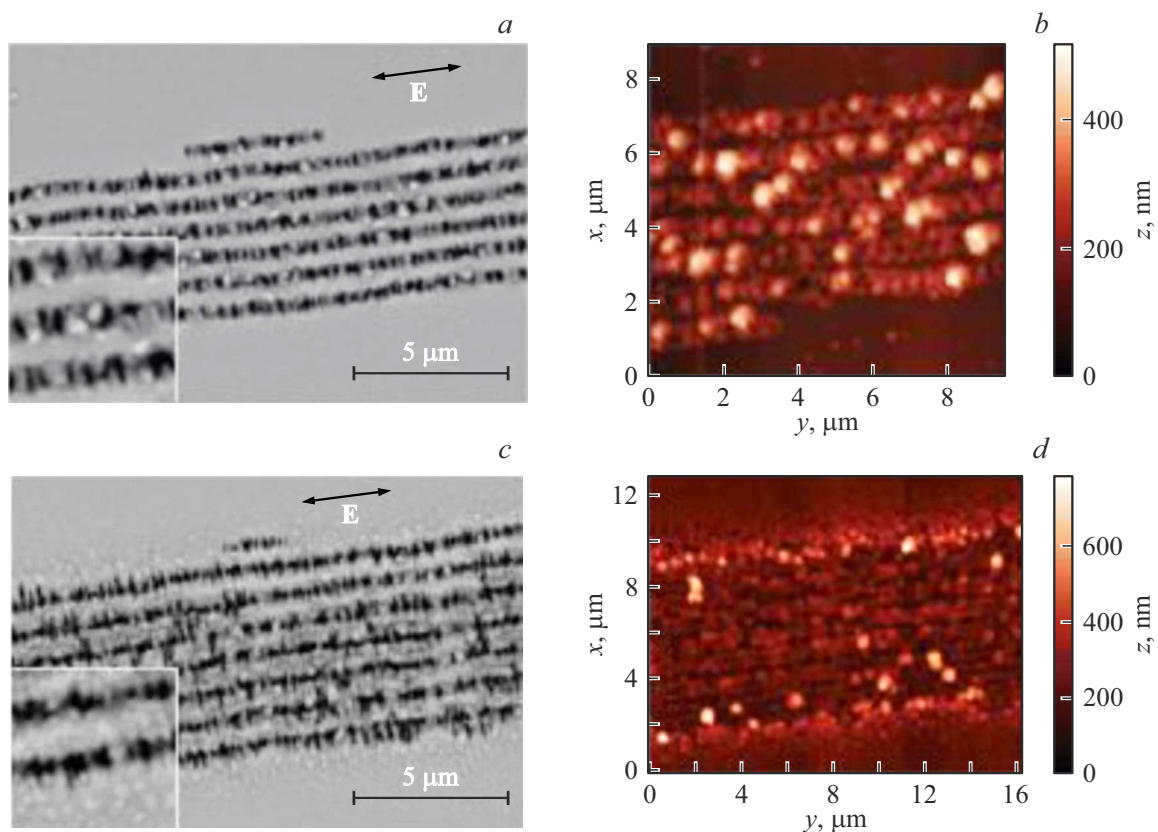


Рис. 3. СЭМ-изображения ТЛИППС, сформированных на поверхности пленки хрома лазерным излучением с энергией $E = 83$ (a) и 10^2 нДж (c), а также соответствующие изображения, полученные методом атомно-силовой микроскопии (b, d). На вставках (фрагменты a и c) приведены увеличенные изображения наложения структур $\mathbf{g} + \mathbf{G}$ [20].

ток \mathbf{g} и суправолновых поверхностных структур аномальной ориентации. Показано, что пространственный масштаб суправолновых структур изменяется дискретно и пропорционально длине волны ЛИ согласно порядку Шарковского. Модель применима также к полупроводникам и объясняет большой массив экспериментальных данных. Она хорошо описывает образование ТЛИППС при учете специфического характера „записи“ рельефа в виде модуляции толщины окисной пленки, существенно затрудняющей перестройку аномальных структур. Модель объясняет большой набор экспериментов по структурированию поверхностей окисляющихся металлов, динамике морфологии поверхности. Она является универсальной в смысле ее применимости к металлам, полупроводникам и, вероятно, диэлектрикам. Ее результаты могут быть использованы в технологии лазерной обработки материалов, обладающих существенно различными физическими свойствами.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] М.Б. Агранат, С.И. Анисимов, С.И. Ашитков, А.М. Дыхне, П.С. Кондратенко, В.Е. Фортов, *ЖЭТФ*, **115** (2), 675 (1999). [M.B. Agranat, S.I. Ashitkov, V.E. Fortov, S.I. Anisimov, A.M. Dykhne, P.S. Kondratenko, *JETP*, **88** (2), 370 (1999). DOI: 10.1134/1.558805].
- [2] В.С. Макин, Р.С. Макин, А.Я. Воробьев, Ч. Гуо, в сб. *Нелинейность в современном естествознании*, под ред. Г.Г. Малинецкого (Изд-во ЛКИ, М., 2009), с. 302–322.
- [3] J. Bonse, S. Höhm, S. Kirner, A. Rosenfeld, J. Krüger, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, **23** (3), 9000615 (2017). DOI: 10.1109/JSTQE.2016.2614183
- [4] J. Bonse, *Nanomaterials*, **10** (10), 1950 (2020). DOI: 10.3390/nano10101950
- [5] J.J.J. Nivas, S. Amoroso, *Nanomaterials*, **11** (1), 174 (2021). DOI: 10.3390/nano11010174
- [6] D. Zhang, R. Liu, Z. Li, *Int. J. Extrem. Manuf.*, **4** (1), 015102 (2022). DOI: 10.1088/2631-7990/ac376c
- [7] K.M.T. Ahmmed, C. Grambow, A.-M. Kietzig, *Micromachines*, **5** (4), 1219 (2014). DOI: 10.3390/mi5041219
- [8] A.V. Dostovalov, T.J.Y. Derrien, S.A. Lizunov, F. Přeučil, K.A. Okotrub, T. Mocek, V.P. Korolkov, S.A. Babin, N.M. Bulgakova, *Appl. Surf. Sci.*, **491**, 650 (2019). DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.05.171

- [9] В.В. Баженов, А.М. Бонч-Бруевич, М.Н. Либенсон, В.С. Макин, Письма в ЖТФ, **10** (24), 1520 (1984).
- [10] S. Durbach, N. Hampp, Appl. Phys. Lett., **121** (25), 251601 (2022). DOI: 10.1063/5.0128227
- [11] В.Н. Анисимов, В.Ю. Баранов, Л.А. Большов, А.М. Дыхне, Д.Д. Малюта, В.Д. Письменный, А.Ю. Себрант, М.А. Степанова, Поверхность. Физика, химия, механика, № 7, 138 (1983).
- [12] M. Huang, F. Zhao, Y. Cheng, N. Xu, Z. Xu, Opt. Express, **18** (S4), A600 (2010). DOI: 10.1364/OE.18.00A600
- [13] B. Öktem, I. Pavlov, S. Ilday, H. Kalaycıoğlu, A. Rybak, S. Yavaş, M. Erdoğan, F.Ö. Ilday, Nat. Photon., **7**, 897 (2013). DOI: 10.1038/nphoton.2013.272
- [14] В.С. Макин, Р.С. Макин, А.Я. Воробьев, Ч. Гуо, Письма в ЖТФ, **34** (9), 55 (2008). [V.S. Makin, R.S. Makin, A.Ya. Vorobyev, C. Guo, Tech. Phys. Lett., **34** (5), 387 (2008). DOI: 10.1134/S1063785008050088].
- [15] J.M. Preston, H.M. van Driel, J.E. Sipe, Phys. Rev. B, **40** (6), 3942 (1989). DOI: 10.1103/PhysRevB.40.3942
- [16] О.П. Гашков, М.Н. Либенсон, В.С. Макин, В.В. Трубаев, Письма в ЖТФ, **18** (10), 32 (1992).
- [17] В.С. Макин, Р.С. Макин, Оптика и спектроскопия, **112** (2), 187 (2012). [V.S. Makin, R.S. Makin, Opt. Spectrosc., **112** (2), 162 (2012). DOI: 10.1134/S0030400X12020208].
- [18] А.Н. Шарковский, Укр. мат. журн., **16** (1), 61 (1964); А.Н. Шарковский, Укр. мат. журн., **17** (3), 104 (1965).
- [19] T. Li, J.A. Yorke, Am. Math. Monthly, **82** (10), 985 (1975). <http://links.jstor.org/sici?sici=0002-9890%28197512%2982%3A10%3C985%3ARTIC%3E2.0.CO%3B2-H>
- [20] А.В. Достовалов, В.П. Корольков, В.С. Терентьев, К.А. Окотруб, Ф.Н. Дульцев, С.А. Бабин, Квантовая электроника, **47** (7), 631 (2017). [A.V. Dostovalov, V.P. Korolov, V.S. Terentyev, K.A. Okotrub, F.N. Dultsev, S.A. Babin, Quantum Electron., **47** (7), 631 (2017). DOI: 10.1070/QEL16379].
- [21] D.A. Belousov, K.A. Bronnikov, K.A. Okotrub, S.L. Mikerin, V.P. Korolov, V.S. Terentyev, A.V. Dostovalov, Materials, **14** (21), 6714 (2021). DOI: 10.3390/ma14216714
- [22] Y.C. Guan, W. Zhou, Z.L. Li, H.Y. Zheng, G.C. Lim, M.H. Hong, Appl. Phys. A, **115** (1), 13 (2014). DOI: 10.1007/s00339-013-7927-5
- [23] A.V. Dostovalov, V.P. Korolov, S.A. Babin, Laser Phys. Lett., **12** (3), 036101 (2015). DOI: 10.1088/1612-2011/12/3/036101
- [24] K. Bronnikov, S. Gladkikh, K. Okotrub, A. Simanchuk, A. Zhizhchenko, A. Kuchmizhak, A. Dostovalov, Nanomaterials, **12** (3), 306 (2022). DOI: 10.3390/nano12030306
- [25] H. Xie, B. Zhao, Y. Lei, Z. Yu, J. Cheng, J. Yang, Opt. Express, **29** (20), 31408 (2021). DOI: 10.1364/OE.433035
- [26] К.А. Бронников, С.А. Гладких, К.А. Окотруб, В.П. Корольков, А.А. Кучмижак, А.В. Достовалов, Квантовая электроника, **52** (11), 1012 (2022).
- [27] В.С. Макин, Р.С. Макин, *Основы взаимодействия ультракороткого лазерного излучения с конденсированными средами* (Дмитровград, 2013).
- [28] В.С. Макин, Е.И. Логачева, Р.С. Макин, Оптика и спектроскопия, **120** (4), 641 (2016). [V.S. Makin, E.I. Logacheva, R.S. Makin, Opt. Spectrosc., **120** (4), 610 (2016). DOI: 10.1134/S0030400X16040172].
- [29] M. Tsukamoto, T. Kayahara, H. Nakano, M. Hashida, M. Katto, M. Fujita, M. Tanaka, N. Abe, J. Phys.: Conf. Ser., **59**, 666 (2007). DOI: 10.1088/1742-6596/59/1/140
- [30] G.D. Tsibidis, E. Skoulas, A. Papadopoulos, E. Stratakis, Phys. Rev. B, **94** (8), 081305(R) (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.94.081305