

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОПИЧКОВ И НАНООТВЕРСТИЙ В ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОСТРОСФОКУСИРОВАННЫХ НАНОСЕКУНДНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

Ю. Н. Кульчин^{a,b}, О. Б. Витрик^{a,b}, А. А. Кучмижак^{a*}, А. Г. Савчук^a,
А. А. Непомнящий^a, П. А. Данилов^{c,d}, Д. А. Заярный^c, А. А. Ионин^c,
С. И. Кудряшов^{c,**}, С. В. Макаров^c, А. А. Руденко^c, В. И. Юровских^{c,d}, А. А. Самохин^e

^a Институт автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук
690041, Владивосток, Россия

^b Дальневосточный федеральный университет
690041, Владивосток, Россия

^c Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук
119991, Москва, Россия

^d Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
115409, Москва, Россия

^e Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук
119991, Москва, Россия

Поступила в редакцию 24 января 2014 г.

Наноразмерные пички и отверстия сформированы в пленках золота и серебра варьируемой толщины на диэлектрической подложке под воздействием остросфокусированных одиночных лазерных наносекундных импульсов Nd:YAG-лазера. Для фокусировки лазерного излучения в дифракционно-ограниченное пятно на поверхности пленок золота используется диэлектрический безапертурный волоконный зонд, а в случае пленок серебра — асферическая линза с числовой апертурой 0.5. Исследования полученных структур методами атомно-силовой и электронной микроскопии показывают, что форма и размер наноструктур, а также пороговые параметры лазерного излучения для их формирования определяются толщиной модифицируемой пленки («размерный эффект»), а также длительностью лазерного импульса вследствие латеральной теплопроводности в пленках (эффект «нелокальности лазерного воздействия»). Обсуждаются механизмы динамического формирования таких структур в металлических пленках под воздействием наносекундных лазерных импульсов в результате фазовых превращений их вещества.

DOI: 10.7868/S0044451014070037

1. ВВЕДЕНИЕ

Структуры субмикронного размера — наноотверстия [1–3], полые нанопузыри [4, 5], острые нанопички (также называемые наноструями) [6, 7], сферические наночастицы [8–10]), сформированные на

поверхности металлических пленок под действием остросфокусированного лазерного излучения, вызывают большой интерес. Расположенные периодически такие структуры обладают уникальными оптическими, нелинейно-оптическими и спектральными свойствами и в настоящее время активно применяются в биосенсорике, оптофлюидике, нанофотонике [11–14].

Среди лазерных методов формирования наноструктур на поверхности металлов широкое распро-

*E-mail: ku4mijak@mail.dvo.ru

**E-mail: sikudr@lebedev.ru

странение получила техника прямой лазерной записи с использованием одиночных или периодических ультракоротких (фемтосекундных) острогофокусированных лазерных импульсов [1, 2, 15]. Во многом это связано с универсальностью, бесконтактной природой воздействия, а также с возможностью применения данной техники в сочетании с нелазерными методами структурирования поверхности. Тем не менее даже в простейшем случае — для металлических пленок — механизмы формирования наноструктур на их поверхности под воздействием острогофокусированных лазерных импульсов еще не до конца изучены.

В частности, в большом количестве работ выдвигается предположение о том, что использование ультракоротких (главным образом, фемтосекундных) лазерных импульсов носит определяющий характер при формировании перечисленных выше типов наноструктур [1–5]. В этом случае ожидаемыми механизмами модификации контакта пленка–подложка являются отрыв пленки в твердом или жидком состоянии вследствие термоупругих напряжений [16–18] (а также, в последнем случае, кавитации в расплаве [18]), гидродинамический разлет с фрагментацией сверхкритического флюида материала пленки [18]. Эти механизмы могут определять различные типы наномасштабной топологии поверхностных наноструктур. Однако соответствие топологии поверхностных наноструктур и механизмов их генерации под действием ультракоротких лазерных импульсов до сих пор экспериментально не установлено.

Вместе с тем в работах [6, 7] было продемонстрировано, что некоторые из наноструктур, сформированных на поверхности металлических пленок (в частности, пленок золота) с применением фемтосекундных лазерных импульсов [2, 3], могут быть воспроизведены с помощью более дешевого и простого в использовании наносекундного лазерного источника. Формирование наноструктур в этом случае может происходить также в результате отрыва пленки в твердом или жидком состоянии вследствие генерируемых в ней термоупругих напряжений [19], поверхностной кавитации на границе пленка–подложка одного из граничащих материалов с «выдуванием» твердой или жидкой пленки [5], гидродинамической неустойчивости пленки расплава [20] (включая ее спинодальный распад [21]) и, наконец, полного испарения пленки [22]. Соответствующие механизмы наносекундной лазерной модификации тонких пленок были установлены для микромасштабных областей модификации, в то время

как на нанометровых или субмикронных масштабах они могут проявляться по-другому и создавать другие типы модификации пленок (так называемый размерный эффект), что еще только предстоит исследовать.

Следует отметить, что формирование наноразмерных структур на тонких пленках требует, как правило, использования специальных методов коррекции профиля фокального пятна [7, 8] для достижения в нем требуемого наномасштабного латерального и осевого распределений полей. В нашей предыдущей работе [23] было показано, что данного распределения поля можно добиться посредством использования безапертурного диэлектрического волоконного зонда (БДЗ), выполненного в виде сужающегося волоконного световода с плоским наноразмерным наконечником. Это позволило достичь контролируемого формирования суб-100-нанометровых сквозных отверстий в пленке Au/Pd [23] с использованием многомодового наносекундного лазера.

В настоящей работе с применением указанной выше технологии фильтрации и фокусировки наносекундных лазерных импульсов показана возможность формирования нанопичков и нанотверстий на поверхности золотых пленок различной толщины, подобных тем, которые ранее были получены с использованием фемтосекундных лазерных импульсов [4, 5]. Для сравнения аналогичные режимы были реализованы для серебряных пленок различной толщины с использованием более длинных наносекундных лазерных ИК-импульсов, фокусируемых элементами более традиционной асферической оптики с нормальным распределением плотности энергии в фокальном пятне. Путем анализа топологии указанных наноструктур и теплофизических условий их формирования под действием наносекундного лазерного излучения выявлены соответствующие динамические механизмы.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА, МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ И МАТЕРИАЛЫ

Схема основной экспериментальной установки, используемой для наноструктурирования поверхности золотых пленок, представлена на рис. 1. В качестве тестовых образцов использовались пленки золота (Au) толщиной $h \approx 50, 100$ нм, нанесенные непосредственно (без подслоя) на сколотую поверхность фрагмента волоконного световода из плавленого кварца методом катодного распыления. В каче-

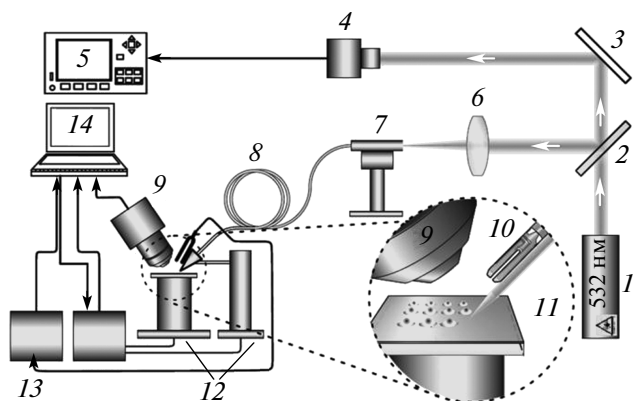


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — лазерный источник; 2 — светоделительный куб; 3 — зеркало; 4 — фотоприемник; 5 — измеритель энергии; 6 — фокусирующая линза; 7 — установка для ввода излучения в волоконный световод; 8 — волоконный световод; 9 — оптический микроскоп; 10 — пьезокерамический камертон; 11 — БДЗ; 12 — моторизованные позиционеры; 13 — контроллеры; 14 — компьютер

стве источника излучения использовался импульсный многомодовый Nd:YAG-лазер Quantel Ultra (длительность импульса на полувысоте $\tau_{las1} \approx 7$ нс, максимальная энергия $E_{max} \approx 40$ мДж, стабильность энергии в импульсе первой гармоники примерно 5%), работающий в режиме генерации второй гармоники.

Фокусировка лазерных импульсов проводилась при помощи БДЗ, сформированного сужающимся одномодовым волоконным световодом с углом схождения на конус 12° и плоским наконечником диаметром 250 нм. Геометрические параметры зонда и методика его изготовления детально описаны в работе [24]. Использование такого зонда для пространственной фильтрации и фокусировки излучения Nd:YAG-лазера с неоднородным профилем распределения энергии в выходном пятне позволяет получить дифракционно-ограниченное пятно с близким к гауссову латеральным профилем распределения энергии (радиус на полувысоте $w_{opt,1/2} \approx 0.3$ мкм) и фокальной глубиной 200 нм без использования каких-либо дополнительных корректирующих оптических элементов. Расстояние между зондом и поверхностью пленки золота составляет около 50 нм и поддерживается постоянным в процессе структурирования при помощи системы обратной связи на основе пьезокерамического камертона. Зонд располагается под углом 60° к нормали образца,

установленного на высокоточный трехкоординатный моторизованный позиционер. Такая конфигурация позволяет визуально контролировать перемещение зонда и наблюдать за процессом формирования субмикронных структур непосредственно на поверхности золотых пленок при помощи высокоразрешающего оптического микроскопа (XigoX KH7700, $\times 7000$). Все микро- и наноструктуры сформированы единичными лазерными импульсами при нормальных условиях. Полученные на поверхности пленок нано- и микроструктуры исследованы методами сканирующей атомно-силовой (АСМ, NanoDST Pacific Nanotechnology) и электронной (СЭМ, Hitachi S3400) микроскопии.

Для сравнения в исследованиях был реализован также и другой, обычный режим формирования нано- и микроструктур. В этом случае использовался импульсный одномодовый Nd:YAG-лазер RL30Q (НПЦ «ЭЛС-94», длительность импульса на полувысоте $\tau_{las2} \approx 75$ нс, максимальная энергия $E_{max} \approx 1.6$ мДж, стабильность энергии в импульсе 3%), работающий в режиме генерации основной гармоники. Фокусировка лазерных импульсов осуществлялась в нормальном падении при помощи просветленной асферической линзы с числовой апертурой $NA = 0.5$ (C-240TME-B, Thorlabs) при полном заполнении ее апертуры. Радиус пятна фокусировки на уровне $1/e$ рассчитывался, в отсутствие сферической и хроматической аберраций, согласно выражению

$$w_{opt} = \frac{\lambda_{las} \sqrt{n_0^2 - NA^2}}{\sqrt{2} \pi NA}$$

для гауссова пучка в воздухе (показатель преломления $n_0 \approx 1$) и составил 0.45 мкм. В качестве тестовых образцов использовались пленки серебра (Ag) толщиной $h \approx 30, 80$ нм, нанесенные без подслоя на поверхность силикатного предметного стекла методом магнетронного распыления. Полученные на поверхности пленок нано- и микроструктуры исследованы методами сканирующей электронной микроскопии (JEOL 7001F).

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Золотые пленки

На рис. 2 показаны СЭМ- и АСМ-изображения нанопичков, сформированных единичными наносекундными импульсами на поверхности пленки золота толщиной 100 нм при увеличивающейся энергии E импульса. Модификация поверхности пленки Au наблюдается при энергии в импульсе $E \geq 1$ нДж.

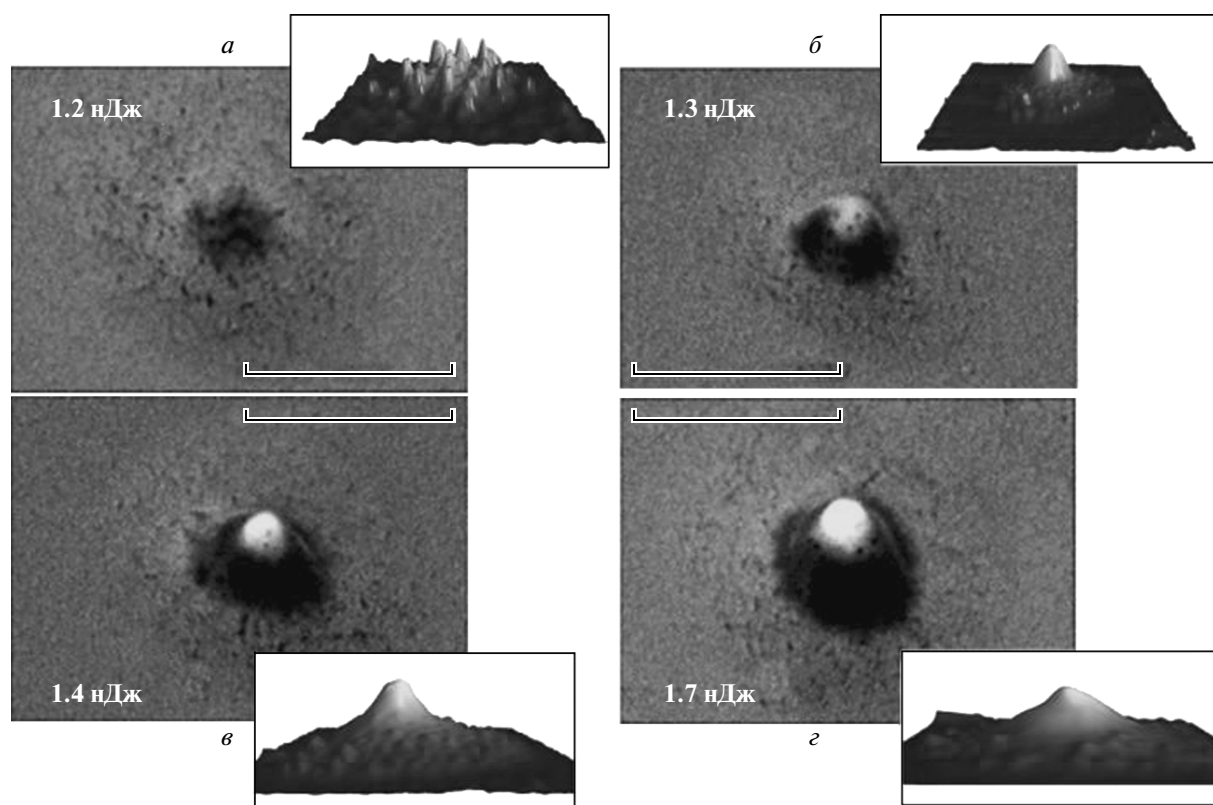


Рис. 2. СЭМ- и АСМ-изображения нанопичков, сформированных одиночными наносекундными лазерными импульсами на поверхности пленки Au толщиной 100 нм на торце фрагмента волоконного световода, электронное изображение получено под углом 30° к поверхности пленки. Размер масштабной метки 1 мкм

При $E \approx 1.2$ нДж нанопички состоят из набора острых наноразмерных выростов высотой около 30 нм (рис. 2а). При увеличении энергии в импульсе выросты сначала сливаются в единый пичок (рис. 2б), а затем его высота и диаметр увеличиваются и достигают соответственно $h_{bump} \approx 530$ нм и $d_{bump} \approx 2$ мкм при $E \approx 1.7$ нДж (рис. 2г). Из рис. 2 видно, что все нанопички имеют близкую к полусферической форму, схожую с конфигурацией структур, полученных в работе [3] при воздействии единичного фемтосекундного импульса приблизительно равной энергии (см. рис. 4 в работе [3]). При увеличении энергии в импульсе свыше 2 нДж пичок начинает разрушаться у основания, образуя несимметричную микроструктуру с краевыми замороженными наноструями. В этом диапазоне энергий ($E \approx 2-3$ нДж) форма структур являются слабовоспроизводимой, что отчасти может быть объяснено наклонным воздействием лазерного импульса на поверхности пленки. При дальнейшем увеличении энергии в импульсе E несимметричная наноструя

преобразуются в сквозное микроотверстие (фотографии в и г на рис. 3), диаметр которого продолжает увеличиваться с ростом E .

Количественные зависимости геометрических параметров, а также электронные изображения основных типов микроструктур, сформированных единичными наносекундными лазерными импульсами в пленке Au данной толщины от энергии в импульсе представлены на рис. 3. Видно, что высота нанопичка h_{bump} во всем диапазоне энергии растет линейно (вставка на рис. 3), в то время как его диаметр d_{bump} быстро увеличивается до своего максимального значения (2.0–2.2 мкм при $E \approx 1.4$ нДж), а затем практически не изменяется. Схожий характер зависимостей высоты и диаметра нанопичков на пленке золота от энергии в импульсе был продемонстрирован в работе [4] при воздействии единичными фемтосекундными лазерными импульсами. Характерный радиус нанопичков на уровне $1/e$ $R_{bump,1/e}(100 \text{ нм})$, получаемый путем аппроксимации зависимости $d_{bump}(E)$ в коор-

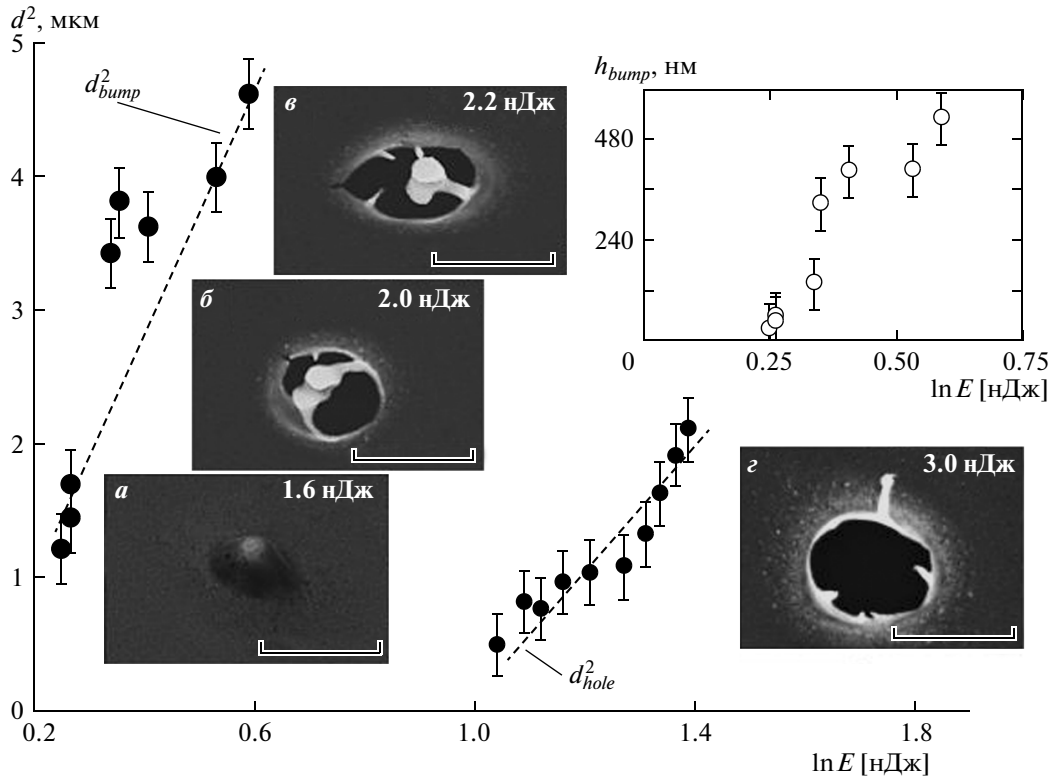


Рис. 3. Зависимости геометрических размеров микроструктур, сформированных в пленке Au толщиной 100 нм единичными наносекундными импульсами, от логарифма энергии в импульсе. Фотографии *a–z* — основные типы структур, формируемых на поверхности пленки Au толщиной 100 нм при увеличении энергии в импульсе E (размер масштабной метки 1 мкм). На вставке представлена зависимость $h_{bump}(\ln E)$

динатах $d_{bump}^2 - \ln E$, достигает 0.9 ± 0.1 мкм. Эта величина многократно превышает толщину пленки $h \approx 100$ нм и значительно превышает наномасштабный радиус оптического пятна фокусировки $w_{opt,1/2} \approx 0.3$ мкм, что, предположительно, указывает на латеральный теплоперенос в пленке на временах формирования нанопичков в пределах нагретой области с характерным радиусом $R_{th,1/e} \approx \sqrt{4\chi\tau^*}$ [25] (микромасштабное «тепловое» пятно), где χ — коэффициент высокотемпературной теплопроводности пленки, а τ^* — характерный временной масштаб формирования нанопичков. В частности, уже в середине лазерного импульса длительностью $\tau_{as1} \approx 7$ нс характерный размер теплового пятна $R_{th,1/e}(7 \text{ нс})$ может достигать 1.2 мкм для величины $\chi(300\text{--}1000 \text{ К}) \approx 1.2 \text{ см}^2/\text{с}$ [26], что хорошо согласуется с величиной $R_{bump,1/e}(100 \text{ нм})$. Соответственно, пороговая плотность энергии для формирования нанопичков с учетом пороговой энергии $E_{bump}(100 \text{ нм}) \approx 1.2 \pm 0.3$ нДж, составляет

$$\Phi_{bump}(100 \text{ нм}) = \frac{E_{bump}}{\pi R_{bump,1/e}^2} \approx 0.05 \pm 0.02 \frac{\text{Дж}}{\text{см}^2}.$$

Аналогично, характерный радиус nanoотверстий $R_{hole,1/e}(100 \text{ нм})$ на уровне $1/e$, получаемый путем аппроксимации зависимости $d_{hole}^2(\ln E)$, достигает 1.6 ± 0.2 мкм, что существенно превышает характерные радиусы оптического пятна фокусировки $w_{opt,1/2}$, области формирования нанопичков $R_{bump,1/e}(100 \text{ нм}) \approx 0.9$ мкм и теплового пятна $R_{th,1/e}(7 \text{ нс}) \approx 1.2$ мкм. Пороговая плотность энергии для формирования nanoотверстий для пороговой энергии $E_{hole}(100 \text{ нм}) \approx 2.8 \pm 0.6$ нДж составляет

$$\Phi_{hole}(100 \text{ нм}) = \frac{E_{hole}}{\pi R_{hole,1/e}^2} \approx 0.15 \pm 0.05 \frac{\text{Дж}}{\text{см}^2}.$$

Топологически аналогичные наноструктуры были получены на поверхности более тонких золотых пленок. На рис. 4 приведены зависимости диаметра

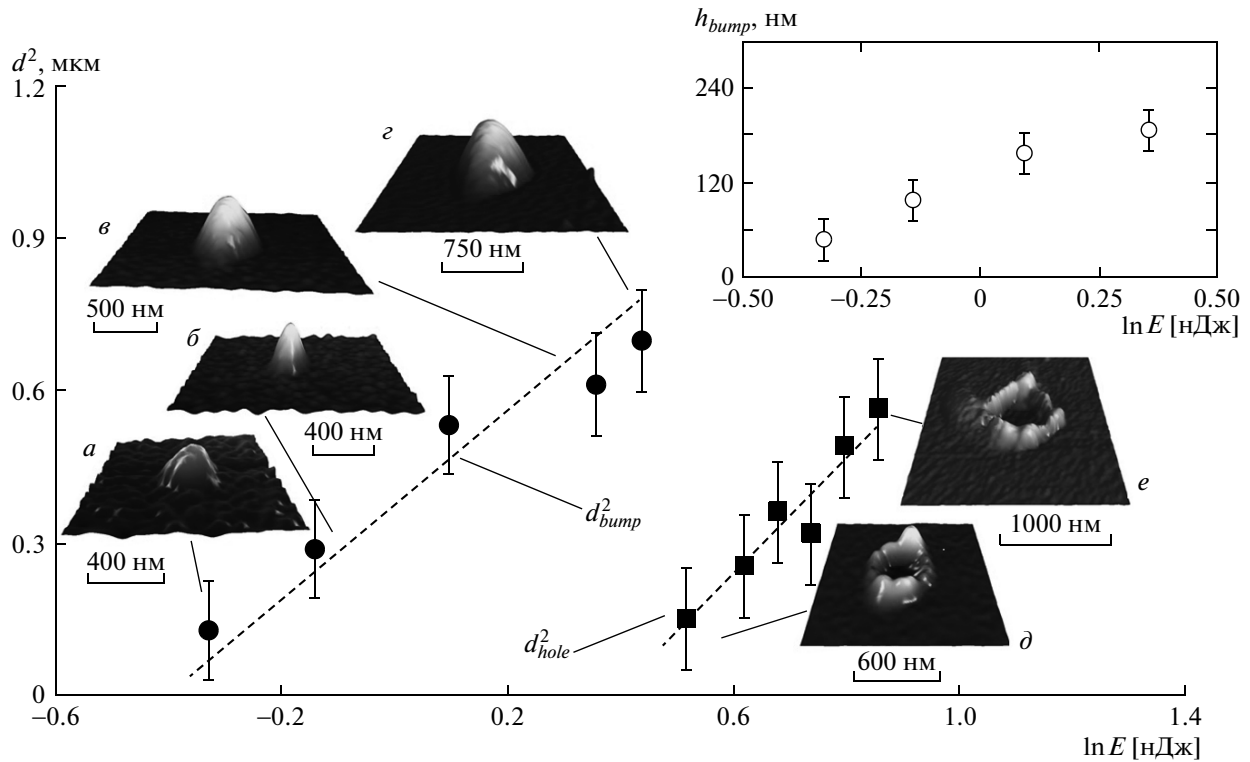


Рис. 4. Зависимости квадрата диаметра нанопичков и нанотверстий, сформированных в пленке Au толщиной 50 нм единичными наносекундными импульсами второй гармоники, сфокусированными на поверхности пленки при помощи БДЗ, от логарифма энергии в импульсе. Фотографии а–е — АСМ-изображения, иллюстрирующие изменение размеров и формы наноструктур при увеличении энергии импульса. На вставке представлена зависимость $h_{bump}(\ln E)$

основания d_{bump} и высоты h_{bump} нанопичков, сформированных единичными наносекундными импульсами в пленке Au толщиной 50 нм, от энергии в импульсе E . Сравнение кривых, приведенных на рис. 3 и 4, показывает, что, хотя форма полученных структур, а также характер кривых остаются неизменными, размеры пиков для более тонкой пленки приблизительно в два раза меньше, чем в случае пленки толщиной 100 нм. Необходимо отметить, что для пленок Au толщиной 50 нм не наблюдалась стадия формирования несимметричных микроструктур с краевыми замороженными наноструями: при увеличении энергии в импульсе нанопичок покрывается трещинами и разрушается, образуя сквозное отверстие (фотографии д и е на рис. 4). При этом минимальный внутренний диаметр отверстия, полученного при разрушении пика, составляет $d_{hole} \approx 400$ нм (при $E \approx 0.9$ нДж), что приблизительно в два раза меньше диаметра сквозных отверстий, полученных на пленке Au толщиной 100 нм. При увеличе-

нии энергии в импульсе диаметр отверстий, также как и для пленки толщиной 100 нм, растет монотонно (фотографии д и е на рис. 4).

Примечательно, что для пленки толщиной 50 нм характерный радиус нанопичков на уровне $1/e$, $R_{bump,1/e}(50 \text{ нм})$, получаемый путем аппроксимации зависимости $d_{bump}(E)$ в координатах $d_{bump}^2 - \ln E$, составляет 0.82 ± 0.05 мкм, что существенно меньше $R_{th,1/e}(7 \text{ нс}) \approx 1.2$ мкм и немного меньше $R_{bump,1/e}(100 \text{ нм}) \approx 0.9 \pm 0.1$ мкм. Аналогично, характерный радиус нанотверстий $R_{hole,1/e}(50 \text{ нм}) \approx 1.1 \pm 0.1$ мкм для данной пленки также оказывает меньше $R_{th,1/e}(7 \text{ нс})$ и $R_{hole,1/e}(100 \text{ нм}) \approx 1.6$ мкм. При этом соответствующие пороговые значения плотности энергии (для пороговых значений $E_{bump}(50 \text{ нм}) \approx 0.6 \pm 0.1$ нДж и $E_{hole}(50 \text{ нм}) \approx 1.5 \pm 0.3$ нДж) составляют $\Phi_{bump}(50 \text{ нм}) \approx 0.03 \pm 0.01$ Дж/см² и $\Phi_{hole}(50 \text{ нм}) \approx 0.16 \pm 0.06$ Дж/см². Порог образования нанопичков для вдвое более тонкой пленки

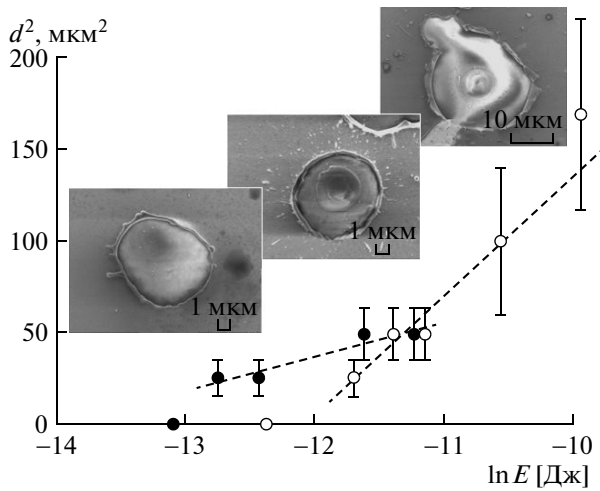


Рис. 5. Зависимости квадрата диаметра микроотверстий, сформированных в пленках Ag толщиной 30 нм (темные кружки) и 80 нм (светлые кружки) единичными наносекундными импульсами, от $\ln E$ и соответствующие характерные СЭМ-снимки отверстий для увеличивающихся значений энергии

оказывается ожидаемо вдвое меньше ввиду ее вдвое меньшей энергоемкости, тогда как порог формирования nanoотверстий оказывается меньше почти в четыре раза, что отчасти объясняется измеренной различной поглощательной способностью пленок на длине волны 532 нм: 0.72 при $h = 100$ нм и 0.58 при $h = 50$ нм.

3.2. Серебряные пленки

В сравнении с золотыми пленками, формирование структур на серебряных пленках с использованием более длинных лазерных импульсов имеет отличительные особенности, хотя общий вид отверстий практически такой же (рис. 5). Во-первых, размеры отверстий на пленках оказываются значительно больше — до 15 мкм; при этом характерные радиусы отверстий $R_{hole,1/e}(h)$ на уровне $1/e$, получаемые путем аппроксимации соответствующих зависимостей $d_{hole}^2(\ln E)$ (рис. 5), изменяются от 2.2 мкм ($h = 30$ нм) до 4 мкм ($h = 80$ нм), что также многократно больше «оптического» радиуса $w_{opt} \approx 0.45$ мкм. Действительно, с учетом известного высокотемпературного значения температуропроводности серебра $\chi(1000 \text{ K}) \approx 1.6 \text{ см}^2/\text{с}$ [26], уже в середине лазерного импульса длительностью $\tau_{las2} \approx 75$ нс характерный размер теплового пятна $R_{th,1/e}(75 \text{ нс})$ может достигать 5 мкм в хорошем согласии с наблюдаемыми значениями. Во-вторых,

пичковые структуры — нано- или микропички — в случае мультимикромасштабного вложения энергии не наблюдаются, что, по-видимому, связано с возможностью переосаждения (возвращения) пленки назад на подложку. Действительно, в рассмотренном выше случае субмикромасштабного вложения энергии лазерного излучения в золотых пленках в процессе формирования нанопичков путем необратимой деформации (отрыва без отлета) пленок значительную роль, по-видимому, играет закалка областей наномодификации путем быстрой латеральной теплопроводности на субмикронных масштабах. Напротив, в данном случае в силу более медленного латерального охлаждения мультимикромасштабной области вложения энергии в серебряных пленках при существенно более слабых температурных градиентах деформация (отрыв) пленки, по-видимому, не проходит стадию закаливания и поэтому носит обратимый характер.

Соответствующие пороговые значения плотности энергии Φ_{hole} для пороговых значений $E_{hole}(30 \text{ нм}) \approx 0.8 \pm 0.2 \text{ мкДж}$ и $E_{hole}(80 \text{ нм}) \approx 5.6 \pm 1.5 \text{ мкДж}$ составляют $5.6 \pm 1.4 \text{ Дж}/\text{см}^2$ и $11 \pm 3 \text{ Дж}/\text{см}^2$. Для практически постоянной поглощательной способности $A \approx 0.02$ пленок, рассчитанной с использованием оптических постоянных материала $n(1.03 \text{ мкм}) = n_1 + in_2$ с $n_1 \approx 0.23$ и $n_2 \approx 6.99$ [27], пороги практически пропорционально увеличиваются с увеличением толщины пленок.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Измеренные экспериментально или рассчитанные величины поглощательной способности для использованных в работе тонких металлических пленок позволяют надежно оценить значения полной объемной плотности вложенной энергии ϵ вблизи пороговых значений плотности энергии Φ для формирования нанопичков и nanoотверстий. Более того, экспериментально установленная пропорциональность между пороговыми значениями плотности энергии для формирования нанопичков и nanoотверстий и толщиной использованных в работе пленок позволяет статистически значимо оценить эти значения ϵ .

В частности, анализ энергобаланса для каждой из этих пленок показывает (см. Приложение), что измеренные пороговые значения $\Phi_{bump}(h)$ соответствуют началу плавления всей «термически тонкой» пленки ($\epsilon \approx \Delta H_{liq}$), что может вызывать ее отрыв

в силу теплового расширения с одновременным удалением от подложки ее центра масс (эффект трамплина), уменьшением адгезии в результате фазового превращения и других возможных факторов. Явления, связанные с плавлением пленки, ранее уже рассматривались в связи с формированием нанопичков при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов [1–3, 10, 12, 13, 16, 17, 28–30]. В данном случае, несмотря на огромное различие в длительности нано- и фемтосекундных лазерных импульсов, проявление в обоих случаях аналогичных механизмов формирования нанопичков можно связать с близкими, соответственно суб- и наносекундными, временными масштабами плавления материала, что непосредственно вытекает из наблюдения латеральной теплопроводности на соответствующих масштабах.

Напротив, аналогичные оценки для ε с использованием пороговых значений $\Phi_{hole}(h)$ показывают, что величина полной объемной плотности вложенной энергии приближается к энтальпии пара ΔH_{vap} для материалов пленок (см. Приложение). Ранее явление испарения уже рассматривалось в контексте образования наноотверстий [5], однако в случае однородно нагреваемых «термически тонких» пленок испарение возможно не только на внешней поверхности [22], но и на поверхности раздела пленка–подложка [31–34]. В последнем случае давление паров в формирующейся паровой полости монотонно нарастает и отрывает (с отлетом) пленку при определенном пороговом давлении пара.

Некоторые признаки такого отрывного (откольного) механизма формирования наноотверстий прослеживаются на кромке отверстий в виде «замороженных» наноструй (см. рис. 3г, д) или даже субмикронного шарика материала (см. рис. 3б, в), представляющего замороженную каплю расплава как результат минимизации поверхности отрывающейся пленки расплава. При таком «пistonном» испарительном механизме удаления пленки максимальная скорость испарения будет достигнута (без учета нелинейных теплофизических эффектов) точно в максимуме интенсивности излучения (в середине лазерного импульса с гауссовым временным профилем), однако пороговое давление как интегральная величина при минимальном значении Φ возникнет ближе к его концу. Значения порогового давления будут существенно различаться для разных значений h , причем в силу определяющей роли когезии — разрыва по пленке расплава, а не по поверхности раздела пленка–подложка; для «термически тонких» пленок пороговое давление будет нелинейно увеличиваться с ростом толщины. Это свя-

зано с тем, что при сопоставимых толщинах пленок необходимо достижение сопоставимых значений $\varepsilon \leq \Delta H_{vap}$ на всю ее глубину («размерный эффект»), но при этом пороговые давления, необходимые для разрыва более толстых пленок будут, как очевидно, также существенно больше.

Такая тенденция действительно прослеживается для пленок обоих материалов, где характерные радиусы отверстий (теплового пятна) $R_{hole,1/e}$ монотонно увеличиваются с ростом h (1.1 и 1.6 мкм для пленок Au, 2.2 и 4.0 мкм для пленок Ag), указывая на более значительную задержку их формирования и, соответственно, большую длительность стадии латеральной теплопроводности. Более того, при относительно медленной стадии отлета (особенно вблизи порога отрыва Φ_{hole} и при большой толщине пленок в целом) пленки могут быть нагреты до величины ΔH_{vap} и полностью испарены, что, по-видимому, действительно просматривается по внутренней кромке отверстий, где пленка «прогорает» в первую очередь (см. рис. 3б, в).

Таким образом, оценки полной объемной плотности вложенной энергии и характерные топологии наноотверстий (краевые наноструи, краевое «выгорание») указывают, по-видимому, на испарительный характер формирования отверстий [22], причем, в первую очередь, за счет подповерхностного кипения и формирования паровой полости-пистона [22, 31–34], а не термокапиллярных эффектов в расплаве пленки [1–3, 10, 12, 13, 16, 17, 28–30] и упруго-пластических эффектов ее деформации [17, 30].

5. ВЫВОДЫ

В настоящей работе впервые детально изучены механизмы формирования нанопичков и наноотверстий на металлических пленках варьируемой толщины под действием остросфокусированных наносекундных лазерных импульсов различной длительности. Отмечается зависимость характерного радиуса области формирования наноструктур от толщины пленки («размерный» эффект) и от длительности лазерного импульса (эффект «нелокальности» лазерного воздействия), что связано с определенными временными масштабами этих процессов, в течение которых возможно латеральное распространение тепла далеко за пределы фокального пятна. Эффект длительности лазерного импульса и связанного с ней размера теплового пятна вложения энергии проявляется также в том, что при микромасштабных размерах такого пятна пиковые структуры на

Таблица

| Параметр | Au $h = 50$ нм | Au $h = 100$ нм | Ag $h = 30$ нм | Ag $h = 80$ нм | $\Delta H_{ph}(P, T)$ [26] |
|---|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|--------------------------|--|
| Нанопичок: Φ_{bump} , Дж/см ² , ε , кДж/см ³ | 0.03 ± 0.01 3.4 ± 1.2 | 0.05 ± 0.02 3.8 ± 1.5 | — | — | $\Delta H_{liq}^{Au} = 3.8$ кДж/см ³ |
| Отверстие: Φ_{hole} , Дж/см ² ε , кДж/см ³ | 0.16 ± 0.06 20 ± 8 | 0.15 ± 0.05 11 ± 4 | 5.6 ± 1.4 36 ± 9 | 11 ± 3 34 ± 9 | $\Delta H_{vap}^{Au} = 43$ кДж/см ³ $\Delta H_{vap}^{Ag} = 32$ кДж/см ³ |

пленках не образуются, по-видимому, в силу пересадения пленки расплава обратно на подложку в условиях слабых латеральных температурных градиентов.

С учетом экспериментально измеренной поглощательной способности пленок были надежно оценены значения объемной плотности вложенной энергии вблизи указанных порогов, универсальность которых подтверждается экспериментально установленной пропорциональностью пороговых значений плотности энергии для формирования наноструктур, и толщины «термически тонких» пленок («размерный» эффект). Обнаружено, что формирование нанопичков связано с плавлением пленки, тогда как нанотверстия возникают в результате ее взрывного подповерхностного вскипания, а не простого поверхностного испарения (выкипания) пленки, что подтверждается также характерной топологией краев нанотверстий (краевые наноструи, краевое «выгорание»). Этот «быстрый» механизм предоставляет возможности для формирования суб-100-нанометровых отверстий, в отличие от других, рассматривавшихся ранее более «медленных» термокапиллярных эффектов в расплаве пленки и упруго-пластических эффектов ее деформации. Примечательно, что при этом нано-, пико- или фемтосекундная длительность самого лазерного импульса не играет особой роли в силу наносекундной длительности лимитирующей испарительной стадии формирования нанотверстий, как экспериментально продемонстрировано в работе [23].

ПРИЛОЖЕНИЕ

Тепловой баланс в тонкой поглощающей металлической пленке на прозрачной теплоизолирующей подложке был построен на базе граничного условия

к уравнению теплопроводности, взятого в виде [35]

$$[1 - R(h) - T(h)] \Phi \approx \Delta H_{ph}(P, T)h, \quad (1)$$

где $R(h)$ и $T(h)$ — значения коэффициентов отражения и пропускания пленки толщиной h на длине волны нагревающего лазерного излучения, $\Delta H_{ph}(P, T)$ — энтальпия фазового состояния (ΔH_{sol} — твердое, ΔH_{liq} — жидкое, ΔH_{vap} — пар) при давлении P и температуре T .

Для простых одноэлементных металлических пленок можно отметить несколько характерных фазовых состояний и соответствующих значений $\Delta H_{ph}(P, T)$: расплав, начало кипения, выкипание всей пленки. Энтальпия жидкой фазы $\Delta H_{liq}(P_0, T_{melt})$ в точке плавления с температурой T_{melt} при нормальном давлении P_0 выражается как

$$\Delta H_{liq}(P_0, T_{melt}) = \int_{T_0}^{T_{melt}} C_P^{sol}(T) dT + \lambda_{melt}, \quad (2)$$

где $C_P^{sol}(T)$ — теплоемкость твердой фазы при постоянном давлении, а λ_{melt} — скрытая теплота плавления при тех же условиях. Аналогично, начало кипения пленки связано с энтальпией жидкой фазы вещества $\Delta H_{liq}(P_0, T_{boil})$ в точке кипения с температурой T_{boil} при нормальном давлении P_0 как

$$\Delta H_{liq}(P_0, T_{boil}) = \Delta H_{liq}(P_0, T_{melt}) + \int_{T_{melt}}^{T_{boil}} C_P^{liq}(T) dT, \quad (3)$$

где $C_P^{liq}(T)$ — теплоемкость жидкой фазы при постоянном давлении. Наконец, полное выкипание пленки связано с достижением энтальпии парообразного состояния вещества $\Delta H_{vap}(P_{sat}, T_{boil})$, которая выражается как

$$\Delta H_{vap}(P_{sat}, T_{boil}) \approx \Delta H_{liq}(P_0, T_{boil}) + \lambda_{boil}, \quad (4)$$

где λ_{boil} — скрытая теплота кипения при температуре T_{boil} и связанном с ней равновесном давлении P_{sat} насыщенного пара. Характерные значения энтальпий для серебра и золота, рассчитанные с использованием справочных данных [26], представлены в таблице наряду с соответствующими пороговыми значениями поверхностной и объемной плотностей энергии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 13-02-00971-а, 13-02-00648-а, 14-02-31323_мол_а, 14-02-00205-а, 14-02-31558-мол_а), а также в рамках Программы № 24 Президиума РАН.

ЛИТЕРАТУРА

- J. Koch, F. Korte, C. Fallnich, and B. N. Chichkov, *Opt. Eng.* **5**, 051103 (2005).
- A. I. Kuznetsov, J. Koch, and B. N. Chichkov, *Appl. Phys. A* **94**, 221 (2008).
- J. Koch, F. Korte, T. Bauer et al., *Appl. Phys. A* **81**, 325 (2005).
- Y. Nakata, T. Okada, and M. Maeda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L1452 (2003).
- Y. Nakata, N. Miyanaga, and T. Okada, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 6555 (2007).
- J. P. Moening and D. G. Georgiev, *J. Appl. Phys.* **107**, 014307 (2010).
- J. P. Moening, S. S. Thanawala, and D. G. Georgiev, *Appl. Phys. A* **95**, 635 (2009).
- D. A. Willis and V. Grosu, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 244103 (2005).
- D. P. Banks, C. Grivas, J. D. Mills et al., *Appl. Phys. Lett.* **89**, 193107 (2006).
- A. I. Kuznetsov, J. Koch, and B. N. Chichkov, *Opt. Exp.* **17**, 18820 (2009).
- D. Sinton, R. Gordon, and A. G. Brolo, *Micrfluid. Nanofluid* **4**, 107 (2008).
- A. I. Kuznetsov, A. B. Evlyukhin, M. R. Goncalves et al., *ASC Nano* **5**, 4843 (2011).
- A. I. Kuznetsov, A. B. Evlyukhin, C. Reinhardt et al., *J. Opt. Soc. Amer. B* **26**, 130 (2009).
- R. Gordon, A. G. Brolo, D. Sinton, and K. Kavanagh, *Las. Photon. Rev.* **4**, 311 (2010).
- P. P. Pronko, S. K. Dutta, J. Squier et al., *Opt. Comm.* **114**, 106 (1995).
- Y. P. Meshcheryakov and N. M. Bulgakova, *Appl. Phys. A* **82**, 363 (2005).
- D. S. Ivanov, B. C. Rethfeld, G. M. O'Connor et al., *Appl. Phys. A* **92**, 791 (2008).
- A. A. Ионин, С. И. Кудряшов, Л. В. Селезнев и др., *ЖЭТФ* **143**, 403 (2013).
- S. K. Lee, W. S. Chang, and S. J. Na, *J. Appl. Phys.* **86**, 4282 (1999).
- A. Vrij, *Discuss. Faraday Soc.* **42**, 23 (1966).
- J. Bischof, D. Scherer, S. Herminghaus, and P. Leiderer, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1536 (1996).
- V. P. Veiko, S. M. Metev, K. V. Stamenov et al., *J. Phys. D* **13**, 1571 (1980).
- Y. N. Kulchin, O. B. Vitrik, A. A. Kuchmizhak et al., *Opt. Lett.* **38**, 1452 (2013).
- Y. N. Kulchin, O. B. Vitrik, A. A. Kuchmizhak et al., *Opt. Comm.* **308**, 125 (2013).
- Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Гидродинамика*, Наука, Москва (1986), гл. 5.
- И. С. Григорьев, Е. З. Мейлихов, *Физические величины*, Энергоатомиздат, Москва (1991).
- Handbook of Optical Constants of Solids*, ed. by E. D. Palik, Acad. Press, Orlando (1998).
- F. Korte, J. Serbin, J. Koch et al., *Appl. Phys. A* **77**, 229 (2003).
- A. I. Kuznetsov, C. Unger, J. Koch, and B. N. Chichkov, *Appl. Phys. A* **106**, 479 (2012).
- D. S. Ivanov, A. I. Kuznetsov, V. P. Lipp et al., *Appl. Phys. A* (2013), doi:10.1007/s00339-013-7656-9.
- S. I. Kudryashov and S. D. Allen, *J. Appl. Phys.* **93**, 4306 (2003).
- S. I. Kudryashov and S. D. Allen, *J. Appl. Phys.* **95**, 5820 (2004).
- S. I. Kudryashov and S. D. Allen, *Appl. Phys. A* **79**, 1737 (2004).
- S. I. Kudryashov, K. Lyon, S. Shukla et al., *J. Appl. Phys.* **100**, 056103 (2006).
- В. П. Вейко, М. Н. Либенсон, Г. Г. Червяков, Е. Б. Яковлев, *Взаимодействие лазерного излучения с веществом*, Физматлит, Москва (2008), гл. 4.