

УДК 536.421.1

ТЕРМОКАПИЛЛЯРНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ОБРАЗОВАНИЕ РЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ПИКОСЕКУНДНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

А. А. Бугаев, В. А. Лукошкин, В. А. Уртин, Д. Г. Яковлев

Плавление поверхности кремния пикосекундными импульсами в ряде случаев вызывает появление ячеистых (диаметром ~ 10 мкм) и филаментарных (с периодом ~ 0.1 мкм) поверхностных структур, параметры которых практически не зависят от поляризации и угла падения лазерного излучения. Показано, что ячеистые структуры могут возникать вследствие неустойчивости капиллярных волн под действием термокапиллярных эффектов в расплавленной лазером пленке с уменьшающейся в глубь нее температурой. Рассчитаны инкременты неустойчивости для кремния, германия и меди в приближении бесконечно глубокой жидкости при разных глубинах ее прогрева H . В частности, в кремнии при $H \sim (1-2)$ мкм неустойчивы капиллярные колебания с длиной волны вдоль поверхности, превышающей несколько микрон, и с максимальным инкрементом порядка нескольких обратных микросекунд.

1. Генерация упорядоченных структур рельефа поверхности (УСРП) представляет собой характерную черту взаимодействия мощного лазерного излучения с веществом, повышенное внимание к которой обусловлено ее технологической перспективностью. Структуры возникают на различных материалах при воздействии излучения различных частот и длительностей. Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал (подробный обзор см. в [1, 2]) позволяет выделить две обширные группы УСРП. В качестве критерия деления берется агрегатное состояние поверхности, во многом определяющее механизм генерации УСРП.

К первой группе УСРП относятся строго периодические решетки, возникающие на поверхности твердых тел при воздействии излучения, интенсивность которого недостаточна для однородного плавления поверхности. Характерные параметры таких УСРП (период, направление вектора обратной решетки структур и их связь с характеристиками лазерного излучения) объясняются в моделях неоднородного интерференционного разогрева плавлением материала в местах максимумов интерференционного поля падающего излучения и волны, рассеянной поверхностью.

Другую группу структур составляют УСРП, генерируемые на поверхности жидких металлов и твердых тел в случае однородного плавления поверхности в зоне облучения [3]. Образование структур происходит из-за развития неустойчивости капиллярных волн в неоднородном интерференционном поле излучения. Наличие сильной корреляции параметров данных УСРП с характеристиками лазерного излучения позволяет говорить о них как о «лазерноиндуцированных капиллярных волнах» [1].

2. Вместе с тем эксперименты по генерации УСРП на поверхности полупроводников, подвергнутых плавлению лазерными импульсами пикосекундной длительности, показывают, что возможные структуры рельефа поверхности не ограничиваются рамками принятой классификации. В [4-6] представлены экспериментальные данные по генерации ячеистых и филаментарных

структур. Для их получения лазерный импульс ($\lambda=1.06$ мкм, $\tau_n=35$ пс) фокусировался на поверхность кремниевой пластины в пятно диаметром 150 мкм, плотность энергии в котором в 1.5—2 раза превышала энергию, необходимую для плавления. На рис. 1, а отчетливо видны ячеистые структуры, полученные при указанном воздействии. При этом на периферии ячеистых структур существуют обширные области (~ 100 мкм²) мелкомасштабных УСРП с размером ≤ 0.1 мкм (рис. 1, б). Обращает внимание малая величина периода поверхностного рельефа и его филаментарный характер. Общим для обнаруженных УСРП является трудность их интерпретации в рамках существующих теоретических представлений [1, 2], которые предполагают связь между параметрами УСРП и иницирующего излучения (а эксперименты [4-6] этой связи не обнаруживают). Это позволяет предположить, что существенную роль в образовании

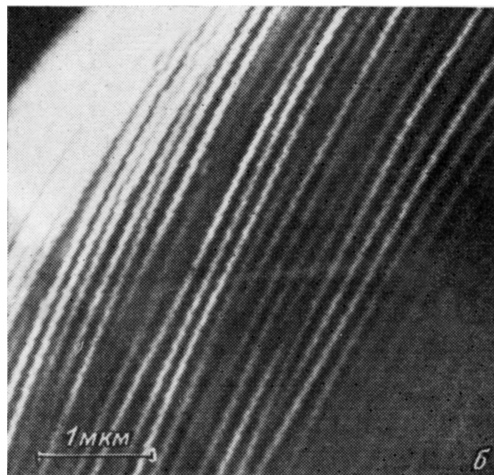
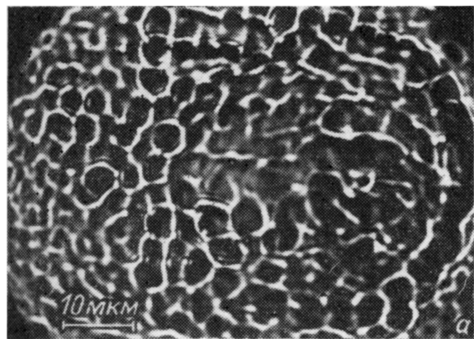


Рис. 1. Изображение ячеистой структуры на поверхности кремния после воздействия пикосекундного светового импульса (а) и филаментарная структура рельефа поверхности кремния при том же воздействии (б).

УСРП могут играть различные гидродинамические неустойчивости, развивающиеся в расплавленной пленке кремния после воздействия лазерного импульса. В данной работе будет показано, что ячеистые структуры, возможно, возникают вследствие неустойчивости капиллярных волн в неоднородно прогретой по глубине жидкой пленке.

3. Рассмотрим поверхностные волны малой амплитуды, пренебрегая нелинейными эффектами. Малые возмущения величин в волне будем отмечать индексом «1». Пусть ось z декартовой системы координат направлена перпендикулярно невозмущенной поверхности жидкости ($z=0$). Для простоты предполагаем, что жидкость ($z < 0$) является бесконечно глубокой. Будем изучать колебания, которые происходят гораздо медленнее звуковых, тогда жидкость можно считать несжимаемой

$$\nabla \cdot \mathbf{V}_1 = 0. \quad (1)$$

После воздействия лазерного импульса в жидкости устанавливается некоторый профиль температуры $T=T_0(z)$ (зависимость невозмущенной температуры от координат x и y вдоль поверхности жидкости пренебрегаем). Благодаря теплопроводности этот профиль меняется со временем. Однако если характерное время эволюции возмущений окажется меньше, чем время изменения $T_0(z)$, то при анализе неустойчивости зависимость $T_0(z)$ можно считать неизменной. Пусть горизонтальный волновой вектор возмущений \mathbf{k} направлен вдоль оси x . Тогда возмущения зависят от координаты x и времени t по закону $\exp(\gamma t - ikx)$. Ограничимся рассмотрением коротковолновых поверхностных

возмущений, у которых $|xH| \gg 1$, где $H = (d \ln T_0/dz)^{-1}$ — характерный масштаб изменения $T_0(z)$, а x^{-1} — глубина затухания волн. Поведение таких волн определяется ходом температуры в приповерхностных слоях, где $|z| \ll x^{-1}$ и величину dT_0/dz можно считать постоянной. Уравнения движения и теплового баланса в данной задаче имеют вид

$$\gamma \rho \mathbf{V}_1 = -\nabla p_1 + \rho \nu \Delta \mathbf{V}_1, \quad \gamma T_1 - \chi \Delta T_1 = -V_{1z} \frac{dT_0}{dz}. \quad (2), (3)$$

Здесь ρ — плотность; p_1 , T_1 — возмущения давления и температуры; ν , χ — кинематическая вязкость и температуропроводность. Поскольку вектор \mathbf{k} направлен вдоль оси x , движение является двумерным ($V_{1y} = 0$). Уравнения (2) и (3) должны быть дополнены граничными условиями. В глубине (при $z \rightarrow -\infty$) имеем

$$T_1 = 0, \quad \mathbf{V}_1 = 0. \quad (4)$$

На свободной поверхности $z=0$ (см., например, [7])

$$p_1 + \alpha \frac{\partial^2 \zeta}{\partial x^2} - 2\rho \nu \frac{\partial V_{1z}}{\partial z} = 0, \quad (5)$$

$$\rho \nu \left(\frac{\partial V_{1x}}{\partial z} + \frac{\partial V_{1z}}{\partial x} \right) - \frac{\partial \alpha_1}{\partial x} = 0, \quad (6)$$

$$\partial T_1 / \partial z = 0. \quad (7)$$

Здесь α — коэффициент поверхностного натяжения, который, вообще говоря, зависит от температуры; $\alpha_1 = (\partial \alpha / \partial T) T_1$; $\zeta = \zeta(x)$ — смещение поверхности жидкости вдоль оси z . Условия (5) и (6) описывают баланс нормальных и тангенциальных натяжений на поверхности жидкости. Условие (7) соответствует отсутствию возмущений теплового потока через свободную поверхность. В экспериментах тепловой поток через свободную поверхность действительно очень мал по сравнению с потоком, обусловленным теплопроводностью и уносящим тепло в глубь жидкости. В приведенных уравнениях и граничных условиях не учитывалось ускорение силы тяжести g , так как для интересующих нас возмущений с длиной волны ≥ 1 мкм оно несущественно. Влияние гравитации сказывается при $k \ll \sqrt{g\rho/\alpha}$.

4. Исключая p_1 и V_{1z} из (1) и (2), получим уравнение, содержащее лишь z -компоненту скорости

$$\left(\frac{d^2}{dz^2} - k_2 \right) \left(\frac{d^2}{dz^2} - k_1^2 \right) V_{1z} = 0, \quad k_1^2 = k^2 + \frac{\gamma}{\nu}. \quad (8)$$

Решение этого уравнения, удовлетворяющее условию (4), имеет вид

$$V_{1z} = e^{\gamma t - ikx} (A e^{k_2 z} + B e^{k_1 z}), \quad (9)$$

где A , B — произвольные постоянные; знак k_1 следует выбирать таким образом, чтобы $\text{Re } k_1 > 0$. Используя выражение (9), нетрудно найти возмущение температуры, удовлетворяющее условию (4)

$$T_1 = e^{\gamma t - ikx} \left[C e^{k_2 z} - \frac{1}{\gamma} \frac{dT_0}{dz} \left(A e^{k_2 z} - \frac{\nu}{\chi - \nu} B e^{k_1 z} \right) \right]. \quad (10)$$

Здесь C — постоянная; $k_2 = \sqrt{k^2 + |\gamma|}$ ($\text{Re } k_2 > 0$). Подставляя выражения (9), (10) в граничные условия (5)–(7) и приравнявая нулю определитель полученной системы уравнений, находим дисперсионное уравнение поверхностных колебаний

$$\begin{aligned} \gamma^2 \left[(\gamma + \omega)^2 + \omega_c^2 - \omega_c^2 \frac{k_1}{k} \right] - \omega_c \omega \left[\left(1 - \frac{k}{k_2} \right) (\omega_c^2 + \gamma \omega_c \frac{k_1}{k}) + \right. \\ \left. + \frac{\nu}{\chi - \nu} \left(1 - \frac{k_1}{k_2} \right) (\gamma^2 + \omega_c^2 + \gamma \omega_c) \right] = 0. \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь и ниже удобно ввести следующие характерные частоты:

$$\omega_c = \left(\frac{\alpha}{\rho} k^3\right)^{1/2}, \quad \omega_v = 2\nu k^2, \quad \omega_\chi = 2\gamma k^2,$$

$$\omega_\alpha = \frac{1}{2\rho\nu} \frac{\partial \alpha}{\partial T} \frac{dT_0}{dz}, \quad \omega_T = \frac{\nu}{\chi} \omega_\alpha. \quad (12)$$

В (12) ω_c — частота обычных капиллярных волн в однородной жидкости; ω_v , ω_χ — обратные времена эволюции возмущений вследствие вязкости и теплопроводности среды; ω_α , ω_T — характерные частоты термокапиллярных процессов в неоднородно нагретой среде. В расплавах многих материалов (например, кремния, германия, многих металлов) $\chi \gg \nu$ [8] и частота ω_χ довольно велика. Тогда для низкочастотных колебаний ($|\gamma| \ll \omega_\chi$) уравнение (11) упрощается. Действительно, для таких колебаний

$$1 - \frac{k}{k_2} \approx \frac{\gamma}{\omega_v} = \frac{\nu}{\chi} \frac{\gamma}{\omega_\alpha}.$$

Подставляя это соотношение в (11) и ограничиваясь слагаемыми, линейными по малому параметру ν/χ , получаем

$$\gamma^2 \left[(\gamma + \omega_v)^2 + \omega_c^2 - \omega_v^2 \frac{k_1}{k} \right] = \omega_T (\omega_c^2 + \gamma \omega_v) \left(\gamma + \omega_v - \omega_v \frac{k_1}{k} \right). \quad (13)$$

Анализ уравнений (11), (13) показывает, что в неоднородно нагретых расплавах развиваются неустойчивые поверхностные колебания двух типов: капиллярные и термокапиллярные.

Рассмотрим сначала капиллярные волны. Дисперсионное соотношение для этих волн имеет особенно простой вид в случае

$$\omega_c \gg \max(\omega_v, |\omega_T|). \quad (14)$$

В расплаве кремния такое неравенство выполняется для возмущений с длиной волны \leq нескольким мкм. Положим

$$\gamma = \pm i\omega_c - \omega_v + \Delta\gamma, \quad |\Delta\gamma| \ll \omega_c. \quad (15)$$

Подставим (15) в (13) и пренебрежем слагаемыми $\sim (\Delta\gamma)^2$, а также поправками $\sim \omega_v/\omega_c$. В результате находим поправку $\Delta\gamma$, обусловленную градиентом температуры

$$\Delta\gamma = -\omega_T/2. \quad (16)$$

Капиллярные волны неустойчивы ($\text{Re } \gamma > 0$), если

$$\omega_T < 0, \quad |\omega_T| > 2\omega_v. \quad (17)$$

Поскольку обычно $\partial\alpha/\partial T < 0$, то неустойчивость возникает лишь при $dT_0/dz > 0$, когда температура падает в глубь жидкости. В этом случае неустойчивы возмущения, у которых длина волны $\lambda = 2\pi/|k|$ удовлетворяет неравенству

$$\lambda > \lambda_c = 4\pi |H| \sqrt{2|B|}, \quad (18)$$

где B — значение числа Мараньони у поверхности жидкости,

$$B = \frac{\xi H \alpha}{\rho \nu \chi}, \quad H = \frac{dz}{d \ln T_0(z)}, \quad \xi = \frac{d \ln \alpha(T)}{d \ln T}. \quad (19)$$

В общем случае, без использования условия (14), решение уравнения (11) может быть получено численно. Численные расчеты проводились для кремния, германия и меди при различных значениях H и λ . При расчетах необходимо задавать параметр ξ , определяемый зависимостью $\alpha = \alpha(T)$, которая известна недостаточно точно. У ряда жидкостей в широком диапазоне температур $\alpha(T) \propto (T_c - T)^{11/2}$ (см., например, [9]), где T_c — температура кипения. Тогда $\xi =$

$= -(11/3)[T/(T_c - T)]$. Принимая во внимание модельный характер расчетов, для простоты мы полагали $\xi = -4$. По той же причине мы не учитывали, что вязкость меди сильно зависит от температуры, и принимали $\nu = 4 \cdot 10^{-6}$ см²/с. На рис. 2 изображены вещественная и мнимая части комплексной величины $\gamma = \Gamma + i\Omega$ в зависимости от длины волны $\lambda = 2\pi/|k|$ для расплавов Si, Ge, Cu в случаях, когда характерная глубина прогрева расплавов $H = 1$ (а) и 2 мкм (б). В рассмотренных случаях $|\Gamma| \ll \Omega$, т. е. возмущения нарастают или затухают на фоне более быстрых периодических колебаний, причем частота колебаний Ω близка к частоте обычных капиллярных волн в однородно прогретой жидкости $\Omega \approx \omega_c$. При достаточно малых λ волны затухают ($\Gamma < 0$) из-за сильной вязкой диссипации. При больших λ волны нарастают ($\Gamma > 0$) вследствие термокапиллярных явлений (см. п. 5). Критическая длина волны $\lambda = \lambda_c$, при которой $\Gamma = 0$, с хорошей точностью дается формулой (18). Значение λ_c для меди много

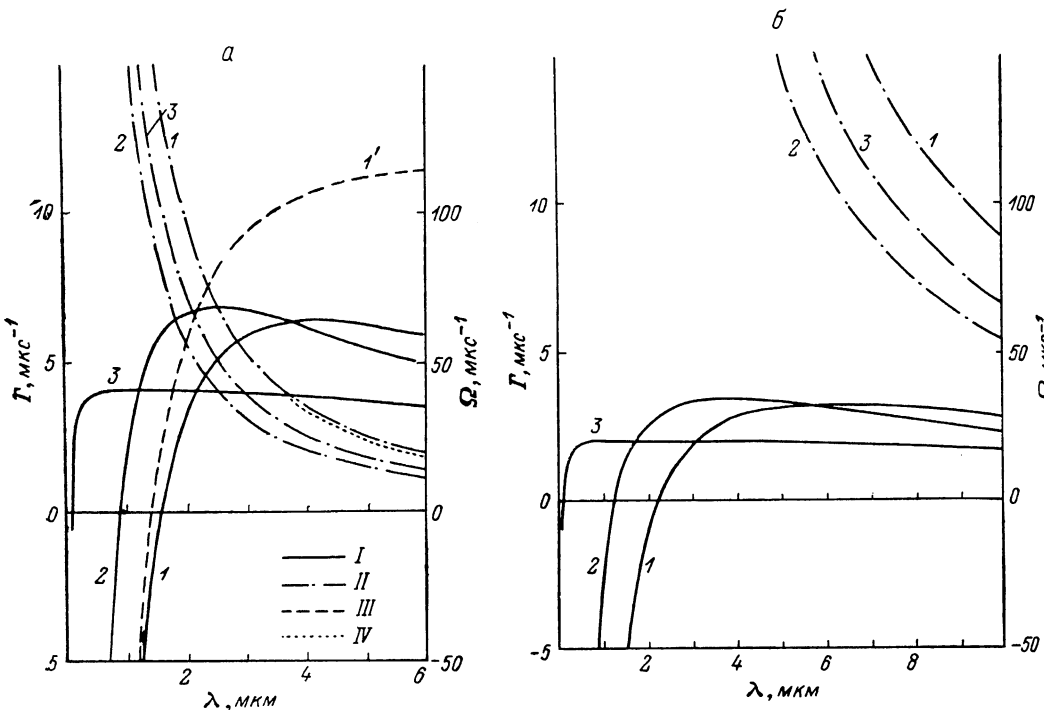


Рис. 2. Инкременты Γ (I) и частоты Ω (II) капиллярных колебаний в зависимости от λ при $H=1$ (а) и 2 мкм (б) кремния (I), германия (2) и меди (3).

Для сравнения показаны значения Γ (III) и Ω (IV) для кремния, вычисленные по приближенным формулам (15), (16).

ниже, чем для кремния и германия, из-за гораздо более низкой вязкости меди. Максимальные значения $\Gamma_{\max} \sim |\omega_T|$ достигаются при $\lambda \sim H$. При $H=1$ мкм значения λ_c оказываются ниже, а Γ_{\max} выше, чем при $H=2$ мкм. Это объясняется тем, что с уменьшением H растет градиент температуры dT_0/dz , под действием которого и происходит раскочка волн (см. п. 5). Анализ показывает, что при $\lambda \geq \lambda_c$ характерная глубина затухания волн составляет $\chi^{-1} \approx k^{-1} = \lambda/2\pi$. Поэтому при $\lambda \geq 2\pi H$ (когда $\chi H \leq 1$) нарушается используемое коротковолновое приближение (п. 3), вследствие чего необходимо учитывать конечную толщину жидкой пленки. Можно ожидать, что в пленке толщиной $d \sim H$ при $\lambda \geq 2\pi d$ инкремент $\Gamma(\lambda)$ будет уменьшаться с ростом λ . Тогда зависимость $\Gamma(\lambda)$ будет содержать ярко выраженный максимум при $\lambda \sim (2 \div 6) d$.

При $dT_0/dz \neq 0$, помимо капиллярных, могут существовать и термокапиллярные волны. Эти волны являются сравнительно низкочастотными ($|\gamma| < \omega_c$), что позволяет пренебречь слагаемыми $\sim \omega_c^2$, $\gamma\omega_c$, и γ^2 по сравнению с ω_c^2 в уравнении (13)

$$\gamma^2 \approx \omega_T \left(\gamma + \omega_c - \omega_c \frac{k_1}{k} \right). \quad (20)$$

Отличные от нуля решения этого уравнения имеют вид

$$\gamma = \omega_T (1 \pm \sqrt{2\omega_v/\omega_T}). \quad (21)$$

Чтобы собственные моды убывали в глубь жидкости, необходимо выполнение неравенства $\text{Re } k_1 > 0$. Используя (20), это неравенство можно записать как

$$\text{Re}(\gamma^2 - \gamma\omega_T - \omega_v\omega_T) < 0.$$

Подставляя сюда значения γ из (21), получаем

$$\text{Re}(1 \pm \sqrt{2\omega_T/\omega_v}) < 0. \quad (22)$$

Данное неравенство может выполняться только для второго корня (21), если $\omega_T > \omega_v/2$. Таким образом, окончательное выражение для инкремента (или декремента) термокапиллярных волн имеет вид

$$\gamma = \omega_T - \sqrt{2\omega_v\omega_T}. \quad (23)$$

Волны данного типа являются чисто апериодическими ($\text{Im } \gamma = 0$). Они существуют лишь при $\omega_T > \omega_v/2$ и оказываются неустойчивыми при $\omega_T > 2\omega_v$. Те термокапиллярные волны, для которых $2\omega_v > \omega_T > \omega_v/2$, затухают. Так как обычно $\partial\alpha_1/\partial T < 0$, то необходимым условием неустойчивости термокапиллярных волн является рост температуры в глубь жидкости ($dT_0/dz < 0$). По-видимому, в экспериментах [4-6] (см. п. 2) такие волны возбуждаться не могут.

5. С помощью рис. 3 поясним механизм возбуждения капиллярных волн. Пусть в начальный момент времени в жидкости возникло медленное движение вдоль оси

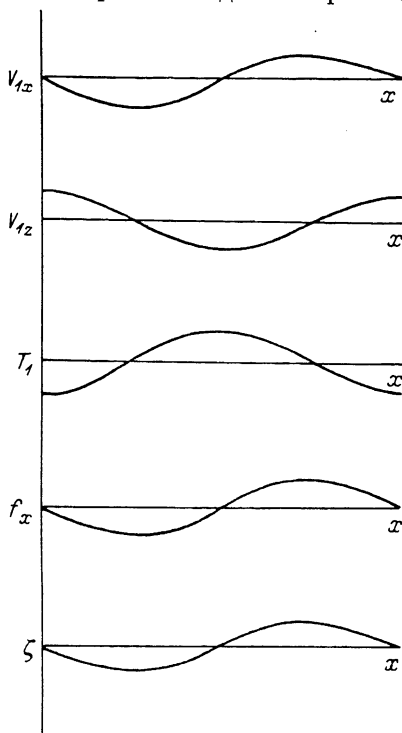


Рис. 3. Схематическое изображение зависимости тангенциальной и нормальной компонент скорости V_{1x} и V_{1z} , возмущений температуры T_1 , тангенциальной составляющей силы поверхностного натяжения f_x и смещений поверхности ζ от тангенциальной координаты x в неустойчивой капиллярной волне.

x со скоростью V_{1x} , синусоидально зависящей от x . В силу несжимаемости жидкости это движение приведет к появлению течений в z -направлении, которые будут сдвинуты по фазе на $-\pi/2$. В неоднородно нагретой жидкости движения в z -направлении вызовут вынос более горячего или более холодного (в зависимости от знака dT_0/dz) вещества из глубины. Пусть для определенности $dT_0/dz > 0$. Тогда в тех областях, где $V_{1x} > 0$, из глубины будет выноситься более холодное вещество и температура поверхности понизится. Наоборот, в областях с $V_{1x} < 0$ температура поверхности повысится. Так возникнут малые возмущения температуры T_1 , синусоидально зависящие от x . Величина поверхностного натяжения зависит от температуры: в холодных областях оно больше, чем в горячих. Поэтому в поверхностном слое появится тангенциальная сила $f_x = -\partial\alpha_1/\partial x$, направленная от более горячих областей к холодным. Под действием этой силы первоначальные движения вдоль оси x усилятся, т. е. амплитуда колебаний возрастет, что и означает наличие неустойчивости.

Предложенный механизм неустойчивости капиллярных волн может быть ответственным за образование УСРП ячеистого типа на поверхности расплавленного кремния после воздействия пикосекундных лазерных импульсов в экспериментах, описанных в п. 2. Действительно, основная доля энергии лазер-

ного импульса выделяется в расплавленной пленке толщиной $d \sim 1$ мкм у поверхности образца [10]. Последующее затвердевание пленки происходит за времена $\geq 10^{-7}$ с (причем при охлаждении тепло отводится в основном в глубь образца за счет теплопроводности). Поэтому температура $T_0(z)$ убывает в глубь пленки и необходимое условие неустойчивости капиллярных волн $dT_0/dz > 0$ выполняется. В кремнии при $H \approx (1-2)$ мкм длины волн наиболее неустойчивых мод $\lambda \approx (3-8)$ мкм близки к наблюдаемым размерам ячеистых УСРП, а характерное время роста неустойчивости $\tau \sim \Gamma^{-1} \sim 10^{-7}$ с, по-видимому, не превосходит времени затвердевания пленки.

Для более убедительного обоснования эффективности предложенного механизма необходимо провести детальные расчеты роста капиллярных возмущений в линейном и нелинейном режимах с учетом конечной толщины жидкой пленки и ее эволюции в процессе затвердевания. Некоторые из этих факторов мы намереваемся учесть в последующей работе.

В рамках предложенного механизма ячеистые УСРП должны появляться при лазерном облучении не только кремния, но и других материалов. Согласно рис. 2, а, б, при одинаковой глубине прогрева расплава H длины волн неустойчивых капиллярных мод в кремнии и германии близки друг к другу. Однако в меди (и многих других металлах) неустойчивы и гораздо более коротковолновые возмущения ($\lambda_c \approx 0.1$ мкм). Поэтому на поверхности меди можно ожидать появления ячеистых УСРП с более широким интервалом масштабов, чем в кремнии или германии. Кроме того, в данной модели ячеистые УСРП могут появляться не только под действием пикосекундных лазерных импульсов, но и под действием импульсов большей длительности $\tau_n \ll \Gamma^{-1} \sim 10^{-7}$ с. Возможно, что ячеистые структуры, наблюдавшиеся в эксперименте [11], также можно объяснить данным механизмом.

Подчеркнем, что рассмотренная неустойчивость капиллярных волн развивается благодаря термокапиллярным явлениям в неоднородно прогретой жидкости и имеет совсем другую природу, чем неустойчивость лазерно-индуцированных капиллярных волн [3], которые раскачиваются электрическим полем лазерного излучения.

Авторы благодарны Б. Л. Гельмонту и И. А. Меркулову за полезные обсуждения.

Литература

- [1] Ахманов С. А., Емельянов В. И., Коротеев Н. И., Семиногов В. Н. УФН, 1985, т. 147, № 4, с. 675—745.
- [2] Sipe J. E., Young J. F., Preston J. S., van Driel H. M. Phys. Rev. B, 1983, v. 27, N 2, p. 1141—1154.
- [3] Емельянов В. И., Земсков Е. М., Семиногов В. И. Квант. электр., 1984, т. 11, № 11, с. 2283—2287.
- [4] Бугаев А. А., Захарченко Б. П., Иванов М. Г., Меркулов И. А. Письма в ЖТФ, 1986, т. 12, № 4, с. 220—223.
- [5] Бугаев А. А., Захарченко Б. П., Иванов М. Г., Меркулов И. А. ФТТ, 1986, т. 28, № 5, с. 1484—1487.
- [6] Бугаев А. А., Захарченко Б. П., Лукошкин В. А. Письма в ЖТФ, 1986, т. 12, № 12, с. 710—713.
- [7] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Гидродинамика. М.: Наука, 1986.
- [8] Резель А. Р., Глазов В. М. Физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 1980.
- [9] Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях. М.: ИЛ, 1963.
- [10] Boyd I. W., Moss S. C., Boggess T. F., Smirl A. L. Appl. Phys. Lett., 1985, v. 46, N 4, p. 366—368.
- [12] Гусakov Г. М., Комарницкий А. А. Письма в ЖТФ, 1987, т. 13, № 3, с. 170—174.