

УДК 669:532.6

МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАНОРЕЛЬЕФА ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

© 2024 г. П. С. Кулешов^{1, 2, *}, С. И. Миколуцкий^{3, **}, Ю. В. Хомич³

¹Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова, Москва, Россия

²Московский физико-технический институт (национальное исследовательское учреждение), Москва, Россия

³Институт электрофизики и электроэнергетики РАН, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: kuleshovps@yandex.ru

**E-mail: mikolserg@mail.ru

Поступила в редакцию 11.08.2023 г.

После доработки 18.10.2023 г.

Принята к публикации 04.12.2023 г.

Рассмотрены два механизма формирования поверхностного нанорельефа на металлической подложке при лазерной абляции, в основе которых лежат теория зародышеобразования при кристаллизации и резонансно-волновая теория капиллярно-деформационных процессов. С помощью экспериментальных примеров показано, что оба этих механизма не только не противоречат, но и дополняют друг друга. На основе иерархии характерных времен проанализировано влияние энергетических параметров лазерных импульсов на размеры образовавшихся наноструктур.

DOI: 10.31857/S0040364424010135

ВВЕДЕНИЕ

Последние десятилетия характеризуются интенсивным развитием нанотехнологий, в том числе методов формирования металлических микро- и наноструктур при помощи лазерной абляции [1–11]. Например, наноструктуры, состоящие из гладких гребней и впадин с одним или двумя характерными пространственными периодами, можно генерировать на поверхности мишеней при определенных параметрах лазерного излучения [4–6].

Области применения наноразмерных структур чрезвычайно разнообразны. Лазерное наноструктурирование поверхностей металлов приводит к увеличению их эффективной площади, что позволяет интенсифицировать процессы диффузии, химического катализа, повысить их окислительную способность. На выступах металлического нанорельефа может происходить усиление электромагнитного поля, индуцированного дипольными молекулами газа или жидкости, что повышает скорость молекулярного осаждения. Эти эффекты могут найти применение при создании новых высокоэффективных топливных ячеек, аккумуляторов для гибридных и электрических силовых установок летательных аппаратов [12]. Например, в твердополимерных топливных элементах присутствует мембрана из диоксида циркония, которая может быть

подвергнута лазерному воздействию для улучшения ее свойств [6, 7].

Лазерная абляция металла в тонком слое деионизированной воды используется не только для внешнего наноструктурирования мишени, но и для нано- и микроструктурирования ее внутренних приповерхностных кристаллических слоев. Эта технология находит широкое применение в авиационной промышленности при лазерной ударной обработке металлических деталей со сложной поверхностью с целью их упрочнения [2, 3].

Характерные масштабы и формы наноструктур задаются параметрами периодических лазерных импульсов [13–17]. В качестве управляющих параметров выступают длина волны излучения, энергия и длительность лазерного импульса, частота повторения импульсов и скорость сканирования мишени лазерным лучом.

В научной литературе известен ряд механизмов, позволяющих для определенных условий объяснить возникновение нанорельефа при лазерной абляции и предсказать его характерные размеры. Например, в рамках модели термокапиллярного механизма образования нанорельефа в линейном приближении на базе решения гидродинамического уравнения Курамото–Сивашинского в статье [18] приводится характерный размер поверхностной структуры в зависимости от средней глубины,

температурного градиента и температурной производной коэффициента поверхностного натяжения расплава металла. В [4] из баланса капиллярного давления и критического парового давления при условиях плавления металла дана оценка для характерного размера поверхностной структуры, растущей с максимальным инкрементом.

В [19, 20] для изучения лазерной абляции в жидкости применяется молекулярно-динамическое моделирование, включающее двухтемпературную модель для ионов и электронов кристаллической решетки. Такой подход позволяет достаточно подробно численно смоделировать смену процессов лазерной абляции после одиночного импульса, построить временные профили температур, давлений и плотностей в жидком расплаве и паре. В [19] при воздействии пикосекундными лазерными импульсами изучаются режимы образования нанопены, ее разрушение, факельный распыл из кратера, конденсация частиц из пара и т.п. В отличие от [19] в настоящей работе аналитически изучается абляция с точки зрения последствий взаимодействия металлической мишени с лазерными наносекундными импульсами при сильном перекрытии последних в пространстве. Результатом такого взаимодействия является образование наноструктур — застывших капиллярных волн. В обоих случаях применены элементы теории капиллярных волн.

В данной статье более детально анализируются механизм зародышеобразования кристаллов при остывании металлической мишени после быстрого нагрева [14, 21] и механизм резонансно-деформационного возбуждения капиллярных волн на поверхности расплава металла [13, 22, 23] с целью оценки экспериментальных данных [2, 7] по лазерному наноструктурированию металлических поверхностей.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В [2] описываются эксперименты по лазерной абляции поверхности стали и бронзы. В качестве источника излучения использовался импульсно-периодический Nd:YAG-лазер на третьей гармонике с длиной волны излучения $\lambda = 0.355$ мкм. Энергия в импульсе достигала 8 мДж при длительности $\tau = 10$ нс и частоте повторения $f = 100$ Гц. В основном для экспериментов в качестве мишени использовались образцы цилиндрической формы высотой 10 мм и диаметром 15 мм. Обработанные лазером поверхности образцов из хромированной бронзы и нержавеющей стали исследовались с помощью профилометра (NewView 7300, ZYGO Corp., США), сканирующего электронного микроскопа (Phenom Pro, Thermo Fisher Scientific, США) и атомно-силового микроскопа (Alpha 300, WITec, Германия).

Обработка образцов проводилась лазерным пучком диаметром около 200 мкм при сканировании пучком поверхности со скоростью перемещения по горизонтали около 1 мм/с. Так как частота следования импульсов излучения составляла 100 Гц, то смещение лазерного пятна за время между импульсами приблизительно равно 10 мкм. Плотность энергии в импульсе варьировалась от 0.2 до 1.7 Дж/см².

Из [2] известно, что при скорости сканирования лазерным лучом стальной поверхности 0.25 мм/с и частоте следования импульсов 100 Гц (т.е. при шаге смещения $s = 2.5$ мкм) радиус образовавшейся капли, застывшей на подложке, составляет $r \approx 0.5$ мкм. В этом случае поперечный масштаб образовавшегося нанорельефа на стальной подложке в виде борозд и валов — 4–6 мкм. На поверхности с самого начала присутствовали борозды шириной 10 мкм, которые в процессе облучения плавились и разбивались, образуя круглые холмообразные островки с поперечными размерами от 5 до 10 мкм и высотой приблизительно 500 нм. Из приведенных в [2] данных видно, что сами островки обладают структурой в виде прожилок толщиной около 1 мкм.

Кроме того, по экспериментальным данным [2] при сканировании лазером с шагом 10–20 мкм на бронзовой поверхности появлялись капли диаметром $2r = 600$ нм (при плотности энергии 0.85 Дж/см²) на “ножках” высотой 1 мкм и диаметром их оснований 350–600 нм с характерным расстоянием между ножками капель 2–3 мкм. Пространственная плотность таких структур растет от нескольких единиц до 20 на 100 мкм² поверхности при увеличении плотности лазерной энергии соответственно от 0.3 до 0.85 Дж/см² [2]. При дальнейшем повышении плотности энергии поверхностная плотность структур начинает снижаться.

В [7] экспериментальные исследования лазерной абляции ZrO_2 в воздухе под действием импульсов твердотельного YAG:Nd³⁺-лазера с помощью атомно-силового и электронных микроскопов выявили следующие закономерности: диаметр фрагмента диспергации обратно пропорционален интенсивности импульса I (для длительности импульса 150 мкс — 200 нм при 10^9 Вт/м² и 20 нм при 10^{10} Вт/м²), но не зависит от его длительности в диапазоне 0.1–1.0 мс; глубина кратера, образовавшегося после действия импульса, пропорциональна его длительности (стационарный режим абляции); фронт абляции движется вглубь мишени со скоростью $\sim I^{0.4}$.

КАПИЛЛЯРНО-ВОЛНОВОЙ МЕХАНИЗМ

Приведем вывод формул для размера нанорельефа, образовавшегося на металлической мишени при лазерном сканировании, для описания

экспериментов [2], как это сделано ранее в [13] при описании экспериментов [4]. В процессе плавления верхнего слоя мишени под действием лазерного излучения возникают волны деформации в зоне расплава шириной s . Их причиной может быть схлопывание кавитационных пузырей в жидкости над расплавом, а также быстрое изменение плотности вещества мишени в процессе расплава. В [24] рассматривается другая причина быстрого образования зоны расплава и возбуждения в ней волн деформаций, а именно: переход через ударную волну. Под действием волн деформации на поверхности расплава возбуждаются капиллярные волны длиной λ_H , где при достаточной интенсивности колебаний образуются наноклапты с радиусом (показано ниже) $r < \lambda_H$, которые могут застыть на “ножках”.

Отталкиваясь от механизма резонансной дисперсии жидкой частицы, изложенного в [22, 23], будем считать, что при взаимодействии ударных волн деформации широкого спектра с границами ванны расплава шириной s в ней образуются и усиливаются стоячие волны на определенных частотах, при которых отражение бегущих волн происходит в фазе (узел) или в противофазе (пучность). В случае симметричных граничных условий (узел–узел или пучность–пучность) на масштабе s стоячие волны деформации с собственной минимальной круговой частотой возбуждают капиллярные волны на поверхности расплава:

$$\omega = \pi c/s. \quad (1)$$

Вдоль направления s укладывается полволны, и выполняется $s = 0.5cT$, где T – период деформационной волны, c – скорость ее распространения (приблизительно скорость звука).

На поверхности маловязкого слоя расплава толщиной x , согласно [25], могут возбуждаться гравитационно-капиллярные волны с круговой частотой

$$\omega^2 = \left(\frac{2\pi}{\lambda} g + \frac{\sigma}{\rho} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^3 \right) \text{th} \left(\frac{2\pi}{\lambda} x \right). \quad (2)$$

Если слой расплава настолько тонкий (приближение “мелкой” воды), что пространственный период образующихся на его поверхности волн λ_H гораздо больше его глубины $x \ll \lambda_H$, и если сами волны настолько короткие, что их можно считать полностью капиллярными, то выражение для ω упрощается (см. [25]) до

$$\omega^2 = \frac{\sigma x}{\rho} \left(\frac{2\pi}{\lambda_H} \right)^4. \quad (3)$$

В условиях резонанса капиллярных волн на поверхности расплава и стоячих деформационных волн из равенства частот (1), (3) получаем

Таблица 1. Теплофизические данные металлов вблизи температуры плавления

Материал	ρ , г/см ³	σ , Дж/м ²	c , м/с	a_m , 10 ⁶ м ² /с
Медь	8.6	1.35	3900	(81)
Нержавеющая сталь	7.9	1.9	3800	7.18 (6.01)

$$\lambda_H \sim \left(\frac{\sigma}{\rho} \sqrt{a_m \tau} \right)^{1/4} \left(\frac{8\pi s}{(2n-1)c} \right)^{1/2}. \quad (4)$$

В формулах (1)–(4) и в табл. 1 c , ρ , σ – скорость звука, плотность и коэффициент поверхностного натяжения расплава металла при температуре плавления соответственно; $x \approx \sqrt{a_m \tau}$ – глубина расплава, определяемая радиусом диффузии тепла, ограниченного длительностью лазерного импульса τ и коэффициентом температуропроводности твердого металла a_m .

В [2] в качестве размера s можно выбрать сдвиг фокального пятна лазерного импульса на металлической подложке за один период следования импульсов (как в [13]) или сам диаметр лазерного пятна D (рис. 1). Замену s на D нельзя было предположить в [13], так как в работе рассматривалась дисперсия тонких нанопленок из эксперимента [1], и пленки удалялись полностью на всю их толщину 20–60 нм за один лазерный импульс, т.е. при повторном облучении той же области (зона перекрытия лазерных пятен >90%) диспергироваться уже было бы нечему, в отличие от условий в [2].

Будем считать, что в [2] объем ванны расплава представляет собой резонатор, поперек которого формируется стоячая ударная волна (см. рис. 1). Из-за отличий волновых импедансов на внешней (по направлению сканирования) границе расплава с твердым металлом должен формироваться узел, а на внутренней границе из-за частичного уноса или перераспределения массы поверхностного слоя (вследствие действия предыдущего импульса) – пучность. Поэтому в [2] при возбуждении первой гармоники ($n = 1$) поперек резонатора в горизонтальном направлении в одномерном приближении укладывается четверть волны деформации $s/c = 0.25T$. Для второй гармоники ($n = 2$) $s/c = 0.75T$ и т.д. Эти рассуждения могут быть справедливы как для сдвига пятна при сканировании между соседними импульсами, так и для самого лазерного пятна ($s = D$). В итоге формула (4) скорректирована и обобщена на n -ю гармонику, аналогично [13].

Чтобы найти радиус образовавшейся капли r на “ножке”, приравняем частоты основного тона колебаний жидкой капли [25] $\omega_{\min}^2 = 8\sigma/(\rho r^3)$

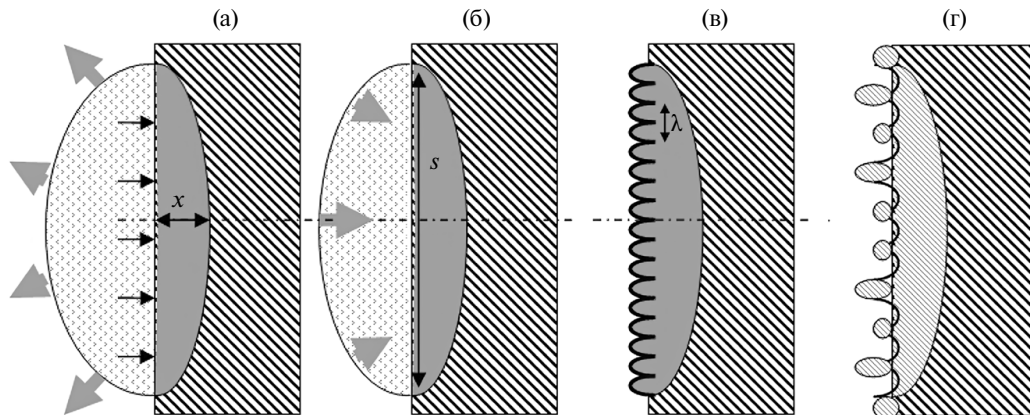


Рис. 1. Схема капиллярного механизма взаимодействия лазерного импульса с металлической подложкой и выбор масштаба резонатора s (длины ванны расплава): (а) — образование газовой каверны и расплава металла глубиной $x \sim \sqrt{at}$ под действием лазерного импульса, (б) — формирование стоячих деформационных волн под действием схлопывающейся газовой каверны, (в) — усиление деформационными волнами стоячих капиллярных волн на поверхности расплава, (г) — застывание капиллярных волн и формирование поверхностного рельефа.

и капиллярных волн в мелкой жидкости из (3) с учетом длины последних из (4). Тогда получаем

$$r = \frac{4}{\pi} \left(\frac{\sigma}{2\rho} \right)^{1/3} \left(\frac{s}{\pi(2n-1)c} \right)^{2/3}, \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (5)$$

Кроме того, известно из [13, 22–24], что наиболее вероятный радиус капли обратно пропорционален подведенной энергии согласно формуле

$$r_p = 6^{1/2} \sigma V / W, \quad (6)$$

где $V = xS \sim \tau^{-1/2}$ — диспергируемый объем; $W = ZIS\tau \sim I\tau$ — энергия, затраченная на диспергацию объема V ; $Z < 1$ — КПД преобразования лазерного излучения в энергию диспергации (учитывает потери); I и S — интенсивность и площадь сечения поглощения лазерного излучения. В формуле (5) эффект уменьшения радиуса, следующий из (6) ($r \sim I^{-1}$, $r \sim \tau^{-1/2}$), проявляется через увеличение номера возбуждаемой гармоники n .

МЕХАНИЗМ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

В работе [14] исследуется механизм формирования наноструктур на поверхности твердых тел при воздействии наносекундными лазерными импульсами. Данная задача включает две части. В первой части рассматривается процесс оплавления материала при лазерном воздействии и решается задача Стефана с соответствующими граничными условиями, во второй — процесс охлаждения расплавленного слоя за счет теплоотвода в глубь твердой фазы совместно с теорией образования кристаллических зародышей. В результате получается выражение для характерного размера наноструктур в зависимости от

длительности и энергии импульса. Для сопоставления расчетных и экспериментальных данных в [14] исследуется воздействие импульсов ArF-лазера с длиной волны 193 нм на поверхность материалов, таких как никель, титан, германий, нержавеющая сталь.

Пусть на поверхность металла падает тепловой поток импульсного лазерного излучения и происходит фазовый переход твердое тело—жидкость. Граница перехода $y(t)$ подвижна. Температурные поля в жидкой $T_1(x, t)$ и твердой $T_2(x, t)$ фазах описываются уравнениями теплопроводности с соответствующими граничными условиями, координата x отсчитывается от поверхности мишени. Предполагается, что на поверхности мишени температура фазового перехода (плавления) достигается практически мгновенно за время, гораздо меньшее длительности лазерного импульса, и в ходе дальнейшего процесса меняется незначительно. Решение уравнений первой части задачи позволяет рассчитать глубину плавления различных материалов под действием лазерных импульсов разной длительности и мощности. Например, оплавленный слой толщиной 1 мкм для меди получается при длительности импульса 10^{-8} с и поглощенной энергии $Q(t) = 1$ Дж/см², слой в 0.2 мкм имеет место при той же длительности импульса и $Q(t) = 0.5$ Дж/см². Для германия при $Q(t) = 1$ Дж/см² и $\tau = 10^{-7}$ с толщина оплавленного слоя получается $l = 2$ мкм, а для никеля при тех же условиях $l = 0.05$ мкм.

По окончании действия импульса начинается процесс перехода жидкой фазы в твердую. Затвердевание с образованием наноструктур может идти только при достаточно высоких скоростях охлаждения расплава [14]. Чтобы определить скорость охлаждения, необходимо решить задачу об охлаждении расплавленного слоя за счет теплоотвода вглубь твердой фазы. При этом начальное

распределение температур задается выражением для T_2 , взятым в момент окончания действия импульса. Если глубина расплава мала и перегрев жидкой фазы $(T_0 - T_k)/T_k \ll 1$, температуру жидкости можно считать постоянной и равной T_k . Нестационарное во времени распределение температуры в твердом теле в [14], нормированное на температуру плавления T_k , аппроксимировалось отношением толщин расплавленного и нагретого твердого слоев вещества в данный момент времени. Подвижные границы фазового перехода и нагретого твердого тела определялись из вариационного принципа в обобщенных координатах.

Кристаллизацию в [14] обуславливали появление и рост зародышей кристаллической структуры в расплаве. Характерное время роста зародышей определялось как время, по истечении которого практически перестают меняться размеры центров новой фазы. За это время средняя температура по толщине расплавленного слоя становится равной $T_k - \Delta_0$, где Δ_0 — переохлаждение, при котором рост зародышей фактически прекращается. Характерное время этого процесса τ_0 определяется по характерной толщине расплавленного слоя. Средняя скорость охлаждения расплава в [14] была определена как $\varepsilon = \Delta_0/\tau_0$, изменение средней температуры по толщине слоя $T(t) = T_k - \varepsilon t$. Размер кристаллического зародыша $r(t)$ стремится к своему предельному значению за время релаксации $\tau_0 = kT_k^2/(\varepsilon U)$, которое, согласно первоначальному определению, является характерным временем данного процесса. С другой стороны, характерное время связано со скоростью охлаждения соотношением $\tau_0 = \Delta_0/\varepsilon$, поэтому $\Delta_0 = kT_k^2/U$, где U — энергия активации перемещения атома. Тогда из характерной толщины расплавленного слоя можно найти τ_0 , а затем определить предельный размер зародыша:

$$r(t) \approx R_z \left[1 - \exp\left(-\frac{U\varepsilon t}{kT_k^2}\right) \right],$$

$$R_z = \frac{v_0 d \exp(-U/kT_k) kT_k^2 h}{\varepsilon U (U + h)}. \quad (7)$$

Здесь v_0 — дебаевская частота колебаний атома в переохлажденной жидкости; d — характерное расстояние, приходящееся на один атом; h — теплота фазового превращения на один атом.

Итак, в [14] предложена теоретическая модель для оценки характерных размеров наноструктур, формирующихся на поверхности твердых тел при оплавлении в результате импульсного лазерного воздействия. Решение задачи Стефана для оплавления и кристаллизации поверхностного слоя совместно с применением теории образования кристаллических зародышей указывает на зависимость характерных размеров зародышей от длительности и энергии импульса. При длительности 10^{-8} с и плотности энергии 4 Дж/см²

расчет дает характерные размеры структур порядка межатомных расстояний (5×10^{-10} м), при длительности 10^{-6} с и энергии 6 Дж/см² характерный размер составляет ~ 100 нм. Исследования с помощью атомно-силового микроскопа [14] подтвердили формирование нанорельефа на поверхностях никеля, титана, германия, нержавеющей стали после воздействия наносекундными импульсами ArF-лазера с длиной волны 193 нм. Расчет параметров формирующейся наноструктуры в [14] на примере титана дает величину примерно 60 нм, что согласуется с результатами эксперимента. Установлена зависимость параметров образующейся поверхностной наноструктуры от плотности падающей энергии в лазерном пучке, что указывает на возможность управления процессами формирования таких структур.

СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТОВ И ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Сформулируем необходимые условия одновременного существования двух механизмов формирования наноструктур при лазерной абляции. Чтобы объяснить генерацию гладкого волнообразного нанорельефа, наблюдаемого, например, в экспериментах [4, 5], будем предполагать, что механизм на основе зародышеобразования кристаллов отвечает за генерацию значительно более мелких деталей нанорельефа, в отличие от капиллярного механизма. Другими словами, для обеспечения гладкости рельефа необходимо, чтобы размеры зародышей кристаллов R_z , образовавшихся в приповерхностном слое при его застывании, были бы гораздо меньше длин капиллярных волн λ_H (рис. 2). Чтобы капиллярные волны на поверхности расплава застыли, сохраняя свой профиль, характерное время формирования приповерхностного слоя из зародышей кристаллов t_z должно быть гораздо меньше периода капиллярных колебаний t_k (рис. 3а). Таким образом, для сохранения гладкого нанорельефа необходимо, чтобы успела сформироваться твердая корка из кристаллов над расплавом, а размеры кристаллов были бы гораздо меньше размеров нанорельефа.

Теплофизические данные стали и меди вблизи их точек плавления собраны в табл. 1. По ним глубина расплава оценивается как $x \sim \sqrt{a_m \tau}$, и при длительности лазерного импульса $\tau = 10$ нс составляет $x = 245$ нм для стали и $x = 900$ нм для меди.

Как видно из [2], поперечный масштаб нанорельефа на поверхности стали (длина капиллярной волны λ_H) должен составлять 4–6 мкм. Следовательно, глубина расплава стали гораздо меньше значения λ_H , что обосновывает применение формул (2)–(5). Из (4), когда в качестве ширины резонатора используется сдвиг пятна при сканировании $s = 10$ мкм, при номере гармоники $n = 1$ получаем $\lambda_H = 0.7$ мкм. Если же в качестве s выбрать диаметр лазерного луча 200 мкм, то при

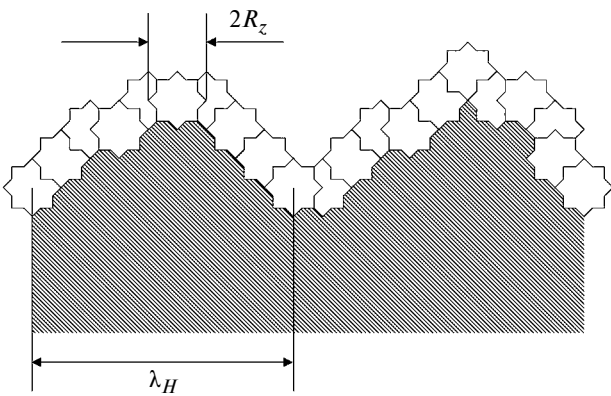


Рис. 2. Схема формирования капиллярного нанорельефа с характерным пространственным периодом λ_H при образовании твердой корки из кристаллов радиусом R_z над расплавом.

$n = 1$ получается близкое к экспериментальному размеру (4–6 мкм) значение $\lambda_H = 3.1$ мкм (табл. 2). Возможно, при многократном воздействии лазера реализуются оба периода нанорельефа: на малом масштабе резонатора — благодаря первым импульсам, а на крупном масштабе — вследствие последующих. Тогда после окончания воздействия лазера в застывшем виде будет наблюдаться только крупный нанорельеф, а мелкий сотрется, что согласуется с результатами [2].

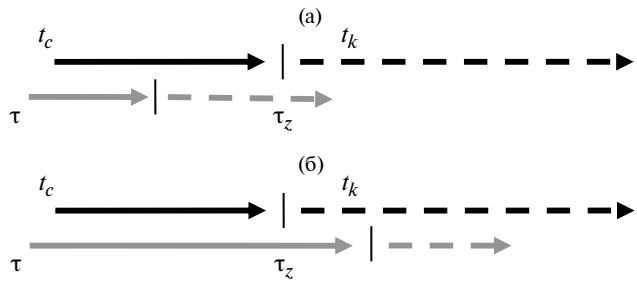


Рис. 3. Схематичная иерархия характерных времен при образовании нанорельефа на подложке методом лазерной абляции в случае одинакового диаметра лазерных лучей: (а) — для короткого лазерного импульса [2], (б) — для длинного лазерного импульса [7]; t_c — время схлопывания капли, t_k — время капиллярного колебания, τ — время подвода лазерного излучения, τ_z — время образования кристаллического зародыша.

Для скорости сканирования стальной подложки 0.25 мм/с и частоте следования импульсов 100 Гц (когда шаг смещения $s = 2.5$ мкм) радиус застывшей на подложке капли составляет $r = 0.5$ мкм [2], а в расчетах по формуле (5) при номере гармоники $n = 1$ получаем $r = 0.02$ мкм (для стали), что сильно занижает результаты [2]. Если в качестве размера резонатора s выбрать диаметр лазерного луча 200 мкм, то из (5) при $n = 1$ получим $r = 0.37$ мкм, что хорошо совпадает с экспериментом [2].

Таблица 2. Сопоставление экспериментальных данных с расчетными

Источник	Поперечный масштаб λ_H нанорельефа (сталь), мкм	Радиус r застывшей нанокapли (сталь), мкм	Поперечный масштаб λ_H нанорельефа (CuCr–бронза, 0.85 Дж/см ²), мкм	Радиус r застывшей нанокapли (CuCr–бронза, 0.85 Дж/см ²), мкм
Данные эксперимента [2]	4–6	0.5	2–3	0.3
Расчет по механизму [13, 22, 23] при $n = 1$ (ширина резонатора s равна сдвигу пятна)	0.7 по (4) при $s = 10$ мкм	0.02 по (5) при $s = 2.5$ мкм	1.24 по (4) при $s = 10$ мкм	0.075 по (5) при $s = 20$ мкм
Расчет по механизму [13, 22, 23] (ширина резонатора s равна диаметру пятна)	3.1 ($n = 1$) по (4) при $s = 200$ мкм	0.37 ($n = 1$) по (5) при $s = 200$ мкм	4 ($n = 1$) по (4), 2.3 ($n = 2$) по (4) при $s = 200$ мкм	0.35 ($n = 1$) по (5), 0.17 ($n = 2$) по (5) при $s = 200$ мкм
Оценка [4] $\lambda_H = 2\pi(\sigma x/P_k)^{1/2}$	4.5	—	7.3	—
Оценка [18] $\lambda_H = \frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sigma x}{\dot{\sigma}_T \dot{T}_x}\right)^{1/2}$	1.6	—	7.3	—

Как отмечено в [2], при сканировании лазером с шагом 10–20 мкм на бронзовой поверхности появлялись застывшие капли диаметром $2r = 600$ нм (при 0.85 Дж/см²) на “ножках” высотой 1 мкм и диаметром их оснований 350–600 нм. Амплитуда застывших колебаний сопоставима с длиной волны, т.е. они нелинейны. В этом случае расстояние между ножками капель составило 2–3 мкм. Глубина расплава меди (в силу схожих с бронзой физических параметров) $x = 900$ нм. Из (4), когда в качестве характерного размера резонатора принимается сдвиг лазерного пятна ($s = 20$ мкм), получаем $\lambda_H \sim 1.24$ мкм ($n = 1$), а если диаметр лазерного пятна $s = 200$ мкм, то $\lambda_H \sim 4$ мкм ($n = 1$) и $\lambda_H \sim 2.3$ мкм ($n = 2$). Последнее значение близко к экспериментальному (см. табл. 2).

Пространственная плотность застывших капель на ножках растет от нескольких единиц до 20 шт. на 100 мкм² поверхности при повышении плотности лазерной энергии от 0.3 до 0.85 Дж/см² [2]. При дальнейшем повышении плотности энергии поверхностная плотность структур начинает снижаться. Из (6) видно, что с увеличением энергии в 2.8 раза радиус капли должен уменьшаться во столько же раз. В формуле (5) это объясняется переходом от номера гармоники $n = 1$ к $n = 2$ или $n = 3$ и приводит к уменьшению радиуса капли в 2.1 раза или в 2.9 раза соответственно. Увеличение энергии или уменьшение радиуса капли, по данным эксперимента, в 2.8 раза должно вызывать уменьшение размера поперечного рельефа в 2.16 раза ($r \sim \lambda_H^{4/3}$), т.е. пространственная плотность пучностей возрастает в 2.16 раза (с 9 до 20 шт. на 100 мкм²). Далее по формуле (4) при переходе от номера гармоники $n = 1$ к $n = 2$ или $n = 3$ длина волны λ_H уменьшается в 1.7 или в 2.24 раза. Однако переход к $n = 3$ дает слишком большую ошибку в размерах нанокapлей бронзы по сравнению с экспериментальным значением, поэтому предпочтительнее допустить переход к $n = 2$ (табл. 2). Дальнейшее увеличение энергии свыше 0.85 Дж/см² приводит не только к росту пространственной плотности пучностей капиллярных волн, но и к росту вероятности срыва с них капель, поэтому пространственная плотность капель, застывших на ножках, может падать, что и зафиксировано в экспериментах [2]. Можно также допустить, что при низких энергиях из пучностей не всегда образуется застывшая капля, а при повышенных энергиях (но менее 0.85 Дж/см²) вероятность ее образования увеличивается. Поэтому пространственная плотность застывших капель при увеличении энергии в 2.8 раза должна возрастать больше, чем в 2.16 раза, что не противоречит эксперименту [2].

Расчетный диаметр капли бронзы (при выборе шага сканирования в качестве характерного размера резонатора $s = 20$ мкм и с учетом данных из табл. 1 для Си вместо бронзы) по формуле (5) составляет 150

нм ($n = 1$), что в четыре раза меньше экспериментального результата 600 нм из [2] (при 0.85 Дж/см²). Если в качестве s взять диаметр лазерного луча 200 нм, то диаметр капли составит 700 нм ($n = 1$) или 336 нм ($n = 2$), что удовлетворительно совпадает с экспериментом. Тем не менее если для стали ($n = 1$) расчет дает незначительное занижение результата, то для бронзы ($n = 1$), против ожиданий, заметно незначительное завышение результата (см. табл. 2). Поэтому разумно предположить, что для бронзы надо выбирать $n = 2$, чтобы ошибки для обоих материалов были одного знака. Возможно, источником этой ошибки как со сталью, так и с бронзой являются недостаточная строгость выполнения приближений $x \ll \lambda_H$ в формулах (2)–(5) или нелинейные эффекты при больших амплитудах капиллярных волн. Кроме того, дополнительной причиной ошибок именно для бронзы являлась замена ее свойств на свойства меди. Наконец, источником ошибок для обоих материалов может служить тот факт, что лазерное пятно круглое, а при выводе формул рассматривалась теория одномерного резонатора, которая справедлива для параллельных противоположных границ пятна. Однако надо отметить, что в [2] на исходной поверхности мишени наблюдалась череда параллельных борозд, возникших при изготовлении мишени. Поэтому те борозды, которые располагались вблизи противоположных границ лазерного пятна, могли формировать параллельные стенки резонатора ванны жидкого расплава. Также при многократном воздействии лазерными импульсами волны деформации могут взаимодействовать уже с ранее возникшими и застывшими параллельными гребнями капиллярных волн вблизи противоположных краев пятна. Причем самые первые (затравочные) гребни могли возникнуть на мелком масштабе резонатора, обусловленном эффектом сканирования, а следы от них потом стерлись.

В [7] радиус фрагмента диспергации обратно пропорционален интенсивности импульса (для $\tau = 150$ мкс $r = 100$ нм при $I = 10^9$ Вт/м² и 10 нм при 10^{10} Вт/м²), но не зависит от его длительности. В своей первой части это утверждение согласуется с формулой (6), где $r \sim I^{-1}$, а во второй части противоречит (6), где $r \sim t^{-1/2}$. Дело в том, что в [7] длительность лазерного импульса τ превышает характерное время образования и схлопывания газовой каверны t_c над локальным местом нагрева мишени $\tau \gg t_c$ (рис. 3б). Каверну или полость порождает плазменное образование при лазерном пробое [26]. Действительно, характерное время t_c оценивается формулой Рэлея [26, 27], из которой для пустой полости радиусом R_l (R_l не меньше типичного размера лазерного пятна 100 мкм [2]) при внешнем давлении $P_0 = 1$ атм и плотности воздуха вокруг каверны $\rho_0 = 1.2$ кг/м³ время схлопывания составляет $t_c \approx (0.915–1.83)R_l\sqrt{\rho_0/P_0} \sim 1$ мкс. Даже если учесть, что полость перед схлопыванием сначала расширяется, то и в этом случае ее линейный

размер превысит исходный R_0 лишь на порядок —

$$R_{l\max} = R_0 \left[\left(P_0 + c_0 \sqrt{\rho_c E_b / 8\pi R_0^3} \right) / P_0 \right]^{1/3\gamma} \quad [26], \text{ т.е.}$$

$t_c \sim 10$ мкс. Здесь c_0 и ρ_c — скорость звука и критическая плотность окружающей среды; E_b — энергия кавитационной полости (около 3% от энергии плазмы); $\gamma = 5/3$ — показатель адиабаты атмосферы внутри полости. Таким образом, в [7] процесс диспергации запускается еще до окончания подвода энергии излучения (рис. 3б). Напротив, формула (6) описывает случай, когда длительность импульса (например, как в [2], где $\tau = 10$ нс) намного меньше t_c , т.е. когда вся энергия перед схлопыванием каверны уже подведена к объему расплава (см. рис. 3а).

Согласно сформулированным ранее условиям, характерное время застывания нанокapель на ножках t_z должно быть меньше времени их колебания: $t_z \ll r/c \sim 10^{-10}$ с. Также для застывания капиллярных волн в виде нанорельефа на поверхности мишени необходимо, чтобы их характерный период $t_k \sim \lambda_H/c$ был гораздо больше характерного времени t_z застывания расплава в гребне капиллярной волны: $t_k \gg t_z$ (см. рис. 3). Для сохранения нанорельефа во все не обязательно, чтобы расплав застыл на всю глубину, а достаточно, чтобы сформировалась твердая аморфная корка на его поверхности (см. рис. 2). Толщина корки определяется размером зародыша кристалла. По данным [14], для схожих с [2] параметров лазерного излучения размер зародыша кристаллизации, согласно формуле (7), для бронзы и для стали равен $R_z \sim 0.05$ и 0.24 нм соответственно. Это гораздо меньше характерных масштабов капиллярных волн (около 1 мкм) и радиусов капель (около 300 нм) в [2], т.е. первое необходимое условие выполняется с большим запасом. Характерное время t_z оценивается по преобладающему виду теплопередачи и может быть обусловлено теплопроводностью твердой корки в окружающую атмосферу, а также тепловым излучением расплава. Оценки показывают, что самая интенсивная теплопередача происходит посредством теплопроводности, поэтому ее характерное время $t_z = (R_z)^2/a_m$ является лимитирующим. Данная оценка получена по аналогии между радиусом диффузии и распространением потока тепла, отводимого от застывающего расплава. Итак, вместо $t_k \gg t_z$ имеем $\lambda_H/c \gg R_z^2/a_m$, тогда даже при самых малых волнах $\lambda_H \sim 1$ мкм получим равносильное неравенство $10^{-10} \gg 10^{-13}$ с, т.е. второе необходимое условие выполняется также с большим запасом (см. рис. 3а).

Для сравнения в табл. 2 приводятся результаты расчетов периода нанорельефа, сделанных с помощью оценки [4] при критическом давлении паров $P_k \sim 10$ атм. Кроме того, в табл. 2 даны результаты расчетов λ_H по оценочной формуле [18], где производная $d\sigma/dT$ заменялась на отношение приращений σ и T , а производная $dT/dx \approx (T_2 - T_1)/x$ оценивалась

между верхней и нижней границами расплава соответственно для температур кипения T_2 (2870 и 2543°C) и плавления T_1 (1550 и 1150°C) металлов (Fe и Cu) по данным [28]. Видно, что эти формулы из [18] и [4] хуже описывают эксперимент [2] (плохо согласуются между собой для стали и с экспериментом для бронзы) по сравнению с формулами [13, 22, 23] (при $s = 200$ мкм). Кроме того, формулы [18] и [4] не могут объяснить изменений масштаба нанорельефа при изменении интенсивности или длительности лазерного импульса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты расчетов, выполненных с помощью капиллярно-волнового механизма, дают удовлетворительное сопоставление с экспериментами [2] при выборе диаметра ванны расплава, ограниченного лазерным пятном, в качестве линейного масштаба резонатора. В то же время это не противоречит возможности образования наноструктур на более мелких масштабах по механизму образования кристаллических зародышей, поскольку подтвердилось выполнение необходимых для этого условий. В самом деле, в условиях экспериментов [2] (и сопоставимых с ними [14]) размеры кристаллических зародышей и время их образования оказались на несколько порядков меньше характерных размеров и времен застывания капиллярных волн. Расчеты размеров структур по формулам других механизмов образования нанорельефа из [18] и [4] показали значительно худшее совпадение с экспериментальными данными для бронзы и плохое согласование между собой для стали.

В рамках капиллярно-волнового механизма с учетом иерархии характерных времен удалось объяснить эволюцию пространственных характеристик наноструктур как для коротких лазерных импульсов $\tau \sim 10$ нс [2], так и для длинных $\tau \sim 0.1$ мс [7] в зависимости от их энергетических параметров. Основными временами, определяющими характер эволюционной зависимости, являются время схлопывания газовой каверны в окружающей среде и длительность лазерного импульса. В обоих случаях размеры наноструктур уменьшаются при увеличении подведенной энергии, но для длинных импульсов размеры наноструктур не зависят от длительности τ .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Настулявичус А.А., Смирнов Н.А., Кудряшов С.И. и др. Получение наночастиц из тонких пленок серебра при воздействии лазерных импульсов в воздухе // Квантовая электроника. 2018. Т. 48. № 3. С. 251.
2. Миколуцкий С.И., Хомич Ю.В. Влияние лазерного УФ-излучения наносекундной длительности на структуру и адгезионные свойства металлов и сплавов // ФММ. 2021. Т. 122. № 2. С. 159.

3. Новиков И.А., Ножницкий Ю.А., Шибяев С.А. Мировой опыт в исследовании и применении технологического процесса лазерной ударной обработки металлов (обзор) // *Авиационные двигатели*. 2022. № 2(15). С. 59.
4. Ионин А.А., Кудряшов С.И., Левченко А.О. и др. Гидродинамическая неустойчивость и самоорганизация субмикронного рельефа поверхности металлов при фемтосекундном лазерном облучении в жидкости // *Письма в ЖЭТФ*. 2017. Т. 106. Вып. 4. С. 247.
5. Kirichenko N.A., Barmina E.V., Shafeyev G.A. Theoretical and Experimental Investigation of the Formation of High Spatial Frequency Periodic Structures on Metal Surfaces Irradiated by Ultrashort Laser Pulses // *Phys. Wave Phenom.* 2018. V. 26. № 4. P. 264.
6. Ганин Д.В., Миколуцкий С.И., Токарев В.Н., Хомич В.Ю., Шмаков В.А., Ямищikov В.А. Образование микронных и субмикронных структур на поверхности диоксида циркония при наносекундном лазерном воздействии // *Квантовая электроника*. 2014. Т. 44. № 4. С. 317.
7. Пячин С.А., Пугачевский М.А. Новые технологии получения функциональных наноматериалов: лазерная абляция, электроискровое воздействие. Хабаровск, 2013. 38 с.
8. Струлева Е.В., Комаров П.С., Ашитков С.И. Поведение тантала вблизи критической точки при фемтосекундном лазерном нагреве // *ТВТ*. 2021. Т. 59. № 1. С. 148.
9. Струлева Е.В., Комаров П.С., Ромашевский С.А., Евлашин С.А., Ашитков С.И. Фемтосекундная лазерная абляция железа // *ТВТ*. 2021. Т. 59. № 5. С. 663.
10. Хомич В.Ю., Ямищikov В.А. Основы создания систем электроразрядного возбуждения мощных CO₂-, N₂- и F₂-лазеров. М.: Физматлит, 2014. 168 с.
11. Хомич В.Ю., Шмаков В.А. Механизмы и модели прямого лазерного наноструктурирования материалов // *УФН*. 2015. Т. 185. С. 489.
12. Варюхин А.Н., Захарченко В.С., Рахманкулов Д.Я. и др. Традиционные, гибридные и электрические силовые установки самолетов местных воздушных линий // *Авиационные двигатели*. 2022. № 1(14). С. 19.
13. Кулешов П.С., Кузнецов А.М., Кулешова Ю.Д. Диспергация металлических нанопленок при лазерном сканировании // *Вестн. МГОУ. Сер. Физика—математика*. 2022. № 1. С. 41.
14. Миколуцкий С.И., Шмаков В.А., Хомич В.Ю., Ямищikov В.А. Зарождение и рост наноструктур на поверхности твердого тела, оплавленного лазерным импульсом // *Российские нанотехнологии*. 2011. Т. 6. № 11–12. С. 65.
15. Токарев В.Н., Хомич В.Ю., Шмаков В.А., Ямищikov В.А. Возможность прямого лазерного наноструктурирования поверхности без оплавления материала // *ФХОМ*. 2008. № 4. С. 15.
16. Хомич В.Ю., Шмаков В.А. Образование периодических наноразмерных структур на поверхности твердых тел при фазовых и структурных превращениях // *Докл. РАН*. 2012. Т. 446. № 3. С. 276.
17. Лапишин К.Э., Обидин А.З., Токарев В.Н., Хомич В.Ю., Шмаков В.А., Ямищikov В.А. Прямое лазерное наноструктурирование поверхности алмазных пленок и керамики нитрида кремния наносекундными импульсами излучения F₂-лазера // *Российские нанотехнологии*. 2007. № 11–12. С. 50.
18. Emel'yanov V.I. Kuramoto-Sivashinsky Equation for Modulation of Surface Relief of Molten Layer and Formation of Surface Periodic Microstructures under Pulsed Laser Irradiation of Solids // *Las. Phys.* 2011. V. 21. Is. 1. P. 222.
19. Иногамов Н.А., Жаховский В.В., Хохлов В.А. Динамика абляции золота в воду // *ЖЭТФ*. 2018. Т. 154. № 1(7). С. 92.
20. Inogamov N.A., Khokhlov V.A., Petrov Yu.V., Zhakhovskiy V.V. *Hydrodynamic and Molecular-dynamics Modeling of Laser Ablation in Liquid: from Surface Melting Till Bubble Formation* // *Opt. Quantum Electron.* 2020. V. 52. № 2. Art. 63. 24 pp.
21. Хомич В.Ю., Шмаков В.А. Образование наноструктур на поверхности твердых тел при лазерном плавлении // *Докл. РАН*. 2011. Т. 438. № 4. С. 460.
22. Кулешов П.С. О диспергировании наночастиц алюминия // *Горение и взрыв*. 2019. Т. 12. № 3. С. 118.
23. Кулешов П.С., Кобцев В.Д. Распределение кластеров алюминия и их воспламенение в воздухе при диспергации наночастиц алюминия в ударной волне // *ФГВ*. 2020. Т. 56. № 5. С. 80.
24. Гуренцов Е.В., Кулешов П.С., Михеева Е.Ю. К вопросу об аномальном поведении оптической плотности железных наночастиц при их нагреве ударной волной // *ТВТ*. 2022. Т. 60. № 2. С. 213.
25. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Учеб. пособ. Т. 6. Гидродинамика. 3-е изд., перераб. М.: Наука, 1986. 738 с.
26. Серков А.А., Кузьмин П.Г., Раков И.И., Шафеев Г.А. Влияние лазерного пробоя на фрагментацию наночастиц золота в воде // *Квантовая электроника*. 2016. Т. 46. № 8. С. 713.
27. Красильников В.А., Крылов В.В. Введение в физическую акустику: учеб. / Под ред. Красильникова В.А. М.: Наука, 1984. 400 с.
28. Физические величины. Спр. / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.