

ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА И ТЕХНИКА

УДК 536.421

УПРАВЛЯЕМОЕ ПЕРЕМЕЩЕНИЕ ГРАНИЦ ЗЕРЕН ПРИ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ И МИКРОРЕЛЬЕФ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА, ИНДУЦИРОВАННЫЕ ИМПУЛЬСАМИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2013 г. В. С. Макин*, канд. физ.-мат. наук; Ю. И. Пестов*;
В. Е. Привалов**, доктор физ.-мат. наук

* Научно-исследовательский институт оптико-электронного приборостроения, г. Сосновый Бор, Ленинградская обл.

** Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Санкт-Петербург

E-mail: makin@sbor.net

При многоимпульсной лазерно-индуцированной рекристаллизации поверхности титана под действием поляризованного излучения обнаружен рост зерен, связанный с направлением поляризации излучения. Дано объяснение наблюдаемому явлению, основанное на эффекте увлечения электронов поверхностными плазмонами, возбуждаемыми на границах зерен.

Ключевые слова: поляризованное лазерное излучение, увлечение электронов поверхностными плазмонами, рекристаллизация.

Коды OCIS: 350.5340, 50.3390.

Поступила в редакцию 02.08.2012.

Современная теория конденсированных сред описывает пространственно-иерархическое синергетическое поведение структур в твердых телах, в том числе в условиях релаксации из неравновесного состояния [1]. Одним из примеров является рекристаллизация металлов [2], индуцированная лазерным излучением [3]. В данном сообщении рассмотрены особенности процесса рекристаллизации металлов, возникающие при учете дополнительной степени свободы в системе “мощное импульсное лазерное излучение – поверхность конденсированной среды” – поляризации лазерного излучения. Рассмотрено явление формирования поверхностных микроструктур на титане в импульсном режиме при действии серии импульсов излучения. Экспериментально обнаружено и изучено формирование рельефа поверхности с квазипериодом ≈ 5 мкм при воздействии серии импульсов линейно поляризованного лазерного излучения ($\tau = 10, 150$ нс, $\lambda = 1,06$ мкм) на поверхность титана в газовой атмосфере различного состава. Изучена динамика развития поверхностного рельефа под действием серий из сотен импульсов. Показано, что при этом образуется квазипериодический линейный ре-

льеф, ориентация которого определяется направлением поляризации излучения. Предложен качественный механизм формирования рельефа с участием поверхностных плазмон-поляритонов (ППП).

В экспериментах в качестве образцов использовали полированный титан марки ВТ1-0 оптического качества с размерами: диаметр 7 мм, толщина 1 мм и диаметр 9 мм, толщина 1,5 мм. Использовалось излучение Nd³⁺YAG-лазера, работающего в режиме модулированной добротности ($\lambda = 1,064$ мкм, $\tau = 10, 150$ нс, $\nu = 12,5$ Гц). Типичные плотности мощности излучения не превышали $q \leq 0,5$ МВт/см². Излучение фокусировали на поверхность образца линзой с $f = 15$ см. Диаметры зон облучения составляли 0,6–1 мм. Динамику изменения микрорельефа поверхности с ростом числа импульсов N изучали, используя оптический и зондовый микроскопы. Изменение отражения в процессе облучения изучали, используя зондирующее излучение He-Ne лазера и интегрирующую сферу. Основные опыты проведены при нормальном падении излучения, либо с использованием p -поляризованного излучения.

Наблюдали следующие последовательные стадии эволюции микрорельефа: образование мелкомасштабного неориентированного рассеивающего свет нанорельефа, не различимого в оптический микроскоп; образование мелкой сетки деформационных границ зерен; последующий анизотропный рост размеров зерен (собирательная рекристаллизация) и, как конечный этап, переформировку границ зерен преимущественно в квазилинейный рельеф с характерным размером 4–6 мкм (вектор квазирешетки \mathbf{g}), рис. 1. На конечной стадии рост размеров зерен в направлении вектора \mathbf{g} стабилизируется. Эксперименты показали, что вне зависимости от ориентации образца и при углах падения p -поляризованного излучения менее 30° $\mathbf{g} \perp \mathbf{E}_t$, где \mathbf{E}_t – тангенциальная проекция вектора электрического поля падающе-

го лазерного излучения на плоскость поверхности образца. Величина рельефа s росла с ростом q до 6–7 мкм. При $N \geq 300$ на периферии зоны формирования квазирельефа наблюдали образование слабоконтрастного резонансного микрорельефа (вектор решетки \mathbf{g}^- , период $d^- = \lambda/(\eta - \sin\theta)$), где η – действительная часть показателя преломления границы раздела металл–вакуум для ППП. При $\theta > 30^\circ$ решетка \mathbf{g} не формируется. В центральной части зоны воздействия формируется решетка \mathbf{g}^- в виде отдельных треков, с ростом угла θ занимающая все большую площадь зоны облучения. Опыты, проведенные в атмосфере различных газов, показали, что число импульсов N , необходимое для формирования рельефа \mathbf{g} , увеличивается в 1,5–2 раза в атмосфере инертных газов и азота и уменьшается в 2–2,5 раза в атмо-

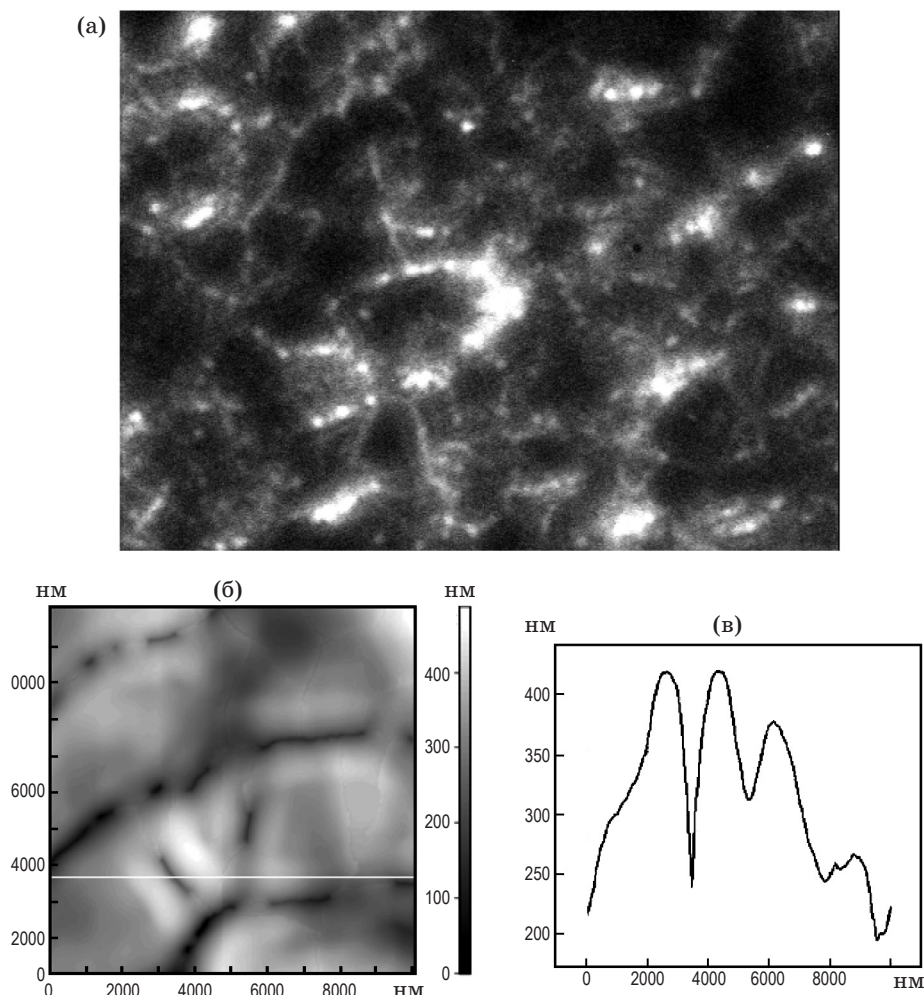


Рис. 1. Изображения квазипериодического микрорельефа поверхности титана, сформированного под действием 60 импульсов линейно поляризованного лазерного излучения ($0,8 \text{ МВт/см}^2$), полученные с использованием: а – темнопольной оптической микроскопии (начальная стадия анизотропного роста зерен), б – атомно-силовой микроскопии, в – профилограмма поверхности, полученная вдоль линии, показанной на рис. б).

сфере кислорода по сравнению с воздействием на воздухе. При действии поляризованного по кругу излучения образование квазирельефа не наблюдали. Эксперименты проводились в диапазоне величин $q = 0,3-0,7$ МВт/см², не вызывающих плавление поверхности титана.

Динамика изменения поглощательной способности A поверхности титана при воздействии серии импульсов лазерного излучения проводилась в интегрирующей сфере ($\lambda = 0,63$ мкм) и показала наличие неглубокого минимума при $N \approx 40$, $\Delta A = A_0 - A_{\min} \leq 0,15$. После этого следовал монотонный подъем величины A , доводимый в наших опытах до $1,2 A_0$. (исходная поглощательная способность $A_0 \approx 0,5$). Динамика изменения микрорельефа поверхности обычно связана с термически активированным движением деформационных границ зерен в слое порядка глубины термического прогрева металла импульсом лазерного излучения. Наличие минимума в зависимости $A = A(N)$ связано с конкуренцией двух процессов: процесса окисления титана (растворение кислорода и образование окисной пленки) и процесса собирательной рекристаллизации. Рост зерен, идущий с ростом N при их взаимном поглощении, приводит к улучшению оптических свойств скин-слоя металла и уменьшению величины A . Растворение кислорода, насыщение им скин-слоя и рост толщины окисной пленки, наоборот, вызывают рост величины A .

Обнаруженная в экспериментах динамика рельефа поверхности связана с характером ее обработки. При механической полировке на поверхности титана образуется метастабильный сильно деформированный (наклепанный) слой металла. Свойства этого слоя приближаются к свойствам аморфного вещества из-за малости размера зерен. Действие серии импульсов приводит к восстановлению этого слоя, сопровождающемуся рекристаллизацией – существенным ростом размеров зерен в поверхностном слое.

Обсудим причины поляризационной зависимости ориентации образующегося квазирельефа поверхности. Границы зерен являются эффективными центрами (источниками) возбуждения ППП, а также их рассеяния и затухания [5]. При воздействии линейно поляризованного лазерного излучения на поверхность титана происходит возбуждение ППП преимущественно в направлении E_t . Распространяющиеся вдоль границы раздела ППП взаимодействуют с границами зерен, рассеиваясь преимуще-

ственно на участках, ориентированных перпендикулярно E_t . Нами предлагается следующая качественная модель формирования структур g на поверхности металла. Распространение ППП вдоль поверхности металла в направлении E_t вызывает направленный ток электронов в приповерхностном слое за счет силы Лоренца $f \sim [v \times H]$, действующей на электроны, колеблющиеся в электрическом поле поверхностного плазмона (E_{mz}), вдоль направления его (ППП) распространения [6, 7]. Здесь E_{mz} – нормальный компонент вектора электрического поля ППП в металле, H – вектор магнитного поля ППП. Отметим, что вектор f всегда направлен вдоль направления распространения ППП (при изменении направления вектора электрического поля на противоположное изменяется и направление вектора магнитного поля). Направленный поток электронов взаимодействует с границей зерна как со стенкой* и создает дополнительную силу, обеспечивающую направленное перемещение границы. Наибольший импульс передается стенке, расположенной перпендикулярно направлению распространения ППП. Под действием этого импульса наиболее эффективно перемещается деформационная граница, ориентированная перпендикулярно направлению распространения ППП. Это обстоятельство и обеспечивает анизотропию роста зерна. При частично неупругом рассеянии может возникать локальный разогрев границы зерна. Процесс формирования структур (перемещения границ зерен) идет с положительной обратной связью. Действие направленного потока электронов на границу зерна наиболее эффективно для участков с $n \parallel E_t$, где n – нормаль к границе зерна, лежащая в плоскости облучаемой поверхности. В силу непрерывности границы происходит уменьшение кривизны ее соседних участков. При этом эффективность возбуждения ППП в направлении E_t усиливается. Это приводит к увеличению силы f , действующей на участки границы соседнего зерна, для которых направление нормали приблизительно параллельно E_t , рис. 2. Далее процесс идет с положительной обратной связью и распространяется по зоне воздействия. В конечном итоге, возник-

* Экспериментально показано, что дислокационные стенки в металле могут играть роль своеобразной (и достаточно гладкой) поверхности раздела, хотя типичное расстояние между дислокациями намного превышает длину волны электрона (В.В. Марченко. УФН, № 1, с. 51, 1999).

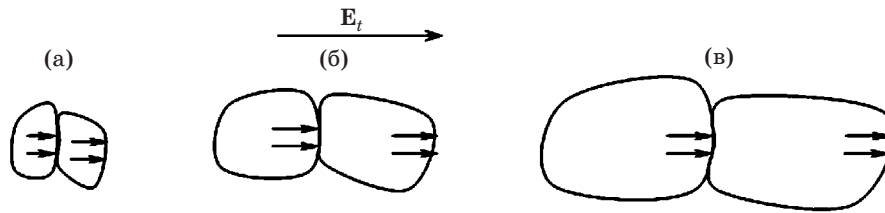


Рис. 2. Схематическая иллюстрация влияния направленного электрического тока, генерируемого в металле при возбуждении волны поверхностного плазмон поляритона, на перемещение границы зерна в тонком слое поликристалла. Стрелками показано направление движения электронов. Последовательные этапы роста зерен показаны на рис. а, б, в. Направление вектора формирующейся квазирешетки рельефа $\mathbf{g} \perp \mathbf{E}_t$.

кает самосогласованная ситуация, при которой эффективное возбуждение ППП осуществляется в основном на линейных деформационных границах с $\mathbf{n} \parallel \mathbf{E}_t$. Процесс стабилизируется, когда интенсивности ППП уже недостаточно для перемещения границы зерна и ее энергия будет в основном рассеиваться в металле. Такая ситуация возникнет для расстояний между соседними штрихами сформированной квазирешетки порядка длины распространения ППП $L = \alpha^{-1}$, где α – коэффициент затухания границы раздела титан-воздух для ППП. В областях с повышенной интенсивностью лазерного излучения период квазирешетки должен быть больше (в силу линейной зависимости интенсивности возбуждаемой ППП от плотности мощности падающего излучения), что совпадает с результатами экспериментов. Оценка величины $L = 1/(2Imk_s)$ с использованием оптических постоянных титана [4] дает $L \approx 4,3$ мкм $\approx 4\lambda$ – значение, которое хорошо согласуется с экспериментально полученной величиной $s \approx 5$ мкм. Здесь k_s – модуль волнового вектора ППП

$$k_s = k_0[\varepsilon_m/(\varepsilon_m + 1)]^{1/2},$$

где ε_m – диэлектрическая проницаемость титана, $k_0 = \omega/c$, ω – частота лазерного излучения, c – скорость света в вакууме. Движение границ зерен, вызванное направленными потоками электронов, увлекаемых ППП, ограничено по глубине толщиной скин-слоя титана и на порядок меньше глубины термического прогрева, что облегчает перемещение границ. Отметим, что на конечной стадии развития рельеф \mathbf{g} представляет собой канавки термического травления [8] (рис. 1а, б), в виде обратных ножевых острийных структур глубиной до 500 нм, с радиусом кривизны вершины порядка 50 нм и двугранным углом при вершине близким к 120° . Локальная наносеро-

ховатость сформированной поверхности титана оказывается существенно ниже по сравнению с исходной поверхностью – происходит сглаживание рельефа за счет поверхностной диффузии атомов [9]. Образующиеся канавки термического травления представляют собой направляющие структуры для возбуждаемых ППП, что обеспечивает новый канал поглощения энергии падающего лазерного излучения. Сформированная квазирегулярно гофрированная поверхность металла обладает анизотропией некоторых свойств, например, электропроводности [10]. Отметим, что эффект увлечения электронов ППП в экспериментах проявляется в возникновении поверхностного тока в металле [7], латерального релятивистского потока электронов при воздействии экзаваттных плотностей мощности лазерного излучения на металлы в вакууме [11].

Можно ожидать, что обнаруженный эффект должен наблюдаться и для более мощных импульсов ультракороткой длительности. Действительно, экспериментальные результаты с импульсами фемтосекундной длительности, касающиеся условий и характеристик формирования резонансных структур и ортогональных им квазипериодических структур с характерным пространственным масштабом большим длины волны лазерного излучения наблюдались на поверхности титана [12, 13] (см. рис. 3) и сплава Ti–Zr–Cu–Pd [14], но не получили объяснения. Период основных резонансных структур составлял $d_0 = 700$ нм, а период ортогональных структур ($\mathbf{g} \perp \mathbf{E}_t$) возрастал с ростом Q от 1,5 до 3 мкм [12], т. е. вплоть до 4λ . Объяснение причины формирования структур полностью аналогично предложенному для наносекундных длительностей импульсов излучения. Заметим, что канавки термического травления образуются на кристаллических материалах, а сплав

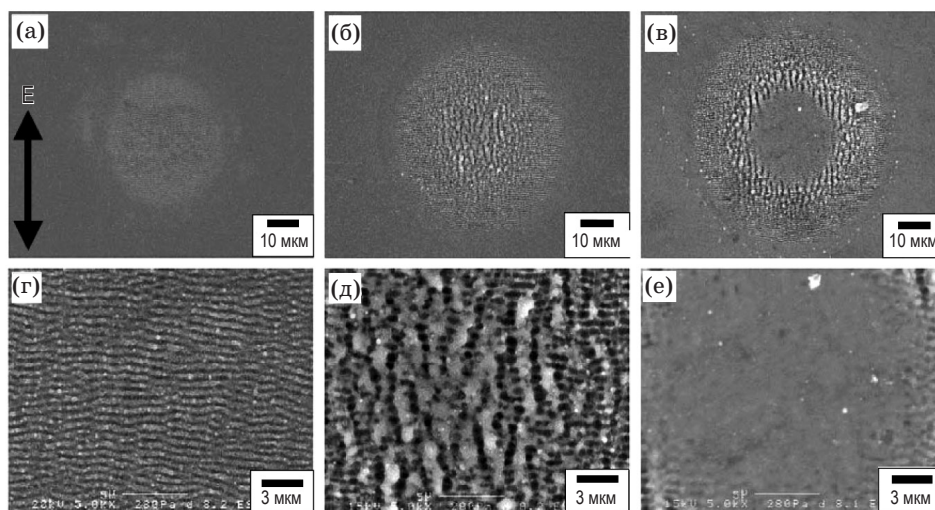


Рис. 3. Квазипериодический микрорельеф, полученный на поверхности титана под действием УКИ импульсов ($\tau = 150$ фс, $\lambda = 800$ нм, частота следования импульсов 1 кГц, $N = 10$) при плотностях энергии 0,25 Дж/см² (а, г); 0,75 Дж/см² (б, д) и 1,5 Дж/см² (в, е) при малом (верхний ряд) и большом (нижний ряд) увеличении, $g \perp E_i$ [12].

Ti–Zr–Cu–Pd – аморфное стекло. Однако при нагреве до высоких температур сплав из метастабильного состояния переходит в кристаллическое [14], и работает предложенная нами модель.

Ранее была предложена модель образования периодического нанорельефа поверхности металла под действием УКИ излучения, связанная с нуклеацией в растянутом метастабильном металле и эволюцией кавитационного ансамбля пузырьков [15], однако она должна реализовываться при более высоких плотностях мощности излучения, чем рассматриваемые. Кроме того, период и ориентация структур не зависят от длины волны и поляризации излучения; период должен иметь масштаб вдоль поверхности мишени порядка глубины прогрева, т. е. 10–100 нм и поэтому модель и не применима к рассматриваемому нами случаю.

Таким образом, в работе обнаружена ориентированная поляризацией лазерного излучения анизотропия роста зерен, завершающаяся формированием нового типа нерезонансного линейного квазирельефа поверхности металла

в виде канавок термического травления. Предложена качественная модель процесса анизотропного роста, заключающаяся во взаимодействии направленного тока электронов в скин-слое металла, вызванного возбуждаемыми поверхностными плазмон-поляритонами (эффект увлечения электронов поверхностными плазмон поляритонами), с границей зерна как со стенкой. Эффект наблюдался на длительностях импульсов излучения 10 и 100 нс. Модель подтверждается известными экспериментальными результатами по воздействию импульсов лазерного излучения фемтосекундной длительности на титан и аморфное металлическое стекло.

Авторы благодарны В.Н. Петрову за проведение измерений нанорельефа облученной поверхности титана с использованием атомно-силового микроскопа.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России, 2009–2013 гг.”, контракт № 16.740.11.0463 и проекта РФФИ № 09-02-00932а.

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. Олемской А.И. Синергетика сложных систем. Феноменология и статистическая теория. М.: Касандр, 2009. 384 с.

2. Schmidt S., Nielson S.F., Gundlach C., Margulies L., Huang X., Jensen D. Juul. Watching the growth of bulk grains during recrystallization of deformed metals. *Science*. 2004. V. 305. P. 2291-2294.
3. Han-Riege C.S., Thompson C.V. Microstructural evolution induced by scanned laser annealing in Al interconnects // *Appl. Phys. Lett.* 1999. V. 75. № 10. P. 1464–1466.
4. Johnson P.B., Christy R.W. Optical constants of the transition metals: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, and Pd // *Phys. Rev. B*. 1974. V. 9. № 12. P. 5056–5070.
5. Samblse J.R. Grain-boundary scattering and surface plasmon attenuation in noble metal films // *Solid State Communications*. 1984. V. 49. № 4. P. 343–345.
6. Либенсон М.Н., Бонч-Бруевич А.М., Макин В.С. Поверхностные поляритоны и силовое действие излучения // *УФН*. 1988. Т. 155. В. 4. С. 719–721.
7. Hiroyuki K., Ishihara T. Surface plasmon drag effect in a dielectrically modulated metallic thin film // *Optics Express*. 2012. V. 20. № 2. P. 1561–1574.
8. Гуляев А.П. Металловедение. М.: Машиностроение, 1986. 560 с.
9. Гегузин Я.Е., Овчаренко Н.Н. Поверхностная энергия и процессы на поверхности твердых тел // *УФН*. 1962. Т. 76. В. 2. С. 283–328.
10. Chappper D., Toma A., de Mongeo F.B. Tailoring resistivity anisotropy of nanorippled metal films: electron surfing on gold waves // *Phys. Rev. B*. 2012. V. 86. P. 045414.
11. Makin V.S., Makin R.S. Lateral relativistic electron beam synergetic creation and transport by petawatt laser radiation // *Proceedings of International Conference DAYS on DIFFRACTION 2011*. May 30–June 3, St-Petersburg, Russia. P. 133–136.
12. Tsukamoto M., Asuka K., Nakano H., Hashida M., Katto M., Abe N., Fujita M. Periodic microstructures produced by femtosecond laser irradiation on titanium plate // *Vacuum*. 2006. V. 80. № 11–12. P. 1346–1350.
13. Vorobyev A.Y., Guo C. L. Femtosecond laser structuring of titanium implants // *Appl. Surface Science*. 2007. V. 253. № 17. P. 7272–7281.
14. Shinonaga T., Tsukamoto M., Mariyama S., Matsushita N., Wada T., Wang X., Honda H., Fujita M., Abe N. Femtosecond and nanosecond laser irradiation for microstructure formation on bulk metallic glass // *Transactions of JWRI*. 2009. V. 38. № 1. P. 81–84.
15. Жаховский В.В., Иногамов Н.А., Ishihara K. Новый механизм формирования нанорельефа поверхности, облученной фемтосекундным лазерным импульсом // *Письма в ЖЭТФ*. 2008. Т. 87. В. 8. С. 491–496.