

ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ КОНУСООБРАЗНЫХ ВЫСТУПОВ НА ПОВЕРХНОСТИ СВЕРХТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ

© 2008 г. Ю. И. Пестов; В. С. Макин, канд. физ.-мат. наук

НИИ комплексных испытаний оптико-электронных приборов и систем, г. Сосновый Бор, Ленинградская обл.

E-mail: ypestov@yandex.ru

Экспериментально исследовано формирование конусообразных выступов на поверхностях W, Ta и Mo в результате облучения их импульсом лазера в атмосфере воздуха, азота, гелия и в вакууме при плотности энергии облучения выше порога плавления, но ниже порога выноса расплава из зоны облучения давлением паров. Обнаружена сильная зависимость высоты выступов от состава газовой атмосферы. Полученные минимальные радиус кривизны вершины 0,5 мкм и угол при вершине конусообразного выступа 60° наблюдались на молибдене при высоте выступа 19 мкм над уровнем исходной поверхности. Показано, что закономерности формирования конусообразных выступов на металлах связаны с конечным краевым углом смачивания расплавом своей твердой фазы и с зависимостью краевого угла от состава и химической активности атмосферы. Построена модель формирования конусообразного выступа при кристаллизации ограниченной ванны расплава.

Коды OCIS: 350.5340, 350.3390.

Поступила в редакцию 19.11.2007.

Введение

В настоящее время возрастает интерес к явлению лазерно-индуцированного формирования микро- и наноструктур рельефа на поверхностях металлов и полупроводников и физике данного явления [1–6]. Типичными структурами такого рельефа являются гладкие выступы, микроконусы и микроколонны, завершающиеся острием или застывшей каплей на вершине. В ряде работ указывалось на существенное влияние состава газовой атмосферы на формирование структур [3–5], однако причины такого влияния не были названы. В работах [6, 7] формирование структур на кремнии и германии объяснялось увеличением их плотности при плавлении и уменьшением при кристаллизации, однако такое объяснение также представляется недостаточным.

Ранее авторами обнаружено и объяснено явление формирования конусообразного острого выступа на поверхности в результате облучения поверхности кремния и германия импульсом лазера при плотности энергии облучения выше порога плавления и ниже порога выноса расплава из зоны облучения испарительным давлением [8–10]. В частности в [10] показано, что для объяснения наблюдаемой в эксперименте высоты конусообразного выступа (далее микроконуса или микроострия) недостаточно учета изменения плотности материала при плавлении и кристаллизации, а необходим учет эффекта неполного смачивания расплавом своей твердой фазы.

В данной работе обнаружено и исследовано явление формирования конусообразных выступов на поверхности сверхтупоплавких металлов (вольфрама, молибдена и тантала) в результате воздействия импульса лазера. Формирование одиночного микроконуса наблюдалось при плотности энергии облучения выше порога плавления и ниже порога выноса расплава давлением паров. Обнаружена сильная зависимость высоты выступа от состава окружающего газа. Показано, что эта зависимость связана с изменением условий смачивания расплавом своей твердой фазы при наличии на границе расплава с газом окисных пленок, возникающих при термохимическом взаимодействии металла с газом, или растворении газа в поверхностном слое металла. Также показано, что формирование конусообразного выступа на поверхности металла, плотность которого при плавлении уменьшается, обусловлено неполным смачиванием расплавом своей твердой фазы. Формирование острых конусообразных выступов на сверхтупоплавких металлах связано с тем, что почти все их окислы менее тупоплавки и, следовательно, на поверхности расплава не возникает твердофазных окисных пленок. Построена математическая модель формирования микроконуса при кристаллизации ограниченной ванны расплава. В этой модели учитывается действие сил поверхностного натяжения, изменение плотности материала при плавлении и кристаллизации и неполное смачивание расплавом своей твердой фазы.

Эксперимент

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Облучение пластины металла 9, помещенной в вакуумной камере 8, производилось импульсом свободной генерации лазера на неодимовом стекле 2 ($\lambda = 1,06$ мкм, $\tau_p = 1,6$ мс). Излучение ла-

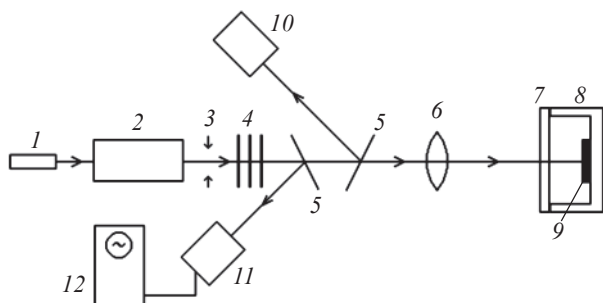


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 – юстировочный He-Ne-лазер, 2 – лазер на неодимовом стекле ГОС-1001, 3 – круговая диафрагма, 4 – ослабляющие светофильтры, 5 – светоделительные пластинки, 6 – объектив, 7 – окно (стекло К-8), 8 – вакуумная камера, 9 – облучаемый образец, 10 – измеритель энергии импульса ИМО-2Н, 11 – фотозащитный элемент Ф-5, 12 – осциллограф С8-17.

зера 2 проходило через диафрагму 3, выделяющую наиболее однородную часть лазерного пучка, ослабляющие фильтры 4, светоделительные пластинки 5, отклоняющие части пучка на датчики энергии излучения 10 и формы импульса генерации 11. Далее излучение лазера объективом 6 через окно 7 вакуумной камеры 8 проецировалось по нормали на поверхность образца 9 таким образом, что на поверхности металла создавалось изображение диафрагмы 3. В результате на поверхности образца формировалось пятно облучения диаметром $D = 1$ мм с близким к однородному распределением плотности энергии. Облучению подвергался свежий участок поверхности образца, помещенного в газе (воздухе, азоте, кислороде или гелии) при атмосферном давлении или при давлении не выше 10^{-3} мм рт. ст. в вакууме. При облучении в газе осуществлялась продувка газом объема вакуумной камеры. В качестве образцов использовались полированные пластины металла толщиной 2 мм, а также фольга толщиной 0,3 мм. На рис. 2а представлена фотография типичного конусообразного выступа высотой $H = 140$ мкм, сформированного на Та в воздухе при плотности энергии облучения $Q = 480$ Дж/см². Угол раствора конуса в различных условиях эксперимен-

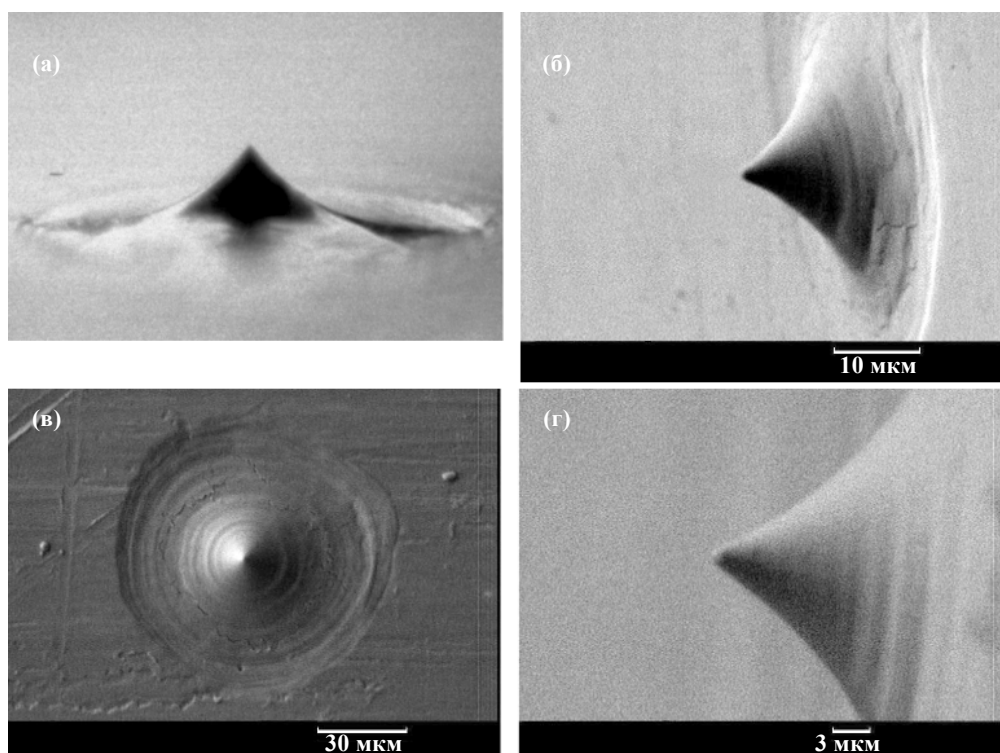


Рис. 2. Конусообразные выступы, полученные при облучении поверхности Та и Мо в воздухе. а – Та, $Q = 480$ Дж/см², $\tau_p = 1,6$ мс, $D = 1$ мм; б – Мо, $Q = 180$ Дж/см², $\tau_p = 0,1$ мс, $D = 60$ мкм; в – Мо, $Q = 200$ Дж/см², $\tau_p = 0,1$ мс, $D = 80$ мкм; г – Мо, $Q = 200$ Дж/см², $\tau_p = 0,1$ мс, $D = 80$ мкм.

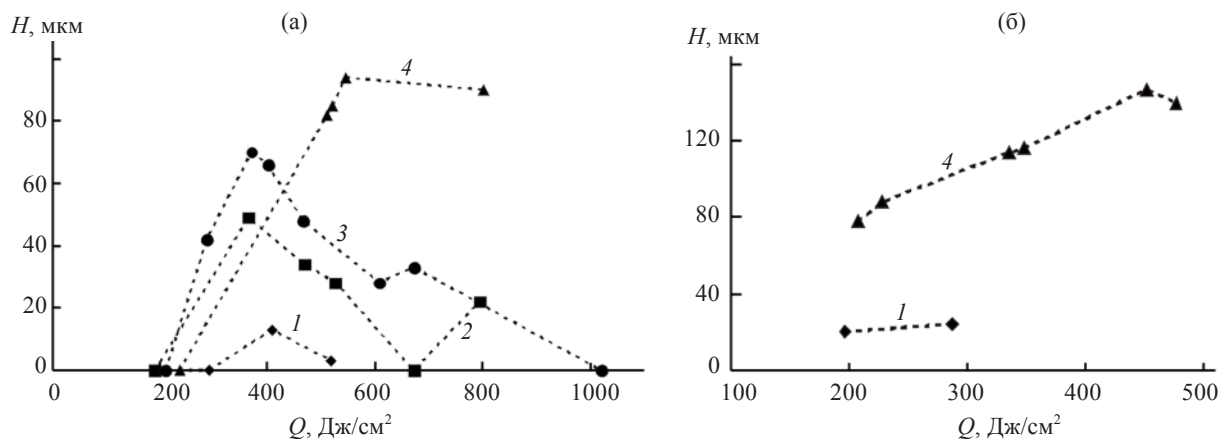


Рис. 3. Зависимости высоты H конусообразных выступов от плотности энергии Q на W (а) и Ta (б) в вакууме и газах при атмосферном давлении. 1 – вакуум, 2 – гелий, 3 – азот, 4 – воздух.

та изменялся от 170° до 80° при радиусе кривизны вершины $r_i \approx 5 \text{ мкм}$. Форма микроконуса не зависела от ориентации образца в поле тяжести, так как для области расплава выполнялось неравенство $Bo = \sigma/(\rho g D^2) \gg 1$, где Bo – число Бонда, σ – поверхностное натяжение расплава, ρ – плотность расплава, g – ускоренное свободного падения. При облучении визуально наблюдался яркий плазменный факел, ориентированный по нормали к поверхности образца. В ходе экспериментов была обнаружена сильная зависимость высоты H конического выступа от Q и состава окружающей атмосферы. Измерение высоты H микроконуса относительно уровня исходной поверхности проводилось с помощью оптического микроскопа. Экспериментальные зависимости $H(Q)$ для Ta и W в нескольких различных атмосферах представлены на рис. 3а и 3б соответственно. Обращает на себя внимание малая высота микроконусов, формируемых в вакууме. Максимальная высота микроконусов наблюдается в воздухе, т. е. в условиях интенсивного окисления расплавленного металла кислородом воздуха. Анализ графиков на рис. 3а показывает, что наблюдается резкий рост H при Q выше и вблизи порога плавления ($Q \approx 200 \text{ Дж}/\text{см}^2$). При дальнейшем увеличении Q рост H замедляется, а при еще больших значениях Q происходит уменьшение H . Эксперимент показывает, что это уменьшение еще не связано с выносом расплава из ванны под действием давления паров. О причинах такой зависимости $H(Q)$ будет сказано ниже. Отметим, что максимальная высота микроконуса $H = 210 \text{ мкм}$ в данных экспериментах получена при облучении молибдена в атмосфере воздуха. Также были проведены опыты по облучению в воздухе образцов никеля, нержавеющей стали и алюминия, на которых формирования конусообразных выступов рельефа не наблюдалось.

Кроме того, проводились эксперименты по облучению вольфрама и молибдена в атмосфере воздуха импульсом АИГ:Nd³⁺-лазера ($\lambda = 1,06 \text{ мкм}$, $\tau_p = 0,1 \text{ мс}$) при диаметре пятна облучения $D \approx 60\text{--}80 \text{ мкм}$. Были получены конусообразные выступы высотой до 20 мкм при радиусе кривизны вершины конуса $r_i \approx 1 \text{ мкм}$ и угле при вершине конуса 60° . Для определения радиуса кривизны собственно молибденового острия проводилось травливание окисла молибдена в водном растворе NaOH. После удаления окисла было получено минимальное значение $r_i \approx 0,5 \text{ мкм}$. Изображения молибденовых микроконусов, полученные на растровом электронном микроскопе, представлены на рис. 2б (до удаления окисла) и 2в, 2г (после удаления окисла). Отметим наличие на поверхности конусообразных выступов микрорельефа в виде колец, перпендикулярных оси конуса (рис. 2б–2г).

Обсуждение результатов. Модель кристаллизации ограниченной ванны расплава

Формирование выступа рельефа или выступа типа конусообразного острия при кристаллизации ограниченной ванны расплава, возникающей в результате лазерного воздействия, было объяснено в [8–10] для материалов с $\rho_l > \rho_s$ (германия, кремния и т. д.), где ρ_l и ρ_s – плотности жидкой и твердой фаз материала соответственно. Экспериментально динамика формирования выступа типа острия на кремнии исследована в [10]. Покажем, что формирование выступа типа острия возможно и для таких материалов, как W, Ta и Mo, у которых $\rho_l < \rho_s$, но при условии, что у них достаточно большой краевой угол θ смачивания твердой фазы собственным расплавом. Так, для всех рассматриваемых туго-

плавких металлов (W, Ta, Mo) согласно данным расчета [11] в вакууме $\theta = 21^\circ$. Будем полагать, что плотность энергии лазерного излучения выше порога плавления, но ниже порога выноса расплава парами из зоны облучения и потери массы материала за счет испарения пренебрежимо малы. Будем также полагать, что после окончания импульса граница расплав–газ принимает под действием сил поверхностного натяжения форму сферического мениска за время много меньшее, чем время затвердевания расплава, как это отмечено в аналогичных условиях для кремния в [10], где экспериментально показано, что время формирования мениска меньше 0,2 мс при типичном времени кристаллизации 10 мс. Затем следуют более длительная стадия остывания расплава до температуры кристаллизации. На рис. 4а–4в схематично представлены возможные варианты геометрии мениска в зависимости от глубины ванны расплава, полученной в виде усеченного прямого кругового конуса на материале с $\rho_l < \rho_s$ в результате облучения исходно плоской поверхности материала. Поскольку объем материала при плавлении возрастает, формируется выпуклый сферический мениск расплава. Пусть α – угол между исходной поверхностью материала и плоскостью, касательной к поверхности мениска и проходящей через линию соприкосновения трех фаз; β – угол между плоскостями, касательными к поверхностям мениска и дна ванны и проходящими через линию соприкосновения трех фаз (рис. 4а). Углы α и β зависят от геометрии ванны и коэффициента ρ_s/ρ_l увеличения объема материала при плавлении

(для W, Ta, Mo эти коэффициенты равны 1,09, 1,11, 1,095 соответственно). Отметим, что мениск фиксируется на краю ванны, если справедливо неравенство $\alpha \leq \theta \leq \beta$, характерное для явления зацепления [12]. Если указанное неравенство не выполняется, то в случае мелкой ванны происходит сворачивание расплава в каплю до формирования квазиравновесного краевого угла θ (рис. 4б). В случае глубокой ванны расплав разливается по исходной поверхности материала также до формирования краевого угла θ (рис. 4в). Рассмотрим кристаллизацию ванны в случае выполнения условия зацепления (рис. 4а). Будем полагать, что остывание расплава происходит за счет теплоотвода в твердую фазу, т. е. теплоотводом в газ и за счет излучения можно пренебречь. Поэтому будем считать, что кристаллизация идет слоями со стороны твердой фазы, а поверхность раздела расплав–газ остается свободной, т. е. перестраивается под действием сил поверхностного натяжения, образуя сферический мениск. Это будет иметь место, если на данной границе отсутствует слой твердой фазы, которой может быть твердая фаза самого материала расплава или твердофазная окисная пленка. Если справедливо $\theta > \alpha$, то формирование рельефа твердой фазы при кристаллизации начнется с понижением относительно уровня исходной поверхности (рис. 4г), так как угол α не может измениться скачком. Из этого уже следует, что по окончании кристаллизации в центре ванны вследствие выполнения закона сохранения массы должен сформироваться выступ относительно исходной поверхности. Отметим, что если

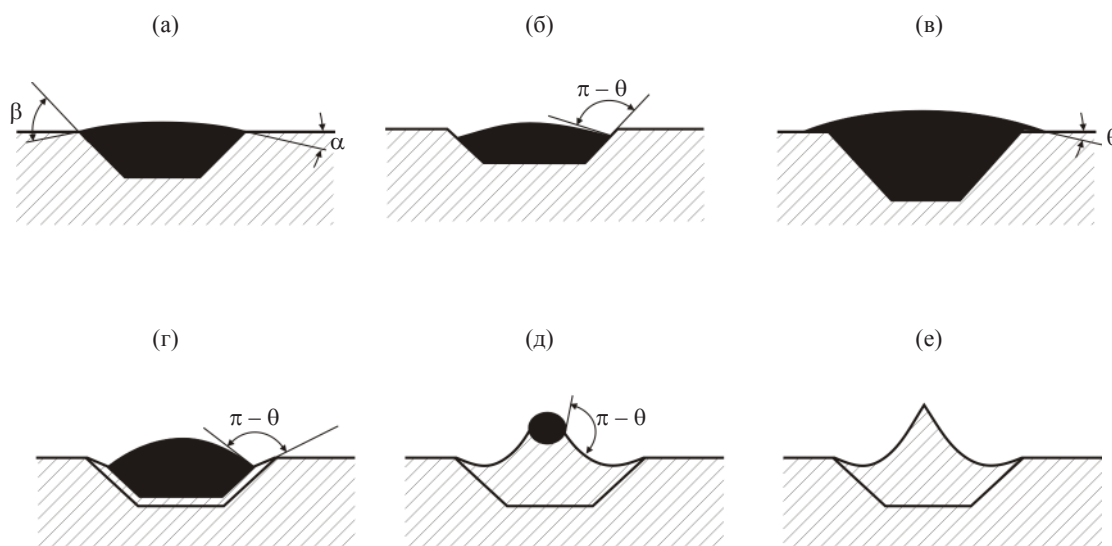


Рис. 4. Возможные положения сферического мениска расплава перед началом кристаллизации (а–в) и стадии роста микроконуса в процессе кристаллизации (г–е).

$\theta < \alpha$, но есть зацепление мениска за край ванны (если, например, разливу расплава по поверхности мешает прочная твердофазная окисная пленка), то формирование рельефа твердой фазы при кристаллизации начнется с повышением относительно уровня исходной поверхности и, соответственно, в результате кристаллизации в центре ванны сформируется понижение рельефа относительно исходной поверхности. По тем же причинам понижение рельефа в центре ванны будет происходить и в случае глубокой ванны (рис. 4в). В частном случае может сформироваться углубление конусообразной формы – “антиострие”. В идеальном случае, когда $\theta = \alpha$, изменения рельефа в результате кристаллизации не происходит, если $\theta = \text{const}$ в течение всего процесса кристаллизации, что в действительности не реализуется, так как θ зависит от многих изменяющихся параметров – переохлаждения расплава, скорости кристаллизации, положения границы расплав–твердое тело, наличия на поверхности расплава окисных пленок и растворенных газов вблизи поверхности и т. д. Будем полагать, что кристаллизация и далее протекает с сохранением угла θ , как это показано на рис. 4г. Это означает, что силы поверхностного натяжения совершают работу, удерживая в виде сегмента сферы границу раздела расплав–газ и вызывая тем самым перераспределение массы расплава в ванне (т. е. в расплаве неизбежно возникают течения, в том числе и за счет термокапиллярных сил). Таким образом, происходит подготовка расплава к кристаллизации каждого последующего слоя. При этом движущийся фронт кристаллизации также вызывает перераспределение материала, подтягивая к себе расплав, так как объем закристаллизовавшегося слоя расплава уменьшается. Поскольку, как уже сказано выше, в центре ванны должен сформироваться выступ рельефа, на определенном этапе кристаллизации при постоянстве θ ванна расплава представляет собой каплю расплава на пьедестале растущей из нее твердой фазы (рис. 4д). На заключительных этапах кристаллизации при сохранении θ капля практически геометрически подобна самой себе в последовательные моменты времени (т. е. ее форма остается неизменной, а уменьшается лишь ее пространственный масштаб [8–10]). Следствием этого самоподобия является формирование конусообразного выступа рельефа по окончании кристаллизации (рис. 4е).

Приняв ряд упрощающих предположений, построим математическую модель, позволяющую отыскать форму рельефа поверхности после кристаллизации ограниченной ванны расплава, сформированной на первоначально плоской поверхности материала. Ввиду сложности задачи Стефа-

на определения движения фронта кристаллизации, а также задачи о движении расплава, примем (как и в [7]) следующие упрощающие предположения: а) кристаллизация происходит со стороны твердой фазы слоями равной толщины, б) в процессе кристаллизации граница расплав–газ перестраивается под действием капиллярных сил, оставаясь во все моменты времени квазиравновесной; в) потери материала на испарение при формировании ванны и в процессе кристаллизации пренебрежимо малы. Будем также полагать, что влиянием силы тяжести по сравнению с влиянием капиллярных сил можно пренебречь. Рассмотрим кристаллизацию ванны специального вида, сечение которой в момент начала кристаллизации и в момент после кристаллизации слоя толщиной dl изображено на рис. 5а. Ось симметрии ванны z перпендикулярна исходной поверхности материала, а дно ванны представляет собой поверхность прямого кругового конуса с вершиной d_0 и образующей $a_0 d_0$. Высота конуса (глубина ванны) h_0 , радиус его основания (радиус ванны) r_0 . Полагаем, что $\rho_l < \rho_s$ (для W, Mo, Ta), поэтому равновесная граница расплав–газ образует выпуклый мениск $a_0 b_0 c_0$, являющийся сегментом сферы с центром в точке A_0 и углом φ_0 между осью z и направлением на край ванны из точки A_0 . Учитывая, что объем твердого тела, переведенного в расплав, и объем расплава связаны множителем ρ_l/ρ_s , можно получить уравнение для φ_0 : $B(\varphi_0) = KC$, где $B(\varphi_0) = (\cos \varphi_0 + 2) \sin \varphi_0 / (1 + \cos \varphi_0)^2$, $K = h_0/r_0$, $C = 1 - \rho_s/\rho_l$. Запишем закон сохранения массы при кристаллизации расплава в дифференциальной форме

$$-dV_l = (1 - C)dV_s, \quad (1)$$

где V_l и V_s – объемы жидкой и твердой фаз соответственно. Из (1) следует, что при $C < 0$ (для Ta $C = -0,11$) расплав при кристаллизации движется навстречу фронту кристаллизации. При этом перераспределение жидкой фазы происходит в соответствии с предположением б), т. е. граница расплав–газ успевает приобретать квазиравновесную форму. Следовательно, после кристаллизации слоя толщиной dl формируется новый мениск abc , также представляющий собой сегмент сферы с центром в точке A и углом φ между осью z и направлением из точки A на новый край ванны в точке c .

Чтобы получить дифференциальное уравнение для $\varphi(r)$, вычислим dV_l и dV_s как функции dr и $d\varphi$ и подставим в (1). Для dV_l получаем

$$-dV_l = -\pi r^2 dr (K - B(\varphi)) + \pi r^3 d\varphi / (1 + \cos \varphi)^2. \quad (2)$$

Зная толщину затвердевшего слоя dl , можно определить его объем

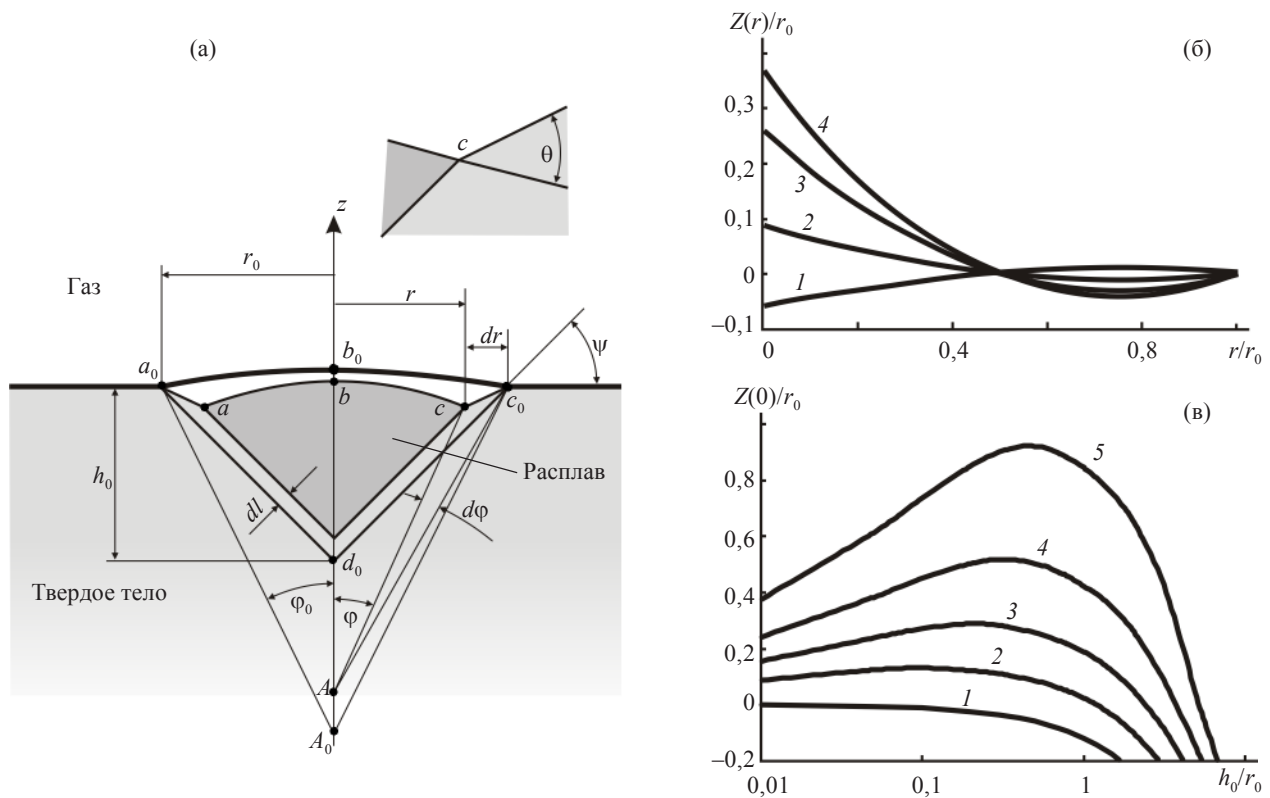


Рис. 5. Геометрия модельной ванны расплава в начале кристаллизации (а) и результаты численных расчетов в рамках модели. б – функции $Z(r)/r_0$, вычисленные при $C = -0,11$ (Та), $K = 0,5$ и различных θ (1 – $\theta = 0^\circ$, 2 – 10° , 3 – 20° , 4 – 25°); в – зависимости относительной высоты микроконуса $Z(0)/r_0$ от относительной глубины ванны h_0/r_0 при $C = -0,11$ и различных θ (1 – $\theta = 0^\circ$, 2 – 10° , 3 – 20° , 4 – 30° , 5 – 40°).

$$dV_s = (\pi r^2 / \cos \psi) dl, \quad (3)$$

где $\psi = \arctg K$. Выразим теперь dl через dr . Для корректного вычисления dl необходимо учесть неполную смачиваемость кристаллов собственным расплавом. В общем случае θ зависит от кристаллографической ориентации растущей грани кристалла, переохлаждения расплава, скорости кристаллизации, наличия на поверхности расплава примесей, окисной

пленки и растворенного кислорода [13] и т. д. Следовательно, в общем случае $\theta = \theta(r)$. Для простоты будем полагать, что в течение всего процесса кристаллизации $\theta = \text{const}$. Исходя из этого и рис. 5а, имеем

$$dl = -dr \sin(\psi - \varphi - \delta) / \cos(\varphi + \delta), \quad (4)$$

где $\delta(r) = \theta$.

Подставляя (2) и (3) в (1) и учитывая (4), получаем уравнение

$$\frac{d\varphi}{dr} = \frac{[(1-C)\text{tg}(\varphi + \delta) + CK](1 + \cos \varphi)^2 - (2 + \cos \varphi) \sin \varphi}{r}. \quad (5)$$

Краевое условие для (5) $\varphi(r_0) = \varphi_0$. Отметим, что решение краевой задачи для (5) в данной постановке корректно лишь при $\theta \leq \psi - \varphi_0$ ($\varphi, \varphi_0 < 0$ при $C < 0$), т. е. для достаточно глубоких ванн расплава (так как точка c не может находиться внутри твердой фазы). Кроме того, должно выполняться ограничивающее

глубину ванны условие $-\varphi_0 \leq \theta$, которое необходимо, чтобы в силу явления зацепления расплав не растекался по поверхности дальше точек a_0 и c_0 . Однако в данном расчете будем полагать, что расплав не растекается дальше краев ванны (точек a_0 и c_0) и в случае $-\varphi_0 > \theta$, что может трактоваться как измене-

ние скачком краевого угла в момент начала кристаллизации от $-\varphi_0$ до θ и соответствовать некоторым физическим ситуациям. Чтобы получить решение, справедливое и при $\theta > \psi - \varphi_0$, т. е. и для глубоких, и для мелких ванн, положим в (5)

$$\delta(r) = \begin{cases} \psi - \varphi(r) & \theta > \psi - \varphi(r), \\ \theta & \theta \leq \psi - \varphi(r). \end{cases} \quad (6)$$

Физически условие (6) означает, что в мелкой ванне сначала расплав сворачивается в каплю до достижения равновесного значения краевого угла θ и только после этого начинается процесс кристаллизации. При этом предполагается, что сворачивание происходит быстро и кристаллизация в процессе сворачивания не идет. Это можно обосновать и тем, что температура расплава на начальной стадии его существования выше температуры плавления.

Получив численно решение для $\varphi(r)$, определим функцию высоты рельефа после завершения процесса кристаллизации $Z(r)$. Поскольку $dZ/dr = -\operatorname{tg}(\varphi + \delta(r))$, получаем

$$Z(r) = -\int_r^{r_0} \operatorname{tg}(\varphi(\xi) + \delta(\xi)) d\xi. \quad (7)$$

Отметим, что развитая здесь модель позволяет в меру справедливости заложенных в ней предположений вычислить форму рельефа после окончания кристаллизации или форму рельефа и жидкой фазы на промежуточных этапах кристаллизации, но не позволяет проследить динамику этих процессов во времени. При изменении знака C ($C > 0$) модель будет применима к материалам, плотность которых при плавлении увеличивается. Аналогично, но с более громоздкими вычислениями, могут быть решены задачи для сферической и цилиндрической форм ванны, ванны в виде усеченного конуса (в том числе с теплоизолированным дном) и других простых форм дна ванны расплава.

Данные численных расчетов высоты рельефа после кристаллизации $Z(r)$ для $C = -0,11$ (Ta) при $K = 0,5$ и различных θ в интервале $0-25^\circ$ представлены на рис. 5б и демонстрируют возрастание высоты микроконуса с увеличением краевого угла θ . С другой стороны, экспериментальные данные (см. рис. 2а, 2б) показывают, что высота микроконусов существенно возрастает в атмосфере азота и воздуха, т. е. в окислительной атмосфере.

Из сопоставления данных расчета и эксперимента можно заключить, что краевой угол в окислительной атмосфере существенно возрастает. Другим фактором, влияющим на краевой угол, может быть растворение в расплаве газа, как это, вероятно, про-

исходит в атмосфере He (рис. 2а). В окислительной атмосфере на поверхности расплава идет химическая реакция и возможно образование пленок продуктов реакции на поверхности расплава. Отметим, что при наличии на поверхности расплава твердофазной сплошной пленки окисла, возникающего в химически активной атмосфере или присутствующего изначально, поверхность расплава уже не является свободной. Поэтому наличие твердофазной пленки окисла не благоприятствует формированию микроострия с малым радиусом кривизны вершины. Кроме того, присутствие твердофазной пленки может также влиять на краевой угол θ . Проведенные эксперименты по облучению в воздухе никеля и нержавеющей стали, при окислении которых образуется более тугоплавкая чем сам металл окисная пленка, показали, что конусообразный выступ не формируется, а происходит формирование выступа рельефа с гладкой вершиной. Так, например, на никеле получены гладкие выступы высотой до 300 мкм при $D = 1$ мм. Сверхтугоплавкие металлы (W, Mo и Ta) отличаются тем, что практически все их окислы имеют более низкую температуру плавления, чем сами указанные металлы, что практически исключает образование на поверхности расплава твердофазной окисной пленки, особенно в условиях протекания на его поверхности экзотермической химической реакции окисления. Поэтому на данных металлах оказывается возможным получение лазерно-индуцированных микроострий с малым радиусом кривизны в окислительной атмосфере. Исходя из результатов расчетов $Z(r)$ при различных θ , представленных на рис. 5б, и полученного в эксперименте значения $H \approx 140$ мкм и $K \approx 0,5$ (расчетное значение) для конусообразного острия на поверхности Ta, показанного на рис. 2а, получаем для Ta оценку краевого угла в воздухе $\theta \approx 20^\circ$. Кривая 1 на рис. 5б показывает, что при полном смачивании ($\theta = 0^\circ$) для материала, объем которого при плавлении возрастает ($\rho_l < \rho_s$), после кристаллизации в центре ванны будет наблюдаться конусообразная впадина рельефа. Подобные впадины рельефа наблюдались нами экспериментально при облучении образца Al ($C = -0,129$) при плотности мощности облучения выше порога плавления, но ниже порога разрушения покрывающей металл окисной пленки Al_2O_3 . Формирование подобного рельефа на алюминии можно объяснить присутствием на поверхности расплава более тугоплавкой твердофазной окисной пленки, уменьшающей эффективное значение θ и не позволяющей расплаву растекаться по исходной поверхности образца за пределы ванны.

На рис. 5в представлены расчетные зависимости относительной высоты микроконуса $Z(0)/r_0$ от

относительной глубины ванны h_0/r_0 при различных краевых углах θ и $C = -0,11$. При $\theta > 0$ эти зависимости имеют максимум вблизи $h_0/r_0 = \text{tg}(\theta + \varphi_0)$. Обращает на себя внимание резкий рост высоты микроконуса при увеличении h_0/r_0 от нуля до $h_0/r_0 = \text{tg}(\theta + \varphi_0)$, связанный со скатыванием расплава в каплю до формирования квазиравновесного краевого угла θ . Спад высоты микроконуса при дальнейшем увеличении глубины ванны в условиях зацепления мениска за край ванны происходит вследствие увеличения $|\varphi_0|$. При $|\varphi_0| = \theta$ высота микроконуса обращается в нуль и изменения рельефа относительно исходной поверхности в идеале не происходит. При $|\varphi_0| > \theta$ высота микроконуса становится отрицательной, что соответствует формированию конической впадины рельефа. Таким образом, расчеты показывают, что при каждом фиксированном $\theta > 0$ высота микроконуса ограничена и имеет максимальное значение при некоторой оптимальной относительной глубине ванны вблизи $h_0/r_0 = \text{tg}(\theta + \varphi_0)$. Этот вывод особенно четко согласуется с экспериментальными данными, полученными при облучении вольфрама в атмосфере гелия и азота (рис. 2а), если принять во внимание, что большей плотности энергии облучения Q соответствует большая глубина ванны расплава. Отметим также, что данная модель описывает возможность “нависания” расплава над твердой фазой при достаточно больших краевых углах, как это схематично показано на рис. 4д.

Отметим, что кристаллизация при сохранении краевого угла (что является необходимым для формирования конусообразного микроострия) может продолжаться вплоть до размеров ванны расплава меньше 50 нм, о чем косвенно свидетельствует получение на кремнии микроконусов с радиусом кривизны меньше 50 нм [6, 8]. Это говорит о применимости данного механизма роста структур рельефа вплоть до наноразмеров. Рассмотренный механизм роста рельефа при кристаллизации расплава с сохранением краевого угла может

принимать участие в обострении вершин микроколонн как на полупроводниках, так и на металлах при многократном воздействии короткими импульсами излучения [4, 5];

объяснить влияние окислительной атмосферы через изменение θ и отсутствие острых конусов при наличии на поверхности расплава твердофазной окисной пленки в окислительной атмосфере;

способствовать росту микроколонн при возникновении неустойчивости капиллярных волн [14].

Отметим также актуальность данного механизма и для фемтосекундного лазерного воздействия [15], поскольку независимо от того, каким образом

сформировался расплав, он не может закристаллизоваться мгновенно, так как на начальной стадии своего существования он, как правило, перегрет и обладает скрытой теплотой кристаллизации.

Заключение

Экспериментально исследовано формирование конусообразного одиночного выступа на поверхности сверхтупоплавких металлов – вольфрама, тантала и молибдена – в атмосфере различных газов в результате воздействия импульса лазерного излучения. Показано, что формирование конусообразного выступа происходит после окончания импульса облучения в результате самоорганизации при кристаллизации ванны расплава, созданной тепловым действием лазерного излучения. Основной причиной перестройки рельефа поверхности при движении фронта кристаллизации со стороны твердой фазы является неполное смачивание расплавом своей твердой фазы. В свою очередь краевой угол, характеризующий смачивание, вследствие химического взаимодействия или растворения окружающего газа в металле существенно зависит от состава газовой атмосферы. На завершающей стадии кристаллизации с сохранением неизменным краевого угла область расплава в различные моменты времени геометрически самоподобна, вследствие чего на поверхности формируется конусообразный выступ. Возможность получения микроконусов на сверхтупоплавких металлах в окислительной атмосфере связана с тем, что формирование на граничащей с газом поверхности расплава твердофазных окисных пленок затруднено или вообще не происходит, так как практически все окислы этих металлов имеют более низкие, чем у самого металла, температуры плавления. В данной работе микроконусы с минимальным радиусом кривизны вершины 0,5 мкм получены на молибдене в атмосфере воздуха. Причины формирования конечного радиуса кривизны вершины требуют дальнейшего изучения. Отметим, что предложенный механизм перестройки рельефа поверхности при кристаллизации в условиях неполного смачивания расплавом своей твердой фазы может иметь место и для других металлов и полупроводников при характерных размерах ванн расплава до десятков нанометров и длительностях создающих расплав импульсов лазерного излучения вплоть до фемтосекунд.

Построена математическая модель формирования микроконуса при кристаллизации ограниченной ванны расплава, в которой учитывается действие сил поверхностного натяжения, изменение плотности материала при плавлении и кристалли-

зации и неполное смачивание расплавом своей твердой фазы.

В ходе дальнейших исследований можно ожидать получения существенно меньших радиусов кривизны вершин формируемых на сверхтуполавких металлах микроконусов, что позволит их использовать в качестве полевых эмиттеров электронов, в зондовой микроскопии и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Sanches F., Morenza J.L., Dilgado J.L., Valera M.* Whiskerlike structure growth on silicon exposed to ArF excimer laser irradiation // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 69. № 5. P. 620–622.
2. *Bennett T.D., Krajnovich D.J., Grigoropoulos C.P., Baumgardt P., Tam A.C.* Marangony mechanism of pulsed laser texturing of magnetic disk substrates // *J. of Heat Transfer*. 1997. V. 119. № 8. P. 589–596.
3. *Pedraza A.J., Fowlkes J.D., Lowndes D.H.* Silicon microcolumn arrays grown by nanosecond pulsed-eximer laser irradiation // *Appl. Phys. Letts.* 1999. V. 74. P. 2322–2324.
4. *Воронов В.В., Долгаев С.И., Лаврищев С.В., Лялин А.А., Симакин А.В., Шафеев Г.А.* Формирование конических микроструктур при импульсном лазерном испарении твердых тел // *Квант. электрон.* 2000. Т. 30. № 8. С. 710–714.
5. *Kawakami Y., Ozawa E.* Tungsten microcone growth by laser irradiation // *Appl. Surface Science*. 2003. V. 218. P. 175–187.
6. *Eizenkop J., Avrutsky I., Auner G., Georgiev D.G., Chaudhary V.* Single pulse excimer laser nanostructuring of thin silicon films: nanosharp cones formation and a heat transfer problem // *J. of Appl. Phys.* 2007. V. 101. P. 094301 (1–7).
7. *Emmony D.C., Philips N.J., Toyer J.H., Willis L.J.* The topography of laser-irradiated germanium // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1975. V. 8. P. 1472–1479.
8. *Макин В.С., Пестов Ю.И.* Способ формирования выступа типа острия. Патент России № 2139373. 1998.
9. *Makin V.S., Pestov Yu.I.* Laser-induced tip-shaped bump formation on silicon and germanium surfacts // *Abstracts of X International Conference Nonresonant Laser – Matter Interaction*, St. Petersburg, 2000. P. 37.
10. *Пестов Ю.И., Макин В.С.* Изучение динамики лазерно-индуцированного формирования острийного выступа рельефа на поверхности кремния // *Тр. VII Междунар. конф. “Прикладная оптика-2006”*. СПб., 2006. Т. 2. С. 157–161.
11. *Дохов М.П.* О межфазной энергии твердое тело–расплав разнородных металлов // *Письма в ЖТФ*. 1996. Т. 22. В. 12. С. 16–21.
12. *Хейнз Дж.М.* Капиллярность и смачивание // *Космическое материаловедение / Под ред. Фойербахера Б., Хамахера Г., Наумана Р. М.*: Мир, 1989. С. 123–142.
13. *Ефимов В.Е.* Влияние температуры и содержания кислорода на поверхностную энергию и натяжение твердых и жидких металлов // *Металлы*. 2000. № 5. С. 33–43.
14. *Voronov V.V., Dolgaev S.I., Lavrishchev S.V., Lyalin A.A., Simakin A.V. Shafeev G.A.* Transition from capillary waves to conic microstructures at pulsed laser evaporation of solids // *Phys. Vibrations*. 1999. V. 7. № 3. P. 131–136.
15. *Nayak B.K., Gupta M.C., Kolasinski K.W.* Spontaneous formation of nanopiked microstructures in germanium by femtosecond laser radiation // *Nanotechnology*. 2007. V. 18. P. 195302 (1–4).