Высокопроизводительная запись термохимических лазерно-индуцированных периодических структур на пленках металлов

А.В. Достовалов, <u>В.П. Корольков,</u> К.А. Бронников, К.А. Окотруб,Д.А. Белоусов, В.С. Терентьев, С.А. Бабин

Институт автоматики и электрометрии СО РАН





Введение - Типы лазерно-индуцированных периодических поверхностных структур (ЛИППС)

M. Birnbaum, 1965:

Semiconductor Surface Damage Produced by Ruby Lasers*

MILTON BIRNBAUM Aerospace Corporation, El Segundo, California (Received 21 January 1965; in final form 24 June 1965)

EXAMINATION of the surface damage produced in semiconductors using a ruby laser has revealed a new effect: a regular system of parallel straight lines (Fig. 1). In addition, regular patterns of cracks have been observed in the damaged areas of most semiconductors (Fig. 2). These features were found upon



FIG. 1. Photomicrograph of surface damage of a (111) face of a germanium sample.

Абляционные ЛИППС



При воздействии на поверхность металлов импульсного (нс-фс) лазерного излучения наблюдается формирование **абляционных ЛИППС** с ориентацией канавок перпендикулярно направлению поляризации лазерного излучения и с нерегулярной структурой.



Введение – Области практического применения ЛИППС

Изменение оптических свойств:



Корольков и др., Квантовая электроника, 2010

Изменение смачиваемости:

Wu, Appl. Surf Sci. 2009 (c) (a)





Биомедицинские применения:



Спектроскопия поверхностно-усиленного рамановского рассеяния (SERS)





Введение - Типы лазерно-индуцированных периодических поверхностных структур (ЛИППС)



При воздействии на поверхность пленок некоторых металлов фс лазерного излучения наблюдается формирование **термохимических ЛИППС** с ориентацией выступов параллельно направлению поляризации лазерного излучения и с регулярной структурой.



Теория формирования ТЛИППС структур

Интерференция между падающим и рассеянным излучением:



Öktem B. et al., Nature Photonics, 7(11), 897–901. (2013)

Ti

TiO₂

Cr

 Cr_2O_2

 $W/(m \times K)$

22

12

67

10





Экспериментальная установка



Femtosecond laser:

Pharos 6W (Light Conversion). <u>X-Y-Z stage</u>: Aerotech ABL1000 Movement range: $100 \times 25 \times 6$ mm Positioning error: 200 nm

Processing conditions:

 $\lambda = 1026 \text{ nm}, \tau = 232 \text{ fs}, f = 1-200 \text{ kHz},$

Spot diameter = $15-42 \mu m$ (round shaped);

150 μm (astigmatic beam)

Power range: 16-320 mW.



Термохимические ЛИППС на пленке Ті



• Наблюдается 3 режима формирования ТЛИППС: формирование высокоупорядоченных структур при превышении порога окисления $F_{oxid} =$ 0.04 J/cm², режим удвоения пространственной частоты при $F_{doub} = 0.058$ J/cm² и режим абляции при $F_{abl} = 0.1$ J/cm²;

• Химический состав ТЛИППС был исследован с помощью Рамановской спектроскопии. Полученные спектры соответствуют рутилу (модификация диоксида титана TiO₂).



A. V. Dostovalov, V. P. Korolkov, and S. A. Babin, Appl. Phys. B, vol. 123, no. 1, p. 30 (2017).



Термохимические ЛИППС на пленке NiCr_(80/20)



• В случае NiCr (80/20), период ТЛИППС изменяется в пределах 920-950 HM оксидные области покрыты абляционными И 280-330 структурами С периодом HM, ориентированными перпендикулярно направлению поляризации.

• Упорядоченность структур сохраняется вплоть до скоростей 20 мкм/с.



10/32A. V Dostovalov et al, Quantum Electron. 47, 631-637 (2017).



Предполагается, что абляционные структуры, покрывающие оксидные участки в случае Ті и NiCr (80/20), формируются на границе раздела металлоксид после формирования оксида. В данном случае период этих структур может быть найден по следующей формуле:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{\operatorname{Re}\left[\sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m}{\varepsilon_d + \varepsilon_m}}\right]}$$

где λ – длина волны лазера, ε_d – диэлектрическая проницаемость окружающего диэлектрика, $\varepsilon_m = \varepsilon_m' + i\varepsilon_m''$ - комплексная диэлектрическая проницаемость металла, $\varepsilon_m' = n^2 - k^2$ и $\varepsilon_m'' = 2nk$. Используя значения $\varepsilon_{T iO2} = 7.6$, $\varepsilon_{T i} = -5.95 + i \times 23.3$, период абляционных структур - 372 нм, что близко к значениям полученным экспериментально (≈400 нм).







• Термохимические ЛИППС не формируются на пленках Ni и NiCr (94/6). Возможная причина: Ni имеет большее значение коэффициента теплопроводности и электропроводности по сравнению с Ti что приводит к быстрому сглаживанию периодической модуляции температуры сформированной после поглощения энергии излучения. В то же время, Ti имеет наибольшее значение константы параболического окисления среди используемых металлов и сплавов, по этой причине ТЛИППС формируются в данном случае наиболее эффективно.



Формирование ТЛИППС на пленке Cr: мотивация



AL D4,0 x15k 5.0 um

•Пленки хрома – стандартный технологический материал

•Поверхностные периодические структуры из оксида хрома могут быть использованы как маски для получения периодических структур с помощью жидкостного травления (раствор 6:1, K₃Fe(CN)₆ и NaOH).

• ТЛИППС также могут также использоваться как амплитудные маски и решетки при сквозном окислении тонких пленок.







Формирование ТЛИППС на пленке Cr





Формирование ТЛИППС на пленке Cr



• Формирование ТИППС на пленке 28 nm не зависит от схемы записи (Спектр КРС и период 678 нм не изменяются).

• Формирование ТЛИППС зависит от схемы записи в случае толщины пленки 70 нм: при записи через стекло период уменьшается с 842 нм до 656 нм и вклад CrO2 увеличивается.



15/32

 $\stackrel{\text{diff}}{\overleftarrow{E}} h=28 \text{ nm} 120 \text{ nJ}$ a)

h=70 nm 100 nJ

h=28 nm

Property Profession as a first of the second state of the

server on some state, on the same lost to de man size that come the same build

ADDITION OF THE REAL PROPERTY OF THE WAY AND THE PROPERTY OF THE OWNER AND THE O

THE REAL PORTON AND A DESCRIPTION OF A D

h=70 nm

h

A STATE PROPERTY C STATE

The second second second second second second second

85

110 n

C

5 µm



Формирование ТЛИППС на пленке Cr

Time=0 s Surface: sqrt(ewt.Pox^2+ewt.Poy^2+ewt.Poz^2) (W/m²)



• Результаты моделирования показывают, что в случае CrO₂ период структуры меньше, чем в случае Cr₂O₃ и составляет 616 нм, тогда как во втором случае 652 нм.

• Значения абсолютным периодов ПО значениям несколько отличаются OT экспериментальных данных. Причиной этому может являться отличие структуры оксидов от чистых форм CrO_2 до Cr_2O_3 , ЧТО может приводить некоторому изменению К



16/32



Формирование ТЛИППС на пленке Сг: зависимость от скорости сканирования



A. V. Dostovalov, Appl. Surf. Sci. 491, 650–658 (2019).

 Формирование ТЛИППС зависит от скорости сканирования: формирование упорядоченных структур при низкой скорости сканирования (<30 мкм/с) и неупорядоченных при высокой скорости сканирования. Наблюдается формирование абляционных ЛИППС (с периодом 200 нм) при V >200 мкм/с



Влияние скорости сканирования и размера пучка (пленка Cr)

21/32





Формирование ТЛИППС на пленке Cr гауссовым пучком:



• Выявлена линейная зависимость скорости сканирования для регулярного формирования ТЛИППС от диаметра пучка.

• Максимальная скорость зависит также от мощности излучения. При малом диаметре пучка наблюдается 50% рост скорости, тогда как в случае размера пучка 42 мкм наблюдается только 10% рост.



Gaussian beam

Astigmatic Gaussian beam

Формирование ТЛИППС при различном z:



Астигматический гауссов
пучок с различными размерами
вдоль х и у осей – это один из
перспективных путей
повышения производительности
формирования ТЛИППС.

 Данный тип пучка – более пригоден для исследования динамики формирования ТЛИППС, т.к. в данном случае на размере пучка приходится большое кол-во периодов структуры.



• Формирование ТЛИППС с помощью астигматического гауссового пучка с аспектным отношением 1:10 и максимальным размером 150 мкм вдоль большой оси.

• Размер модифицированной области – 110 мкм при величине периода структуры 680 нм. Таким образом, продемонстрировано формирование более **140 периодов** упорядоченной структуры ТЛИППС, что на порядок больше величины пространственного предела, предсказанного в [Öktem B., *Nat. Phot.*, 2013].

• Увеличение размера модификации поперек направления сканирования при формировании ТЛИППС позволяет увеличить скорость записи без потери упорядоченности структур.



• Размер центральной области растет стремительно с 37 мкм при N = 40 импульсов до 82 мкм N = 1600 и существенно не увеличивается от кол-ва импульсов в диапазоне N=3000 до 200 000. Периферийная область с упорядоченной структурой наоборот начинает формироваться при воздействия кол-ва импульсов свыше N≈3 000 и размер ее увеличивается с ростом N. На начальном участке формирования ТЛИППС при N<20 наблюдается растрескивание металла, которое и является затравочной структурой для начала формирования центральной области ТЛИППС.

• Химический анализ методом рамановской спектроскопии показал также наличие выделенных областей с различной концентрацией оксидов, при этом концентрация CrO₂ увеличивается в центральной области (красные линия), а концентрация Cr₂O₃ наоборот снижается.





 При частоте 2 кГц наблюдается существенно отличающаяся динамика формирования структур: отсутствует зона упорядоченного формирования структуры, вместо этого наблюдается зона абляции оксида, которая начинает формироваться при N>3000 на концах оксидных выступов. Динамика формирования структуры при малом кол-ве импульсов N<100 также совпадает со случаем 20 и 200 кГц.

• Наблюдается значительное разделение фаз: центральная область богата CrO₂ в то время как Cr₂O₃ формируется по краям области модификации.

• Интегральное по всей карте соотношение между интенсивностями вкладов КРС I(CrO₂)/I(Cr₂O₃) = 0.8-0.9, что указывает на более высокую концентрацию Cr₂O₃ в этом случае. 27/32





• Возможно создание больших площадей, покрытых ТЛИППС с помощью записи с перекрытием областей модификации (40 мкм), при этом упорядоченность структур не нарушается. 28/32





• Возможно создание не только периодических, но более сложных структур также с высокой степенью упорядоченности.





 Максимальная скорость записи зависит от свойств металла, и в случае гафния составляет 2 мм/с, что при размере пучка 150 мкм дает производительность 0.5 мм²/с.

• Также как и в случае пленок Cr на пленка Hf наблюдается формирование абляционных структур на оксидных участках с периодом 160 нм с ориентацией перпендикулярно направлению поляризации падающего излучения.

Возможные применения ТЛИППС на пленках

- Измерительные шкалы
- Выравнивание нематических жидких кристаллов с использованием периодических наноструктур
- Волновые пластины на основе LIPSS на металлических поверхностях
- Создание слаборотражающих поверхностей





Решетка из оксида титана на кремнии. Исходная толщина пленки Ті – 350 нм.

Решетка в стекле, вытравленная через маску оксида титана в CI-содержащей плазме (RIE ICP процесс)







• Был создан образец защитной голограммы на поверхности пленки хрома, напыленной на предметное микроскопное стекло. Ориентация структуры ТЛИППС при записи центральной части эмблемы и записи рамки (кроме верхнего сегмента) была различна. По этой причине при освещении голограммы белым светом под определенным углом видна только центральная часть, при другом угле - только рамка эмблемы. • Для характеризации голограммы

Для характеризации голограммы
было использован оптический
дифрактометр, определяющий
периоды решеток и их ориентацию.

Карта периодов решеток, где оранжевый цвет соответствует периоду структур 680 нм.

Карта ориентации решеток (оранжевый цвет – угол 0 градусов, зеленый – 45 градусов).



Запись ТЛИППС на пленках а-Si (впервые)



A. Dostovalov et al., Nanoscale 12, 13431–13441 (2020).





- Исследовано формирование ТЛИППС на пленках различных металлов и сплавов: Ti, Cr, NiCr, Hf.
- В случае формирования ТЛИППС на пленге Ті обнаружен эффект удвоения пространственной частоты структуры ТЛИППС, одновременного формирования абляционных и оксидных структур.
- В случае пленок хрома была обнаружена зависимость оксидного состава структур от толщины металлической пленки, что объясняет зависимость периода ТЛИППС от толщины пленки.
- Исследованы особенности формирования абляционных структур на оксидных участках ТЛИППС в зависимости от толщины пленки и параметров воздействия.
- Продемонстрировано формирование более 140 периодов упорядоченной структуры ТЛИППС, что на порядок больше величины пространственного предела, предсказанного в [Öktem B., Nat. Phot., 2013].
- Показано, что формирование ТЛИППС возможно только при высокой частоте повторения импульсов и при их количестве выше порога, что свидетельствует о тепловом механизме формирования ТЛИППС.
- Показана возможность формирования ТЛИППС на пленках гафния с производительностью 0.5 мм²/с (и это не предел).

Спасибо за внимание!

Корольков Виктор Павлович ИАиЭ СО РАН, Новосибирск E-mail: korolkov@iae.nsk.su







Влияние угла падения излучения



- ТЛИППС формируются в обоих случаях s и p поляризованного излучения при нормальном падении.
- В случае падения под углом (>4°): ТЛИППС формируются в случае р-поляризованного

излучения и и не неупорядоченная структура s-поляризованного излучения.