

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
НАУКИ ИНСТИТУТ АВТОМАТИКИ И ЭЛЕКТРОМЕТРИИ СИБИРСКОГО  
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИАИЭ СО РАН)

На правах рукописи

БРОННИКОВ КИРИЛЛ АЛЕКСЕЕВИЧ

**ФОРМИРОВАНИЕ ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫХ  
ПЕРИОДИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СТРУКТУР  
НА ПЛЕНКАХ МЕТАЛЛОВ И  
ПОЛУПРОВОДНИКОВ**

Специальность 1.3.6 – «Оптика»

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

кандидат физико-математических наук,

Достовалов Александр Владимирович

Новосибирск – 2022

## Оглавление

Список сокращений .....	4
Введение .....	5
Глава 1. Обзор литературы. ....	12
1.1. История открытия лазерно-индуцированных поверхностных периодических структур (ЛИППС). ....	12
1.2. Описание явления ЛИППС, его характерных особенностей.....	22
1.3. Классификация ЛИППС. ....	24
1.4. Термохимические ЛИППС (ТЛИППС). ....	27
Глава 2. Формирование ТЛИППС на поверхности пленок металлов фс лазерными импульсами.....	33
2.1. Экспериментальная установка. Методы характеристики структур.....	33
2.2. Исследование формирования ТЛИППС на пленках Cr в зависимости от толщины пленки металла. ....	35
2.3. Исследование формирования ТЛИППС на пленках Cr в зависимости от числа импульсов и частоты повторения. ....	42
2.4. Высокоскоростная запись ТЛИППС на пленках Hf.....	50
2.5. Исследование формирования ТЛИППС на пленках Ti в зависимости от длины волны записывающего излучения и внешней газовой среды.....	54
Глава 3. Формирование ТЛИППС на поверхности полупроводников фс лазерными импульсами.....	63
3.1. Исследование формирования ТЛИППС на пленках аморфного кремния (a-Si).....	63
3.2. Лазерно-индуцированная кристаллизация пленки аморфного кремния (a-Si).....	75

3.3. Формирование высокоаспектных ЛИППС на поверхности объемного кристаллического кремния (с-Si), покрытого пленкой Hf.....	81
Заключение .....	93
Литература.....	96
Приложение. Публикации автора, содержащие основные результаты диссертации. ....	104

## **Список сокращений**

ЛИППС – лазерно-индуцированные поверхностные периодические структуры.

ТЛИППС – термохимические ЛИППС.

ПЭВ – поверхностная электромагнитная волна.

ЛНПЧ – ЛИППС низкой пространственной частоты.

ЛВПЧ – ЛИППС высокой пространственной частоты.

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия.

АСМ – атомно-силовая микроскопия.

ЭДР – энерго-дисперсионная рентгеновская спектроскопия.

КРС – спектроскопия комбинационного рассеяния света.

ФИП-СЭМ – фокусированный ионный пучок и визуализация с помощью СЭМ.

ДПФ – дискретное преобразование Фурье.

ИК – инфракрасный свет.

УФ – ультрафиолетовый свет.

ПП – плазмон-поляритон.

## Введение

Формирование лазерно-индуцированных периодических поверхностных структур (ЛИППС) при воздействии лазерного излучения на поверхность полупроводника было обнаружено еще в 1965 году [1]. ЛИППС представляют собой периодический рельеф поверхности, связанный с поляризацией лазерного излучения, наблюдаемый на поверхности проводников [2], полупроводников [3] и диэлектриков [4]. Данные структуры формируются в области воздействия лазерного излучения, при этом период структур примерно равен, либо меньше длины волны лазерного излучения. В то же время диаметр воздействующего лазерного пучка может существенно (на несколько порядков) превосходить величину периода данных структур, что открывает возможность для создания большого количества «штрихов» субволновых периодических структур при слабой фокусировке гауссова пучка на поверхности материала. Характеристики ЛИППС (период, регулярность, амплитуда высоты) зависят как от свойств материалов, так и от условий облучения (длина волны, интенсивность, длительность импульса, угол падения излучения) [5], что обеспечивает большую гибкость в управлении параметрами структур. Стоит отдельно отметить, что в процессе создания ЛИППС используется только один пучок, что кардинально отличает данный метод от широко известных интерференционных методов, основанных на интерференции скрещенных лазерных пучков. Помимо этого, данные структуры могут быть сформированы на произвольно большой площади путем сканирования поверхности лазерным пучком. Таким образом, с технологической точки зрения метод формирования ЛИППС представляет собой впечатляюще простой подход, который можно использовать для различных приложений. Структуры могут быть получены в одностадийном процессе, который обеспечивает функционализацию поверхности с целью изменения ее оптических, механических или химических свойств. Производственный процесс может быть реализован в воздушной среде и, таким образом, позволяет избежать дорогостоящих и трудоемких вакуумных

технологий или дополнительных химических процедур. С точки зрения практических применений ЛИППС были продемонстрированы возможности по изменению смачиваемости поверхности [6], явление структурной окраски металлов [7], увеличение биосовместимости титановых имплантов [8], уменьшение коэффициента трения [9] и др.

Относительно недавно было продемонстрировано формирование нового типа структур – термохимических ЛИППС (ТЛИППС) [10,11]. Образование ТЛИППС объясняется локальным нагревом материала в максимумах интерференции между падающим излучением и поверхностной волной, рассеянной на неоднородностях поверхности. В отличие от достаточно давно исследуемых ЛИППС, образующихся вследствие абляции, данный тип структур формируется вследствие термохимических процессов (окисление) на поверхности образца при облучении фс импульсами. По этой причине в данном случае происходит рост рельефа в высоту. Другие особенности данного типа структур состоят в следующем: в отличие от абляционных ЛИППС, ТЛИППС присуще высокая степень упорядоченности структур (разброс значений периода структур составляет  $\sim 1$  нм на общей площади  $1 \text{ мм}^2$  [11]), отсутствие фазовых сдвигов, ориентация параллельно поляризации падающего излучения.

Вследствие новизны данного типа структур, к настоящему времени исследованы только некоторые аспекты формирования ТЛИППС на поверхности ряда материалов, таких как титан (включая первые работы по данному типу структур), хром, никель, нихром [11–13]. Учитывая привлекательность ТЛИППС для практических приложений, обусловленной их высокой упорядоченностью и комплексным химическим составом, которым, предположительно, можно управлять путем выбора внешней реагирующей среды, существует необходимость в детальном исследовании динамики их образования на новых материалах, изучении влияния условий записи на их свойства, такие как общая морфология, период, ориентация,

химический состав. С этой точки зрения представляет интерес анализ особенностей формирования ТЛИППС как на металлах, так и на полупроводниках, имея в виду их отличия в электронной структуре, приводящие к различному процессу поглощения света. Кроме того, до сих пор характерные значения скорости сканирования при создании упорядоченных ТЛИППС составляли около 1-10 мкм/с при диаметре записывающего пучка до 20 мкм, что ограничивает использование данного метода структурирования поверхности в практических задачах. Поэтому важным направлением исследований также является поиск путей повышения производительности записи ТЛИППС.

**Цель работы:** исследование особенностей формирования упорядоченных термохимических и абляционных ЛИППС с помощью фемтосекундного лазерного излучения на пленках металлов и полупроводников. Поиск оптимальных режимов с точки зрения производительности записи и упорядоченности структур.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

- Сформировать ЛИППС структуры на пленках металлов (Cr, Hf, Ti) и полупроводника (Si) различной толщины при различных параметрах излучения, записи и внешних условиях.
- Провести всестороннее исследование морфологии полученных ЛИППС, их химического состава, внутренней структуры. Выполнить численные расчеты для объяснения ряда наблюдаемых зависимостей.
- Продемонстрировать возможности применения метода лазерного структурирования поверхности в практических приложениях.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Использование астигматического гауссова пучка позволяет улучшить упорядоченность термохимических поверхностных периодических

структур, формируемых на пленке хрома (Cr), и повысить производительность записи на 2 порядка по сравнению с исходным гауссовым пучком круглого сечения.

2. Воздействие фс лазерного излучения на пленку титана (Ti) в газовой атмосфере азота приводит к формированию термохимических поверхностных периодических структур с комплексным химическим составом  $\text{TiO}_2/\text{TiN}$ .
3. Воздействие фс лазерного излучения на пленки аморфного кремния (a-Si) приводит к формированию термохимических поверхностных периодических структур (ТЛИППС) с одномерной и двумерной периодичностью при записи однократным сканированием с линейной поляризацией. Кроме того, формирование ТЛИППС на a-Si сопровождается кристаллизацией подповерхностного слоя, что, вместе с имеющимся структурированием поверхности и окислением Si, приводит к уменьшению коэффициента отражения в диапазоне длин волн 450-1100 нм. При увеличении скорости сканирования достигается режим равномерной кристаллизации аморфной фазы кремния без образования поверхностных структур.
4. Воздействие фс лазерного излучения на кристаллический кремний (c-Si), покрытый тонкой пленкой гафния (Hf), приводит к формированию поверхностных периодических структур различного типа, в зависимости от энергии записывающего импульса  $E_p$  и скорости сканирования  $v$ : при малых  $E_p$  и  $v$  образуются термохимические ЛИППС с периодом  $\sim \lambda$ , тогда как для высоких  $E_p$  и  $v$  наблюдаются ЛИППС абляционного типа с периодом  $\sim \lambda$ ,  $\lambda/2$ ,  $\lambda/4$  и высоким аспектным соотношением.

**Структура и объем.** Текст диссертации состоит из введения, трех глав, заключения, списка цитируемой литературы и приложения. Объем работы составляет 106 страниц, включая список литературы из 108 наименований; имеется 45 рисунков.



Во введении дается краткое описание явления ЛИППС, его ключевых особенностей; даны ссылки на примеры практического применения данных структур. Кроме того, приводится описание недавно обнаруженных термохимических ЛИППС, которым уделено основное внимание в диссертации, обоснование актуальности их изучения. Сформулированы цель и задачи работы. Представлены основные положения, выносимые на защиту, и содержание диссертации по разделам.

В первой главе приведен литературный обзор по теме диссертации. Дана историческая справка о первом наблюдении ЛИППС на полупроводниках, развитии экспериментальных исследований ЛИППС и эволюции теоретических моделей. Приведено описание явления ЛИППС, его характерных особенностей, отличающих данный метод от других известных технологий лазерного структурирования поверхности, таких как построчная модификация жестко сфокусированным пучком и интерференция в скрещенных пучках. Представлена классификация ЛИППС как по физическим механизмам их образования, так и по соотношению периода к длине волны записывающего излучения. Отдельно рассмотрен механизм образования термохимических ЛИППС и их характерные особенности.

Вторая глава посвящена формированию ТЛИППС на пленках металлов (Cr, Hf, Ti) с помощью фс лазерных импульсов, исследованию морфологии полученных структур, химического состава в зависимости от условий лазерного воздействия. Приведено описание экспериментальной установки для записи ЛИППС и методов их анализа. Обнаружено увеличение периода ТЛИППС при увеличении толщины пленки Cr, коррелирующее с изменением относительного содержания оксидов  $\text{CrO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$  составляющие выступы структур. Наблюдаемое ухудшение упорядоченности ТЛИППС при понижении частоты следования импульсов объясняется диссипацией теплового профиля между импульсами. В случае пленок Hf достигнуты высокие скорости записи высокоупорядоченных ТЛИППС – до 2 мм/с, что на

порядок выше значений, полученных для Cr. Экспериментально подтвержден линейный характер зависимости периода ТЛИППС от длины волны падающего излучения (в диапазоне 256-1026 нм) на примере пленок Ti. Кроме того, показано, что изменение газовой среды, в которой производится формирование ТЛИППС, влияет как на морфологию, так и на химический состав структур.

В третьей главе представлены результаты по записи термохимических и абляционных ЛИППС на пленках аморфного кремния (a-Si) и образце кристаллического кремния (c-Si), покрытого тонкой пленкой Hf. Впервые продемонстрировано формирование двумерных ТЛИППС с гексагональной периодичностью на пленке a-Si при однократном сканировании лазерным пучком. Данные структуры образуются в результате процессов окисления и кристаллизации и обладают антиотражающими свойствами. Продemonстрировано применение полученных на пленке a-Si ТЛИППС в методе флуоресцентной спектроскопии для повышения чувствительности измерения концентрации тестового анализатора. Обнаружен режим лазерно-индуцированной кристаллизации пленки a-Si без образования ЛИППС с минимальным повышением шероховатости поверхности. ЛИППС, сформированные на c-Si, покрытом пленкой Hf (толщина 20 нм), демонстрируют богатую морфологию в зависимости от параметров лазерного облучения (энергия импульса, скорость сканирования): наблюдаются как термохимические, так и абляционные ЛИППС с различным периодом. Абляционные ЛИППС с периодом около 450 нм  $\sim \lambda/2$  распространяются на значительную глубину внутрь c-Si, а также примечательны своей высокой упорядоченностью, бездефектностью (при записи в атмосфере азота) и большим аспектным отношением глубины к ширине.

В заключении подводятся итоги диссертационной работы и приводятся важнейшие результаты.

Основное содержание работы представлено в 8 статьях в рецензируемых журналах и 8 материалах конференций (список приведен в приложении). Результаты были доложены лично на следующих конференциях: международная конференция «*Fundamentals of Laser Assisted Micro- & Nanotechnologies*» (июль 2019 г., Санкт-Петербург, очное выступление), международная конференция «*2020 International Conference Laser Optics (ICLO)*» (ноябрь 2020 г., Санкт-Петербург, онлайн выступление), международная школа-конференция «*School on Advanced Light-Emitting and Optical Materials (SLALOM 2021)*» (июнь 2021 г., Владивосток, очное выступление), международная конференция «*2021 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe European Quantum Electronics Conference (CLEO/Europe-EQEC)*» (июнь 2021, г. Мюнхен, Германия, онлайн выступление), международная конференция «*Advanced Laser Processing and Manufacturing V*» (октябрь 2021, г. Нантонг, Китай, онлайн выступление).

## Глава 1. Обзор литературы.

### *1.1. История открытия лазерно-индуцированных поверхностных периодических структур (ЛИПЭС).*

Впервые возникновение периодически модулированного рельефа поверхности под воздействием мощного лазерного излучения наблюдалось Милтоном Бирнбаумом в 1965 г. в экспериментах с образцами монокристаллов полупроводников (Ge, Si, GaAs, InAs и др.) [1]. Изначальной целью исследований была регистрация изменения отражательной способности полупроводников при их облучении светом рубинового лазера с длиной волны 694,3 нм, возникавшего за счет генерации фотоиндуцированной электронно-дырочной плазмы в приповерхностном слое полупроводника [14]. Для наблюдения существенных изменений коэффициента отражения требовалась высокая плотность мощности лазерного излучения, которая в экспериментах составляла порядка  $10^4$ - $10^6$  Вт/см<sup>2</sup>. Эксперименты проводились при наклонном падении пучка под углом Брюстера для поглощающих сред, составлявшего около 75°, с линейной поляризацией в плоскости падения, что позволяло измерять увеличение коэффициента отражения относительно минимума, достигаемого при угле Брюстера. В ходе экспериментов в случае образца германия, при анализе поверхности в области воздействия пучка, были обнаружены параллельные линии с периодом около 2 мкм, ориентированные вдоль направления поляризации (Рис. 1). Возникновение данного паттерна Бирнбаум объяснил дифракцией излучения на апертуре фокусирующей линзы, что при наклонном падении должно было приводить к наличию модуляции интенсивности в виде параллельных полос на краю вытянутого в эллипс фокального пятна. Однако в фокальном пятне (узор Эйри) интенсивность дифракционных максимумов первого и последующих порядков существенно спадает с расстоянием от центра, по сравнению с главным максимумом. То есть, при превышении порога абляции, после лазерного воздействия должна была наблюдаться центральная область сплошной модификации материала и

периферийные периодические линии слабой контрастности. Тем не менее, на приведенной микрофотографии, взятой из публикации Бирнбаума, можно различить равномерную периодическую структуру на относительно большой площади без областей сплошной абляции (см. Рис. 1). Это свидетельствовало об ином механизме формирования лазерно-индуцированных поверхностных периодических структур.

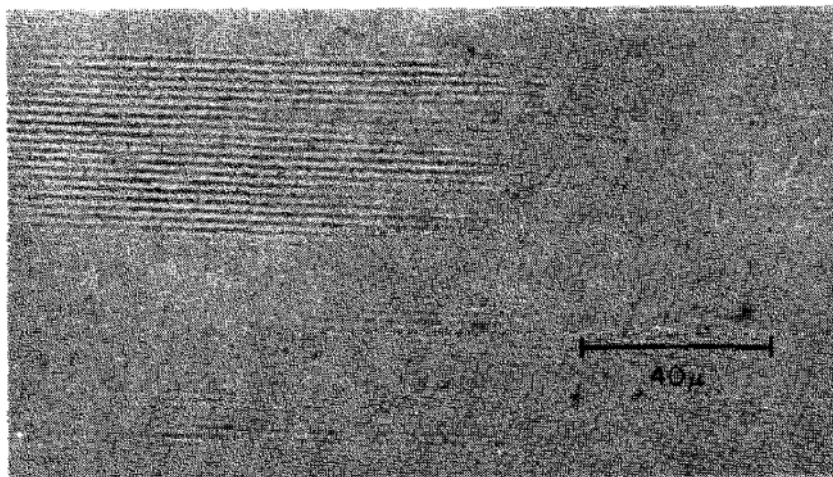


Рис. 1. Микрофотография области модификации образца кристаллического германия после экспозиции под сфокусированным лазерным излучением при наклонном падении [1]. Видна регулярная структура с периодом  $\sim 2$  мкм. Масштабный отрезок – 40 мкм.

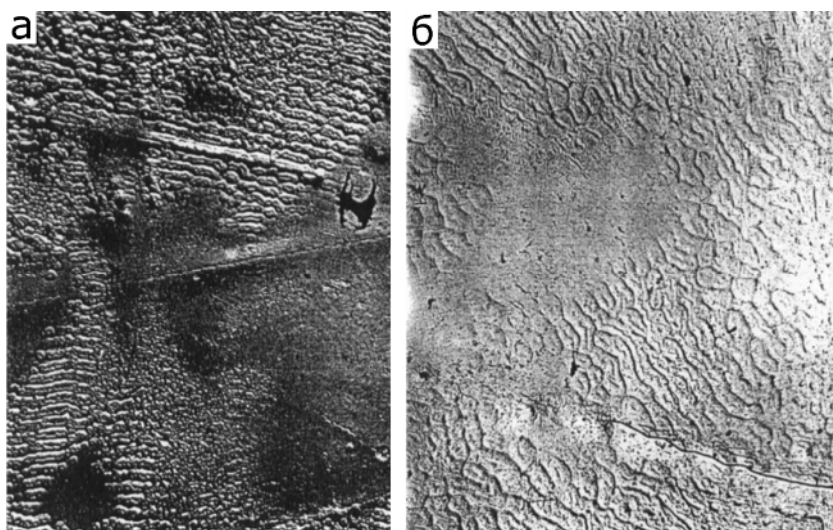


Рис. 2. Микрофотографии различных периодических структур, полученных в результате облучения образца кристаллического германия при ортогональном падении излучения [15].

В дальнейшем, продолжая исследование лазерной модификации полупроводников, другими авторами было обнаружено формирование поверхностных структур различных типов на образцах кристаллического

германия [15]. Наблюдались как области абляции с хаотичным расположением отдельных микроструктур, так и области с выраженной периодичностью (Рис. 2). Данные периодические структуры имели вид, характерный для ЛИППС, образованных вследствие гидродинамических неустойчивостей расплавленного материала [16]. Запись ЛИППС на германии при использовании существенно большей длины волны излучения ( $\lambda = 10,6$  мкм) была осуществлена в 1973 г. Д. Эммонс и др. в ходе экспериментов, где германиевая мишень служила в качестве одного из зеркал резонатора  $\text{CO}_2$  лазера, оперировавшего в импульсном режиме с частотой повторения 1 Гц и длительностью импульса около 80 нс [17]. При ортогональном падении пучка период полученных структур приблизительно совпадал с длиной волны излучения, а их глубина составила  $\sim 0,5$  мкм. В данной работе авторы впервые высказали идею о формировании ЛИППС вследствие интерференции падающего света и волны, рассеянной на неоднородностях поверхности образца, что стало основой для последующих теоретических моделей. Из геометрических соображений (см. Рис. 3) период соответствующей интерференционной картины на поверхности материала зависит от угла падения излучения  $\theta$  как  $d = \lambda / (1 \pm \sin \theta)$ , причем период различен для противоположных сторон относительно рассеивающего центра (знак « $\pm$ » в знаменателе). Проведенные авторами дополнительные эксперименты по формированию ЛИППС на образце с искусственно созданным дефектом (царапина) при наклонном падении излучения подтвердили выдвинутую гипотезу: при  $\theta = 30^\circ$  период различался для областей слева и справа относительно дефекта и составлял 7,3 и 19,9 мкм, что было достаточно близко к теоретическим значениям 7,1 и 21,2 мкм соответственно.

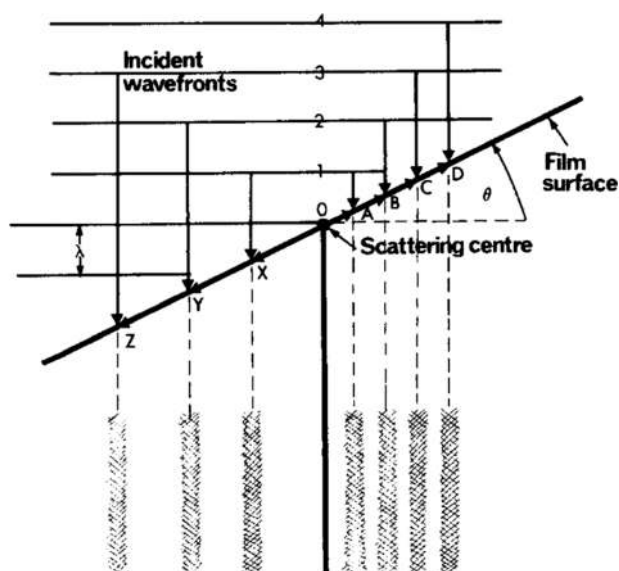


Рис. 3. Геометрия процесса интерференции падающей плоской волны (волновые фронты равной фазы обозначены горизонтальными линиями 1, 2, 3...) и рассеянной на дефекте «0» сферической волны при наклонном падении излучения [17]. Максимумы интенсивности обозначены буквами X, Y, Z для левой стороны и A, B, C, D для правой стороны поверхности относительно центра «0».

Формирование ЛИППС с периодом  $\sim 1$  мкм на кристаллическом кремнии под воздействием импульсов Nd-YAG лазера с длительностью 110 нс, частотой повторения 6 кГц, длиной волны 1064 нм и плотностью мощности порядка  $10^7$  Вт/см<sup>2</sup> было обнаружено в 1978 г. [18]. В данной работе авторы впервые для записи ЛИППС применили метод сканирования образца лазерным лучом с 50% перекрытием соседних импульсов, что позволило распространить периодический паттерн на площади существенно большей, чем размер фокального пятна, причем наблюдалось сохранение фазы структур между соседними областями воздействия импульсов. Было также показано, что образование ЛИППС происходит в некотором диапазоне мощности лазерного излучения, где при превышении определенного порога наблюдалась сплошная неупорядоченная абляция материала.

В последующие несколько лет различными исследователями было обнаружено образование ЛИППС на целом ряде материалов: помимо уже упомянутых Ge и Si, лазерно-индуцированные периодические структуры были получены на поверхности Al, Cu, Ni<sub>x</sub>P<sub>1-x</sub> и GaAs с использованием

импульсных лазерных источников с длиной волны от  $\approx 1$  до 10 мкм и наносекундной длительностью импульса [19–22].

Существенного продвижения в понимании механизма формирования ЛИППС удалось достичь в начале 80-х годов, когда были предложены теоретические модели, рассматривающие взаимодействие падающего излучения со случайными решетками, присутствующими в спектре пространственных частот шероховатой поверхности образца. Практически одновременно это было сделано зарубежными [23] и отечественными [24] научными группами.

Обобщив известные к тому времени данные об образовании ЛИППС на поверхности полупроводников и металлов, а также проведя собственные экспериментальные исследования условий формирования ЛИППС на поверхности ряда металлов и полупроводников, коллектив проф. Дж. Сайпа из Университета Торонто (Канада) предложил теоретическую модель, описывающую механизм образования ЛИППС и наблюдаемые свойства (ориентация, период) [25]. В своих экспериментах авторы систематически исследовали формирование ЛИППС на поверхности поликристаллических образцов германия при использовании лазерного излучения с длиной волны 1060 нм в широком диапазоне углов падения и с различным направлением линейной поляризации относительно плоскости падения. Помимо уже наблюдавшихся структур с периодом  $\lambda/(1 \pm \sin \theta)$  и ориентированных перпендикулярно поляризации, были обнаружены ЛИППС с ориентацией вдоль поляризации и угловой зависимостью периода в виде  $\lambda/\cos \theta$  (Рис. 4а) [23,26]. Кроме того, в дополнение к анализу получаемых структур с помощью электронной и оптической микроскопии, группа Сайпа исследовала характеристики ЛИППС с точки зрения состава пространственных частот путем наблюдения дифракционной картины при отражении от структур падающего по нормали лазерного излучения в видимом диапазоне. Такой рефлексометрический метод позволил выявить



наличие набора пространственных частот, что выражалось в появлении дуг пересекающихся окружностей на дифракционной картине (Рис. 4б).

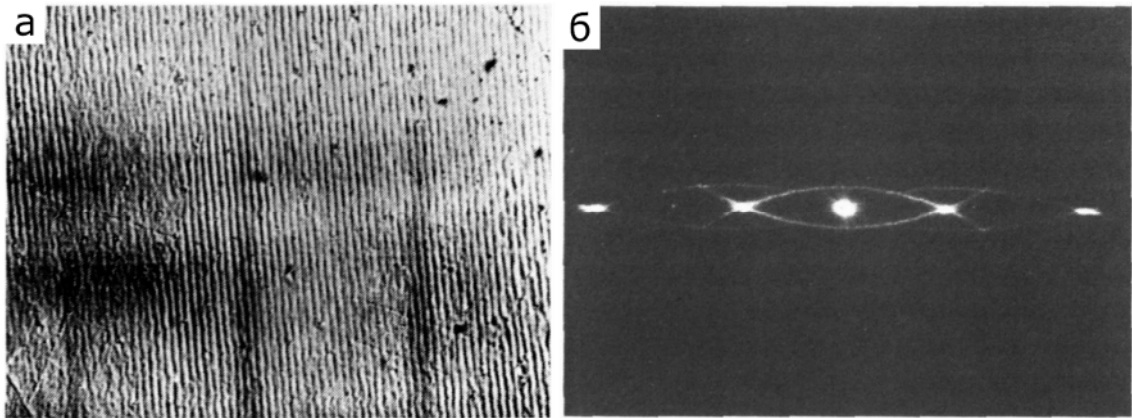


Рис. 4. (а) Микрофотография ЛИППС, записанных на поверхности германия при наклонном падении  $p$ -поляризованного (вектор электрического поля лежит в плоскости падения) излучения под углом  $58^\circ$ . (б) Дифракционная картина при отражении света HeNe лазера от ЛИППС, приведенных на рисунке (а); видны нулевой порядок дифракции, а также первые и вторые порядки дифракции, являющиеся точками пересечения соответствующих окружностей [23].

В предложенной авторами теоретической модели облучаемая поверхность имеет шероховатость, характеризуемую амплитудой  $l \ll \lambda$  и спектром пространственных частот с волновым вектором  $\mathbf{k}$ , направленным вдоль поверхности. Возбуждаемые вследствие рассеяния на шероховатостях волны имеют волновой вектор  $\mathbf{k}_\pm = \mathbf{k}_i \pm \mathbf{k}$ , где  $\mathbf{k}_i$  – компонента волнового вектора падающей плоской волны вдоль поверхности:  $|\mathbf{k}_i| = 2\pi/\lambda \sin \theta$  (Рис. 5а). Периодическая модуляция интенсивности, в максимумах которой происходит абляция материала, формируется вследствие интерференции этих рассеянных волн с падающим излучением в приповерхностном слое материала. При этом интенсивность  $I(\mathbf{k})$  на наблюдаемой дифракционной картине принимается пропорциональной произведению  $\eta(\mathbf{k}; \mathbf{k}_i)|b(\mathbf{k})|$ , где  $b(\mathbf{k})$  – амплитуда шероховатости для данной Фурье компоненты  $\mathbf{k}$ , а  $\eta(\mathbf{k}; \mathbf{k}_i)$  характеризует эффективность, с которой шероховатость с пространственной частотой  $\mathbf{k}$  влияет на результирующее распределение интенсивности. Детальные расчеты, проведенные авторами, с получением аналитических выражений для полей в приповерхностном слое материала, показали, что функция  $\eta(\mathbf{k}; \mathbf{k}_i)$  имеет острые максимумы для определенных  $\mathbf{k}$  (при данном

$\mathbf{k}_i$ ), а именно – при выполнении условия  $|\mathbf{k}_i \pm \mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$  или  $|\mathbf{k}_i \pm \mathbf{k}| = 2\pi n/\lambda$ , где  $n$  – показатель преломления материала. Таким образом, из всего наличествующего спектра пространственных частот шероховатости поверхности, только  $\mathbf{k}$ , удовлетворяющие приведенным выше условиям, вносят вклад в итоговую периодичность формируемых ЛИППС. Кроме того, поскольку рассеянные волны имеют возможность распространяться в произвольном направлении, на дифракционной картине наблюдаются окружности, а неравномерность их яркости определяется наличием выделенного направления  $\mathbf{k}_i$  и зависящего от него коэффициента эффективности  $\eta(\mathbf{k}; \mathbf{k}_i)$ . Радиус каждой дифракционной окружности равен  $2\pi/\lambda$ , а их центры расположены на расстоянии  $2\pi \sin \theta/\lambda$  от нулевого порядка дифракции (Рис. 5б).

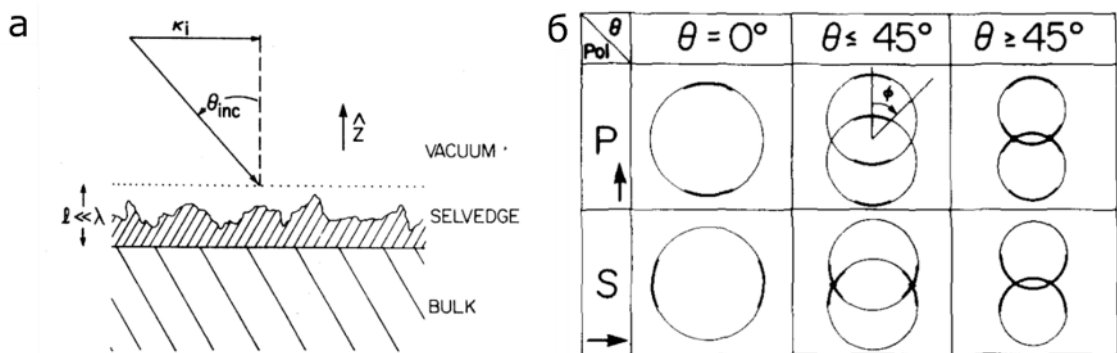


Рис. 5. (а) Геометрия падения излучения на шероховатую поверхность. (б) Схематичное изображение дифракционных картин (первый порядок дифракции) при различных углах падения и поляризации [25].

Предложенная авторами теория позволила объяснить, во-первых, наблюдаемую дифракционную картину при отражении света от записанных структур, и во-вторых – возникновение ЛИППС различной ориентации и периода в зависимости от поляризации падающего излучения, угла падения и длины волны. В частности, были исследованы различные режимы генерации ЛИППС на поверхности Ge, Si, Al и латуни при использовании лазерных импульсов с длиной волны 1060 и 530 нм и получено качественное и количественное соответствие экспериментальных и теоретических результатов [27]. Данная модель не рассматривает механизмы обратной связи

и динамику роста структур при многоимпульсной записи, играющие важную роль в процессе формирования ЛИППС и оказывающие влияние на конечную морфологию, а также не дает корректного описания для некоторых видов ЛИППС [2,28]. Тем не менее, она и в настоящее время является одним из основных подходов для теоретического описания и оценок при проведении исследований по записи ЛИППС [29], а с некоторыми модификациями позволяет учитывать изменение оптических свойств материала вследствие генерации фотоиндуцированных квази-свободных электронов в диэлектриках и полупроводниках [3,30].

В СССР коллективом чл.-корр. А. М. Бонч-Бруевича была предложена теоретическая модель, объясняющая возникновение ЛИППС на поверхности проводящих сред вследствие возбуждения поверхностных электромагнитных волн (ПЭВ) – плазмон-поляритонов – на шероховатостях поверхности и их интерференцией с падающим излучением, приводящей к пространственно промодулированному разогреву и плавлению/абляции материала [24,31]. Также были представлены экспериментальные результаты по формированию ЛИППС на поверхности кристаллического германия и антимониде индия (InSb) с помощью лазерных импульсов длительностью 10-20 нс и длиной волны 1060 нм. В серии публикаций [32–34] авторы исследовали морфологию ЛИППС, получаемых при падении *s*- и *p*-поляризованного света под различными углами и с различной мощностью, а также привели теоретическое объяснение обнаруженных особенностей на основе разработанной модели. Для анализа морфологии был также использован рефлексометрический метод с наблюдением дифракционной картины при отражении света гелий-неонового лазера от структур.

Согласно данному подходу падающее под некоторым углом  $\theta$  лазерное излучение с волновым вектором  $\mathbf{k}_0$  возбуждает ПЭВ на границе проводник-воздух вследствие рассеяния света на неоднородностях поверхности, дефектах. Такой шероховатой поверхности может быть сопоставлен спектр

пространственных частот с волновыми векторами  $\tilde{\mathbf{g}}$ , направленными вдоль границы раздела. Среди набора  $\tilde{\mathbf{g}}$  находятся такие «случайные решетки»  $\mathbf{g}$ , для которых выполняется условие фазового синхронизма:

$$\mathbf{k}_s = \mathbf{k}_t + \mathbf{g} \quad (1)$$

где  $\mathbf{k}_t$  – тангенциальная проекция  $\mathbf{k}_0$  ( $k_t = k_0 \sin \theta$ ), а  $\mathbf{k}_s$  – волновой вектор ПЭВ, чья абсолютная величина связана с  $k_0$  известным дисперсионным соотношением [35]:

$$k_s = k_0 \eta = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}} \quad (2)$$

где  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  – комплексные диэлектрические проницаемости верхней среды (воздух) и нижней (проводник), на границе которых возбуждается ПЭВ.

Генерируемые ПЭВ, в принципе, могут распространяться в произвольных направлениях под углом  $\beta$  между  $\mathbf{k}_s$  и  $\mathbf{k}_t$ , но с разной эффективностью, в зависимости от направления поляризации поля в падающей волне, что определяет некоторый сектор углов  $\pm\Delta\beta$ , в котором возбуждение ПЭВ наиболее эффективно. Значение  $\Delta\beta$  определяется также влиянием теплопроводности среды на сглаживание интерференционной картины [31]. Таким образом, одновременно генерируется целый набор ПЭВ, которые могут интерферировать с падающим излучением и между собой. Использование круговых векторных диаграмм позволило авторам наглядно представить указанные особенности и определять период и ориентацию результирующих структур (Рис. 6а). Так, период решетки, на которой возбуждается ПЭВ, задается формулой

$$d = \frac{2\pi}{|\mathbf{g}|} = \lambda(\eta^2 + \sin^2 \theta - 2\eta \sin \theta \cos \beta)^{-\frac{1}{2}}. \quad (3)$$

В простейшем случае при  $\beta = \pi, 0$  данное выражение сводится к

$$d = \frac{\lambda}{\eta \pm \sin \theta}. \quad (4)$$

Для сред с высокой проводимостью (металлов и полупроводников с большим числом фотовозбужденных свободных электронов), граничащих с воздухом,  $\eta \approx 1$  и выражение (4) переходит в упоминавшуюся выше эмпирическую зависимость  $d = \lambda/(1 \pm \sin \theta)$ .

Интерференция между падающей волной и возбужденной ПЭВ возможна и при ортогональном падении света ( $\theta = 0$ ), когда нормальная проекция поля падающей волны равна нулю, поскольку поверхностная мода имеет ненулевую тангенциальную компоненту электрического поля [35]. Кроме того, Бонч-Бруевич с коллегами высказали идею, что в данном случае могут возникать две ПЭВ (поскольку отсутствует выделенное направление, задаваемое  $\mathbf{k}_t$ ), распространяющиеся в противоположных направлениях и интерферирующие между собой, что будет давать удвоенную пространственную частоту формируемых ЛИППС (см. примечание на стр. 1188 в [31]).

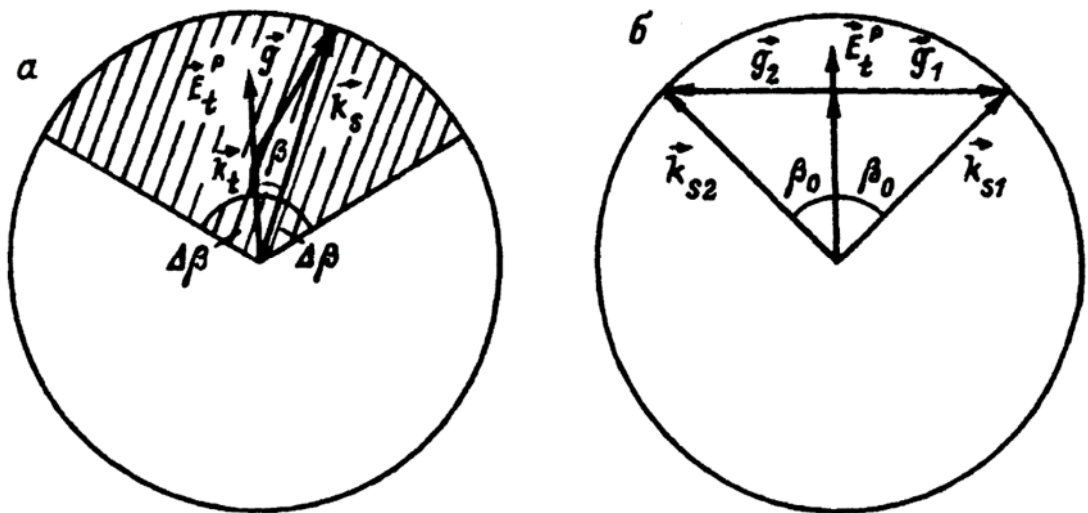


Рис. 6. Векторные диаграммы [32], графически иллюстрирующие соотношение (1) и ориентацию структур с волновым вектором  $\mathbf{g}$  относительно  $\mathbf{k}_t$  и  $\mathbf{k}_s$ . Также показаны направления тангенциальных проекций вектора электрического поля в падающей волне с  $p$ -поляризацией  $\mathbf{E}_t^p$  и диапазон углов  $\Delta\beta$ .

В ходе проведенных экспериментов авторы получили полное согласие с формулой (3) зависимостей периодов формируемых ЛИППС как от угла  $\beta$  (то есть ориентации относительно поляризации записывающего излучения), так и угла падения  $\theta$ . К примеру, при падении  $p$ -поляризованного света под

углом  $\theta \leq 45^\circ$  наблюдается набор решеток с ориентацией в пределах  $\pm\Delta\beta = 30-40^\circ$ , чей период строго соответствует (3) [32]. При этом для углов падения  $\theta > 45^\circ$  образуются структуры с ориентацией линий параллельно поляризации. Причину их появления также можно пояснить с помощью векторной диаграммы, представленной на Рис. 6б, где видно, что при достаточно больших  $\mathbf{k}_t$  (большие углы падения  $\theta$ ) существуют решетки с вектором  $\mathbf{g}_{1,2}$ , на которых возможно возбуждение ПЭВ с  $\mathbf{k}_{S1,S2}$  под максимальным углом  $\beta_0 < \Delta\beta$ . Такие решетки, фактически, представляют собой одну реальную решетку с периодом  $d = \lambda(\eta^2 - \sin^2\theta)^{-1/2}$  ( $d \approx \lambda/\cos\theta$  при  $\eta \approx 1$ ). Экспериментально было установлено, что по мере увеличения угла  $\theta$  ЛИППС такого типа все в большей степени подавляют образование структур с ориентацией линий ортогонально поляризации.

Помимо этого авторы рассмотрели вопрос дисперсии ПЭВ на шероховатой поверхности, приводящей к расщеплению дисперсионной кривой и увеличению волнового вектора ПЭВ, по сравнению с гладкой границей раздела сред [33]. Таким образом, при многоимпульсном воздействии и увеличении глубины ЛИППС будет происходить постепенное небольшое уменьшение их периода пропорционально  $d \propto 1/(k_0 + \Delta k)$ , где  $\Delta k$  – величина расщепления дисперсионной кривой. Данные рассуждения нашли подтверждение в эксперименте при наблюдении динамики роста ЛИППС рефлексометрическим методом.

## ***1.2. Описание явления ЛИППС, его характерных особенностей.***

Понятие «лазерно-индуцированные поверхностные периодические структуры» (ЛИППС) объединяет под собой ряд физических эффектов, происходящих в приповерхностном слое твердого вещества в области воздействия лазерного излучения высокой мощности и приводящих к образованию периодической пространственной модуляции свойств вещества, выраженной в изменении рельефа поверхности, химического состава, фазового состояния. Характерная величина периода формируемой

модуляции зависит от длины волны падающего излучения  $\lambda$  и может быть (при нормальном падении) приблизительно равна либо меньше  $\lambda$ . Таким образом, в области лазерного пятна возникает одновременно множество периодов структуры. Данный факт отличает явление ЛИППС от процесса прямой лазерной модификации сфокусированным пучком, где период не может быть существенно меньше размеров фокального пятна, а каждый элемент структуры (линия или точка) формируются последовательно [36]. Процесс образования ЛИППС также отличен от технологии лазерной модификации за счет интерференции в скрещенных пучках [37,38], поскольку в случае ЛИППС используется один пучок, а интерференционные эффекты, приводящие к появлению периодического паттерна, возникают между падающим излучением и рассеянными/возбужденными поверхностными волнами. Данное обстоятельство является преимуществом с точки зрения перспектив практического применения ЛИППС для создания поверхностных решеток, поскольку снижает требования к стабильности оптической системы и системы позиционирования образца по сравнению с методом, использующим интерференцию скрещенных пучков, особенно при формировании протяженных по площади структур путем латерального сканирования. Периодичность ЛИППС может быть как одномерной, так и двумерной – с образованием квадратных, прямоугольных и гексагональных решеток, при этом формирование периодичности определенного типа зависит как от материала, так и от параметров лазерного воздействия. Стоит отметить, что в методе скрещенных пучков такие структуры с периодичностью в двух направлениях могут быть созданы только при интерференции трех и более пучков [37,38], тогда как подобные ЛИППС образуются при двукратном сканировании с ортогонально направленными поляризациями, а в некоторых случаях – и при однократном, как будет представлено в разделе «3.1. Исследование формирования ТЛИППС на пленках аморфного кремния (*a-Si*).».

### *1.3. Классификация ЛИППС.*

С точки зрения физического механизма формирования, наиболее часто встречающимся типом ЛИППС являются структуры, образуемые вследствие периодической абляции материала в максимумах интенсивности интерференционной картины на поверхности с формированием углублений/трещин. Первые полученные ЛИППС, наблюдавшиеся на полупроводниках и металлах, начиная с уже упомянутой работы Бирнабума [1], были абляционными. В дополнение к абляционному механизму процесс образования ЛИППС может сопровождаться перераспределением материала в пределах области лазерного воздействия, приводящим к сглаживанию модуляции рельефа поверхности [39]. При использовании лазерного излучения с мощностью, не достигающей порога абляции для данного материала, возможно формирование ЛИППС иного типа – термохимических, которые впервые были обнаружены относительно недавно – в 2008 г. при облучении пленок титана лазерными импульсами видимого диапазона наносекундной длительности [10]. Термохимические ЛИППС (ТЛИППС) образуются в результате химической реакции образца с окружающей средой, например – кислородом, содержащемся в воздухе. Такая реакция происходит вследствие нагрева материала с пространственной периодичностью, соответствующей максимумам интенсивности интерференционной картины. При этом, в отличие от абляционных ЛИППС, формируемая структура представляет собой массив выступов над поверхностью, состоящих из новообразованного вещества, к примеру – оксида [11]. Также, в случае работы в суб-абляционном режиме и при определенных параметрах записи (частота повторения импульсов и скорость сканирования) возможно изменение фазы твердого вещества с пространственной периодической модуляцией [40,41]. При реализации данного механизма в максимумах интенсивности образуется аморфная фаза материала, либо наоборот – кристаллизация изначально аморфного образца. Отличительной чертой этого типа структур является незначительное изменение рельефа (отношение



амплитуды модуляции к периоду порядка  $10^{-3}$ – $10^{-2}$ ) с формированием подповерхностных чередующихся включений аморфной/кристаллической фазы. Еще одним возможным механизмом, приводящим к образованию ЛИППС, является возникновение гидродинамических эффектов в расплавленном под действием лазерного излучения материале [16,42]. В данном случае в приповерхностном слое, пребывающем в жидкой фазе, развиваются неустойчивости, обусловленные действием сил поверхностного натяжения, неравномерным ускорением различных областей расплава, локальным испарением и абляцией [43]. Получаемые в результате такого процесса ЛИППС имеют характерный вид застывших «гребней» и капель, а период структур может определяться скоростью развития гидродинамического эффекта, такого как неустойчивость Рэлея-Тейлора [42].

Таким образом, ЛИППС можно классифицировать по физическому механизму их формирования на четыре категории (Рис. 7):

- Абляционные;
- Термохимические;
- Образованные в результате изменения фазы твердого тела;
- Образованные в результате гидродинамических неустойчивостей.

Преобладание того или иного типа зависит от используемого материала и условий лазерного воздействия. Как правило наблюдается присутствие одного или двух механизмов одновременно: например, чисто термохимического [11], абляционного и термохимического [44] или абляционного и включающего гидродинамические неустойчивости [43]. Однако, в некоторых случаях возможно одновременное действие более двух из приведенных выше механизмов. Далее в разделе «3.1. Исследование формирования ТЛИППС на пленках аморфного кремния (*a-Si*).» будут приведены результаты по формированию ЛИППС на тонких пленках аморфного кремния, где наблюдается вклад сразу трех физических

механизмов: образование оксида  $\text{SiO}_2$  (термохимический механизм), подповерхностная кристаллизация аморфной фазы и дополнительная модуляция вследствие развития гидродинамической неустойчивости.

Помимо физики процесса, приводящей к образованию структур, ЛИППС также классифицируют по величине периода и его отношению к длине волны используемого для записи излучения. В англоязычной литературе условно разделяют ЛИППС низкой пространственной частоты (ЛНПЧ) – low spatial frequency LIPSS (LSFL) – с периодом  $\Lambda > \lambda/2$  и ЛИППС высокой пространственной частоты (ЛВПЧ) – high spatial frequency LIPSS (HSFL) – с периодом  $\Lambda < \lambda/2$ . Дополнительно ЛНПЧ иногда делят на тип ЛНПЧ-I с  $\Lambda \sim \lambda$ , ориентированные перпендикулярно направлению линейной поляризации падающего излучения, и тип ЛНПЧ-II с  $\Lambda \sim \lambda/n$ , где  $n$  – показатель преломления материала образца, ориентированные параллельно направлению линейной поляризации. В свою очередь, ЛВПЧ разделяют по величине отношения глубины модуляции к периоду  $A$  на тип ЛВПЧ-I с  $A > 1$  и тип ЛВПЧ-II с  $A < 1$  [29]. Разделение по указанным категориям проиллюстрировано на Рис. 7.

ЛНПЧ-I чаще всего наблюдают на материалах с сильным поглощением, таких как металлы и полупроводники, а их образование объясняется взаимодействием падающего излучения и поверхностно-рассеянных волн и возбужденных поверхностных плазмонов [3,25,45]. Тип ЛНПЧ-II образуется на диэлектриках и материалах с шириной запрещенной зоны больше энергии падающего фотона [4,29]. Их формирование также можно объяснить с привлечением теории Сайпа, где в качестве поверхностной волны выступают специфические неизлучающие моды, называемые в англоязычной литературе «radiation remnants» [46]. ЛИППС малого периода категории ЛВПЧ наблюдаются при использовании излучения с мощностью близкой к порогу абляции и длительностью импульса фс и пс диапазонов [29]. Тип ЛВПЧ-I, в основном, образуются на диэлектриках и полупроводниках и представляют

собой глубокие узкие впадины и трещины шириной в несколько десятков нанометров [47,48]. В свою очередь, ЛВПЧ-II имеют неглубокую модуляцию по высоте, малый период около 100 нм и ниже, а их формирование наблюдается на металлах, например, титане и никеле [2,49,50]. Возникновение ЛВПЧ уже не описывается теорией Сайпа и в качестве теоретических моделей привлекают различные плазмонные эффекты, генерацию высших гармоник, эванесцентных полей [30,51–53].



Рис. 7. Классификация ЛИППС по физическому механизму их образования, либо по отношению величины периода  $\Lambda$  к длине волны  $\lambda$  падающего излучения, ориентации относительно линейной поляризации  $\downarrow E$  и отношению глубины модуляции к периоду  $A$ .

За последние десятилетия область исследований ЛИППС значительно выросла, и обзоры последних научных результатов по данной тематике могут быть найдены в публикациях [29,54,55], в работах, посвященных анализу существующих теорий возникновения ЛИППС [56] и спектру возможных применений [57–59].

#### 1.4. Термохимические ЛИППС (ТЛИППС).

Формирование термохимических ЛИППС было экспериментально обнаружено относительно недавно – в 2008 г. – группой С. Камачо-Лопез и др. [10]. В своем исследовании авторы использовали пленки титана толщиной 320 нм, напыленные на кристаллический кремний, которые подвергались воздействию лазерных импульсов с  $\lambda = 532$  нм и

длительностью  $\tau = 9$  нс. Плотность энергии в импульсе составляла  $0,24$  Дж/см<sup>2</sup> при диаметре фокального пятна  $2,4$  мм (использовался расфокусированный гауссов пучок), направленном на образец по нормали. Благодаря тому, что выбранный уровень энергии был существенно ниже порога абляции титана ( $0,8$  Дж/см<sup>2</sup> для нс импульсов [60]) при облучении не происходило активной абляции пленки, но осуществлялся постепенный нагрев и окисление титана с образованием  $TiO_2$  с пространственной периодичностью, что было выявлено при анализе химического состава методом КР-спектроскопии. Полученные авторами структуры имели низкую упорядоченность и их период составлял  $400-600$  нм (Рис. 8а).

Несколько лет спустя Б. Октем и др. опубликовали значимую работу, где продемонстрировали формирование ТЛИППС с высокой упорядоченностью путем латерального сканирования [11]. Также были использованы пленки титана различной толщины от  $50$  до  $400$  нм, напыленные на стеклянную подложку. Для записи структур использовались лазерные импульсы с  $\tau = 100-170$  фс и  $\lambda = 1060$  нм, следовавшие с частотой  $f = 1$  МГц, сфокусированные в пятно диаметром  $12$  мкм. Использование фс лазерных импульсов позволило локализовать тепловое воздействие излучения на материал и снизить влияние диффузии тепла, приводящее к размытию периодической модуляции температуры на поверхности. Сформированные ТЛИППС имели особенно высокую степень однородности без фазовых сдвигов и дефектов с периодом  $\Lambda = 646,2$  нм, а среднеквадратичное отклонение периода на площади  $1$  мм<sup>2</sup> не превышало  $1$  нм (Рис. 8б). В экспериментах использовались импульсы с энергией  $100-300$  нДж и низкая скорость сканирования  $1-8$  мкм/с. Согласно детальному исследованию, морфология структур (период, ширина выступов) оказалась нечувствительна к изменениям скорости сканирования и энергии импульса в выбранных диапазонах, что дает дополнительные преимущества при практическом использовании данного метода структурирования поверхности. Кроме того, был обнаружен эффект экспоненциального

замедления роста оксидных выступов с числом импульсов, что обеспечивало высокую однородность ТЛИППС по высоте. Также при увеличении толщины пленки титана наблюдалось нелинейное повышение периода структур с ~650 до 850 нм, однако авторы не дали объяснения данному явлению.

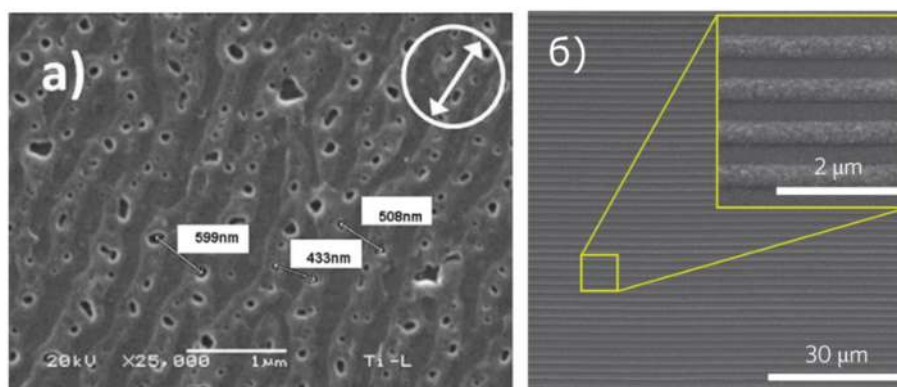


Рис. 8. Микрофотографии ТЛИППС, сформированных на пленках титана в работах а) [10] и б) [11].

Поскольку ТЛИППС имеют ориентацию параллельно поляризации записывающего излучения, то их образование уже не описывается с помощью возбуждаемых поверхностных электромагнитных волн – плазмон-поляритонов. Исходя из полученных экспериментальных данных Б. Октем и др. предложили следующую теоретическую модель, объясняющую формирование ТЛИППС. Падающий лазерный импульс рассеивается на малых дефектах поверхности (характерный размер дефекта  $a \ll \lambda$ ) с образованием рассеянных волн, распространяющихся вдоль границы раздела металл-воздух. Полагается, что такие волны имеют вид дипольного излучения, где наводимый дипольный момент пропорционален падающему полю, высоте дефекта и поляризуемости вещества. Рассеянные волны интерферируют с падающей частью импульса, за счет чего на поверхности пленки образуется периодически модулированное распределение интенсивности. Если рассматриваемая поверхность расположена в плоскости  $XU$ , излучение линейно поляризовано вдоль оси  $X$ , падает по нормали и имеет гауссов профиль интенсивности, то в дальней (волновой) зоне поле в точке с координатами  $(x, y)$  можно записать как [11]

$$\begin{aligned}
& E(x, y) \\
& = E_i(x, y) \\
& + \gamma E_0 \iint h(x', y') \sin^2 \theta \frac{k}{r} e^{ikr} \exp\left(-\frac{(x' - x_0)^2 + (y' - y_0)^2}{2w^2}\right) dx' dy', \\
& \\
& E_i(x, y) = E_0 \exp\left(-\frac{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2}{2w^2}\right),
\end{aligned} \tag{5}$$

где  $E_i$  – падающее поле,  $\gamma$  – коэффициент пропорциональности,  $h(x', y')$  – функция, задающая распределение дефектов в виде вариации высоты поверхности,  $\theta$  – угол между направлением поляризации (осью X) и радиус-вектором  $r$ ,  $r$  – радиус-вектор соединяющий точку  $(x', y')$ , где находится рассеивающий дефект и точку наблюдения  $(x, y)$ ,  $k = 2\pi/\Lambda$  – волновое число рассеянной волны,  $w$  – радиус пучка,  $x_0$  и  $y_0$  – координаты центра пучка. Таким образом, второе слагаемое в (5) – это поле рассеянной волны, которое находится путем интегрирования по всем дефектам поверхности на площади, освещаемой пучком. Важным является наличие множителя  $\sin^2 \theta$  в подынтегральном выражении, который определяет ориентацию интерференционных полос, и, в итоге – ориентацию формируемых структур (параллельно направлению поляризации в падающей волне). Также стоит отметить, что периодичность интерференционной картины задается волновым числом  $k = 2\pi/\Lambda$ , где период  $\Lambda$  будущей ТЛИППС структуры вводится искусственно.

Если энергия излучения меньше порога абляции, то при поглощении импульса происходит постепенный нагрев металлической поверхности и полученное распределение интенсивности  $I(x, y) = |E(x, y)|^2$  определяет неоднородный профиль температуры. В интерференционных максимумах происходит ускоренное окисление металла на воздухе. В случае титана элементарный объем его оксида  $\text{TiO}_2$  больше элементарного объема чистого металла в 1,78 раз (отношение Пиллинга-Бедворта) [61], что приводит к увеличению высоты рельефа. Образованные после первых импульсов

небольшие оксидные выступы усиливают рассеяние света и способствуют распространению периодической модуляции интенсивности на большую площадь. Этот процесс определяет положительную обратную связь. На Рис. 9а приведен результат теоретического расчета рельефа поверхности, сформированного после воздействия нескольких импульсов на пленку с расположенным на ней одиночным рассеивателем; полученный паттерн имеет характерный «дипольный» вид. Экспериментально полученная структура при облучении одиночной частицы на поверхности пленки титана имеет качественно схожий вид (Рис. 9б), что свидетельствует о применимости данного теоретического подхода к описанию явления ТЛИППС.

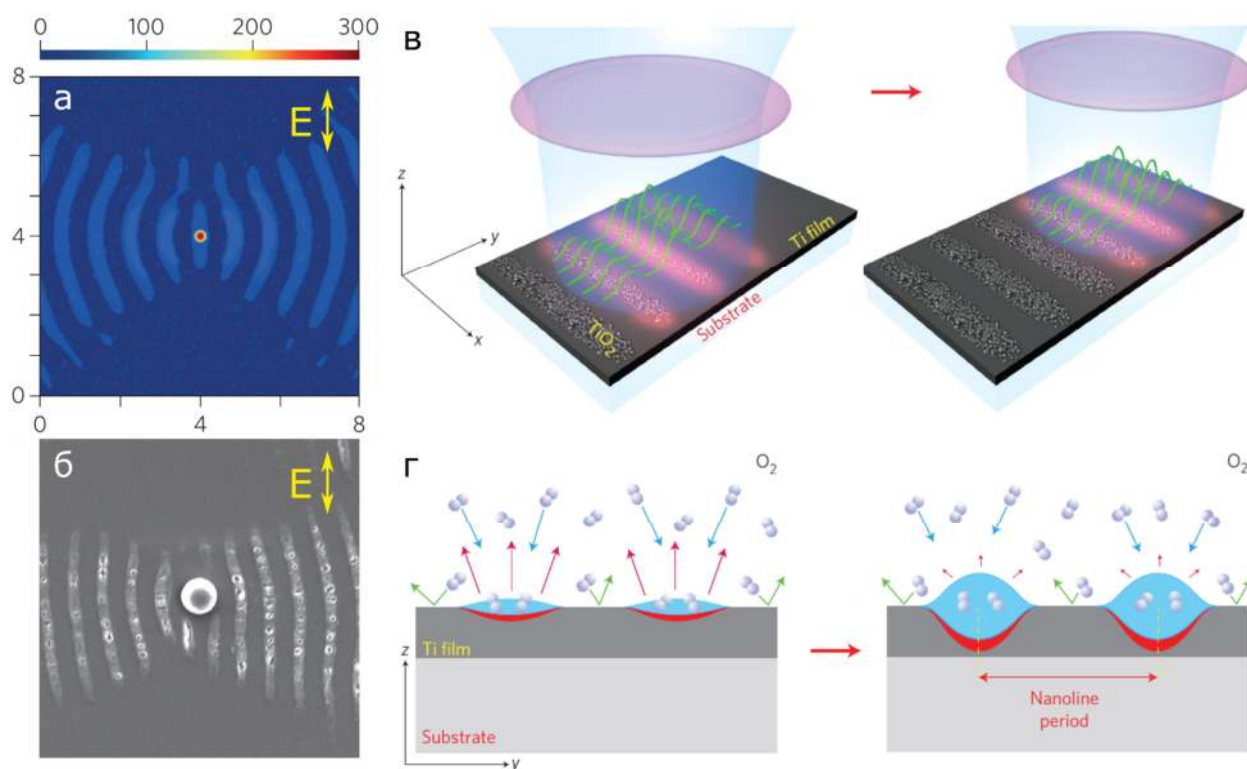


Рис. 9. Иллюстрации из работы [11]. (а) результат численного расчета сформированной структуры на поверхности пленки титана вокруг одиночного рассеивателя в результате воздействия нескольких импульсов (цветовая шкала – высота в нм), (б) СЭМ изображение экспериментально полученной структуры, (в) иллюстрация к процессу когерентного формирования ТЛИППС при сканировании образца, (г) схема в поперечном разрезе эффекта замедления роста структур вследствие ограничения доступа свободного кислорода в область реакции (отмечена красным).

При наличии сканирования образца лазерным пучком и если  $df/v \ll 1$ , где  $d$  – размер пучка,  $f$  – частота повторения импульсов,  $v$  – скорость

сканирования, то сформированная периодическая структура когерентно продолжается на новую область по ходу движения фокального пятна (Рис. 9в). Вместе с тем, высота оксидных выступов не увеличивается неограниченно вследствие снижения доступа свободного кислорода к металлической поверхности, лежащей под оксидным образованием, что определяет отрицательную обратную связь в процессе формирования ТЛИППС (Рис. 9г). Этим объясняется наблюдавшийся экспериментально эффект насыщения роста структур и их высокая однородность по высоте. Поскольку периодичность ТЛИППС в данной модели определяется исключительно интерференцией света, то при наличии сильных рассеивателей в виде сформированных после первого сканирования выступов когерентность структуры сохраняется и при новом параллельном проходе пучка по немодифицированному участку материала с частичным наложением на записанную область. Это позволяет покрывать структурами произвольно большие площади поверхности методом построчного сканирования.

**Заключение к Главе 1.** Представлен анализ литературы по лазерно-индуцированным поверхностным периодическим структурам (ЛИППС). Дана историческая справка по первому наблюдению и развитию исследований в данной области. Приведены основные теоретические подходы к описанию механизмов формирования ЛИППС. Приведено описание явления ЛИППС, его характерных особенностей, отличающих данный метод от других известных технологий лазерного структурирования поверхности, таких как построчная модификация жестко сфокусированным пучком и интерференция в скрещенных пучках. Представлена классификация ЛИППС как по физическим механизмам их образования, так и по соотношению периода к длине волны записывающего излучения. Отдельно рассмотрен механизм образования термохимических ЛИППС и их характерные особенности.



## **Глава 2. Формирование ТЛИППС на поверхности пленок металлов фс лазерными импульсами.**

### ***2.1. Экспериментальная установка. Методы характеристики структур.***

Эксперименты по формированию ТЛИППС выполнялись на технологическом комплексе высокоточной фемтосекундной (фс) модификации материалов, который состоит из фс лазера PHAROS 6 W (Ligth Conversion Ltd.) со следующими параметрами: длина волны излучения  $\lambda = 1026$  нм, длительность импульса  $\tau = 232$  фс, частота следования импульсов  $f = 1-200$  кГц; высокоточного позиционера ABL1000 (Aerotech Inc.) со следующими параметрами: диапазон перемещений 100x25x6 мм, точность позиционирования 200 нм, повторяемость 50 нм, разрешение 0,5 нм. В ряде экспериментов для записи структур использовались вторая и четвертая гармоники лазера с длинами волн 513 и 256 нм соответственно. Образцы пленок были созданы методом магнетронного напыления исследуемого материала на стеклянную подложку. Запись проводилась при нормальном падении излучения. Кроме того, исследовалось влияние внешней газовой среды на процесс образования ТЛИППС, для чего образец помещался в герметичную камеру с имевшимся в ней стеклянным окном для заведения лазерного излучения и трубками для откачки/наполнения камеры газом. В экспериментах применялись три газовых атмосферы с различным давлением: воздух (760 торр), слабый вакуум (4 торр) и азот (1900 торр), где вакуумирование камеры производилось с помощью масляного вакуумного насоса. Схема экспериментальной установки показана на Рис. 10.

Структура сформированных термохимических ЛИППС исследовалась с помощью сканирующих электронных микроскопов (СЭМ) Hitachi S3400N и Carl Zeiss Ultra 55+ с пространственным разрешением 30 и 1 нм соответственно, профиль рельефа измерялся на атомно-силовом микроскопе (АСМ) «ИНТЕГРА Прима–НаноЛаборатория» (ЗАО «НТ-МДТ») с пространственным разрешением 5 нм. Для анализа внутренней структуры

ТЛИППС производились поперечные вырезы фокусированным ионным пучком с помощью аппарата IonLINE (Raith), а полученные сечения наблюдались с использованием модуля СЭМ в электронно-лучевом литографе 150-TWO (Raith). Оптические свойства сформированных ТЛИППС исследовались путем измерения спектров пропускания и отражения с помощью ИК-Фурье спектрометра Vertex-80 (Bruker) и оптического интегрирующего спектрометра Cary 5000 (Agilent Technologies).

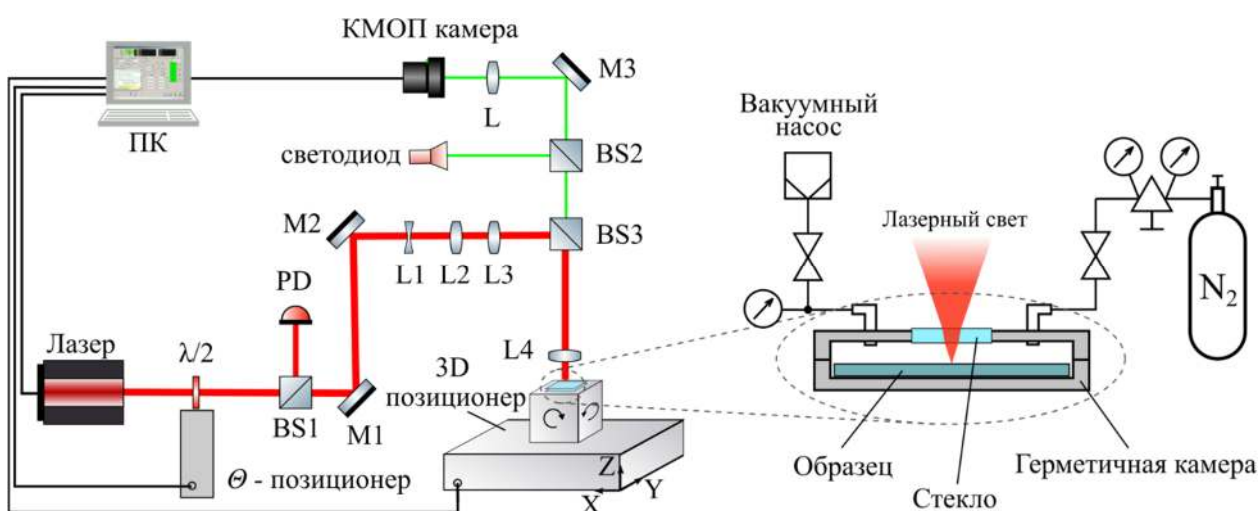


Рис. 10. Схема экспериментальной установки для записи ЛИППС. М – зеркало, BS – светоделитель, PD – измеритель мощности лазерного излучения, L – линза.

Химический состав структур исследовался несколькими методами: 1) методом энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДР) с помощью модуля X-max (Oxford Instruments), встроенного в СЭМ Ultra 55+, 2) методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). В КРС анализе в качестве источника возбуждающего излучения использовался твердотельный лазер Millennium II (Spectra Physics) с длиной волны 532.1 нм. Эксперимент проводился по схеме рассеяния назад, для фокусировки возбуждающего излучения и сбора рассеянного света использовался микроскопный объектив с  $NA = 0.75$ . Спектр рассеянного излучения измерялся с помощью монохроматора SP-2500i (Princeton Instruments), оснащенного многоканальным ПЗС детектором Spec-10:256E/LN (Princeton Instruments).

Для проведения численных расчетов методом конечных элементов использовалось специализированное ПО COMSOL Multiphysics.

## ***2.2. Исследование формирования ТЛИППС на пленках Cr в зависимости от толщины пленки металла.***

Формирование ТЛИППС на пленках хрома (Cr) толщиной  $h = 28-350$  нм, напыленных на стеклянные подложки, производилось при следующих экспериментальных параметрах:  $\lambda = 1026$  нм,  $f = 200$  кГц, диаметр фокального пятна  $\approx 15$  мкм, энергия импульса  $E_p = 85-150$  нДж, что дает плотность энергии  $F = 0,1-0,2$  Дж/см<sup>2</sup>. Выбранный диапазон энергий импульса находится ниже порога абляции для хрома ( $0,2$  Дж/см<sup>2</sup> [62]), что позволяет производить постепенный нагрев пленки без её разрушения. Во время записи структур осуществлялось сканирование образца лазерным пучком со скоростью  $1$  мкм/с в направлении линейной поляризации падающего излучения.

В ходе проведенных экспериментов было установлено, что период структур увеличивается при увеличении толщины пленки от  $678$  нм для тонких пленок (менее  $40$  нм), до  $930-950$  нм при толщине пленки свыше  $180$  нм (см. Рис. 11, Рис. 13а). Средняя высота ТЛИППС растет с увеличением толщины пленки металла от  $23$  нм при толщине пленки Cr от  $28$  нм до  $121$  нм при толщине пленки  $100$  нм (см. Рис. 12, Рис. 13б). При этом в случае более толстых пленок ( $100, 125$  нм) высота структуры неоднородна и максимальна в центральной области, что соответствует максимуму интенсивности в области фокусировки пучка, имеющего близкое к гауссовому распределение интенсивности (Рис. 12г, д).

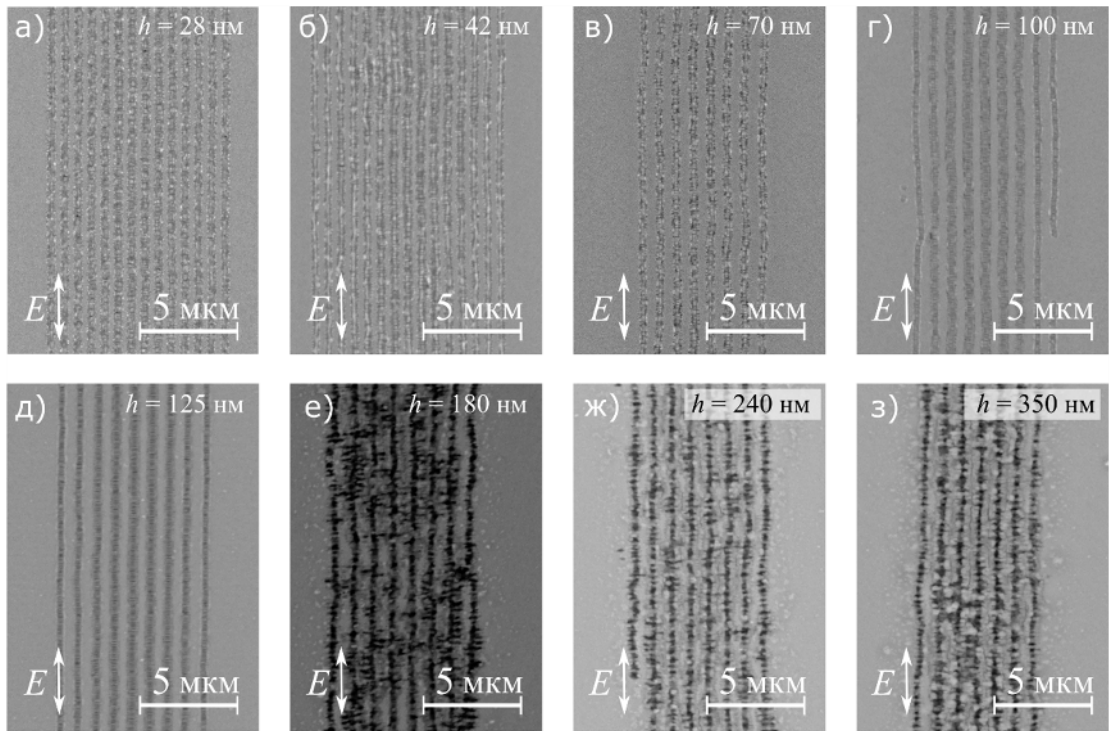


Рис. 11. СЭМ изображения ТЛИППС, сформированных на пленках Cr различной толщины  $h$ .

В случае дальнейшего увеличения толщины пленки металла до 180 нм и выше наблюдается уменьшение высоты структур ТЛИППС и формирование брустверов на краях области модификации (Рис. 11е-з, Рис. 12е), что свидетельствует о присутствии наряду с процессом химического окисления металла также процесса абляции оксидной структуры. Данный процесс абляции, наблюдаемый в случае толстых слоев металла, может быть связан с возбуждением поверхностных плазмонов после создания оксидной структуры на границе раздела металл-оксид и локальным усилением поля в области оксидной структуры. Как известно, для формирования поверхностных плазмонов на границе раздела двух сред с  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  должны выполняться следующие соотношения:  $\epsilon_1 > 0$  (диэлектрик) и  $\text{Re}[\epsilon_2] < 0$  (проводник) [63]. В нашем случае в качестве первой среды выступает оксид хрома с  $\epsilon_1 = 4,4$ , а второй средой является хром с  $\epsilon_2 = -0,67 + i24,9$  – таким образом, поверхностные плазмоны могут возбуждаться на данной границе раздела сред. В случае тонких пленок процесс формирования ТЛИППС приводит к сквозному окислению металла, что хорошо наблюдается в оптический микроскоп.

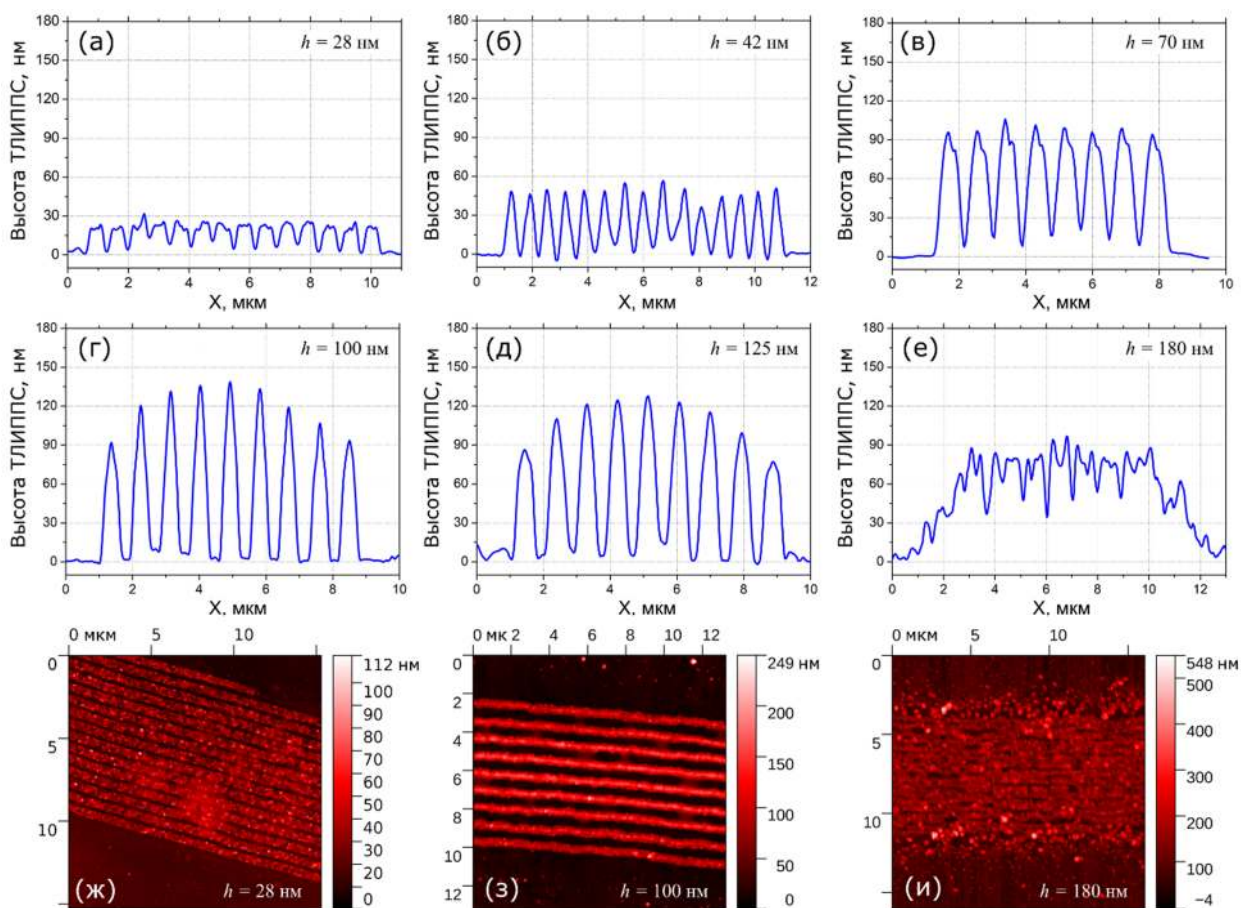


Рис. 12. Профиль структур ТЛИППС, измеренный на АСМ при различных толщинах пленки Cr  $h$ .

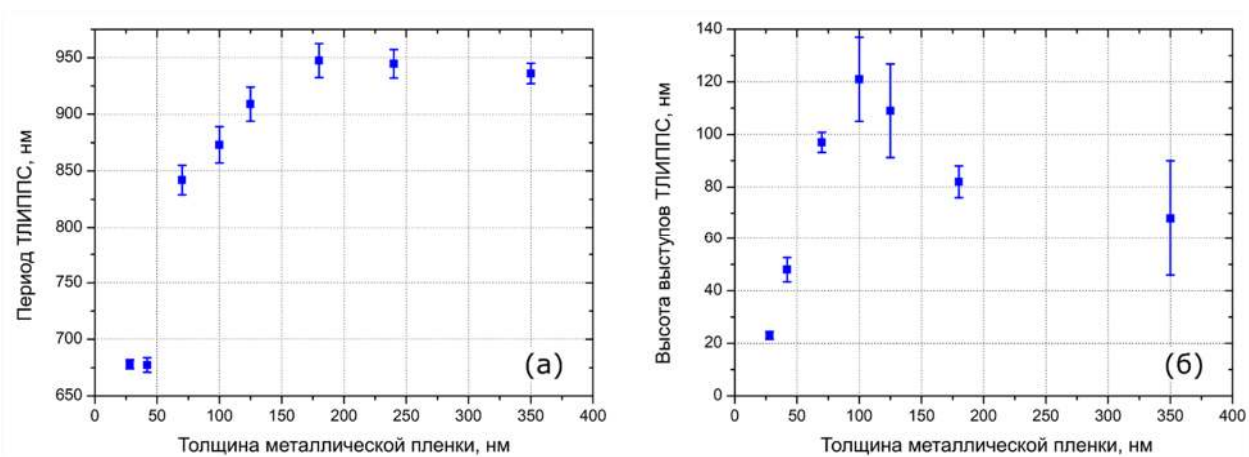


Рис. 13. Зависимость периода (а) и высоты (б) структуры ТЛИППС от толщины пленки  $h$ .

Таким образом, на пленках хрома толщиной 180 нм и более запись высокоупорядоченных ТЛИППС невозможна из-за неупорядоченного рассеяния света на наночастицах, являющихся продуктами абляции (см. Рис. 11е). В то же время на поверхности пленок титана высокоупорядоченные ТЛИППС образуются вплоть до толщин металлической пленки порядка 500 нм [11,12]. Разница в поведении титана и хрома объясняется тем, что

напыленные пленки хрома имеют твердость в 2-3 раза более высокую [64], чем пленки титана [65] из-за того, что на границах зерен пленки растворенный кислород образует связи Cr-O существенно более прочные, чем связи Cr-Cr. Высокая твердость и, соответственно, низкая пластичность хрома приводит к разрушению пленок в результате термонапряжений, возникающих в процессе напыления или лазерной обработки. Поэтому в результате совместного действия термонапряжений и пространственной модуляции интенсивности фемтосекундного излучения формируются слабоупорядоченные абляционные ЛИППС.

Далее был исследован химический состав записанных ТЛИППС с помощью КРС спектроскопии в сотрудничестве с К. А. Окотрубом (ИАиЭ СО РАН). Спектры, полученные от разных локальных областей одной и той же структуры, в целом выглядят похожими, что говорит об однородности ТЛИППС по составу. Далее спектры были усреднены с коррекцией фона, который был интерполирован с использованием затухающей экспоненциальной функции. В спектрах можно выделить две компоненты, относящиеся к  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (линии в окрестности 305, 348, 552 и 612  $\text{cm}^{-1}$ ) и  $\text{CrO}_2$  (пик на 660  $\text{cm}^{-1}$ ) (см. Рис. 14а). Для большинства пиков наблюдаются некоторые изменения в позициях и форме. Вместе с тем, помимо кристаллических линий наблюдается дополнительный фон от 300 до 700  $\text{cm}^{-1}$ , который можно также отнести к  $\text{CrO}_2$ , аналогично интерпретации в работе [66]. Для характеристики оксидного состава были выделены вклады в спектры от  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{CrO}_2$ . В качестве эталона для  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  был взят спектр КРС от ТЛИППС, сформированных на пленке толщиной 350 нм при  $E_p = 90$  нДж. Эта структура почти непрозрачна и в ней доминирует вклад от линий  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  без видимого сигнала, характерного для  $\text{CrO}_2$ . В качестве эталона для  $\text{CrO}_2$  был выбран спектр КРС от ТЛИППС, сформированных на пленке 28 нм с вычтенным вкладом  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Для разложения спектров на компоненты был использован метод множественной линейной регрессии. Таким образом, была получена зависимость отношения концентраций  $\text{CrO}_2$  к  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в

зависимости от толщины пленки металла (Рис. 14б). Было установлено, что количество  $\text{CrO}_2$  снижается линейно в логарифмическом масштабе вместе с увеличением толщины напыленной пленки. Это можно объяснить следующим образом. Для тонкой пленки диффузия кислорода из атмосферы и ионов металла к границе раздела с атмосферой обеспечивает условия для формирования  $\text{CrO}_2$ . При увеличении толщины пленки хрома влияние диффузии кислорода на слои, удаленные от границы металл-воздух, снижается. В условиях обеднения кислородом формируется преимущественно оксид  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Кроме этого давление, возникающее из-за термонапряжений в толстой пленке, также может способствовать декомпозиции сформированного  $\text{CrO}_2$  [67].

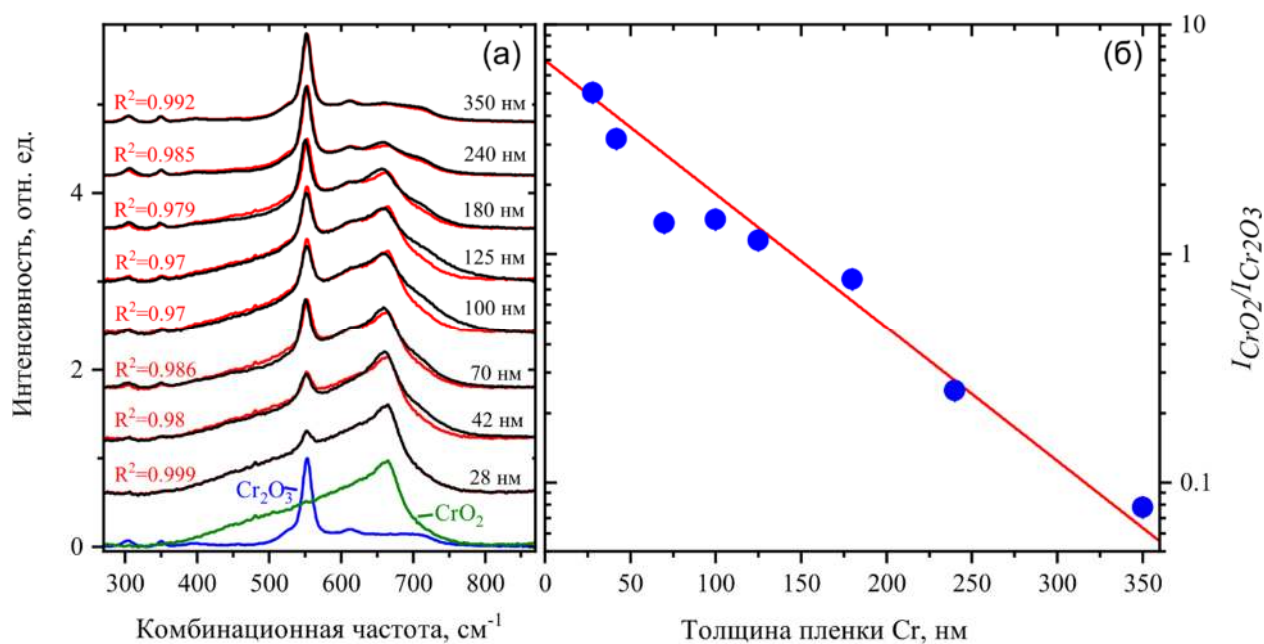


Рис. 14. (а) Разложение усредненных спектров для разных толщин пленки на компоненты  $\text{CrO}_2$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Черные линии – усредненные спектры, зеленая и синяя – эталонные спектры  $\text{CrO}_2$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  соответственно, используемые при подгонке, красные линии – результаты подгонки усредненных спектров линейной комбинацией эталонных; (б) отношение интенсивностей вкладов КРС от  $\text{CrO}_2$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в зависимости от толщины пленки хрома.

Сравнение физических характеристик оксидов хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{CrO}_2$  (Табл. 1) дает основание предположить, что наблюдаемое в эксперименте изменение периода решетки ТЛИППС от исходной толщины пленки хрома связано с изменением химического состава оксида, что в свою очередь приводит к различным условиям рассеяния света и, следовательно, к



различным результирующим картинам интерференции фс лазерного излучения. Похожая зависимость ранее была обнаружена для пленок титана [11], что может говорить об общности данного явления для разных металлов. Стоит отметить, что в процитированной выше работе авторами не было сделано попытки объяснить данное явление.

Табл. 1. Физические свойства оксидов хрома.

	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CrO <sub>2</sub>
Показатель преломления при $\lambda \approx 1$ мкм, $n + ik$	2,1	1,97 + $i$ 1,54
Плотность, $\rho$	5,21 г/см <sup>3</sup>	4,95 г/см <sup>3</sup>
Тип электропроводности	диэлектрик	проводник

Для проверки выдвинутой гипотезы было проведено численное моделирование рассеяния света на одиночном оксидном выступе, расположенном на пленке хрома. Задача ставилась в следующем виде: плоская линейно поляризованная монохроматическая волна ( $\lambda = 1$  мкм) падает на бесконечный слой хрома, находящийся на плоской границе раздела двух полубесконечных сред – воздуха ( $n = 1$ ) и стеклянной подложки ( $n = 1,45$ ). На слое хрома находится одиночный оксидный выступ с поперечным сечением в форме полуэллипса, большая ось которого расположена вдоль границы раздела. Этот выступ соответствует центральной части ТЛИППС, от которой происходит формирование остальных боковых структур в максимумах интенсивности интерференционной картины и, таким образом – формирование всей структуры ТЛИППС. Похожий механизм формирования периодических структур при химическом осаждении из газовой фазы на кремнии с ориентацией параллельно поляризации падающего излучения был предложен в [68]. Электрическая компонента падающей волны направлена вдоль ТЛИППС. Проникновение оксида хрома в металл принято происходящим насквозь и смоделировано областью металлического слоя под



выступом с тем же показателем преломления, что и у выступа. Значения толщины слоя, высоты и ширины выступа были взяты из экспериментальных данных. Оптические свойства хрома для данной толщины слоя рассчитывались в соответствии с [69].

На Рис. 15а показано распределение поля на поверхности пленки толщиной 40 нм при интерференции нормально падающего излучения и рассеянного от одиночного оксидного выступа (соответствующего  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) шириной 345 нм. Как видно из рисунка по обе стороны от выступа формируются боковые максимумы с периодом  $\approx 660$  нм, что близко к экспериментальным значениям. Дополнительные расчеты при различной толщине пленки и неизменных оптических параметрах оксидного выступа показали отсутствие изменения периода интерференционной картины, то есть влияние связанных с этим электромагнитных эффектов незначительно. На Рис. 15б показаны профили распределения интенсивности при различных материалах выступа –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{CrO}_2$ , рассчитанные для толщины пленки металла 70 нм. Видно, что для  $\text{CrO}_2$  период структуры меньше, чем для  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и составляет 616 нм, тогда как во втором случае он равен 652 нм. Таким образом, расчетные результаты также свидетельствуют об увеличении периода структур при изменении химического состава оксида с  $\text{CrO}_2$  на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Однако, данные значения периодов по абсолютным значениям несколько отличаются от экспериментальных данных. Причиной этому может являться отличие структуры оксидов от чистых форм  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , что может приводить к некоторому изменению оптических свойств. Например, в случае ТЛИППС на титановой пленке наблюдалось отличие показателя преломления оксида от чистого  $\text{TiO}_2$  в сторону уменьшения [12]. По этой причине были проведены расчеты при изменении показателя преломления оксида в диапазоне 2,1–1,4 в случае  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Рис. 15в) и 2–1,4 в случае  $\text{CrO}_2$  (Рис. 15г). Также, в последнем случае значение  $k$  изменялось от 1,54 до 0,8. В случае оксида  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  наблюдается рост периода структуры при уменьшении показателя преломления оксидного выступа, который достигает значения 765

нм при  $n = 1,4$ . В случае оксида  $\text{CrO}_2$  период структуры также увеличивается при уменьшении показателя преломления и достигает значения 647 нм при  $n + ik = 1,6 + i0,8$ , что хорошо согласуется с экспериментальным значением.

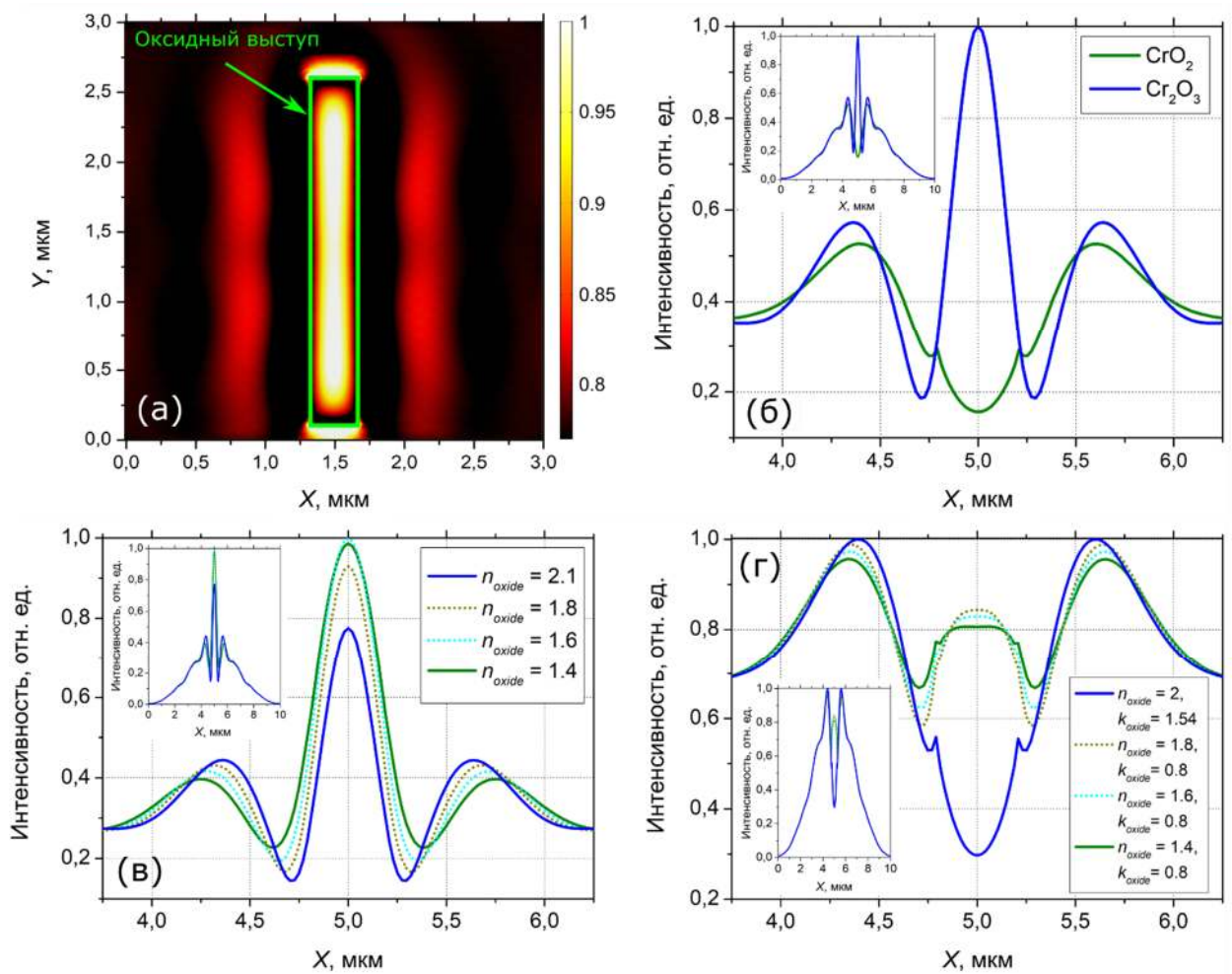


Рис. 15. (а) Расчетное значение распределения поля при интерференции падающего излучения и рассеянного от одиночного выступа (шкала цветов обрезана для повышения контрастности), (б) Профиль интенсивности в зависимости от материала оксидного выступа ( $\text{CrO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), Профиль интенсивности при различных значениях показателя преломления оксидного выступа в случае  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (в) и  $\text{CrO}_2$  (г). Во врезках на (б-г) представлены графики в масштабе всей области моделирования.

### 2.3. Исследование формирования ТЛИППС на пленках $\text{Cr}$ в зависимости от числа импульсов и частоты повторения.

В представленных выше результатах исследование формирования ТЛИППС проводилось при сканировании образца вдоль поверхности с постоянной скоростью, когда последующий участок структуры формируется за счет сформированного ранее участка упорядоченной структуры и не рассматривался детально вопрос о начальном этапе формирования

упорядоченного периодического рельефа, т. е. при воздействии лазерного излучения на «исходную» металлическую поверхность без структур. Более того, поскольку процесс является термическим (т. е. стимулированным локальным лазерным нагревом поверхности), то важным фактором, определяющим процесс формирования ТЛИППС, является частота следования импульсов, т. к. это определяет динамику нагрева поверхности и, следовательно, процесс протекания химической реакции. Поэтому важной задачей является исследование формирования структур при различной частоте следования импульсов и при воздействии различного количества импульсов на неподвижный образец.

Использование астигматического гауссова пучка, у которого поперечное сечение перетяжки представляет собой эллипс с отношением полуосей существенно отличным от 1 позволяет более детально исследовать динамику формирования ТЛИППС, поскольку в отличие от круглого пучка поперечный размер зоны воздействия и формирования структуры ( $\approx 100$  мкм) много больше ее периода, поэтому в зону воздействия попадает большое количество периодов структур и, соответственно, удобнее проследить за динамикой их формирования.

Формирование ТЛИППС на пленке Cr толщиной  $h = 30$  нм, напыленной на стеклянную подложку, производилось при следующих экспериментальных параметрах:  $\lambda = 1026$  нм,  $f = 2, 20, 200$  кГц. Для получения астигматического гауссова пучка в оптический тракт помещалась цилиндрическая рассеивающая линза (L1 на Рис. 10) с  $f_{L1} = -1$  м, что, после прохождения фокусирующей системы, давало на поверхности образца фокальное пятно эллиптической формы с соотношением сторон 1:10 и длиной  $\approx 150$  мкм вдоль большой оси. В ходе проведения экспериментов были записаны структуры как в неподвижном состоянии, когда на одну точку воздействует различное количество импульсов  $N = 1-200000$  при различной частоте следования импульсов и различной энергии импульса в диапазоне от

1 до 1,7 мкДж ( $F = 0,1-0,2$  Дж/см<sup>2</sup>), так и при перемещении со скоростью 100-150 мкм/с. Направление поляризации падающего излучения совпадало с направлением сканирования образца.

На Рис. 16 представлены результаты по воздействию астигматического гауссова пучка в зависимости от количества импульсов  $N = 20-200000$  при  $f = 200$  кГц и  $E_p = 1,7$  мкДж. В данном случае можно четко выделить две области: центральная, показанная красным эллипсом на Рис. 16, со слабой упорядоченностью структуры и периферийная с четко выраженной периодичностью и ориентацией параллельно поляризации падающего излучения. Формирование центральной области происходит уже при воздействии 40 импульсов. Размер центральной области растет стремительно с 37 мкм при  $N = 40$  до 82 мкм при  $N = 1600$  и существенно не увеличивается от количества импульсов в диапазоне  $N = 3000-200000$  (см. Рис. 17). Периферийная область с упорядоченной структурой, наоборот, начинает формироваться при воздействии количества импульсов свыше  $N \approx 3000$  и размер ее увеличивается с ростом  $N$  (Рис. 17). На начальном этапе формирования ТЛИППС при  $N < 20$  наблюдается растрескивание металла, которое и является затравочной структурой для начала формирования центральной области ТЛИППС. При этом локальное усиление поля на краях данных трещин приводит к начальному росту оксидной структуры преимущественно параллельно направлению поляризации падающего излучения.

При уменьшении частоты следования лазерных импульсов до 20 кГц наблюдается схожая картина формирования ТЛИППС с наличием двух областей (Рис. 18). Однако в данном случае, периферийная область менее упорядоченная и ее образование начинается при существенно большем количестве падающих импульсов  $N > 10000$ . В то же время на начальном этапе ( $N < 100$ ) формирование структуры мало отличается от случая  $f = 200$  кГц и также начинается с локального растрескивания металлической пленки.

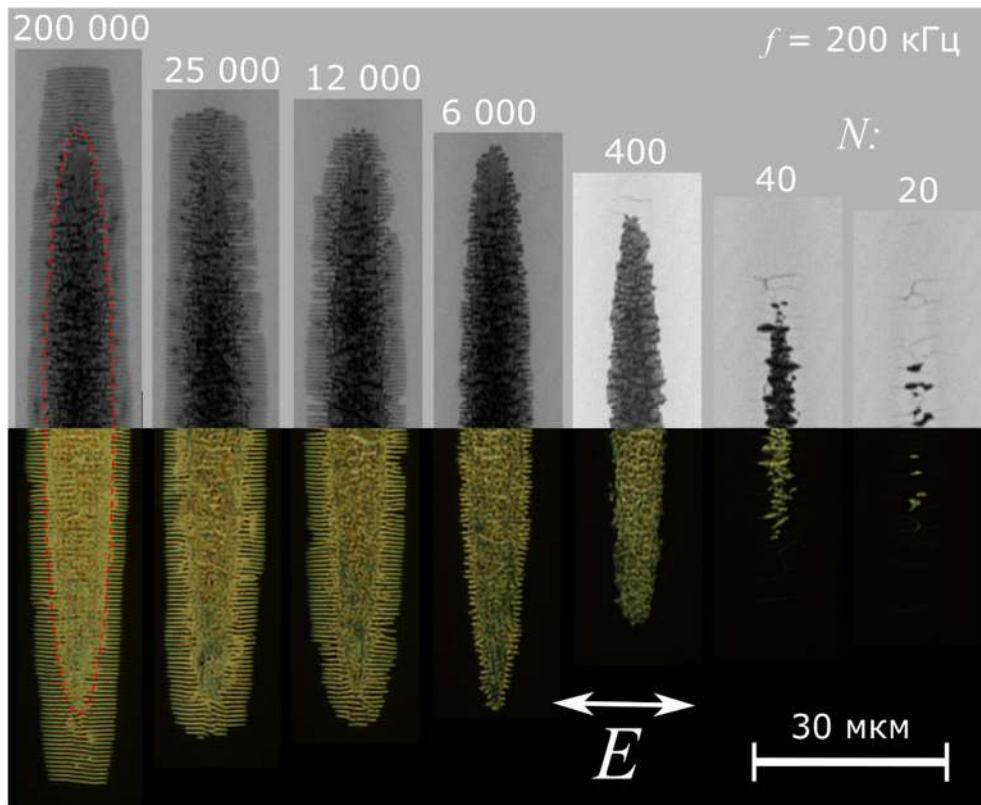


Рис. 16. Изображение области модификации при воздействии астигматического гауссова пучка в зависимости от количества импульсов  $N = 20\text{--}200000$  при  $f = 200$  кГц и  $E_p = 1,7$  мкДж (верхняя часть – изображение, полученное с помощью СЭМ, нижняя часть рисунка – изображение, полученное на оптическом микроскопе на просвет).

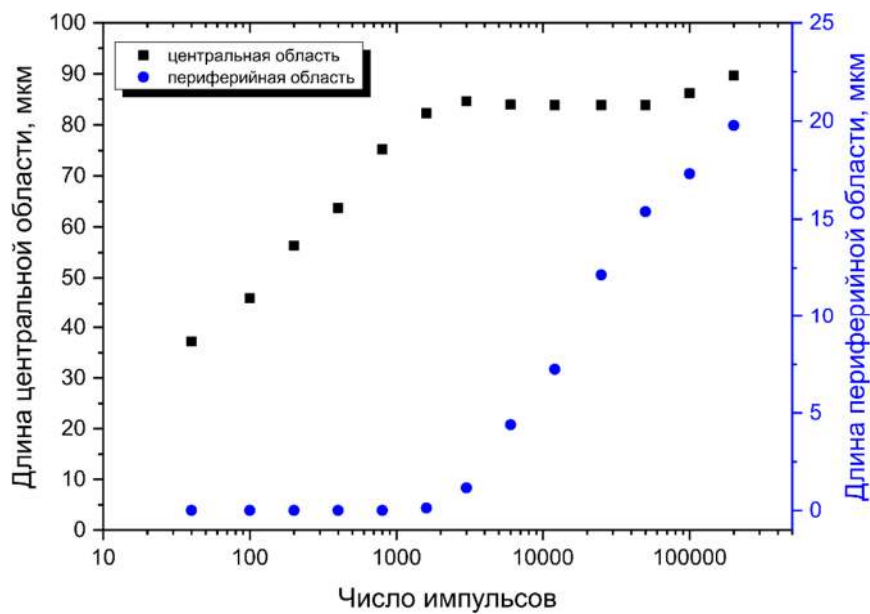


Рис. 17. Зависимость длины центральной и периферийной области модификации от количества импульсов при  $f = 200$  кГц.

При дальнейшем уменьшении частоты следования импульсов до 2 кГц наблюдается существенно отличающаяся динамика формирования структур (Рис. 19), поскольку в данном случае отсутствует зона упорядоченного

формирования структуры, вместо этого наблюдается зона абляции оксида (см. Рис. 20в), которая начинает формироваться при  $N > 3000$  на концах оксидных выступов. Динамика формирования структуры при малом количестве импульсов  $N < 100$  также совпадает со случаем более высокой частоты повторения импульсов.

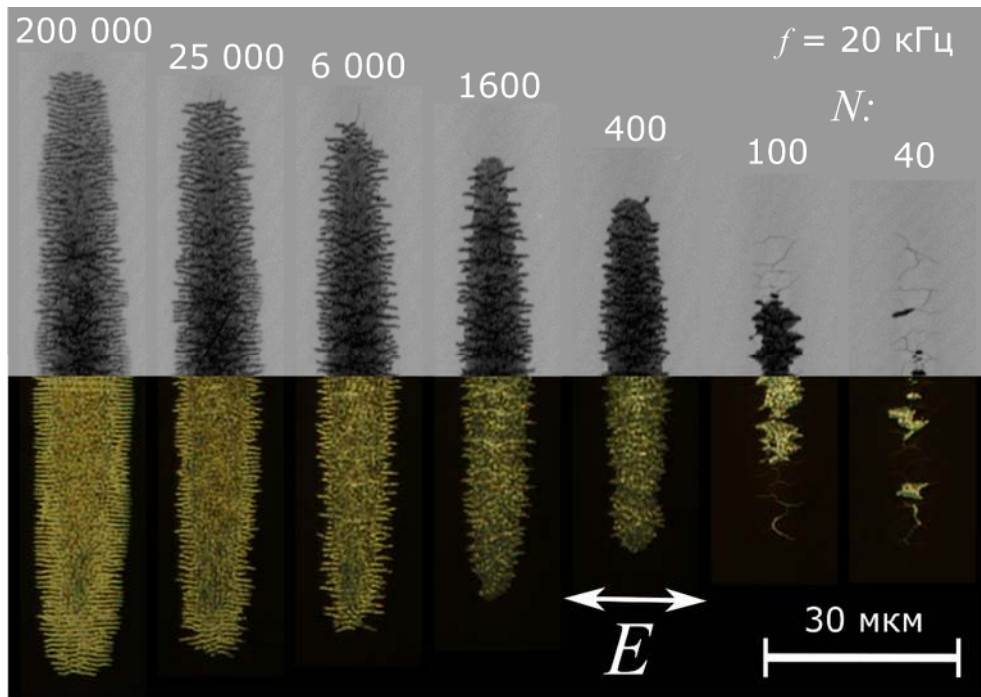


Рис. 18. Изображение области модификации при воздействии астигматического гауссова пучка в зависимости от количества импульсов  $N = 40-200000$  при  $f = 20$  кГц и  $E_p = 1,7$  мкДж.

Поскольку в ходе экспериментов наблюдается влияние частоты следования импульсов на формирование ТЛИППС, то необходимо выяснить причину этой зависимости. Существенное влияние на процесс роста структур может оказывать эффект накопления тепла, когда зона воздействия не успевает остыть до начальной температуры и последующие импульсы воздействуют на уже разогретый образец, вследствие чего происходит рост средней температуры образца.



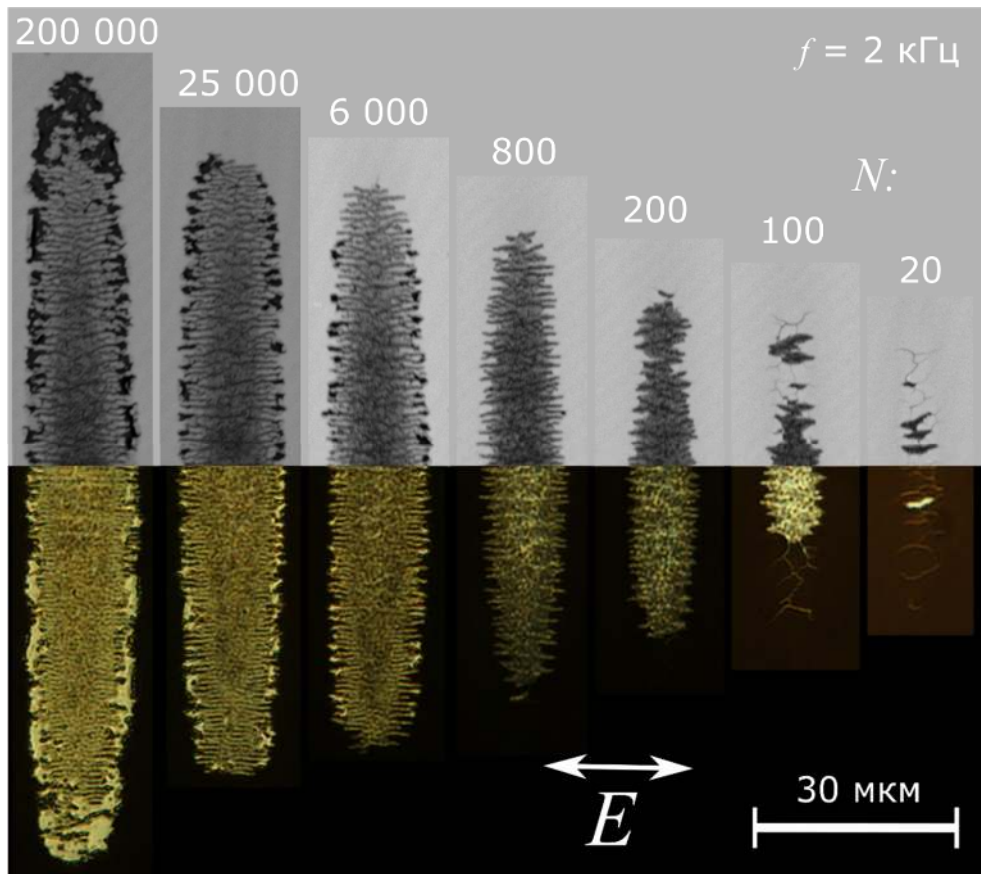


Рис. 19. Изображение области модификации при воздействии астигматического гауссова пучка в зависимости от количества импульсов  $N = 20-200000$  при  $f = 2$  кГц и  $E_p = 1,7$  мкДж.

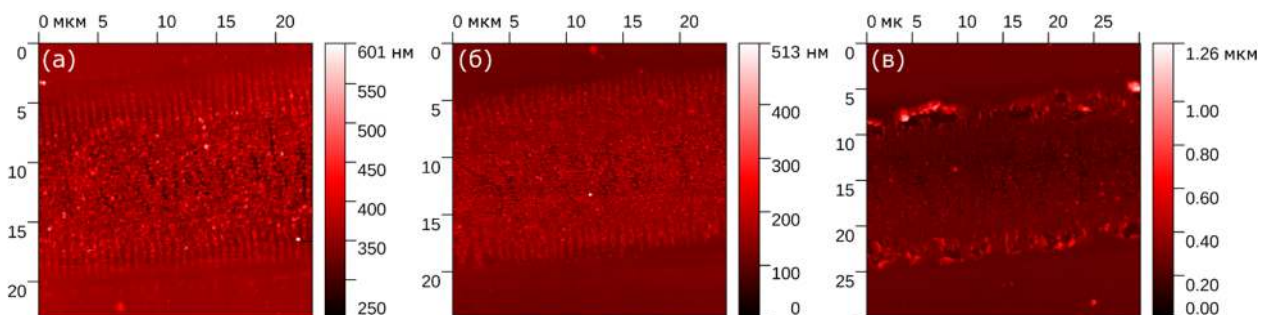


Рис. 20. Изображения центральной части области модификации в зависимости от частоты следования импульсов: 200 кГц (а), 20 кГц (б) и 2 кГц (в), полученные с помощью АСМ.

Для этой цели было проведено численное моделирование остывания расположенной на стеклянной подложке пленки хрома (толщина  $h = 30$  нм), нагретой в результате воздействия одного лазерного импульса. Размер расчетной области:  $400 \times 40 \times 30$  мкм. Температурный профиль пленки после воздействия лазерного импульса задавался асимметричным гауссовым распределением с максимальным значением в центре  $T_0 = T_{\text{amb}} + 2 \times \Delta T$ , которое оценивается из поглощенной энергии ( $Q$ ) лазерного импульса в

предположении, что энергия падающего излучения ( $E_p = 1,7$  мкДж) частично теряется при отражении от пленки ( $\mathfrak{R} = 62\%$ ) и частично проходит сквозь пленку с коэффициентом пропускания  $\mathfrak{T} = \exp(-\alpha h) = 30\%$ , где  $\alpha = 4,3 \times 10^{-5}$  см<sup>-1</sup> – коэффициент поглощения хрома:

$$Q = E_p \times (1 - \mathfrak{R}) \times (1 - e^{-\alpha h}) = 1,7 \text{ мкДж} \times 0,38 \times 0,7 \approx 450 \text{ нДж.}$$

При этом  $\Delta T = Q/C \times m$ , где  $C = 936$  Дж/кг×К (при 1800 К) – удельная теплоемкость хрома,  $m$  – масса нагретого участка хрома, которая вычисляется так:  $m = \rho V$ , где  $\rho = 7200$  кг/м<sup>3</sup> – плотность хрома,  $V = hS = 30$  нм  $\times$  155 мкм  $\times$  17 мкм = 79 мкм<sup>3</sup>, откуда  $m = 5,7 \times 10^{-13}$  кг. Таким образом:  $\Delta T = 850$  К, откуда  $T_0 = 300$  К +  $2 \times \Delta T = 2000$  К.

Результаты численного моделирования остывания пленки хрома с течением времени представлены на Рис. 21, из которого видно, что максимальная температура на поверхности к моменту времени  $t = 5$  мкс (временной интервал между импульсами при  $f = 200$  кГц) равна 363 К, что свидетельствует о неполном остывании пленки. При  $t = 50$  мкс (временной интервал между импульсами при  $f = 20$  кГц) данная температура падает до 311 К, что также выше исходной температуры пленки, т. е. и в данном случае пленка не успевает окончательно остыть до прихода последующего импульса. В случае же  $t = 500$  мкс (временной интервал между импульсами при  $f = 2$  кГц) наблюдается практически полное остывание пленки с  $\Delta T \approx 1$  К. Таким образом, при воздействии большого количества импульсов при частоте следования 20 и 200 кГц будет наблюдаться рост средней температуры образца и пленки, что будет способствовать окислению и, следовательно, формированию упорядоченных оксидных структур. Динамику увеличения средней температуры образца в зависимости от количества импульсов достаточно сложно рассчитать, поскольку после воздействия лазерного излучения на исходный материал, оптические свойства поверхности изменяются, что приводит к изменению величины отраженной и поглощенной энергии. Тем не менее, представленные



результаты моделирования позволяют сделать вывод, что в случае высокой частоты следования импульсов средняя температура образца должна быть существенно выше, чем в случае низкой частоты повторения.

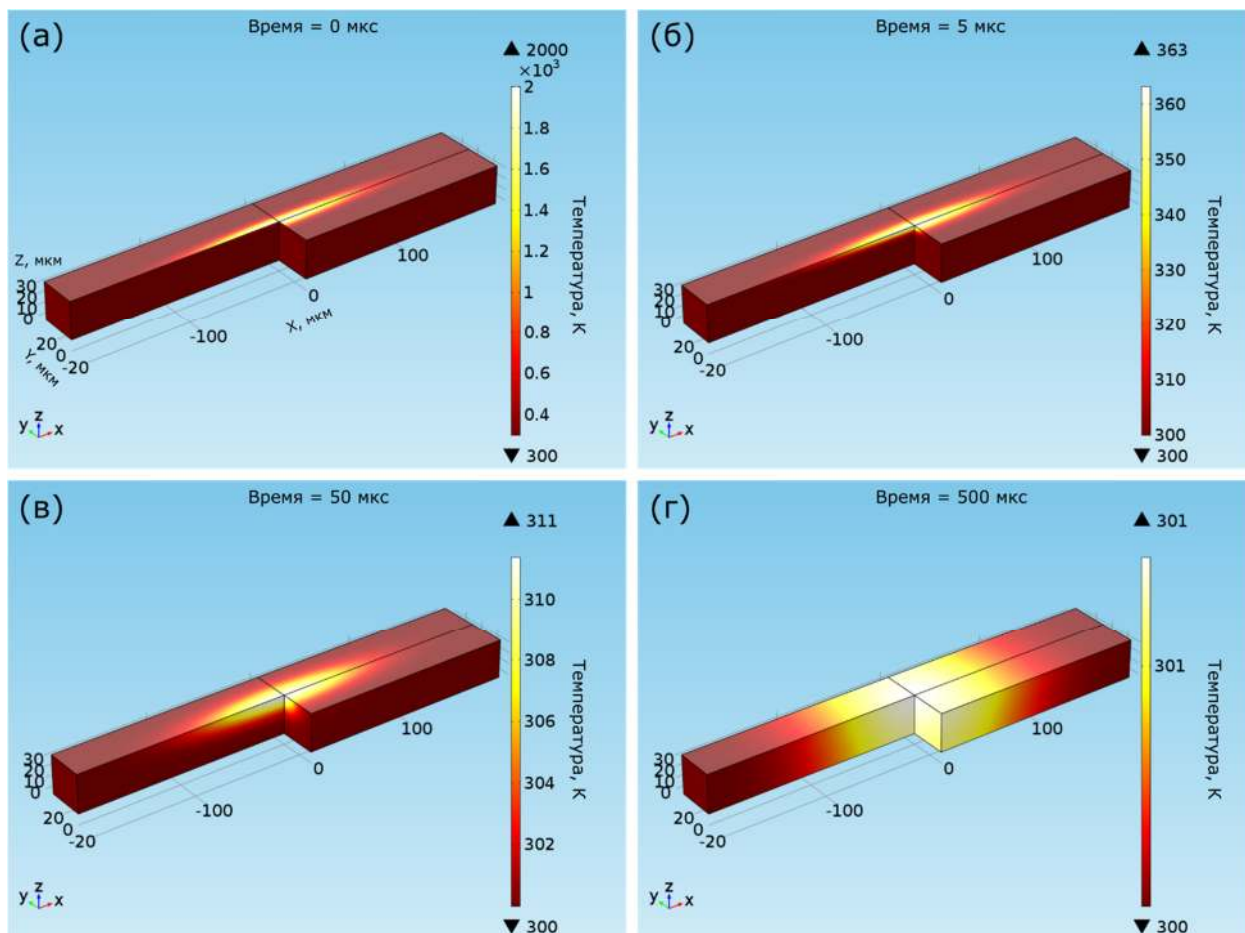


Рис. 21. Результат численного моделирования остывания пленки Cr на стеклянной подложке после воздействия одиночного лазерного импульса с течением времени после воздействия: 0 с (а), 5 нс (б), 50 нс (в), 500 нс (г).

В дополнение были проведены эксперименты по записи ТЛИППС на пленке хрома толщиной 30 нм астигматическим гауссовым пучком при высоких скоростях сканирования для демонстрации возможности повышения производительности записи упорядоченных периодических структур. Максимальная скорость записи, при которой формируется структура без дефектов и фазовых сдвигов, равна 100 мкм/с в широком диапазоне энергии импульса 1,15-1,7 мкДж. Данное значение скорости сканирования на порядок выше представленных ранее [11,12]. При этом размер модифицированной области равен 110 мкм, а период структур – 680 нм (Рис. 22а). Таким образом продемонстрировано формирование более 140 периодов упорядоченной

структуры ТЛИППС, что на порядок превышает предсказанный в [11] пространственный предел формирования структуры ( $\approx 10\lambda$ ). При увеличении скорости до 125 мкм/с и выше (150 мкм/с) возникают дефекты в виде областей слияния отдельных линий ТЛИППС и фазовых сдвигов (Рис. 22б, в), обусловленные меньшим числом импульсов на единицу площади поверхности, что приводит к недостаточному разогреву пленки и подложки. Относительно высокая скорость записи упорядоченных ТЛИППС 100 мкм/с вместе с широким эллиптическим профилем пучка дает увеличение производительности создания структур на 2 порядка по сравнению с достигнутыми ранее результатами, что открывает перспективы использования полученных структур для различных практических применений [57].

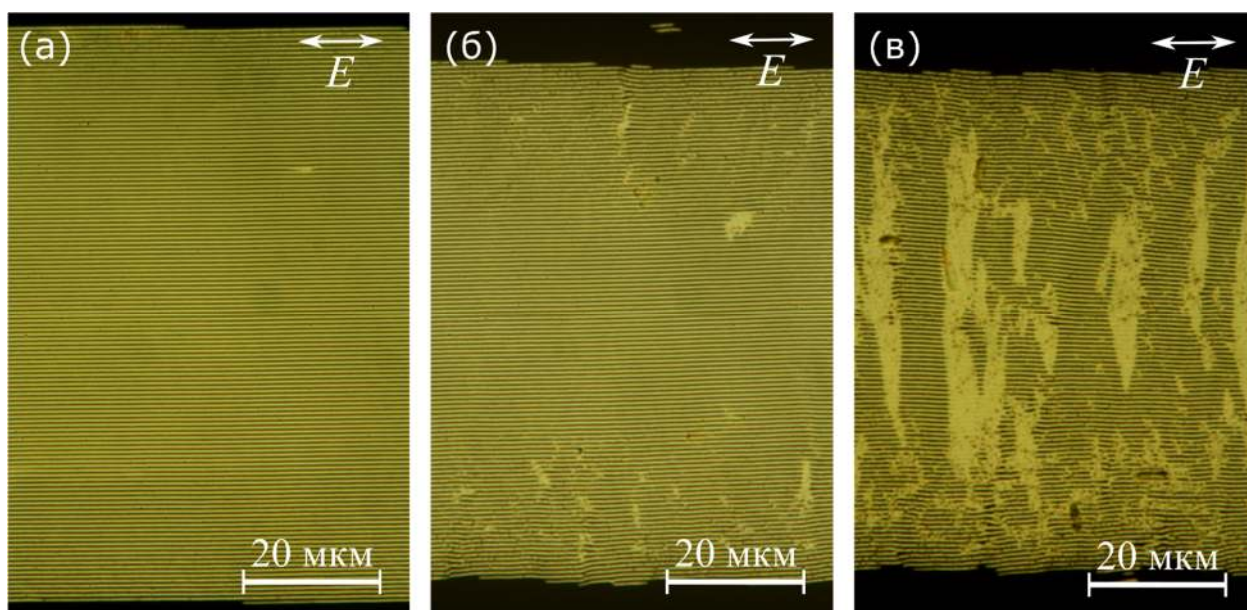


Рис. 22. Изображение в оптическом микроскопе ТЛИППС структур, сформированных с помощью астигматического гауссова пучка при  $f = 200$  кГц и скоростях сканирования: (а) 100 мкм/с, (б) 125 мкм/с, (в) 150 мкм/с.

#### 2.4. Высокоскоростная запись ТЛИППС на пленках $Hf$ .

Как видно из представленных выше результатов, в случае пленок хрома при имеющихся размере фокального пятна и частоты повторения импульсов существует максимальное значение скорости сканирования (около 100 мкм/с), при котором формируются однородные бездефектные решетки ТЛИППС. Поскольку образование ТЛИППС обусловлено влиянием, в том

числе, тепловых эффектов, то дальнейшее повышение скорости записи структур возможно путем использования металла со значениями теплоемкости и теплопроводности более благоприятными для высокоскоростной записи ТЛИППС. Действительно, меньшая теплоемкость обеспечит более быстрый нагрев пленки, то есть будет требоваться меньшее число импульсов на единицу площади для достижения определенной температуры, а значит – возможно увеличение скорости записи при неизменной частоте следования импульсов. В то же время, материал с низкой теплопроводностью будет способствовать сохранению периодической модуляции температурного профиля поверхности с тем же контрастом в течении большего времени, по сравнению с материалом с большим значением теплопроводности, что позволит сохранить упорядоченность структур на высоких скоростях сканирования.

Для проверки данной гипотезы были проведены эксперименты по записи ТЛИППС на тонких пленках гафния (Hf). Данный металл обладает более низкими теплоемкостью и теплопроводностью, но большей плотностью, по сравнению с Cr (сравнение релевантных физических свойств обоих материалов приведено в Табл. 2). При учете различий в плотности, отношение значений удельных теплоемкостей на единицу объема ( $C \times \rho$ , где  $C$  – удельная теплоемкость на единицу массы,  $\rho$  – плотность) для хрома и гафния составляет:  $C_{Cr} \times \rho_{Cr} / (C_{Hf} \times \rho_{Hf}) = 1,7$ .

Табл. 2. Сравнение физических свойств Cr и Hf.

<b>Свойство</b>	<b>Cr</b>	<b>Hf</b>
Уд. теплоемкость, Дж/(кг·К)	448	144
Теплопроводность, Вт/(м·К)	94	23
Проводимость, См/м	$7,9 \cdot 10^6$	$3,3 \cdot 10^6$
Температура плавления, °С	1907	2233
Плотность, г/см <sup>3</sup>	7,19	13,31

На образце гафния толщиной 15 нм были записаны ТЛИППС при энергии импульса  $E_p = 0,75-1,5$  мкДж и скорости сканирования 100-2000 мкм/с. Запись при малой энергии (0,75 мкДж) и минимальной скорости (100 мкм/с) приводит к формированию слабоупорядоченных структур с периодом  $\sim 670$  нм (Рис. 23а) с фазовыми сдвигами и переменным направлением. С повышением скорости периодическая структура перестает формироваться. При большей энергии (1,25 мкДж) формируются упорядоченные ТЛИППС (Рис. 23б), причем их период незначительно возрастает от  $\sim 670$  до  $\sim 700$  нм и увеличивается расстояние между выступами с увеличением скорости сканирования от 100 до 2000 мкм/с (Рис. 24а, б).

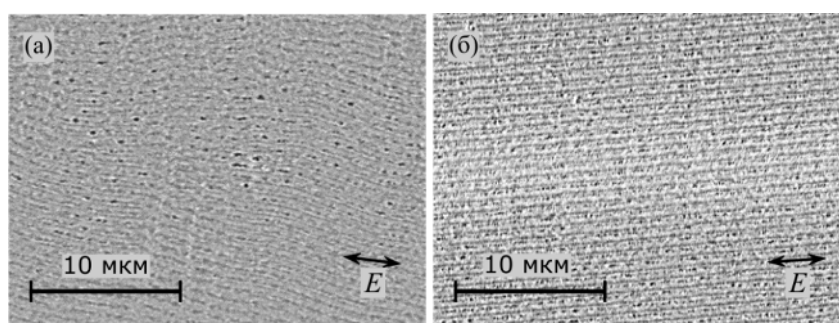


Рис. 23. СЭМ снимки ТЛИППС, записанных на пленке гафния толщиной 15 нм со скоростью сканирования 100 мкм/с при энергии импульса: (а) 0,75 мкДж и (б) 1,25 мкДж.

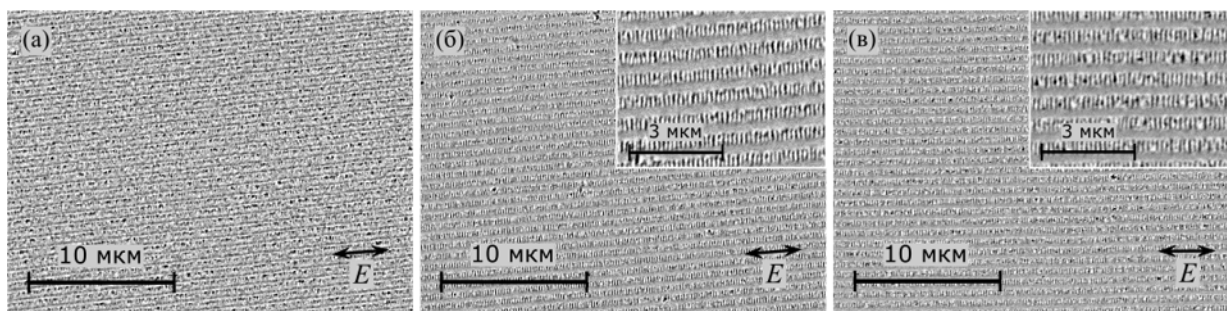


Рис. 24. СЭМ снимки ТЛИППС, записанных на пленке гафния толщиной 15 нм с параметрами: (а) 1,25 мкДж, 300 мкм/с, (б) 1,25 мкДж, 2000 мкм/с, (в) 1,5 мкДж, 2000 мкм/с.

Помимо этого, увеличение скорости сканирования приводит к формированию четкой перпендикулярной субструктуры с периодом  $\sim 160$  нм (Рис. 24б), видимой как короткие темные линии, расположенные на выступах ТЛИППС. Подобного вида субструктура ранее была обнаружена для ТЛИППС на пленках титана, хрома и никрома [13]. Однако в данном случае для Hf такие гибридные структуры формируются со значительно большей

скоростью и имеют лучшую регулярность. С дальнейшим повышением  $E_p$  до 1,5 мкДж ТЛИППС не изменяют своей морфологии и периода (Рис. 24в).

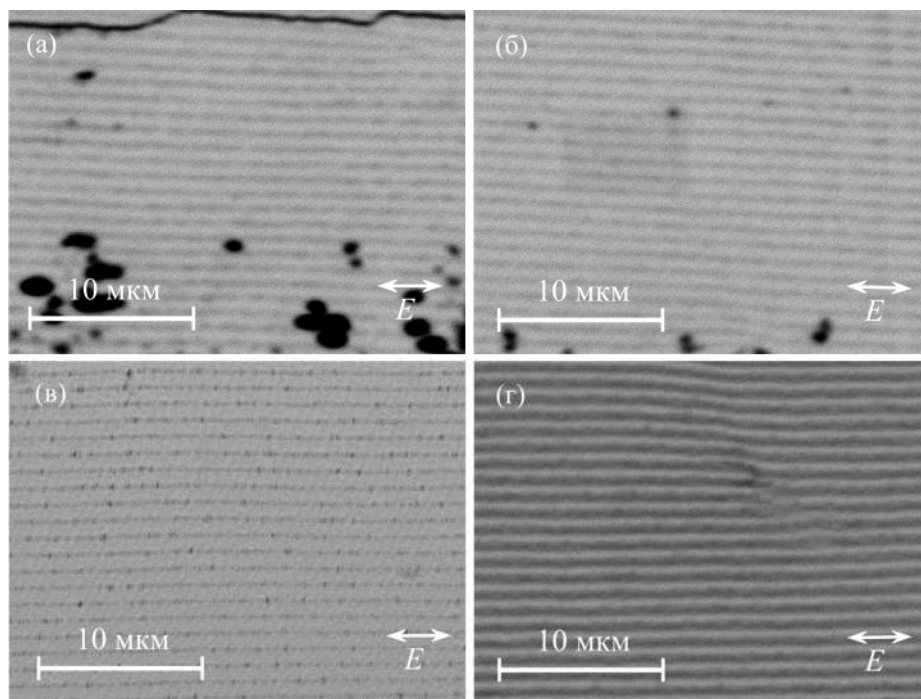


Рис. 25. СЭМ снимки ТЛИППС, записанных на пленке гафния толщиной 150 нм. (а) 1,38 мкДж, 100 мкм/с, (б) 1,38 мкДж, 150 мкм/с. ТЛИППС записанные при 1,63 мкДж, 500 мкм/с: (в) однородная структура, (г) фазовый сдвиг.

На образце гафния толщиной 150 нм были записаны ТЛИППС при энергии импульса  $E_p = 1,38-1,63$  мкДж и скорости сканирования 100-500 мкм/с. Для данного образца формирование регулярных ТЛИППС достигается при энергии выше 1,38 мкДж. Структура, сформированная при скорости 100 мкм/с (Рис. 25а), имеет большое количество дефектов, таких как точки абляции, в то время как увеличение скорости сканирования до 150 мкм/с, при том же уровне мощности, уменьшает наличие дефектов (Рис. 25б). Период этих структур больше по сравнению с пленкой толщиной 15 нм и составляет ~880 нм и ~940 нм соответственно. ТЛИППС, сформированные при  $E_p = 1,63$  мкДж и скорости сканирования 500 мкм/с, показаны на Рис. 25в, г. Они имеют наименьшее количество дефектов и слабо выраженную субструктуру (Рис. 25в). Однако, здесь все еще присутствуют дефекты фазового сдвига, пример которых приведен на Рис. 25г.

Зависимость периода ТЛИППС, сформированных на образце толщиной 150 нм, от скорости сканирования представлена на Рис. 26б и показывает небольшой рост, как и для пленки толщиной 15 нм (Рис. 26а). Также присутствует и зависимость периода от толщины пленки, аналогично ТЛИППС на хrome: в данном случае средний период возрастает на ~250 нм.

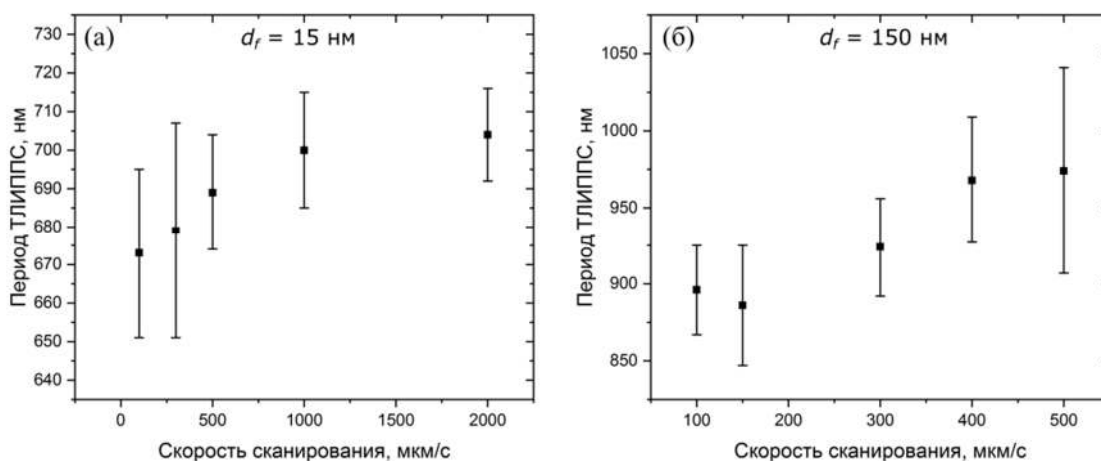


Рис. 26. Зависимость периода ТЛИППС от скорости сканирования для двух образцов: (а) толщина 15 нм, мощность 1,25 мкДж, (б) толщина 150 нм, мощность 1,63 мкДж.

## 2.5. Исследование формирования ТЛИППС на пленках Ti в зависимости от длины волны записывающего излучения и внешней газовой среды.

Эксперименты по записи ТЛИППС на пленках титана производились при воздействии фс лазерного излучения с  $\lambda = 1026, 513, 256$  нм,  $f = 200$  кГц, при изменении скорости сканирования в диапазоне 1-200 мкм/с. При записи с длиной волны излучения  $\lambda = 1026$  нм использовался астигматический гауссов пучок с соотношением сторон 1:10 и диаметром вдоль длинной стороны 150 мкм. При записи с длиной волны  $\lambda = 513$  нм фокусировка производилась с помощью проекционной литографии в пятно в форме полосы с размером 30x1 мкм с плоским профилем интенсивности, а при  $\lambda = 256$  нм – в круглое пятно с гауссовым профилем диаметром 2 мкм. Образцы состояли из двухслойной структуры Ti/a-Si, напыленной с помощью метода магнетронного напыления на стеклянную подложку, где Ti был верхним слоем. Толщина слоя аморфного кремния была 250 нм для предотвращения возможного влияния кислорода из стеклянной подложки на процесс

формирования структур, толщина пленок Ti составляла 90 и 180 нм. Эксперименты выполнялись при воздействии фс лазерного излучения в воздушной (760 торр) и азотной атмосфере (1900 торр), а также слабом вакууме (4 торр).

При воздействии излучения с  $\lambda = 1026$  нм, энергией импульсов  $E_p = 1,125$  мкДж ( $F = 90$  мДж/см<sup>2</sup>) и скорости сканирования  $v = 1-25$  мкм/с наблюдается режим формирования высокоупорядоченных ТЛИППС с периодом  $\approx 850$  нм на пленке толщиной 90 нм в атмосфере воздуха (Рис. 27). В данном случае структура направлена параллельно поляризации падающего излучения, и каждая оксидная полоска состоит из нанокристаллитов рутила TiO<sub>2</sub> различной ориентации и формы (см. увеличенное изображение на Рис. 27а), что подтверждается химическим анализом с помощью КРС спектроскопии, приведенном ниже. Для исследования внутренней структуры оксидных участков ТЛИППС в сотрудничестве с А. А. Кучмижаком (ДВФУ) были выполнены разрезы с помощью фокусированного ионного пучка (ФИП-СЭМ), из которых видно, что рост оксидной части структуры начинается с поверхности пленки и продолжается к границе Ti/Si (Рис. 27б). Поскольку формирующийся TiO<sub>2</sub> имеет пористую структуру, а также высокое значение соотношения Пиллинга–Бедворта равного 1,78 [61], оксидный материал занимает существенно больший объем по сравнению с исходной пленкой металла. По этой причине происходит вытеснение оксидной части структуры в высоту над пленкой. Как только рутил достигает границы раздела Ti/Si, под выступами наблюдается деформация поверхности пленки a-Si. Стоит отметить, что режим лазерной обработки позволяет регулировать размер фракции TiO<sub>2</sub>, как показано на СЭМ изображении дополнительного выреза, сделанного для ТЛИППС, полученных с той же скоростью сканирования, но с вдвое меньшей энергией импульса (Рис. 27в). Как видно, выступы, полученные при более низкой энергии, имеют меньшую толщину, оставляя слой a-Si практически нетронутым, при этом их горизонтальная ширина также уменьшается до 320 нм. При больших энергиях импульса 1,5 мкДж



происходит уже окисление пленки  $\alpha$ -Si с образованием  $\text{SiO}_2$  выступов высотой около 500 нм (Рис. 27г, д).

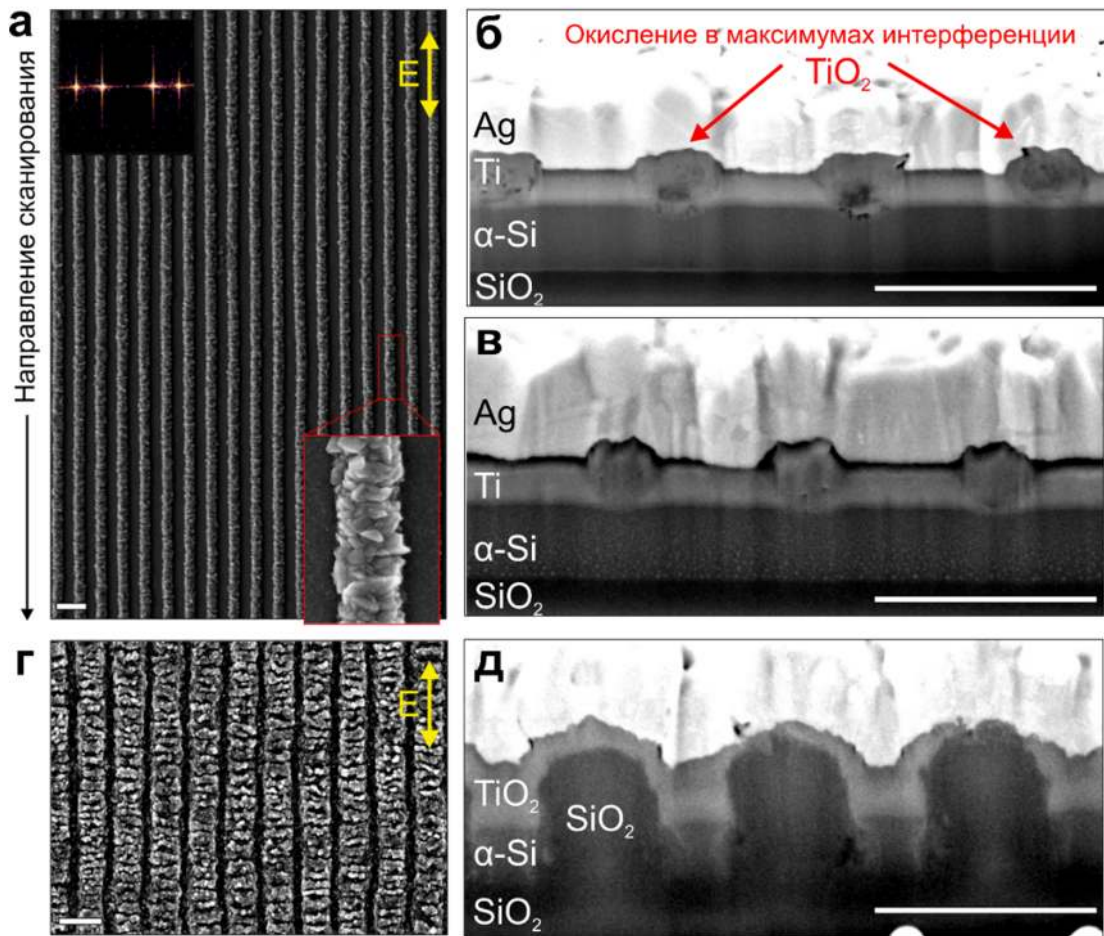


Рис. 27. (а) СЭМ ТЛИППС, сформированных на 90-нм пленке Ti при  $\lambda = 1026$  нм,  $E_p = 1,125$  мкДж,  $v = 1$  мкм/с. Врезка показывает двумерное дискретное преобразование Фурье (2D-ДПФ), примененное к СЭМ изображению. (б, в) СЭМ поперечных разрезов структур при  $v = 1$  мкм/с и энергии импульсов  $E_p = 1,125$  (б) и  $0,6$  (в) мкДж. (г) СЭМ ТЛИППС, сформированных при  $E_p = 1,5$  мкДж и  $v = 1$  мкм/с. (д) СЭМ поперечного разреза структуры, приведенной на рисунке (г). Масштабные отрезки на всех рисунках – 1 мкм.

Поскольку образование ТЛИППС объясняется интерференцией падающего и рассеянного излучения на неоднородностях поверхности, то при уменьшении длины волны падающего излучения период структур должен также пропорционально уменьшаться. Для подтверждения данной гипотезы были проведены эксперименты по записи ТЛИППС с помощью воздействия лазерного фс излучения с длиной волны 513 нм. В данном случае также наблюдается формирование упорядоченных структур с периодом  $\approx 416$  нм при  $v = 3$  мкм/с и  $E_p = 0,1$  мкДж ( $F = 50$  мДж/см<sup>2</sup>) (Рис. 28а). Ориентация, как и в случае воздействия с  $\lambda = 1026$  нм, направлена вдоль



поляризации падающего излучения. При повороте направления поляризации направление структуры также изменяется (Рис. 28в). Причем изменение ориентации происходит в переходной области размером  $\approx 2$  мкм вдоль направления сканирования, т. е. данное переключение направления структуры происходит локально, что может быть использовано при создании поляризационных и двулучепреломляющих оптических элементов. Так же, как и в случае с  $\lambda = 1026$  нм, оксидная часть ТЛИППС возвышается над пленкой, но с меньшей высотой  $\approx 40$  нм, а ширина оксидных включений составляет  $\approx 170$  нм (Рис. 28б). В целом, упорядоченные структуры формируются в диапазоне скоростей 1-5 мкм/с и  $E_p = 0,1-0,15$  мкДж. Верхний предел по скорости для формирования упорядоченных ТЛИППС (5 мкм/с) ниже такового для случая  $\lambda = 1026$  нм (25 мкм/с) вследствие значительно меньшей ширины пучка, использовавшегося для записи на длине волны 513 нм, в направлении сканирования.

Для дальнейшего уменьшения периода структур были проведены эксперименты по записи ТЛИППС при воздействии фс лазерного излучения с длиной волны 256 нм. В данном случае также наблюдается формирование ТЛИППС с периодом  $\approx 180$  нм при энергии импульсов 0,7 нДж ( $F = 35$  мДж/см<sup>2</sup>) и скорости сканирования 1 мкм/с (Рис. 28г), но упорядоченность структур существенно хуже, чем в случае  $\lambda = 1026$  и 513 нм. Возможной причиной низкой упорядоченности в случае УФ излучения является существенно большее поглощение  $\text{TiO}_2$ , чем в случае других использовавшихся длин волн, которое вызывает локальную абляцию и загрязнение продуктами абляции области записи, что приводит к нарушению периодичности профиля интенсивности. Эти сгенерированные в результате абляции наночастицы, покрывающие необлученный участок поверхности, хорошо видны на СЭМ изображении (Рис. 28г) и практически отсутствовали для оптимизированных режимов записи при  $\lambda = 1026$  и 513 нм.

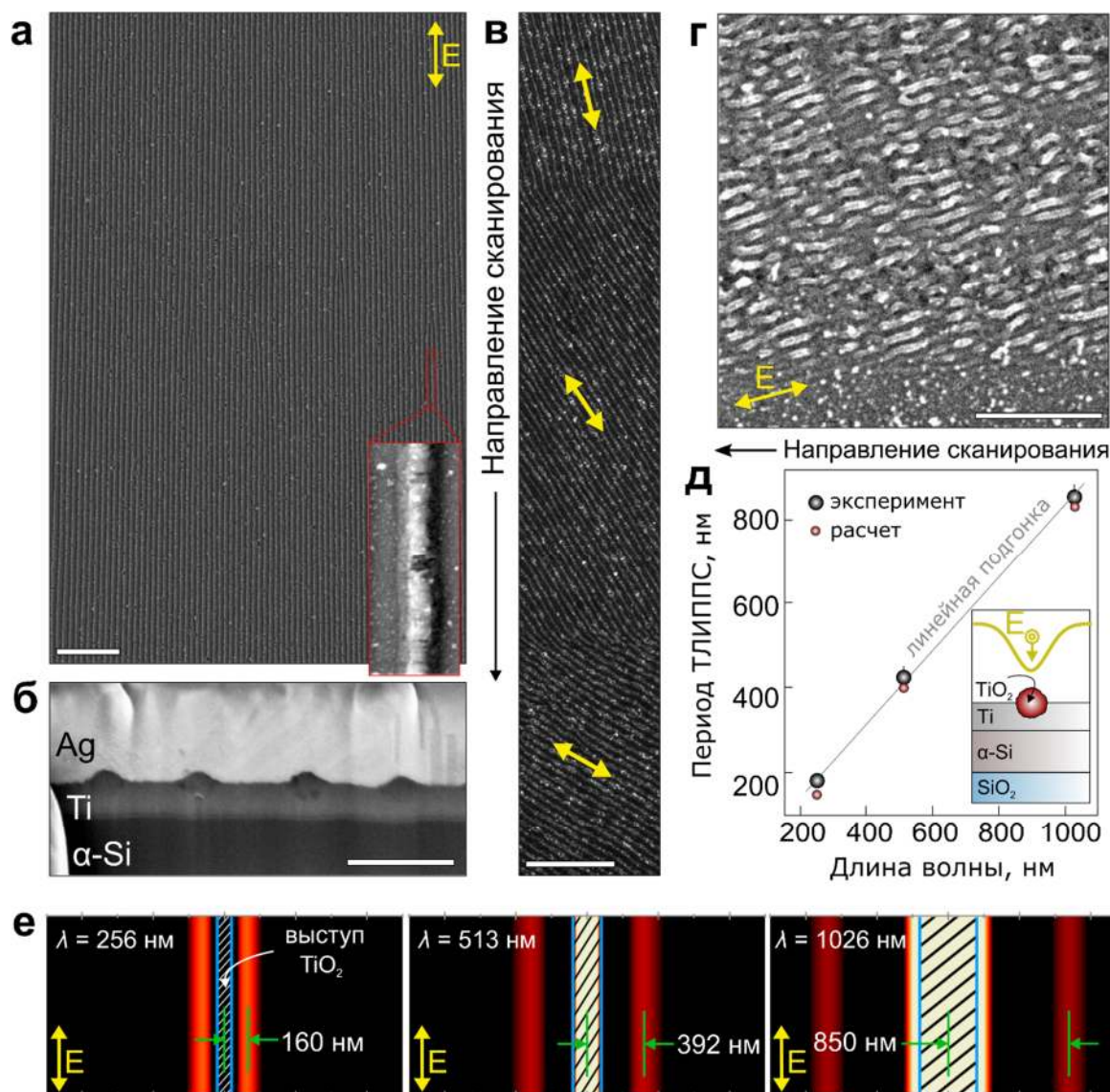


Рис. 28. (а) СЭМ ТЛИППС, сформированных на пленке Ti с толщиной 90 нм при  $\lambda = 513$  нм,  $E_p = 0,1$  мкДж,  $v = 3$  мкм/с. (б) СЭМ поперечного разреза структуры, (в) СЭМ ТЛИППС записанных при дискретных изменениях направления поляризации в процессе записи структур, (г) СЭМ ТЛИППС, сформированных при  $\lambda = 256$  нм ( $E_p = 0,7$  нДж,  $v = 1$  мкм/с). Масштабные отрезки на рисунках: 5 мкм (а, в) и 500 нм (б, г). (д) Экспериментальная (черные маркеры) и расчетная (красные маркеры) зависимости периода ТЛИППС от длины волны падающего излучения. (е) Распределение интенсивности на поверхности Ti при интерференции падающего и рассеянного излучения от TiO<sub>2</sub> при различных длинах волн.

На Рис. 28д приведен график значений периода ТЛИППС при различных длинах волн записывающего излучения, откуда видно, что данная зависимость имеет линейный характер. Для объяснения этой зависимости были проведены расчеты методом конечных элементов. Для простоты рассматривался одиночный выступ TiO<sub>2</sub>, облучаемый сверху плоской электромагнитной волной с длинами волн  $\lambda$ , соответствующими

используемым в эксперименте. Геометрия моделируемого выступа, а также его состав и структура будут влиять на результаты расчетов для данной длины волны и, хотя общую геометрию выступа (высоту, ширину, форму) можно точно воспроизвести из СЭМ-изображений поперечных вырезов, внутреннюю структуру, определяемую случайным расположением нанокристаллитов, сложнее учесть в модели. Для учета пористой структуры выступа  $\text{TiO}_2$  его комплексный показатель преломления был взят в виде  $n = (1 - m) \times n_{\text{TiO}_2} + m \times n_{\text{air}}$ , где  $m$  – коэффициент пористости,  $n_{\text{TiO}_2}$  и  $n_{\text{air}}$  – показатели преломления сплошного  $\text{TiO}_2$  и воздуха соответственно. На Рис. 28е представлены распределения интенсивности, рассчитанные на границе раздела  $\text{Ti}$ –воздух вблизи оксидного выступа. Как можно видеть, для всех моделируемых длин волн максимумы интенсивности появляются по обеим сторонам выступа на некотором расстоянии от его центра, определяющим период будущей структуры. При  $m = 0$  результаты расчетов дают период ТЛИППС равный 160 и 392 нм при  $\lambda = 256$  и 513 нм соответственно, что достаточно близко к экспериментальным значениям (180 и 420 нм соответственно) и указывает на незначительную пористость образуемых выступов (Рис. 28д). Лучшее соответствие между расчетными и экспериментальными результатами может быть достигнуто путем небольшой корректировки коэффициента пористости. При этом аналогичные расчеты, проведенные при  $m = 0$  и  $\lambda = 1026$  нм, дают существенно меньший период структур, равный 700 нм, по сравнению с экспериментально наблюдаемым (850 нм). Это может указывать на значительное несоответствие между табличными значениями показателя преломления  $\text{TiO}_2$  и реальным показателем преломления пористых выступов  $\text{TiO}_2$ , состоящих из случайно расположенных нанокристаллитов (что экспериментально наблюдается при  $\lambda = 1026$  нм, см. Рис. 27а). Систематические расчеты показывают, что хорошее согласие между вычисленными и измеренными периодами ТЛИППС может быть достигнуто при  $m = 0,5$ .

Поскольку формирование ТЛИППС происходит в результате термостимулированного химического процесса окисления пленки Ti, их морфология и состав будут определяться окружающей атмосферой, т. е. содержанием молекул кислорода или других газов в окружающей среде. Чтобы изучить этот эффект, было проведено формирование ТЛИППС в воздухе, вакууме и азоте под давлением при следующих параметрах записи:  $\lambda = 1026$  нм,  $f = 200$  кГц,  $E_p = 1$  мкДж,  $v = 1$  мкм/с. Как можно видеть из Рис. 29б, для вакуумной среды регулярность структур ухудшается, а между выступами образуется дополнительный оксидный материал. Это также можно видеть на графике двумерного преобразования Фурье, показывающем шум в широком диапазоне пространственных частот (врезка на Рис. 29б). Характерный период ТЛИППС, сформированных в вакууме, несколько увеличивается до  $\approx 940$  нм (по сравнению с таковым для структур, сформированных в воздухе,  $\approx 870$  нм). Аналогичный период ( $\approx 940$  нм) и несколько лучшая упорядоченность были обнаружены для ТЛИППС, записанных в азоте (Рис. 29в). Отличие периода структур, сформированных в различных средах, можно объяснить различной геометрией выступов TiO<sub>2</sub>, их внутренней структурой (степенью пористости) и химическим составом, влияющим на показатель преломления.

Химический состав ТЛИППС, сформированных в различных средах, был исследован методом КР-спектроскопии в сотрудничестве с К. А. Окотрубом (ИАиЭ СО РАН). Типичные КР-спектры ТЛИППС, усредненные по нескольким участкам области структур, выявили несколько характерных линий на колебательных частотах 230, 320, 445 и 610 см<sup>-1</sup> (Рис. 29г). Кроме сигнала на частоте 320 см<sup>-1</sup>, остальные линии можно отнести к характерным колебательным модам рутила [70,71], что свидетельствует о доминирующей роли процесса окисления при образовании выступов даже в случае записи ТЛИППС в азотной атмосфере. Реакция окисления с образованием TiO<sub>2</sub> может проходить при участии как кислорода, растворенного в металлической пленке [72], так и определенного количества кислорода, присутствующего в

газовой среде (включая азотную), особенно учитывая более высокую вероятность процесса окисления титана по сравнению с процессом нитридации [73,74]. Подобные линии также можно идентифицировать в типичных спектрах структур, сформированных в воздушной и вакуумной средах (фиолетовая и синяя кривые на Рис. 29г).

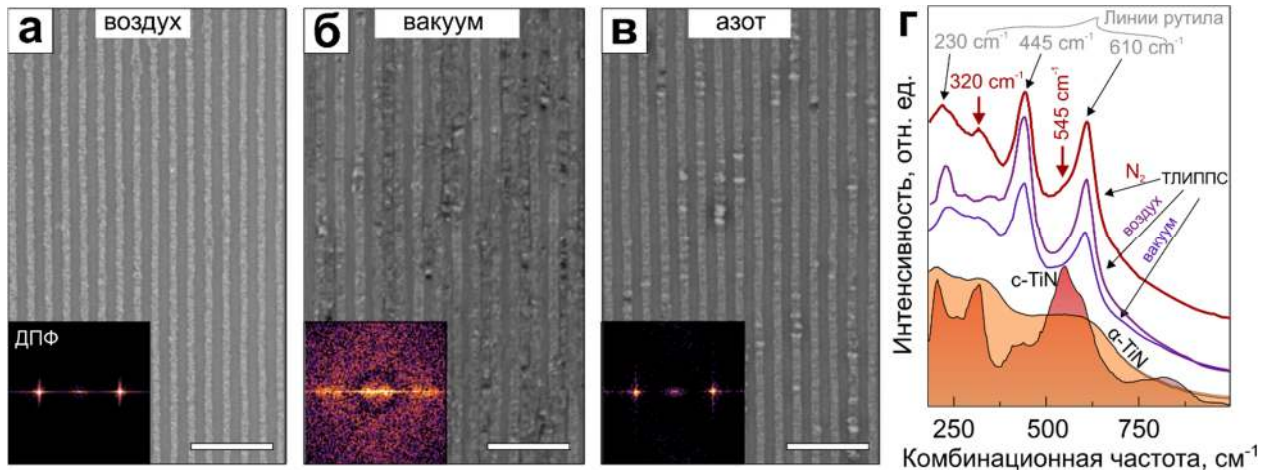


Рис. 29. (а–в) СЭМ-изображения ТЛИППС, сформированных на пленке Ti толщиной 180 нм в воздухе (а), вакууме (б) и азоте (в). При записи ТЛИППС использовались фиксированные условия лазерной обработки:  $\lambda = 1026$  нм,  $f = 200$  кГц,  $E_p = 1$  мкДж,  $v = 1$  мкм/с. Масштабные отрезки – 4 мкм. На врезках приведены изображения 2D-ДФ соответствующих СЭМ снимков. (г) Усредненные КР-спектры ТЛИППС, записанных в азоте (красная кривая), воздухе (фиолетовая кривая) и вакууме (синяя кривая). Для сравнения приведены КР-спектры аморфного (а-TiN) и кристаллического (с-TiN) нитрида титана. Также указаны характерные линии, связанные с TiO<sub>2</sub> (рутил) и TiN.

Сигнал на частоте  $320\text{ см}^{-1}$  характерен для нитрида титана TiN [75], что также видно из анализа эталонных КР-спектров, измеренных от образца кристаллического TiN (с-TiN), а также от образца аморфной пленки TiN (а-TiN), полученной методом магнетронного напыления на стеклянную подложку (см. Рис. 29г). Эта линия заметна в спектре ТЛИППС, сформированных в азотной среде, и не наблюдается в спектрах, измеренных от структур, полученных в воздушной и вакуумной средах. Небольшое содержание образовавшегося TiN можно также идентифицировать в КР-спектре по низкоинтенсивному сигналу на частоте  $545\text{ см}^{-1}$ , частично закрытому основной модой рутила на  $610\text{ см}^{-1}$ .

**Заключение к Главе 2.** Сформированы ТЛИППС на пленках металлов (Cr, Hf, Ti) с помощью фс лазерных импульсов. Исследована морфология

полученных структур, химический состав в зависимости от условий лазерного воздействия. Обнаружено увеличение периода ТЛИППС при увеличении толщины пленки Cr, коррелирующее с изменением относительного содержания оксидов  $\text{CrO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$  составляющие выступы структур. Наблюдаемое ухудшение упорядоченности ТЛИППС при понижении частоты следования импульсов объясняется диссипацией теплового профиля между импульсами. В случае пленок Hf достигнуты высокие скорости записи высокоупорядоченных ТЛИППС – до 2 мм/с, что на порядок выше значений, полученных для Cr. Экспериментально подтвержден линейный характер зависимости периода ТЛИППС от длины волны падающего излучения (в диапазоне 256-1026 нм) на примере пленок Ti. Кроме того, показано, что изменение газовой среды, в которой производится формирование ТЛИППС, влияет как на морфологию, так и на химический состав структур.

## Глава 3. Формирование ТЛИППС на поверхности полупроводников фс лазерными импульсами.

### 3.1. Исследование формирования ТЛИППС на пленках аморфного кремния (a-Si).

Запись структур производилась на лабораторной установке фемтосекундной лазерной модификации, использовавшейся для формирования ТЛИППС на металлических пленках, детали которой были представлены ранее в разделе «2.1. Экспериментальная установка. Методы характеристики структур». Исследуемые образцы представляли собой пленки аморфного Si толщиной 370 нм, напыленные на стеклянные подложки. Во всех экспериментах использовалась основная гармоника с  $\lambda = 1026$  нм, а частота фс импульсов была равна  $f = 200$  кГц. Для записи был использован астигматический гауссов пучок с размерами около 15x150 мкм. Формирование ТЛИППС осуществлялось при различной скорости сканирования  $\nu$  и энергии импульса  $E_p$ . В целом скорость сканирования изменялась в диапазоне  $\nu = 1-500$  мкм/с, а энергия лазерного импульса – в диапазоне  $E_p = 1,15-1,8$  мкДж, что, с учетом размеров фокального пятна, давало плотность энергии  $F = 0,13-0,2$  Дж/см<sup>2</sup>. Анализ морфологии записанных ТЛИППС, исследование химического состава, а также измерение спектров пропускания/отражения проводилось в сотрудничестве с А. А. Кучмижаком (ДВФУ) и Е. В. Мицаем (ИХ ДВО РАН).

Сформированные ТЛИППС имеют различную морфологию, зависящую от скорости сканирования (Рис. 30). Так, при малых скоростях 1-3 мкм/с образуются структуры в виде округлых «гранул» с периодом  $\approx 980$  нм (Рис. 30а, б). Подробное СЭМ изображение ТЛИППС, записанных при  $\nu = 3$  мкм/с и  $E_p = 1,35$  мкДж, позволяет увидеть, что данные структуры представляют собой параллельные ряды конусообразных выступов с поперечным размером около 650 нм (Рис. 31б). Причем отдельные выступы расположены в шахматном порядке относительно соседних рядов, то есть

образуют гексагональную решетку (Рис. 31а). Это также можно видеть на графиках двумерного дискретного преобразования Фурье, примененного к СЭМ изображению структур (Рис. 30б, правый столбец): помимо максимумов, соответствующих основной периодичности линий вдоль вертикальной оси, присутствуют также дополнительные пространственные частоты, соответствующие суб-решетке, с наклоном  $\sim 65^\circ$  относительно вертикальной оси. Также из Рис. 30 в видно, что увеличение скорости сканирования приводит к смене конусообразных структур на продольные выступы худшей упорядоченности и невысокого профиля с углублениями в них. Как уже было указано ранее, падение упорядоченности с увеличением скорости вызвано уменьшением площади перекрытия между соседними импульсами, что не позволяет сформироваться доминирующему направлению структуры, которое могло бы поддерживать сильную положительную обратную связь. Дополнительное измерение профиля на АСМ позволило установить, что высота конических выступов составляет около 600 нм (Рис. 32).

Наблюдается формирование субструктуры малого периода для ТЛИППС, сформированных при скорости сканирования 10 мкм/с и выше (Рис. 33а). Данная субструктура с периодом около 150 нм, расположенная между выступами основной структуры, по всей видимости, является неоднородностями материала, лежащими под поверхностью. Такое предположение можно сделать из анализа СЭМ снимка с большим увеличением, представленным на Рис. 33б. В местах темных полос не наблюдается значительного изменения высоты рельефа, что свидетельствует о том, что причиной различия контраста является наличие неоднородностей в химическом составе материала.



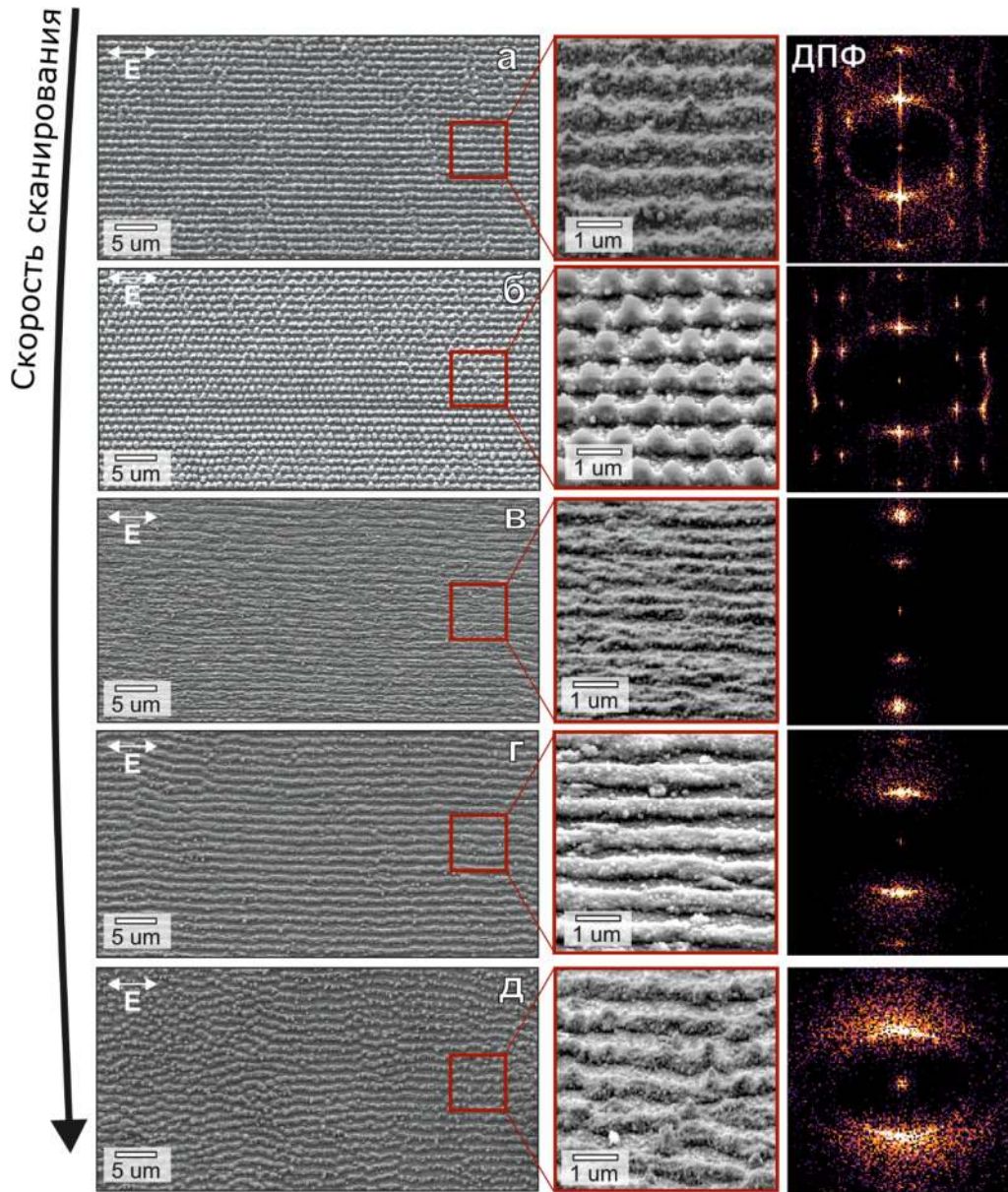


Рис. 30. СЭМ снимки ТЛИППС, записанных на пленке кремния толщиной 370 нм при  $E_p = 1,35$  мкДж и различных скоростях сканирования  $v$ : (а) 1 мкм/с, (б) 3 мкм/с, (в) 5 мкм/с, (г) 50 мкм/с, (д) 100 мкм/с. Съемка производилась по нормали сверху (левый столбец) и под углом  $45^\circ$  (средний столбец). В правом столбце представлен результат действия 2D-ДПФ на изображения из крайнего левого столбца.

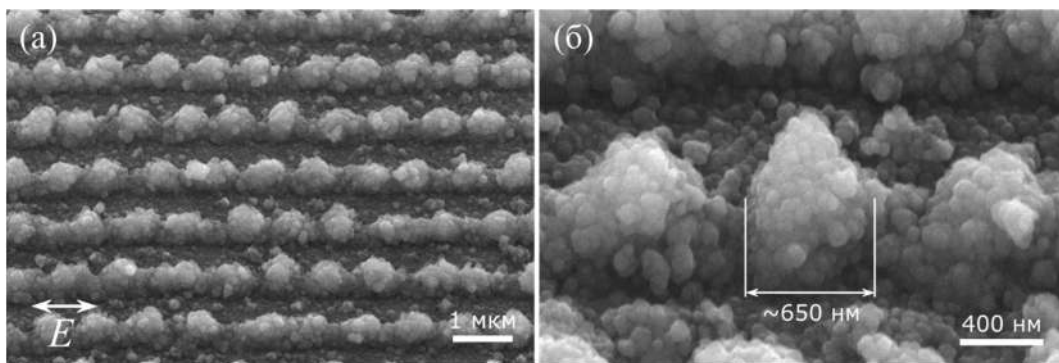


Рис. 31. СЭМ снимки ТЛИППС, записанных при  $v = 3$  мкм/с на пленке кремния толщиной 370 нм.

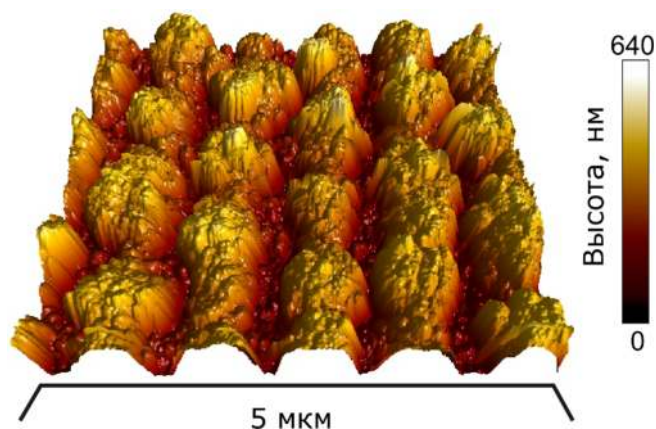


Рис. 32. АСМ изображение ТЛИППС, записанных на пленке кремния толщиной 370 нм при  $v = 3$  мкм/с.

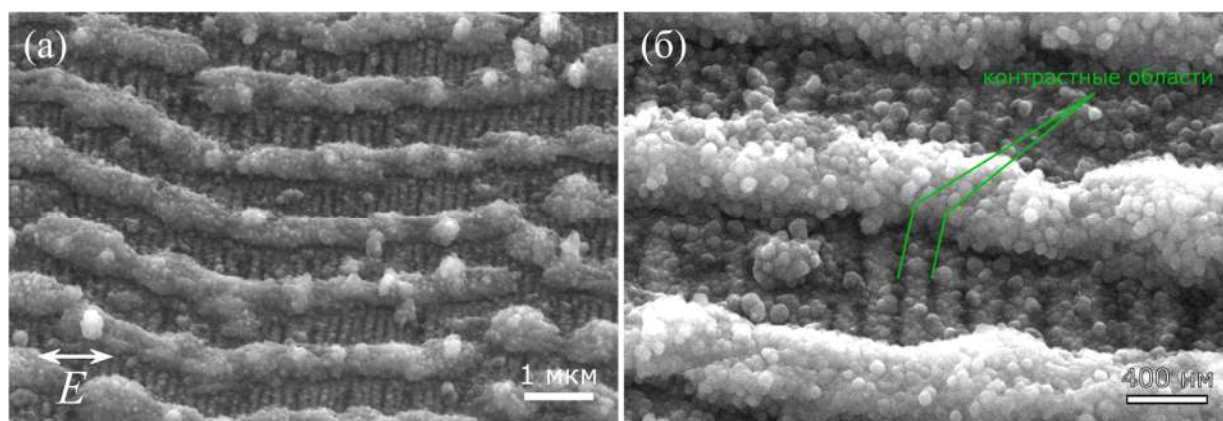


Рис. 33. СЭМ изображения с разным увеличением ТЛИППС, записанных на пленке кремния толщиной 370 нм при  $v = 75$  мкм/с.

С целью исследования внутренней структуры записанных ТЛИППС были произведены вырезы ионным пучком в двух плоскостях, перпендикулярных поверхности: перпендикулярно продольным выступам (параллельно оси  $x$  на Рис. 34а-в) и параллельно им (параллельно оси  $y$  на Рис. 34г). На полученных СЭМ снимках, сделанных под углом, также наблюдаются области с различным контрастом. Присутствуют подповерхностные включения, расположенные между выступами ТЛИППС с тем же периодом  $\sim 980$  нм (окрашены красным цветом на Рис. 34а-г). Причем при малых скоростях это изолированные включения (Рис. 34а), а увеличение скорости приводит к увеличению их объема (Рис. 34б) и слиянию (Рис. 34в). Проведенный микро-КРС анализ выявил наличие резкого пика в области  $518$   $\text{см}^{-1}$ , свидетельствующего о присутствии кристаллической фазы кремния в подповерхностной области (Рис. 34д). Этот пик отсутствует в спектре



исходной пленки без записанных ТЛИППС и также немного сдвинут в низкочастотную область относительно линии спектра референсной пластины монокристаллического кремния ( $521\text{ см}^{-1}$ ), что указывает на нанокристаллическую природу включений [76]. Двумерное распределение интенсивности КРС сигнала в области  $518\text{ см}^{-1}$ , приведенное во врезке на Рис. 34д, подтверждает наличие периодических подповерхностных включений с преобладающим содержанием нанокристаллов кремния, расположенных между выступами.

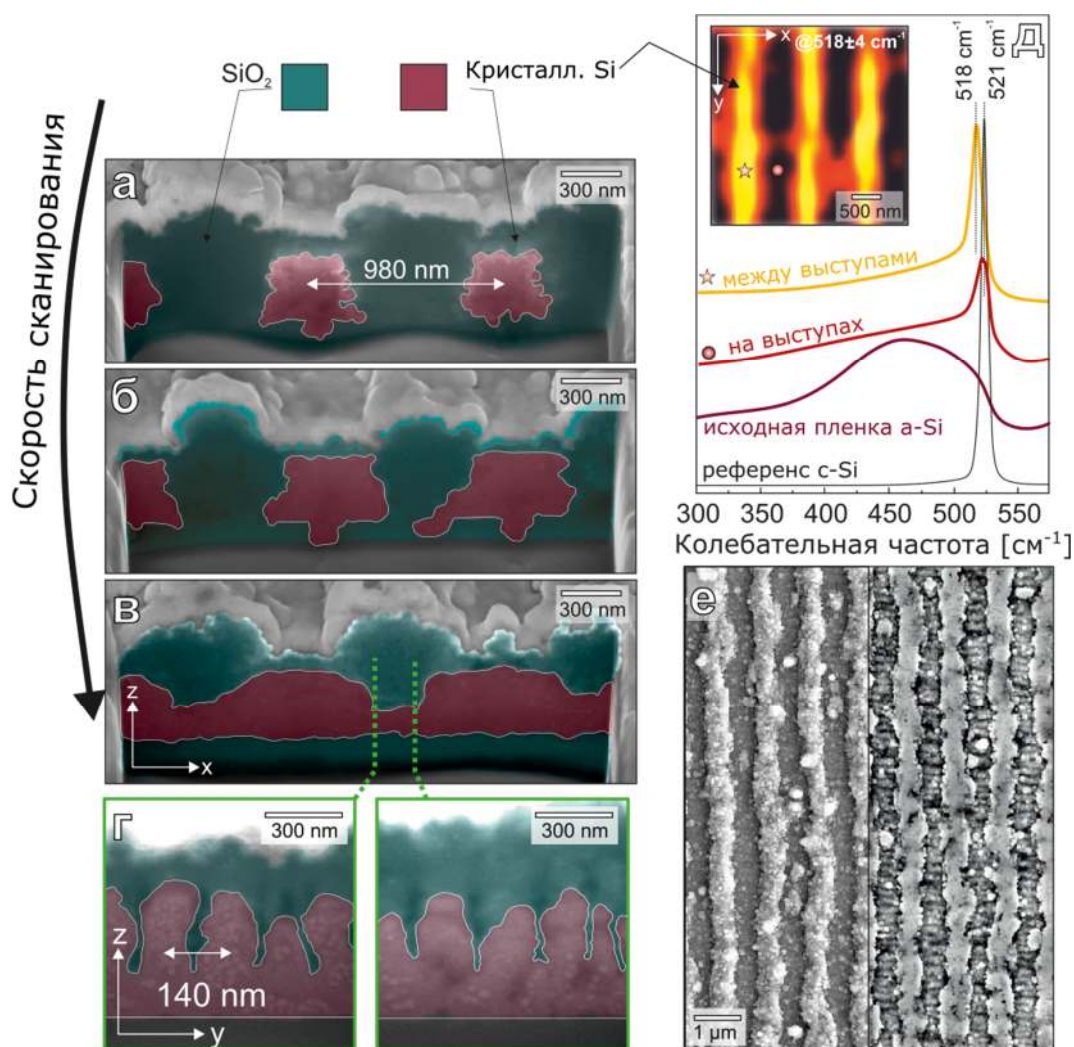


Рис. 34. (а)-(г) СЭМ изображения вырезов ТЛИППС, записанных на пленке кремния толщиной  $370\text{ нм}$  при  $E_p = 1,35\text{ мкДж}$  и  $v$ : (а)  $1\text{ мкм/с}$ , (б)  $3\text{ мкм/с}$ , (в)  $50\text{ мкм/с}$ ; (г) вырезы в той же структуре, что приведена на (в) вдоль направлений, обозначенных зеленым пунктиром. (д) спектры КРС для структуры с параметрами записи  $v = 3\text{ мкм/с}$ , соответствующие поверхностным выступам (красный) и области между ними (желтый), а также спектры исходной пленки и референсного кристаллического кремния; врезка – КРС карта, измеренная путем сканирования области той же структуры. (е) СЭМ изображения ТЛИППС ( $E_p = 1,35\text{ мкДж}$ ,  $v = 75\text{ мкм/с}$ ), полученных с детекторов рассеянных (слева) и вторичных (справа) электронов.

Также был проведен анализ ТЛИППС с помощью ЭДР спектроскопии, который показывает значительное увеличение содержания кислорода в составе структур (~60%) по сравнению с исходной пленкой кремния ( $\approx 14\%$ ) (Рис. 35). Из этого можно заключить, что материал, окружающий кристаллические включения, является оксидом кремния (область зеленого цвета на Рис. 34а-г).

Вырезы, произведенные вдоль выступов основной структуры, позволили выяснить, что субструктура с периодом  $\sim 150$  нм, наблюдаемая в виде темных полос на снимках СЭМ (Рис. 33), является периодической модуляцией подповерхностных кристаллических включений. Области модуляции расположены преимущественно между основными выступами. Это также подтверждается СЭМ изображением, снятым сверху по нормали к образцу и полученным с детектора вторичных электронов (Рис. 34е, справа).

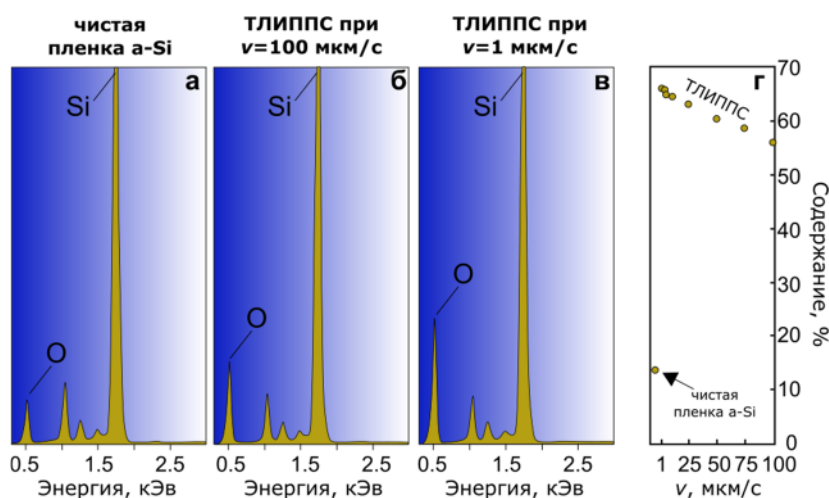


Рис. 35. Сравнительные ЭДР спектры: (а) исходной пленки аморфного кремния; ТЛИППС, записанных при  $E_p = 1,35$  мкДж и  $v$ : (б) 100 мкм/с, (в) 1 мкм/с; (г) относительное содержание кислорода, рассчитанное из ЭДР спектров в зависимости от скорости сканирования (каждая точка – усреднение по  $>30$  спектрам).

Данные экспериментальные результаты позволяют предложить механизм формирования лазерно-индуцированных структур на пленках кремния. Импульс лазерного излучения, падающий на поверхность пленки, интерферирует с поверхностной волной, вызванной локальными дипольными рассеивателями на поверхности (неоднородности, дефекты), в результате чего в максимумах интенсивности, ориентированных параллельно

поляризации, растет температура вследствие поглощения света. Последующие импульсы приводят к дальнейшему разогреву пленки. При достижении определенного порога высокая температура провоцирует окисление приповерхностного слоя кремния молекулами кислорода окружающего воздуха. Поскольку в сетку материала встраиваются новые атомы объем областей интенсивного окисления возрастает, что выражается в виде роста рельефа в интерференционных максимумах. Новообразованные поднятия рельефа усиливают рассеяние и интерференцию в данных местах, создавая положительную обратную связь и приводя к распространению параллельно направленной структуры. Если на единичную площадь поверхности попало достаточное количество импульсов, то есть скорость сканирования достаточно мала, то в данной области успевает оформиться преимущественное направление параллельных выступов, которое будет задавать интерференционную картину для соседних областей по ходу движения луча. Если же скорость слишком высока и число импульсов недостаточно для этого, то в морфологии будет преобладать хаотичная ориентация выступов, сформированная в начале окисления. При большом количестве импульсов оксидные выступы набирают существенную высоту, что затрудняет миграцию кислорода в глубину пленки. Это приводит к остановке процесса оксидации и роста структуры. При этом тепло, переданное в глубинные слои материала, и давление, оказываемое растущим оксидом сверху, способствует кристаллизации кремния преимущественно в промежутках между выступами. Механизм фазового перехода может быть, тем не менее, не термическим (с промежуточной фазой расплава), а обусловленным релаксацией электронно-дырочной плазмы в более стабильную кристаллическую фазу без расплавления кремния [77].

Наблюдаемая для определенных параметров записи субструктура в виде периодической модуляции кристаллических включений, ориентированная поперек оксидным выступам (Рис. 34г), может быть вызвана поглощением плазмонов-поляритонов (ПП), возбужденных на

случайных решетках на фото-возбужденном полупроводнике. При наличии уже сформированных выступов на поверхности ПП концентрируются в промежутках между выступами как в естественном волноводе [78]. При интерференции встречных ПП период субструктуры можно грубо оценить как  $\Lambda = \lambda/2n$ , где  $\lambda$  – длина волны падающего излучения,  $n$  – показатель преломления материала [78,79]. На длине волны используемого лазера (1026 нм)  $\text{Re}[n] \approx 3,5$  для кремния, тогда период субструктуры  $\Lambda \approx 150$  нм, что совпадает с экспериментальными значениями. Другой возможный механизм образования такой субструктуры может быть аналогичен процессу возникновения субволновых ЛИППС на диэлектриках, который заключается в появлении стоячей волны при отражении от наноразмерных областей плазмы, возникающих внутри слоя кристаллического кремния под действием интенсивного фс лазерного излучения [80]. Минимальная длина такого резонатора также оказывается равной  $\lambda/2n$ , что задает период структуры, формирующейся в результате абляции в пучностях стоячей волны. В данной работе, однако, для записи ТЛИППС мощность излучения устанавливается ниже порога абляции, поэтому поглощение излучения приводит не к выбросу материала, а к окислению кремния и модулированию лежащих под поверхностью кристаллических включений.

Периодическую модуляцию оксидных выступов по высоте, наблюдаемую для низких скоростей сканирования в виде конусообразных структур, можно объяснить эффектом гидродинамической неустойчивости Рэлея-Плато. Если предположить, что разогретые растущие оксидные выступы некоторое время пребывают в расплавленном состоянии, то при достижении ими определенного поперечного диаметра они могут распадаться на отдельные части с периодом, соответствующим наиболее быстрорастущей моде неустойчивости [81]. При более высоких скоростях сканирования поперечный размер расплавленного выступа становится достаточно мал, чтобы подавить модуляцию высоты, либо материал

оказывается недостаточно разогрет, чтобы перейти в жидкую фазу. В этом случае формируется структура обычной морфологии.

Приведенные рассуждения проиллюстрированы на Рис. 36, где показана роль описанных процессов в формировании лазерно-индуцированной структуры на пленке кремния. Таким образом, данный тип структур, предположительно, образуется в результате совместного действия сразу трех физических механизмов: окисления, кристаллизации и гидродинамической неустойчивости.

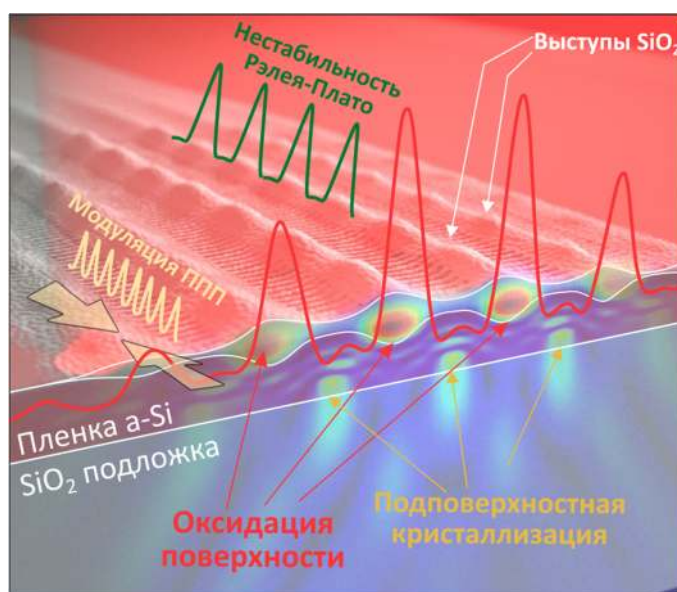


Рис. 36. Иллюстрация различных физических механизмов, предложенных для объяснения формирования комплексной морфологии ТЛИППС на пленке кремния.

Для исследования оптических свойств записанных структур были измерены спектры пропускания и отражения в диапазоне 450-1100 нм при нормальном падении. Приведенные на Рис. 37а графики показывают, что запись ТЛИППС на скорости 3 мкм/с на пленке аморфного кремния позволяет в некоторой степени выровнять спектр пропускания в данном диапазоне, а именно – увеличить пропускание в видимой области, что обусловлено формированием оксида и кристаллитов, и убрать пик в районе 850 нм, вызванный, по всей видимости, резонатором, образованным границами раздела пленки. Повышение скорости записи приводит к асимметрии спектра с уменьшением пропускания в видимой области и его



увеличением в ближнем ИК. С другой стороны, как видно из графиков на Рис. 37б, ТЛИППС, записанные при малых скоростях, позволяют кардинально снизить коэффициент отражения пленки и сделать его сравнимым, а в некотором диапазоне длин волн – даже меньшим, чем коэффициент отражения так называемого «черного» кремния (Рис. 37б), широко используемого в различных приложениях благодаря высокому уровню поглощения [82]. Кроме того, формирование конических микроструктур приводит к полному подавлению мод пленочного резонатора, присутствующих в случае чистой пленки и ТЛИППС, записанных при больших скоростях сканирования.

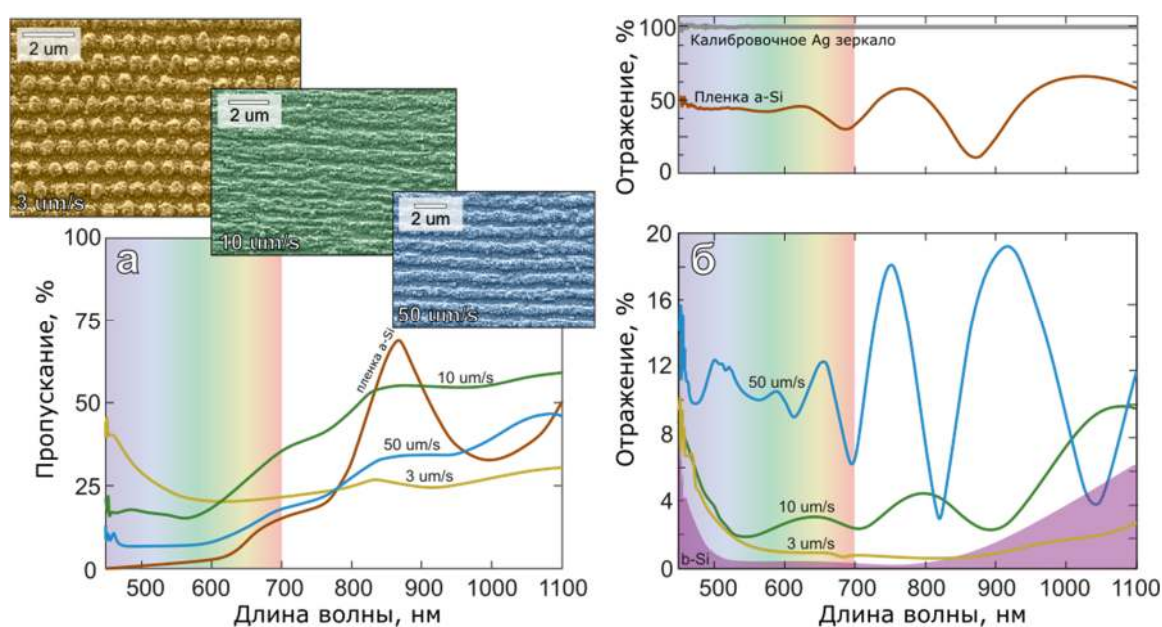


Рис. 37. Оптические свойства ТЛИППС, записанных на пленке кремния толщиной 370 нм при  $E_p = 1,35$  мкДж. (а) Коэффициент пропускания в зависимости от длины волны для структур, записанных при скоростях сканирования 3 мкм/с, 10 мкм/с, 50 мкм/с, а также чистой пленки (a-Si); (б) Коэффициент отражения тех же образцов с приведенным дополнительно спектром отражения «черного» кремния (b-Si).

Для изучения возможности использования рассматриваемых структур в сенсорных приложениях в сотрудничестве с М. В. Тутовым (ДВФУ) и А. Ю. Мироненко (ИХ ДВО РАН) были проведены эксперименты по измерению сигнала флуоресценции от тестового анализата, нанесенного виде раствора на поверхность ТЛИППС и затем дегидрированного. В качестве анализата использовался раствор различной концентрации спиролактаманного производного от органического красителя Родамин (RC), активированного



катионами золота  $\text{Au}^{3+}$ . В обычном состоянии RC находится в пространственной конфигурации, при которой флуоресценции не происходит. После связывания с двумя катионами золота молекула RC переходит в активное состояние и дает сильный сигнал флуоресценции под действием 532 нм накачки. В экспериментах использовался образец ТЛИППС, записанных при  $E_p = 1,35$  мкДж и  $v = 3$  мкм/с. Образец выдерживался в растворе в течение 1 минуты, затем высушивался на воздухе. Схематически процесс проиллюстрирован на Рис. 38а. В роли источника возбуждающего излучения использовался непрерывный лазер (Miles Griot), излучение которого фокусировалось на поверхность ТЛИППС через стеклянную подложку снизу (диаметр пятна  $\approx 400$  мкм), а сигнал флуоресценции собирался с противоположной стороны, то есть измерения производились по схеме «на просвет». Направление линейной поляризации излучения накачки устанавливалось вдоль направления выступов ТЛИППС. Флуоресценция регистрировалась с помощью объектива  $20\times$  (Nikon),  $\text{NA} = 0,3$ , волоконного световода и спектрометра Shamrock 303i (Andor), оборудованного ПЗС камерой Newton (Andor). Каждый спектр усреднялся по 10 однотипным измерениям. Было проведено несколько серий измерений с различной концентрацией катионов золота от 0 до 25 нмоль.

На Рис. 38б приведены спектры флуоресценции, измеренные для нескольких значений концентрации катионов. Из графиков видно, что сигнал значительно возрастает даже для малых концентраций аналита, в отличие от контрольных измерений, проведенных отдельно с раствором, где интенсивность флуоресценции изменяется на уровне шума (Рис. 38в). Анализируя зависимость сигнала флуоресценции от концентрации и принимая соотношение сигнал/шум равным 3, можно найти предел чувствительности данного сенсора – 0,5 нмоль. Подобный результат говорит о возможности использования конических ТЛИППС на кремнии в качестве платформы для метода поверхностно-усиленной флуоресценции с пределом чувствительности на два порядка больше, чем для методов на основе анализа

растворов, причем без существенного усложнения процедуры. Стоит заметить, что диапазон концентрации с приблизительно линейным изменением интенсивности составляет 10 нмоль (Рис. 38в). Эффект насыщения сигнала флуоресценции, наблюдаемый на Рис. 38в для значений  $>10$  нмоль может быть объяснен ограниченным количеством усиливающих точек – наноразмерных неоднородностей поверхности, которые, при осаждении молекулы красителя, приводят к локальному усилению поля. Кроме того, при большой концентрации могут формироваться кристаллы молекул  $Au_2RC$  с сильным подавлением флуоресценции.

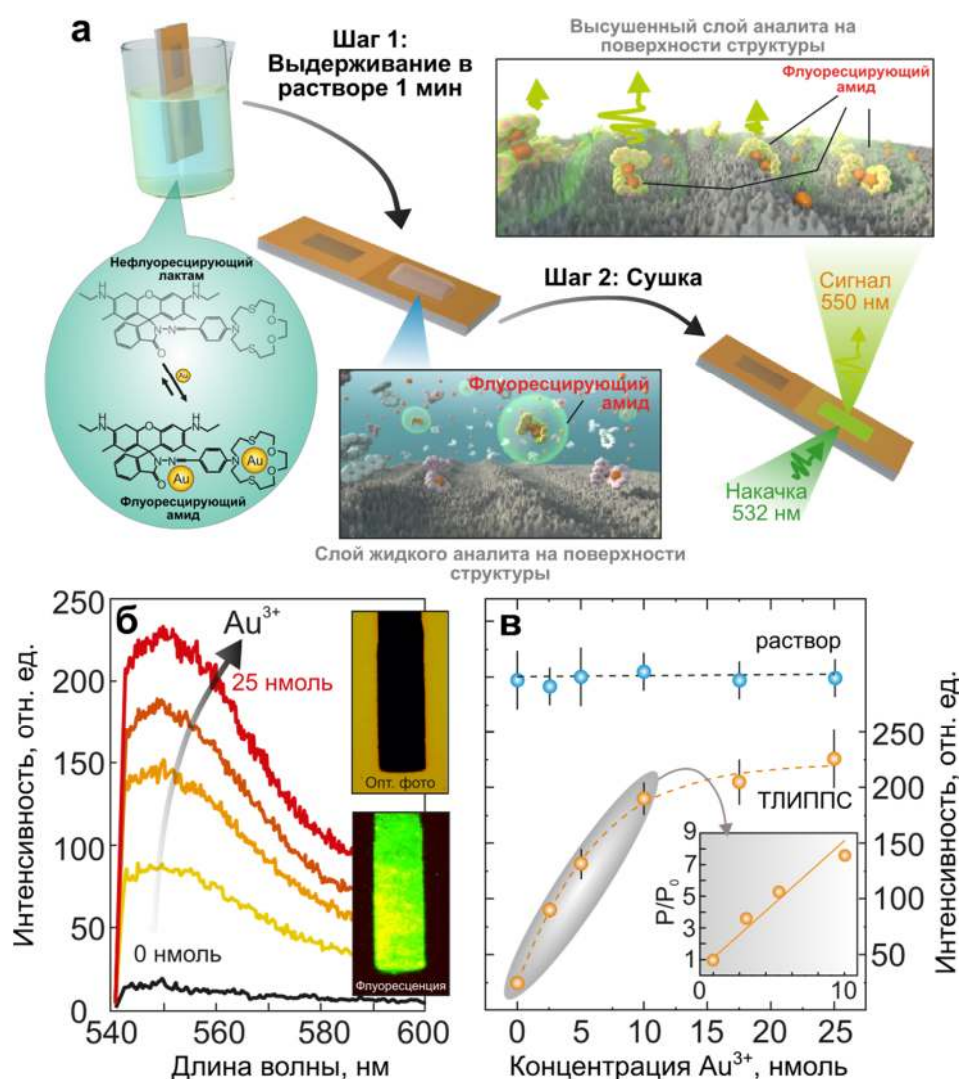


Рис. 38. Исследование сенсорных свойств ТЛИППС на кремнии. (а) Иллюстрация процесса нанесения анализта на структуру и измерения флуоресценции. (б) Спектры флуоресценции при различных концентрациях катионов золота  $Au^{3+}$  в растворе; во врезке приведены фотографии структуры размером  $60 \times 300 \text{ мкм}^2$  при внешнем освещении и при измерении флуоресценции. (в) Зависимость усредненной интенсивности флуоресценции от концентрации  $Au^{3+}$ ; во врезке приведен нормированный график зависимости для интервала с около-линейным откликом.

### **3.2. Лазерно-индуцированная кристаллизация пленки аморфного кремния (a-Si).**

При изучении формирования ЛИППС на пленках a-Si были обнаружены режимы лазерной обработки образцов, при которых не происходило образования каких-либо структур на поверхности, однако наблюдалась модификация пленки в области воздействия, выраженная в увеличении пропускания в видимом диапазоне. Данный феномен обратил на себя внимание с учетом следующих особенностей: модифицированная область была достаточно равномерной, процесс происходил на высоких скоростях сканирования около 1 мм/с, что представляет интерес с точки зрения возможных практических применений. Было решено более детально исследовать данный эффект поскольку существовала неоднозначность в его причинах: он мог быть вызван как окислением кремния с образованием SiO<sub>2</sub>, так и переходом аморфной фазы в кристаллическую, а также совместным действием этих двух процессов.

Образец пленки аморфного кремния (a-Si) толщиной 365 нм, напыленного на предметное стекло методом магнетронного напыления, подвергался лазерной обработке по схеме и с параметрами излучения, описанными в разделе выше. Отличием от предыдущих экспериментов, где исследовалось формирование ЛИППС, являлась высокая скорость сканирования  $v$  – около 1 мм/с. При данной скорости и энергии импульса  $E_p = 1,5$  мкДж не происходило формирование ЛИППС, а также какой-либо иной структуры рельефа. Была записана серия областей модифицированной пленки кремния с различной скоростью, мощностью и шагом  $\Delta y$  между соседними треками сканирования (Рис. 39). Следующие параметры были выбраны в качестве оптимальных:  $E_p = 1,5$  мкДж,  $v = 1$  мм/с,  $\Delta y = 30$  мкм.

Перекрывание соседних треков с шагом 30 мкм при эффективной ширине трека ~100 мкм позволило получить сплошную область модификации с достаточной однородностью размером 6x10 мм (Рис. 40), которая

использовалась в дальнейшем анализе. Анализ морфологии модифицированной пленки на АСМ, исследование химического состава, а также измерение оптических спектров проводилось в сотрудничестве с А. А. Кучмижаком (ДВФУ) и Е. В. Мицаем (ИХ ДВО РАН).

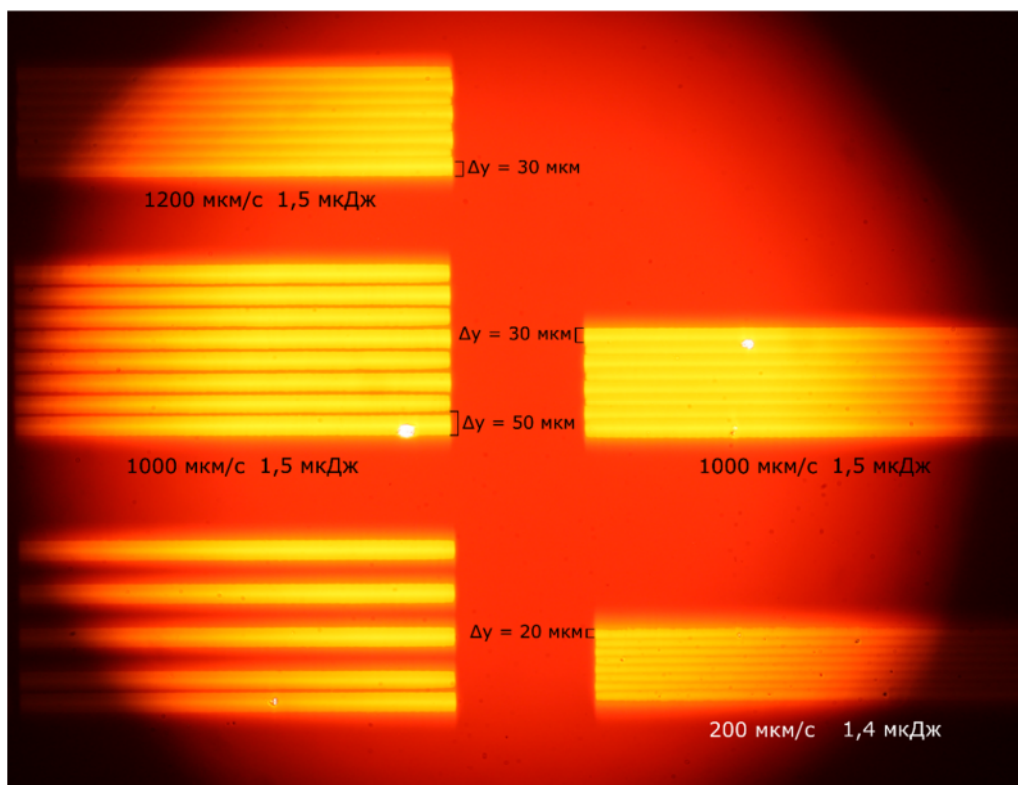


Рис. 39. Фотография областей модифицированного кремния с различными параметрами, полученная на оптическом микроскопе в проходящем свете.

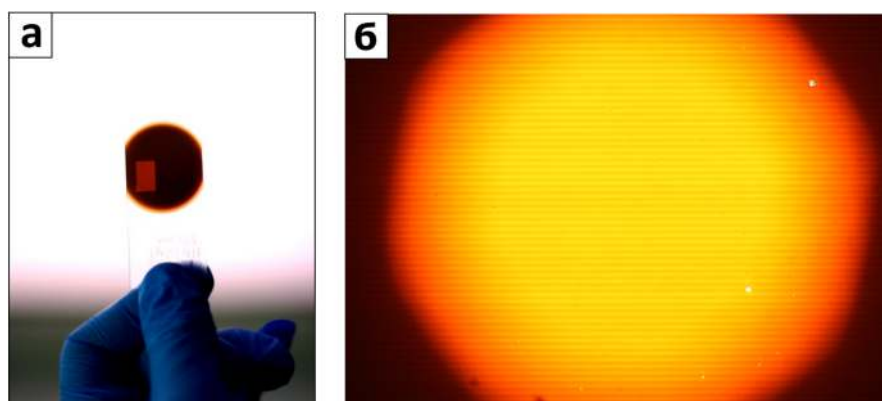


Рис. 40. (а) Макро-фото образца пленки a-Si с модифицированной прямоугольной областью 6x10 мм, (б) данная область под микроскопом.

Наблюдение на СЭМ не выявило каких-либо существенных изменений морфологии поверхности при сравнении исходной пленки и области, обработанной лазером. Сравнительный анализ на АСМ показал незначительное повышение шероховатости поверхности ( $R_a$ ) с 0,5 до 1,3 нм

(Рис. 41а и б) после лазерной обработки. Подобное увеличение шероховатости может быть отнесено к появлению некоторого количества наночастиц  $\text{SiO}_2$ , образованных в результате оксидации  $\text{a-Si}$  в местах локального усиления поля на наноразмерных неоднородностях. Незначительное увеличение содержания кислорода также подтверждается результатами ЭДР спектроскопии: для оценки химического состава ЭДР-анализ проводился при ускоряющем напряжении 3 кВ, чтобы минимизировать влияние подложки. Результаты показали незначительное увеличение доли кислорода в области после лазерного облучения (с 6,5 до 7,5 ат.%), потенциально указывающее на образование окисленного слоя нанометровой толщины (атомный процент Si составил 93%), что, однако, недостаточно для формирования высококонтрастной области модификации видимой в эксперименте. Тем не менее, наблюдаемый уровень шероховатости поверхности  $R_a = 1,3$  нм по крайней мере на порядок ниже, чем демонстрировалось ранее в работах по лазерно-индуцированной кристаллизации пленок  $\text{a-Si}$  с использованием фс импульсов ближнего ИК диапазона при комнатной температуре на воздухе ( $R_a \sim 28$  нм [83] или  $\sim 150$  нм [84]). В предыдущих публикациях сообщалось, что шероховатость поверхности увеличивается с увеличением плотности энергии излучения [85], однако, используемая в данном исследовании плотность энергии ( $150$  мДж/см<sup>2</sup>) выше, чем использованная в работе [83], где она составляла около  $70$  мДж/см<sup>2</sup>. Таким образом, причинами на порядок более низкого  $R_a$  могут быть более гладкая исходная поверхность  $\text{a-Si}$  и более низкая скорость сканирования.

Проведенный анализ образца методом КРС спектроскопии позволил выявить, что в основе лазерной модификации лежит переход кремния из аморфной фазы в поликристаллическую (поли-Si). Репрезентативные усредненные КР спектры исходного  $\text{a-Si}$  и образовавшегося поли-Si показаны на Рис. 41г. По сравнению с необработанной пленкой  $\text{a-Si}$ , которая имела только широкую полосу КРС сигнала низкой интенсивности с центром на

480  $\text{см}^{-1}$ , лазерно-индуцированный поли-Si демонстрирует острый пик на частоте 518  $\text{см}^{-1}$ , который немного смещен относительно эталонного значения для монокристаллического Si (c-Si), равного 520,8  $\text{см}^{-1}$  (показано вертикальной прямой на Рис. 41г). Этот спектральный сдвиг указывает на наличие нанокристаллической фазы кремния с предполагаемым размером нанокристаллитов около 10 нм согласно [76]. Картирование интенсивности данной полосы КР спектра (518±4  $\text{см}^{-1}$ ) вблизи границы между исходной пленкой и модифицированной областью позволило наглядно разделить области поли-Si и a-Si фаз (Рис. 41в).

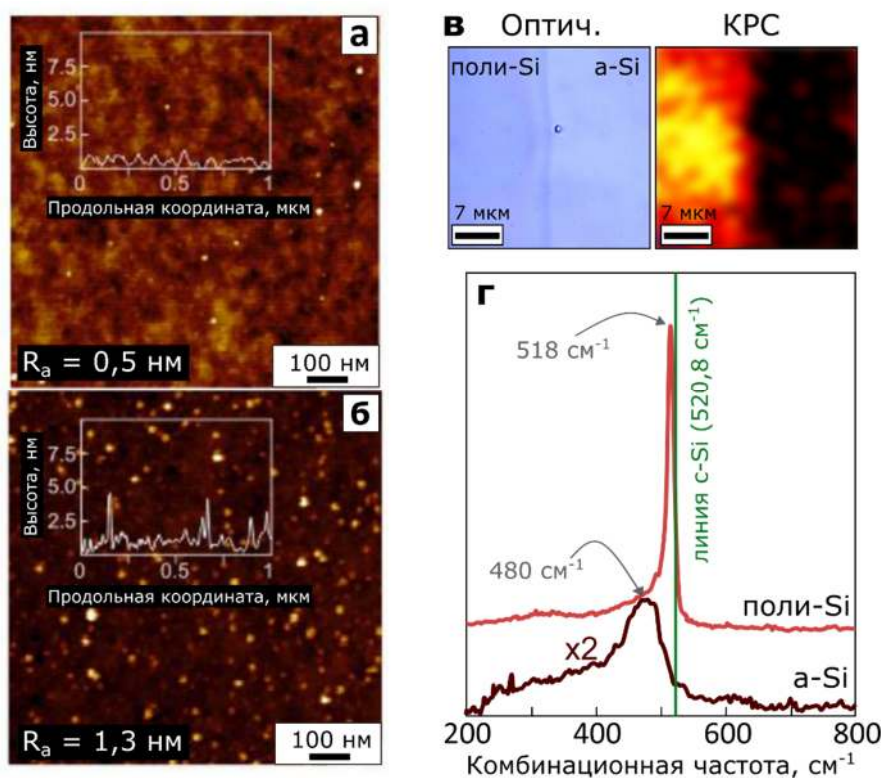


Рис. 41. (а) и (б): Изображения с АСМ для оценки морфологии поверхности и шероховатости исходной пленки a-Si (а) и после лазерной обработки (б); (в) скоррелированные изображения границы модифицированной области в оптическом микроскопе и в виде двумерного распределения интенсивности КР сигнала на частоте 518±4  $\text{см}^{-1}$ ; (г) КР спектры исходного a-Si и лазерно-индуцированного поли-Si.

Оптические свойства исследовались путем измерения спектров отражения/пропускания. На Рис. 42а и б приведены соответствующие графики. Можно видеть, что спектры пропускания и отражения как в случае исходной пленки, так и после лазерного воздействия, демонстрируют типичные модуляции, соответствующие пленочному резонатору Фабри-



Перо. В то же время, для лазерно-индуцированного поли-Si амплитуда модуляции увеличивается (особенно в видимой области спектра), что указывает на некоторое уменьшение коэффициента экстинкции  $k$ . Кроме того, отчетливое смещение в коротковолновую область спектров отражения/пропускания, наблюдаемое для пленки поли-Si (по сравнению со спектрами исходного a-Si), указывает на соответствующее изменение показателя преломления  $n$ .

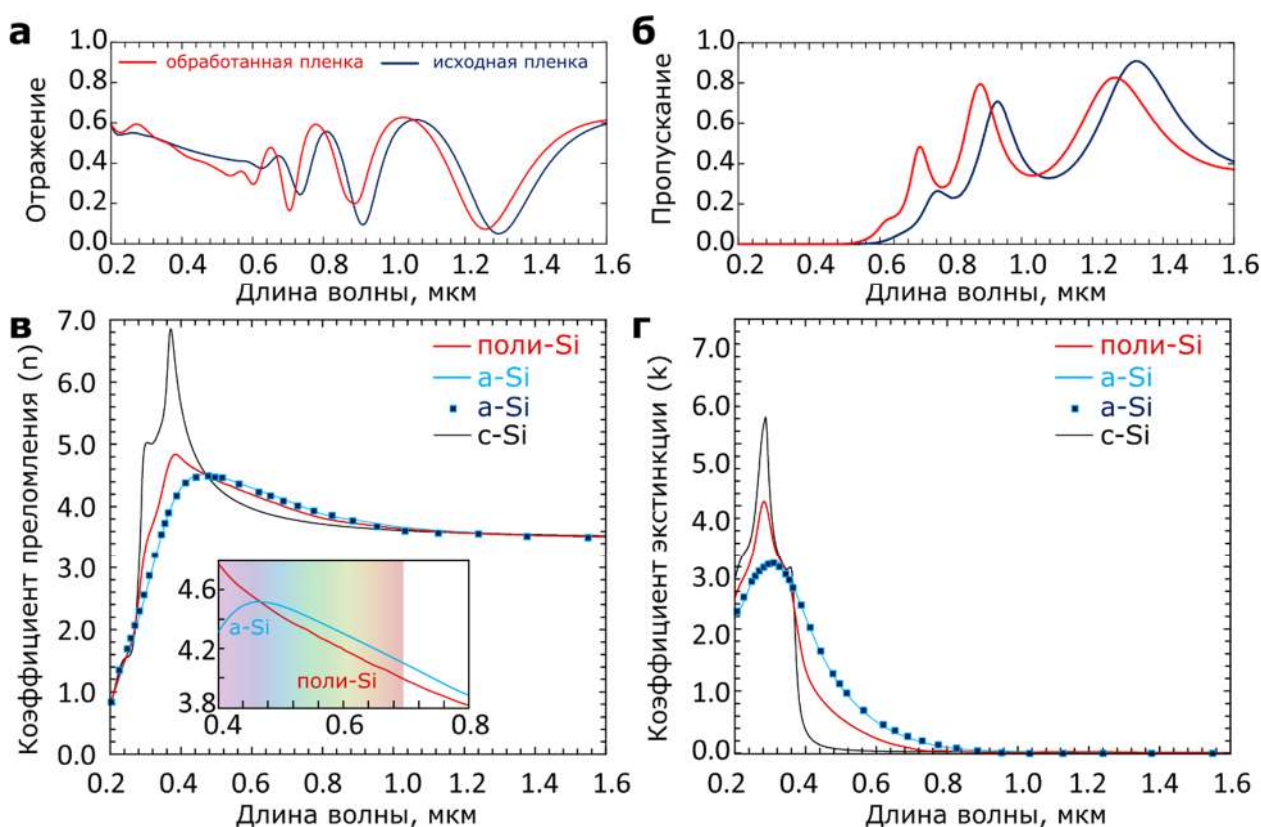


Рис. 42. Спектры отражения (а) и пропускания (б), измеренные от пленки a-Si, подвергшейся лазерной обработке (красная кривая) и исходной необлученной пленки (синяя кривая). (в) Показатель преломления  $n$  и (г) коэффициент экстинкции  $k$  исходной пленки a-Si (голубая кривая) и подвергшейся лазерному облучению (красная кривая), рассчитанные из измеренных спектров (а, б); также приведены литературные данные для a-Si (синие маркеры) [86] и монокристаллического Si (черная кривая) [87]; во врезке на рисунке (в) показана разница между показателями преломления исходной и кристаллизованной пленки в видимом диапазоне.

На основе полученных спектров отражения/пропускания были вычислены показатель преломления  $n$  и коэффициент экстинкции  $k$  в зависимости от длины волны с использованием общего фотометрического подхода [88]. Результаты этих расчетов приведены на Рис. 42в и г вместе со справочными данными для пленки аморфного [86] и объемного

монокристаллического кремния [87]. Примечательно, что полученные спектральные кривые для исходной пленки a-Si полностью совпадают с соответствующими справочными данными [86], что свидетельствует о правильности измерений и расчетов. Как видно из Рис. 42, в случае поли-Si коэффициент экстинкции  $k$  уменьшается вдвое в видимой области спектра. Вычисленный показатель преломления  $n$  также уменьшается по сравнению с исходной пленкой примерно на 0,1 единицы в видимом спектральном диапазоне (при длине волны  $>500$  нм) и увеличивается в значительной степени в коротковолновой части спектра, повторяя аналогичную тенденцию для монокристаллического Si. Эти особенности характерны для поликристаллического кремния и в целом согласуются с ранее опубликованными исследованиями пленок, подвергнутых лазерному отжигу [89]. Систематические измерения различных участков на поверхности области поли-Si также показали, что средняя толщина кристаллизованной пленки составляет  $360 \pm 5$  нм, что близко к толщине исходного a-Si. Небольшое уменьшение высоты может свидетельствовать об усадке пленки при отжиге [90]. Однако аналогичное отклонение по высоте было обнаружено и при измерении пробных оптических спектров исходной пленки a-Si. Кроме того, измерения профиля на АСМ, проведенные на границе между поли- и a-Si (показанной на Рис. 41в), не выявили заметных изменений высоты. Исходя из этого усадку нельзя надежно идентифицировать в данном эксперименте.

Тот факт, что при используемой энергии импульса 1,5 мкДж при меньших скоростях сканирования (1-100 мкм/с) происходило формирование ЛИППС, свидетельствует о наличии определенного порога по скорости для данного процесса кристаллизации пленки аморфного кремния. Кроме того, минимальный временной интервал между двумя соседними импульсами, определяемый частотой следования, использованной в экспериментах (200 кГц), был на несколько порядков больше по сравнению с длительностью характерных лазерно-индуцированных процессов, происходящих в



аморфных пленках, таких как термализация/плавление (электрон-фононное взаимодействие) и повторное затвердевание, которые имеют пикосекундные и наносекундные характерные времена соответственно [91]. В этом отношении другие параметры лазерной обработки (энергия импульса и скорость сканирования) могут быть легко оптимизированы для меньшей частоты повторения для достижения аналогичной кристаллизации пленок аморфного Si. Если говорить о возможных преимуществах такого метода лазерного отжига в практических применениях, то, учитывая используемые параметры обработки ( $F = 150$  мДж/см<sup>2</sup>,  $\lambda = 1026$  нм,  $\tau = 230$  фс,  $f = 200$  кГц), максимальная температура на поверхности пленки оценивается примерно в 700 °С в соответствии с литературными данными [92]. Это значение значительно ниже температуры плавления кремния (1400 °С) и соответствует температуре, связанной с процессами твердофазной кристаллизации [93]. Важно отметить, что из-за низкой диффузии тепла при возбуждении фс-лазером реальная температура вблизи границы раздела пленка-стеклянная подложка может быть еще ниже, что делает данный метод перспективным для изготовления низкотемпературного поликристаллического кремния на полимерных подложках, который является в настоящий момент многообещающим материалом для полимерных гибких дисплеев [94].

### ***3.3. Формирование высокоаспектных ЛИППС на поверхности объемного кристаллического кремния (c-Si), покрытого пленкой Hf.***

Исследовавшиеся образцы представляли собой пленки Hf различной толщины ( $20 \leq d_{\text{Hf}} \leq 500$  нм), нанесенные на пластины монокристаллического Si методом магнетронного напыления. В экспериментах использовался астигматический гауссов пучок и длина волны  $\lambda = 1026$  нм аналогично экспериментам, описанным в предыдущих разделах. С учетом максимальной частоты следования импульсов  $f = 200$  кГц, применявшейся при записи, и скорости сканирования до 2000 мкм/с, максимальная производительность структурирования поверхности составила около 0,2 мм<sup>2</sup>/с. Энергия импульса  $E_p$  изменялась в диапазоне 1,3–2,5 мкДж, что дает плотность энергии  $F =$

150–280 мДж/см<sup>2</sup>. Формирование структур проводилось либо в окружающем воздухе, либо в азотной атмосфере под давлением. Анализ морфологии записанных ЛИППС, а также численные расчеты проводились в сотрудничестве с А. А. Кучмижаком и А. Ю. Жижченко (ДВФУ).

Серия СЭМ изображений, приведенных на Рис. 43, демонстрирует разнообразие поверхностных морфологий, которые могут быть получены на пленке Hf толщиной 20 нм, путем варьирования двух основных параметров лазерной записи: энергии импульса  $E_p$  и скорости сканирования образца  $v$ . В частности, малые энергии ( $E_p \approx 1,38$  мкДж) и большое перекрытие импульсов (при скоростях сканирования в диапазоне  $v = 1–10$  мкм/с) позволяют получать термохимические ЛИППС с периодичностью  $\Lambda_{\parallel} = 960 \pm 20$  нм и ориентацией вдоль направления поляризации падающего излучения (Рис. 43а). Примечательную однородность ТЛИППС, состоящих из параллельных выступов окисленного материала, можно объяснить сильной положительной обратной связью, реализуемой при значительном перекрытии падающих импульсов (большое число падающих импульсов на единицу площади поверхности). После появления упорядоченных окисленных выступов в интерференционных максимумах последующее медленное сканирование лазерным лучом позволяет воспроизвести такие возвышения при сохранении сильной обратной связи [11]. Ухудшение однородности ТЛИППС при более высоких скоростях сканирования и более высоких  $E_p$  свидетельствует о снижении положительной обратной связи (Рис. 43б). Наряду с этим появляется слабоупорядоченная периодическая модуляция, ориентированная перпендикулярно вектору поляризации, что можно наблюдать на соответствующем снимке СЭМ (Рис. 43б). Примечательно, что при несколько большей энергии импульса ( $E_p > 1,5$  мкДж) и более высоких скоростях сканирования ( $>100$  мкм/с) такая перпендикулярная структура становится доминирующей с формированием высокоупорядоченной решетки с околотовновым периодом  $\Lambda_{\perp} = 950 \pm 10$  нм ( $\lambda/1,08$ ), СЭМ изображение которой приведено на Рис. 43в.

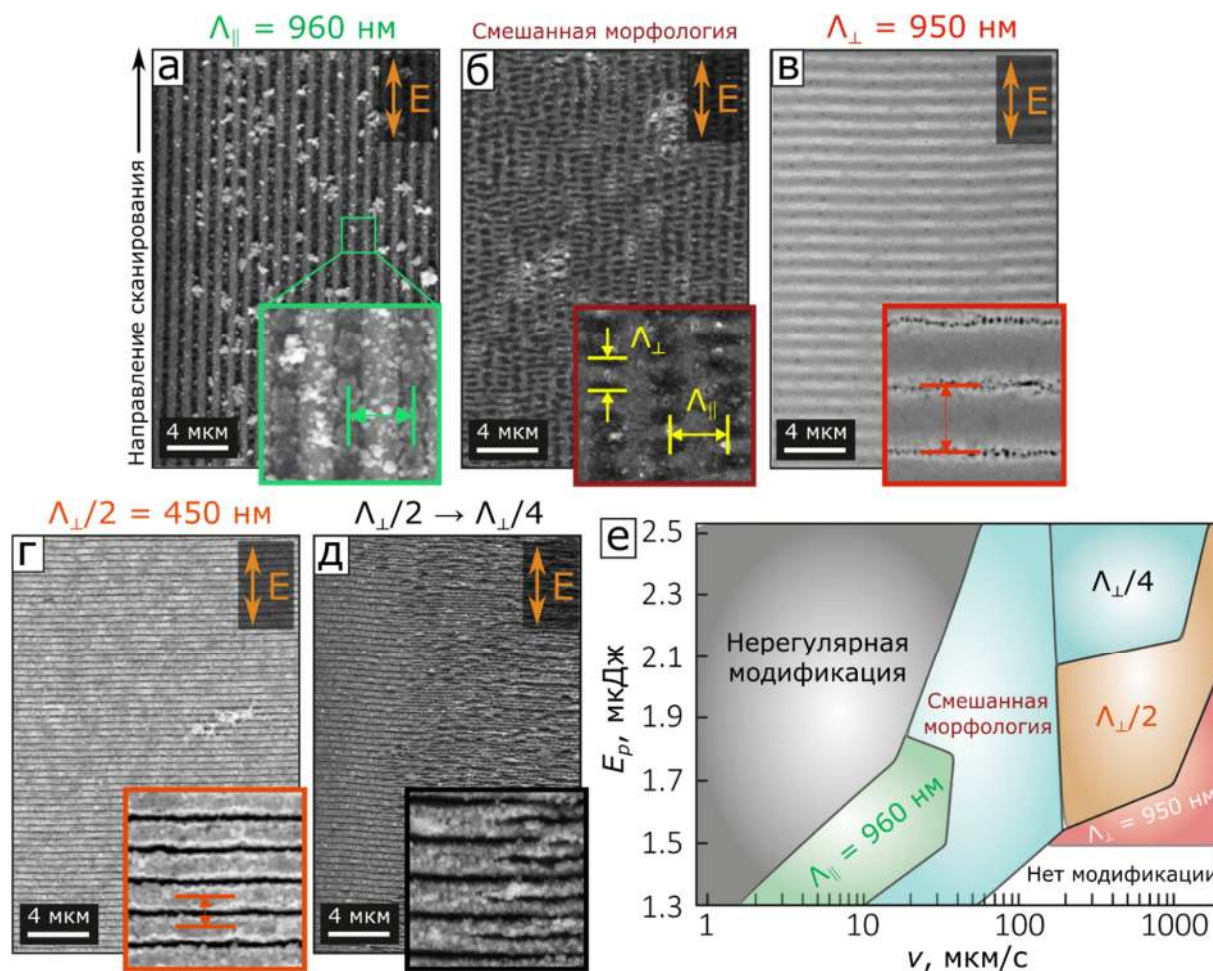


Рис. 43. (а-д) СЭМ снимки ЛИППС, записанных на пленке Hf толщиной 20 нм, напыленной на монокристалл Si, при следующих значениях энергии импульса  $E_p$  и скорости сканирования  $v$ : (а) 1,5 мкДж, 5 мкм/с, (б) 1,5 мкДж, 50 мкм/с, (в) 1,63 мкДж, 300 мкм/с, (г) 1,88 мкДж, 500 мкм/с, (д) 2,1 мкДж, 500 мкм/с. (е) Режимная карта получаемых типов ЛИППС при изменении параметров лазерной обработки ( $E_p$  и  $v$ ).

Увеличение энергии импульса позволяет получать высокоупорядоченные ЛИППС с аналогичной ориентацией и приблизительно вдвое меньшим периодом  $\Lambda_{\perp} \approx 450 \pm 5$  нм ( $\lambda/2,28$ ) (Рис. 43г). При дальнейшем увеличении  $E_p$  регулярность таких решеток ухудшается за счет растрескивания надвое каждого промежутка между углублениями (светлые области на врезке Рис. 43г), что приводит к образованию неоднородных периодических структур с визуально вдвое меньшим периодом  $\sim 225$  нм (Рис. 43д).

Проведенные систематические измерения структур, записанных при вариации энергии импульса  $E_p$  и скорости сканирования  $v$  ( $>100$  комбинаций), позволили составить карту параметров, иллюстрирующую

переход между различными типами ЛИППС (Рис. 43е). Как можно видеть, оптимизируя  $E_p$  и  $\nu$ , возможно добиться формирования регулярных абляционных ЛИППС (с  $\Lambda_{\perp} \approx 950$  и  $450$  нм) при максимальной скорости сканирования  $\nu = 2000$  мкм/с, что демонстрирует устойчивость режима формирования высокоупорядоченных структур в широком диапазоне параметров и его перспективность для дальнейшего повышения производительности записи.

Для исследования внутренней морфологии полученных структур с периодом  $\Lambda_{\perp} \approx 450$  нм были сделаны поперечные вырезы сфокусированным ионным пучком в области записанных ЛИППС, предварительно покрытых слоем платины. Углубления на поверхности пленки Hf уходят внутрь кремниевой пластины, имея высокое аспектное соотношение. Средняя ширина данных углублений составляет  $80 \pm 20$  нм. Учитывая субволновой период записанной решетки и ее ориентацию относительно линейной поляризации, для теоретического описания наблюдаемого упорядочения ЛИППС можно рассмотреть различные варианты возбуждения поверхностных волн. В частности, пленка Hf толщиной  $20$  нм имеет коэффициент пропускания около  $0,15$  при  $\lambda = 1026$  нм, что указывает на возможность возбуждения плазмонной моды на границе Si-Hf, и формирования подповерхностной модуляции интенсивности, возникающей за счет интерференции этой плазмонной волны с падающим излучением. Однако, грубая оценка периода модуляции интенсивности, ожидаемой на границе раздела объемных материалов, соответствующая длине волны плазмона  $\lambda_{spp} = 2\pi/k_s$ , где  $k_s$  определяется по формуле (2), дает существенно меньшее значение периода ЛИППС  $\approx 300$  нм при использовании следующих значений диэлектрической проницаемости для Hf и c-Si ( $\lambda = 1026$  нм):  $\epsilon_{Hf} = -3,55 + i28,15$  [95],  $\epsilon_{Si} = 12,67$  [87].

Возникновение интерференционной картины с бóльшим периодом, равным наблюдаемому экспериментально значению  $\Lambda_{\perp} \approx 450$  нм, может быть

объяснено изменением оптических свойств c-Si либо при его фотовозбуждении [96], либо при образовании соединений  $\text{Hf}_x\text{Si}_y$  [97]. В предположении неизменности свойств Hf, можно оценить концентрацию фотоиндуцированных свободных электронов  $n_{e\_Si}$  в кремнии, необходимую для получения оптических параметров Si, соответствующих периоду  $\Lambda_{\perp} \approx 450$  нм. Диэлектрическую проницаемость кремния можно записать в модели Друде в виде [98]:

$$\varepsilon_{Si}^* = \varepsilon_{Si} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma)},$$

где  $\varepsilon_{Si}$  – проницаемость Si в состоянии без фотовозбуждения для данной  $\omega = 2\pi c/\lambda$ ,  $c$  – скорость света,  $\Gamma = 1/\tau$ ,  $\tau$  – время свободного пробега электрона,  $\omega_p = \sqrt{4\pi e^2 n_{e\_Si}/m_e^*}$  – плазменная частота,  $e$  – заряд электрона,  $m_e^*$  – эффективная масса свободного электрона. Используя в расчетах следующие значения параметров:  $m_e^* = 0,26m_e$  [99], где  $m_e$  – масса электрона,  $\varepsilon_{Si} = 12,67$  [87], в качестве варьируемых величин остаются  $n_{e\_Si}$  и  $\tau$ . Типичные значения для  $\tau$  в литературе по фотовозбуждению кремния фемтосекундными лазерными импульсами ИК и видимого диапазона составляют порядка нескольких фс [98,100]. Взяв за оценочное значение  $\tau = 3$  фс, путем подгонки получим концентрацию свободных электронов  $n_{e\_Si} \approx 2 \times 10^{21}$  см<sup>-3</sup>, приводящую к диэлектрической проницаемости фотовозбужденного кремния  $\varepsilon_{Si}^* = 5,5 + i1,3$ , которая дает требуемый период  $\Lambda_{\perp} = \lambda_{spp} = 450$  нм. Данное значение  $n_{e\_Si}$  согласуется с литературными данными по лазерной модификации c-Si импульсами фс длительности ближнего ИК диапазона при близкой к используемой в данной работе величине плотности энергии [96,100].

Кроме эффекта возникновения фотоиндуцированной электронной плазмы в кремнии, для объяснения наблюдаемой морфологии можно учесть, что эффективный показатель преломления  $n_{eff}$  плазмонной моды на границе Hf-Si зависит от толщины пленки гафния  $d_{\text{Hf}}$ , что задает периодичность

интерференционной картины в виде  $\lambda/n_{\text{eff}}$ . С помощью численного расчета (Mode Solutions, Ansys, Inc.) был проведен модовый анализ для рассматриваемой границы Hf-Si и получена зависимость  $n_{\text{eff}}(d_{\text{Hf}})$  (Рис. 44б, синяя кривая). Как можно видеть, при  $d_{\text{Hf}} > 100$  нм расчетный период ЛИППС не изменяется с толщиной пленки и составляет  $\Lambda_{\perp} \propto \lambda/n_{\text{eff}} \approx 300$  нм, соответствующий случаю границы раздела полубесконечных сред. Следует отметить, что пленки гафния такой толщины уже полностью непрозрачны при  $\lambda = 1026$  нм, что сводит к минимуму возможность развития сценария формирования интерференционной картины на границе Hf-Si. Для более тонких пленок Hf  $n_{\text{eff}}$  соответствующей плазмонной моды уменьшается, что делает возможной периодичность ЛИППС, близкую к экспериментально наблюдаемой ( $\Lambda_{\perp} \approx 450$  нм). Однако, согласно результатам моделирования, при толщине пленки гафния  $d_{\text{Hf}} < 30$  нм возбуждение плазмонной моды на границе Hf-Si уже невозможно.

С целью проверки найденной расчетной зависимости периода ЛИППС от толщины пленки Hf были проведены сравнительные эксперименты по записи ЛИППС на пленках с толщиной  $d_{\text{Hf}} = 150$  и 500 нм. Соответствующие структуры, полученные с теми же параметрами обработки ( $E_p = 2,3$  мкДж и  $v = 1$  мм/с), показаны на Рис. 44а (центральное и правое изображения), демонстрирующем формирование ЛИППС с аналогичной ориентацией, но с худшей упорядоченностью. Усредненная периодичность  $\Lambda_{\perp}$  полученных ЛИППС оказалась равной  $440 \pm 15$  и  $480 \pm 25$  нм для пленок Hf толщиной 150 и 500 нм соответственно. Эти результаты свидетельствуют о сходстве ЛИППС, возникающих на поверхности полупрозрачной ( $d_{\text{Hf}} = 20$  нм) и полностью непрозрачной пленки Hf ( $d_{\text{Hf}} = 150, 500$  нм), что позволяет предположить, что наблюдаемая морфология вряд ли может быть вызвана интерференцией с участием плазмонной моды, распространяющейся на границе Hf-Si. Это предположение подтверждается при анализе серии поперечных вырезов структур (Рис. 44а, нижний ряд), где глубина канавок в кремнии постепенно

уменьшается с увеличением толщины пленки Hf, в то время как для пленки гафния толщиной 500 нм модификации подложки Si не наблюдается.

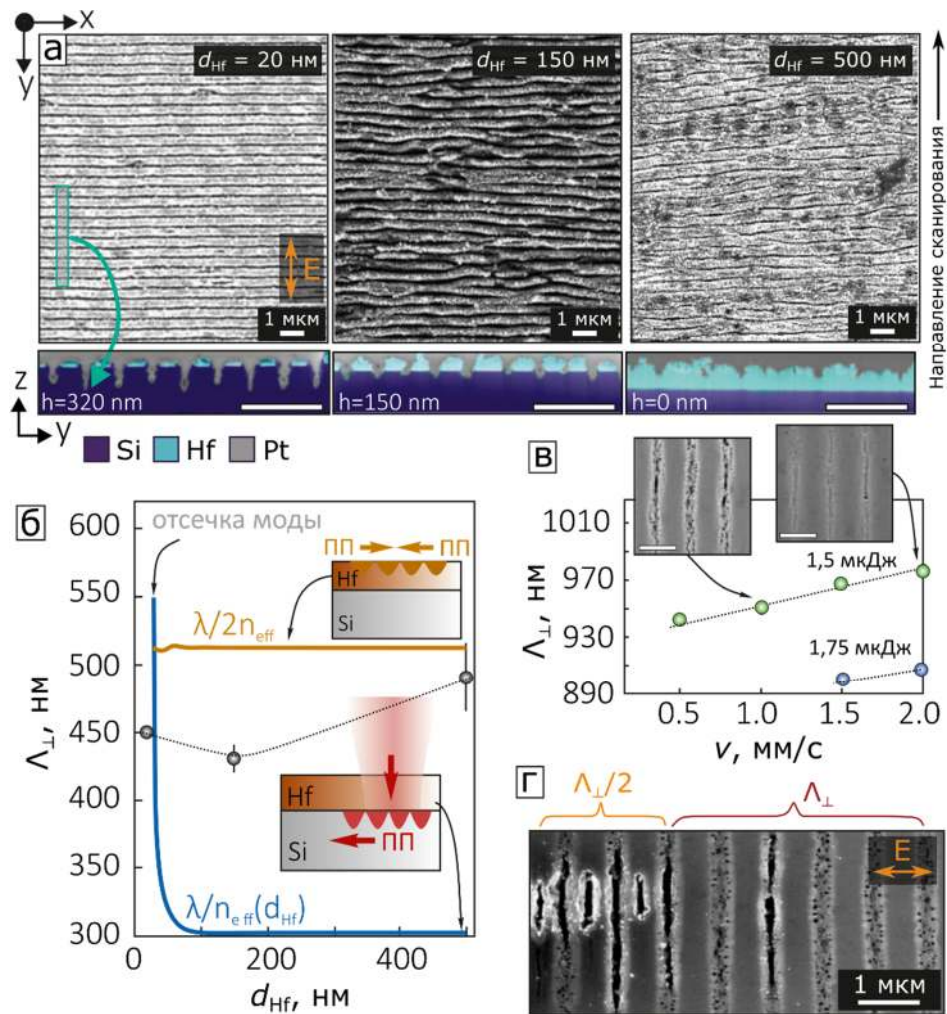


Рис. 44. (а) Снимки СЭМ ЛИППС, сформированных при параметрах записи  $E_p = 2,3$  мкДж,  $\nu = 1$  мм/с на пленках Hf различной толщины:  $d_{Hf} = 20$  (слева), 150 (в центре) и 500 нм (справа). Внизу приведены соответствующие СЭМ вырезов структур, выполненных поперек направления ЛИППС, предварительно покрытых слоем Pt; для наглядности различные материалы представлены цветами (масштабный отрезок – 1 мкм). (б) Экспериментальная (точки) и теоретические (сплошные кривые) зависимости периода ЛИППС  $\Lambda_{\perp}$  от толщины пленки гафния  $d_{Hf}$  (ПП – поверхностный плазмон). (в) Зависимость периода ЛИППС с околотоволновой периодичностью  $\Lambda_{\perp} \sim \lambda$  от скорости сканирования  $\nu$  при различной энергии импульса записывающего излучения; вставки – СЭМ снимки соответствующих структур (масштабный отрезок – 1 мкм). (г) Снимок СЭМ участка ЛИППС, записанных при  $E_p = 1,75$  мкДж,  $\nu = 300$  мкм/с, демонстрирующий переход от периодичности  $\Lambda_{\perp}$  к  $\Lambda_{\perp}/2$ .

Для объяснения наблюдаемой морфологии ЛИППС целесообразно рассматривать только поверхностную моду, возбуждаемую на границе воздух-металл, в то время как подложка c-Si, предположительно, будет оказывать слабое влияние на процесс формирования структур. Эффективный



показатель преломления  $n_{\text{eff}}$  этой моды составляет 1,002 для пленок с  $d_{\text{Hf}} < 100$  нм согласно проведенному модовому анализу (Рис. 44б, оранжевая кривая), что указывает на то, что наблюдаемый период ЛИППС  $\Lambda_{\perp} = 450\text{--}500$  нм потенциально может быть объяснен удвоением периода ЛИППС с  $\Lambda_{\perp} \approx 950$  нм (см. Рис. 43в и е). Такие структуры с  $\Lambda_{\perp} = 450$  нм, записанные на поверхности пленок Hf толщиной 20 нм, демонстрируют высокую регулярность. Как только первоначальная однородная поверхностная решетка с малой глубиной модуляции сформирована, эффективность перекачки энергии падающего света в поверхностные плазмоны увеличивается. Это приводит к формированию модуляции интенсивности с большей амплитудой с периодичностью  $\lambda/2n_{\text{eff}}$ , вызванной интерференцией поверхностных плазмонов, распространяющихся во встречных направлениях. Данный сценарий хорошо объясняет периодичность ЛИППС  $\Lambda_{\perp} \approx 480$  нм, наблюдаемую для пленок Hf толщиной 500 нм (Рис. 44б). Между тем, для более тонких пленок гафния ( $d_{\text{Hf}} < 150$  нм) измеренный период несколько меньше –  $\approx 450$  нм, что потенциально свидетельствует о соответствующем уменьшении начального периода решетки  $\Lambda_{\perp}$  от  $\lambda/n_{\text{eff}}$  до  $\approx 900$  нм. Такое постепенное уменьшение периода модуляции интенсивности экспериментально наблюдается для ЛИППС с околотоволновой периодичностью, полученных на поверхности пленок Hf толщиной 20 нм, при увеличении энергии импульса  $E_p$  и числа импульсов на единицу площади (уменьшение скорости  $v$ ; Рис. 44в). Это, в частности, указывает на то, что имеет место фото-(термо-)модификация оптических свойств системы Hf/Si. Хотя для соответствующего моделирования лазерно-индуцированных изменений свойств исследуемых материалов требуются более подробные исследования, выходящие за рамки данной работы, экспериментально наблюдалась возможность получения структуры с  $\Lambda_{\perp} \approx 900$  нм и ее последующее удвоение, подтверждающее предлагаемый механизм формирования высокоупорядоченных субволновых ЛИППС (см. Рис. 44г).



Следует отметить, что Hf представляет собой тугоплавкий металл, с температурами плавления 2500 К и кипения 4876 К (для сравнения, Si плавится при 1683 К и кипит при 3533 К). Это означает, что после лазерного воздействия расплавленный Si остается закрытым тугоплавкой пленкой, и обычный механизм охлаждения путем испарения начинает работать не сразу [101]. Задержка вскипания и испарения может привести к сильному перегреву расплавленного Si до разрыва покрывающей пленки Hf. Поскольку поверхность не остывает, тепло диффундирует от поверхности и увеличивает толщину расплавленного слоя, что, предположительно, обеспечивает гораздо большую глубину канавок структуры по сравнению с теми, которые обычно наблюдаются для абляционных ЛИППС. Как только пленка Hf теряет целостность либо за счет давления расширяющегося Si, либо достигая своей температуры плавления, приводя к образованию периодической структуры (см. Рис. 43в), начинается испарение Si в образовавшийся канал, аналогично процессу формирования парогазового канала при глубокой лазерной сварке (при котором возможно соотношение сторон  $>10$ ) [102,103]. Это испарение вызывает давление отдачи, которое стабилизирует стенки канавок и предотвращает их смыкание до момента затвердевания кремния [42].

При записи в окружающем воздухе выброс перегретого Si из канавок под действием давления отдачи и его быстрое окисление обычно приводит к образованию налета частиц  $\text{SiO}_2$  на поверхности (Рис. 43а, б и г), что может приводить к ухудшению упорядоченности формируемых ЛИППС, особенно в случае записи протяженных по площади структур. Для снижения дефектности были проведены аналогичные эксперименты по записи ЛИППС в атмосфере азота. Как можно видеть на СЭМ-изображении ЛИППС, полученных при  $E_p = 2,5$  мкДж и  $v = 2000$  мкм/с, структуры обладают исключительно высоким качеством и однородностью (см. изображение ДПФ во врезке на Рис. 45а). Подобно ЛИППС, записанным в атмосфере воздуха, сформированные поверхностные структуры сохраняют периодичность  $\Lambda_{\perp} \approx$

450±5 нм, что, в частности, указывает на незначительную роль окисления (Hf, либо Si) в процессе формирования данного типа ЛИППС.

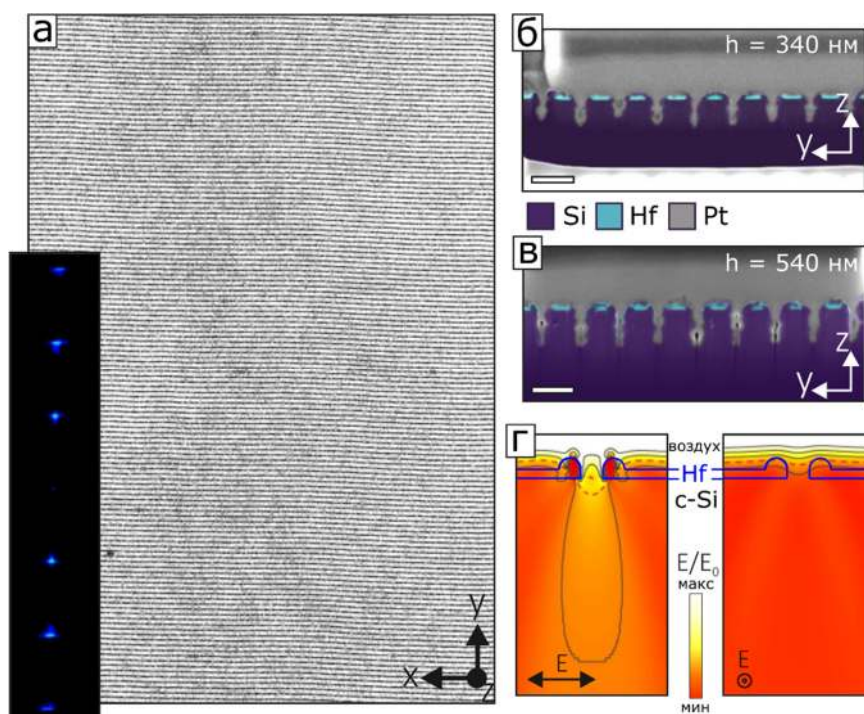


Рис. 45. (а) Снимок СЭМ ЛИППС, сформированных на пленке Hf толщиной 20 нм в атмосфере азота с параметрами записи:  $E_p = 2,5$  мкДж,  $v = 2$  мм/с; на врезке представлен результат действия ДПФ. (б) и (в) СЭМ изображение поперечных разрезов ЛИППС, полученных в атмосфере азота при  $E_p = 2,5$  мкДж и (б)  $v = 2000$  мкм/с, (в)  $v = 700$  мкм/с (масштабный отрезок – 500 нм). (г) Распределение нормированной амплитуды электрического поля  $E/E_0$  при падении плоской монохроматической волны на щель шириной 100 нм в пленке Hf, расположенной на объемном c-Si, для линейной поляризации, направленной поперек (левый рисунок) и вдоль (правый рисунок) оси щели.

С точки зрения практической применимости продемонстрированной технологии создания периодических структур важно контролировать глубину канавок  $h$  (или соотношение  $h/\Lambda$ ), на которую должны влиять параметры лазерной обработки (скорость сканирования  $v$  и энергия импульса  $E_p$ ). СЭМ снимки поперечных вырезов ЛИППС, записанных при фиксированной энергии  $E_p = 2,5$  мкДж и различной скорости сканирования приведены на Рис. 45б и в. Как можно видеть, при использовании более низких скоростей (большее число импульсов на единицу площади) глубину канавок можно постепенно увеличивать с  $340 \pm 20$  до  $560 \pm 20$  нм, что позволяет создавать воспроизводимую периодическую морфологию на объемном c-Si с аспектным соотношением  $h/\Lambda \approx 1,24$ , при этом отношение

глубины к ширине канавок достигает 8. Увеличение глубины канавок ЛИППС происходит при многоимпульсной абляции материала, чему способствует поляризационно-зависимое проникновение поля в образующуюся выемку [104]. В частности, при ориентации вектора электрического поля падающего импульса вдоль оси канавки ЛИППС излучение практически не проникает внутрь области, занимаемой Si. Напротив, для лазерного излучения, поляризованного перпендикулярно ориентации линий ЛИППС, падающее поле проникает внутрь кремния на существенную глубину, способствуя углублению канавки при многоимпульсном воздействии. Эти рассуждения подкрепляются численным моделированием пространственного распределения нормированной амплитуды электрического поля ( $E/E_0$ ) в объеме c-Si в случае различного направления поляризации плоской волны, падающей на щель в пленке Hf шириной 100 нм (см. кривые равной амплитуды поля на Рис. 45г).

Принимая во внимание высокую однородность получаемых периодических структур, а также с учетом масштабируемости процесса их создания и примечательной морфологии с высоким соотношением сторон (отношение глубины к периоду до 1,24 и отношение глубины к ширине до 8), данная технология записи ЛИППС имеет перспективы практического применения в оптоэлектронике, нанофотонике и сенсорике. Например, подобные решетки с большим аспектным соотношением на кремнии можно использовать для повышения эффективности солнечных элементов и фотодетекторов вследствие увеличенного поглощения [105]. Кроме того, субволновые решетки являются ключевыми элементами интегральной фотоники на основе кремния, такой как волноводные разветвители, частотные фильтры, поляризационные светоделители и полностью диэлектрические метаповерхности [106,107]. Наконец, кремниевые решетки с высоким отношением глубины канавок к их ширине (таком, как продемонстрировано в данной работе) могут использоваться в качестве шаблонов (клише) для формирования соответствующего периодического

паттерна на мягких органических материалах, в том числе органических красителях [108].

**Заключение к Главе 3.** Представлены результаты по записи термохимических и абляционных ЛИППС на пленках аморфного кремния (a-Si) и образце кристаллического кремния (c-Si), покрытого тонкой пленкой Hf. Впервые продемонстрировано формирование двумерных ТЛИППС с гексагональной периодичностью на пленке a-Si при однократном сканировании лазерным пучком. Данные структуры образуются в результате процессов окисления и кристаллизации и обладают антиотражающими свойствами. Продemonстрировано применение полученных на пленке a-Si ТЛИППС в методе флуоресцентной спектроскопии для повышения чувствительности измерения концентрации тестового анализата. Обнаружен режим лазерно-индуцированной кристаллизации пленки a-Si без образования ЛИППС с минимальным повышением шероховатости поверхности. ЛИППС, сформированные на c-Si, покрытом пленкой Hf (толщина 20 нм), демонстрируют богатую морфологию в зависимости от параметров лазерного облучения (энергия импульса, скорость сканирования): наблюдаются как термохимические, так и абляционные ЛИППС с различным периодом. Абляционные ЛИППС с периодом около 450 нм  $\sim \lambda/2$  распространяются на значительную глубину внутрь c-Si, а также примечательны своей высокой упорядоченностью, бездефектностью (при записи в атмосфере азота) и большим аспектным отношением глубины к ширине.

## Заключение

В ходе проведенных работ были достигнуты следующие результаты:

### 1) Сформированы и исследованы термохимические лазерно-индуцированные поверхностные периодические структуры (ТЛИПС) на пленках металлов (Cr, Hf, Ti).

- Обнаруженная зависимость периода ТЛИПС от толщины пленки в случае Cr может быть объяснена выявленным изменением относительного содержания оксидов  $\text{CrO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$  в сформированных выступах структур, что подтверждается результатами численного моделирования.
- В связи с эффектом диссипации тепла в пленке Cr снижение частоты следования импульсов приводит к ухудшению упорядоченности ТЛИПС. Использование астигматического гауссова пучка позволяет увеличить производительность записи структур на 2 порядка по сравнению с гауссовым пучком круглого сечения.
- Благодаря более низкой теплоемкости и теплопроводности Hf на данном металле возможно формирование ТЛИПС с на порядок большей скоростью, по сравнению с Cr. Кроме того, в случае Hf, повышение скорости сканирования до 2 мм/с приводит к формированию выраженной перпендикулярной субструктуры с малым периодом  $\sim \lambda/7$ .
- Обнаруженная линейная зависимость периода ТЛИПС, сформированных на пленке Ti, от длины волны лазерного излучения имеет электромагнитную природу, что подтверждается результатами численного моделирования. Запись в различных газовых средах (воздух, вакуум, азот) приводит к изменению морфологии образующихся структур, а также к образованию ТЛИПС с комплексным составом  $\text{TiO}_2/\text{TiN}$  в случае азотной среды.

## 2) Сформированы и исследованы ЛИППС на поверхности полупроводника (Si).

- На пленке аморфного Si получены ТЛИППС, состоящие из оксидных микроконусов с гексагональной периодичностью и подповерхностных периодических включений поликристаллической фазы. Запись таких ТЛИППС существенным образом изменяет оптические свойства исходной пленки a-Si, а также позволяет использовать структурированную поверхность для повышения чувствительности в методе флуоресцентного анализа.
- Облучение фс лазерными импульсами пленки a-Si при высокой скорости сканирования (1 мм/с) приводит к равномерной кристаллизации с минимальным изменением шероховатости поверхности, что может быть перспективным для получения поликристаллического кремния на полимерных подложках.
- Наблюдается формирование разнообразных типов ЛИППС на тонкой пленке Hf, напыленной на c-Si, в зависимости от энергии записывающего импульса  $E_p$  и скорости сканирования  $v$ : при малых  $E_p$  и  $v$  образуются термохимические ЛИППС с периодом  $\sim\lambda$ , тогда как для высоких  $E_p$  и  $v$  наблюдаются ЛИППС абляционного типа с периодом  $\sim\lambda, \lambda/2, \lambda/4$ . Использование азотной атмосферы позволяет снизить эффективность окисления и получить бездефектные субволновые ( $\lambda/2,3$ ) абляционные ЛИППС с высоким аспектным соотношением  $\sim 8$ .

Автор выражает благодарность своему научному руководителю, к.ф.-м.н. Достовалову Александру Владимировичу за общее руководство, всестороннюю поддержку, постановку интересных задач и неоценимую помощь в работе. Автор искренне признателен коллегам, принимавшим прямое участие в экспериментальной, теоретической работе и обсуждении результатов, а именно: сотрудникам ИАиЭ СО РАН к.ф.-м.н. К. А. Окотрубу, к.ф.-м.н. С. Л. Микерину, к.ф.-м.н. В. С. Терентьеву, А. Э. Симанчуку, К. С.

Распопину, И. Я. Вево, сотрудникам ДВФУ и ИХ ДВО РАН к.ф.-м.н. А. А. Кучмижаку, к.ф.-м.н. Е. В. Мицаю, к.ф.-м.н. А. Ю. Жижченко, к.х.н. М. В. Тутову, к.ф.-м.н. А. Ю. Мироненко. Также хотелось бы поблагодарить к.т.н. Д. А. Синёва и д.ф.-м.н. Д. А. Шапиро за ценные замечания касательно текста диссертационной работы и плодотворные обсуждения результатов. Автор признателен д.т.н. В. П. Королькову за полезные советы и рекомендации при выполнении работы, а также за помощь при обсуждении и интерпретации результатов. Наконец, необходимо поблагодарить весь коллектив лаборатории волоконной оптики ИАиЭ СО РАН, на базе которой выполнялась данная диссертационная работа, а также ее заведующего – чл.-корр. С. А. Бабина, за комфортные условия работы и доброжелательную атмосферу.

## Литература

1. Birnbaum M. Semiconductor Surface Damage Produced by Ruby Lasers // Journal of Applied Physics. American Institute of Physics, 1965. Vol. 36, № 11. P. 3688–3689.
2. Bonse J. et al. Sub-100-nm laser-induced periodic surface structures upon irradiation of titanium by Ti:sapphire femtosecond laser pulses in air // Appl. Phys. A. 2013. Vol. 110, № 3. P. 547–551.
3. Bonse J., Rosenfeld A., Krüger J. On the role of surface plasmon polaritons in the formation of laser-induced periodic surface structures upon irradiation of silicon by femtosecond-laser pulses // Journal of Applied Physics. 2009. Vol. 106, № 10. P. 104910.
4. Höhm S. et al. Femtosecond laser-induced periodic surface structures on silica // Journal of Applied Physics. American Institute of Physics, 2012. Vol. 112, № 1. P. 014901.
5. Bonse J. et al. Femtosecond laser-induced periodic surface structures // Journal of Laser Applications. Laser Institute of America, 2012. Vol. 24, № 4. P. 042006.
6. Bizi-Bandoki P. et al. Modifications of roughness and wettability properties of metals induced by femtosecond laser treatment // Applied Surface Science. 2011. Vol. 257, № 12. P. 5213–5218.
7. Vorobyev A.Y., Guo C. Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications // Laser & Photonics Reviews. 2013. Vol. 7, № 3. P. 385–407.
8. Fadeeva E. et al. Selective Cell Control by Surface Structuring for Orthopedic Applications // Journal of Adhesion Science and Technology. Taylor & Francis, 2010. Vol. 24, № 13–14. P. 2257–2270.
9. Bonse J. et al. Femtosecond laser-induced periodic surface structures on steel and titanium alloy for tribological applications // Appl. Phys. A. 2014. Vol. 117, № 1. P. 103–110.
10. Camacho-López S. et al. Polarization-dependent single-beam laser-induced grating-like effects on titanium films // Applied Surface Science. 2008. Vol. 255, № 5, Part 2. P. 3028–3032.
11. Öktem B. et al. Nonlinear laser lithography for indefinitely large-area nanostructuring with femtosecond pulses // Nat Photon. 2013. Vol. 7, № 11. P. 897–901.
12. Dostovalov A.V., Korolkov V.P., Babin S.A. Formation of thermochemical laser-induced periodic surface structures on Ti films by a femtosecond IR Gaussian beam: regimes, limiting factors, and optical properties // Appl. Phys. B. 2017. Vol. 123, № 1. P. 30.
13. Dostovalov A.V. et al. Study of the formation of thermochemical laser-induced periodic surface structures on Cr, Ti, Ni and NiCr films under femtosecond irradiation // Quantum Electron. 2017. Vol. 47, № 7. P. 631.



14. Birnbaum M. Modulation of the Reflectivity of Semiconductors // Journal of Applied Physics. American Institute of Physics, 1965. Vol. 36, № 2. P. 657–658.
15. Bertolotti M. et al. Electron microscope observation of laser damage on germanium // Radiation Effects. Taylor & Francis, 1969. Vol. 1, № 3. P. 161–171.
16. Gurevich E.L., Gurevich S.V. Laser Induced Periodic Surface Structures induced by surface plasmons coupled via roughness // Applied Surface Science. 2014. Vol. 302. P. 118–123.
17. Emmony D.C., Howson R.P., Willis L.J. Laser mirror damage in germanium at 10.6  $\mu\text{m}$  // Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics, 1973. Vol. 23, № 11. P. 598–600.
18. Leamy H.J. et al. Periodic regrowth phenomena produced by laser annealing of ion-implanted silicon // Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics, 1978. Vol. 32, № 9. P. 535–537.
19. Jain A.K. et al. Periodic surface ripples in laser-treated aluminum and their use to determine absorbed power // Journal of Applied Physics. American Institute of Physics, 1981. Vol. 52, № 7. P. 4882–4884.
20. Koo J.C., Slusher R.E. Diffraction from laser-induced deformation on reflective surfaces // Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics, 1976. Vol. 28, № 10. P. 614–616.
21. Isenor N.R. CO<sub>2</sub> laser-produced ripple patterns on NixP<sub>1-x</sub> surfaces // Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics, 1977. Vol. 31, № 3. P. 148–150.
22. Maracas G.N. et al. On the origin of periodic surface structure of laser-annealed semiconductors // Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics, 1978. Vol. 33, № 5. P. 453–455.
23. Young J.F. et al. Periodic Surface Damage in Germanium: The Spectrum in  $\text{K} \rightarrow \text{Space}$  and Its Theoretical Interpretation // MRS Online Proceedings Library. 1981. Vol. 4. P. 233–237.
24. Коченгина М.К. et al. Возбуждение поверхностных и волноводных мод интенсивным лазерным излучением и их влияние на характер поверхностного разрушения конденсированных сред // Тезисы докладов V Всесоюз. совещания по нерезонансному взаимодействию оптического излучения с веществом. Ленинград, 1981. P. 381.
25. Sipe J.E. et al. Laser-induced periodic surface structure. I. Theory // Phys. Rev. B. 1983. Vol. 27, № 2. P. 1141–1154.
26. Young J.F. et al. Laser-induced periodic surface damage and radiation remnants // Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics, 1982. Vol. 41, № 3. P. 261–264.
27. Young J.F. et al. Laser-induced periodic surface structure. II. Experiments on Ge, Si, Al, and brass // Phys. Rev. B. American Physical Society, 1983. Vol. 27, № 2. P. 1155–1172.
28. Bonse J., Munz M., Sturm H. Structure formation on the surface of indium phosphide irradiated by femtosecond laser pulses // Journal of Applied Physics. American Institute of Physics, 2005. Vol. 97, № 1. P. 013538.

29. Bonse J. et al. Laser-Induced Periodic Surface Structures - A Scientific Evergreen // *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*. 2017. Vol. 23, № 3.
30. Dufft D. et al. Femtosecond laser-induced periodic surface structures revisited: A comparative study on ZnO // *Journal of Applied Physics*. American Institute of Physics, 2009. Vol. 105, № 3. P. 034908.
31. Бонч-Бруевич А.М. et al. Возбуждение поверхностных и волноводных мод интенсивным лазерным излучением и их влияние на характер поверхностного разрушения конденсированных сред // *Изв. АН СССР Сер. физ.* 1982. Vol. 46, № 6. P. 1186–1193.
32. Баженов В.В. et al. Периодические структуры на поверхности полупроводников, образующиеся под действием интенсивного излучения // *Письма в ЖТФ*. 1983. Vol. 9, № 15. P. 932–937.
33. Баженов В.В. et al. Дисперсия ПЭВ на полупроводниках с периодическим рельефом, образующимся в процессе воздействия интенсивного излучения // *Письма в ЖТФ*. 1983. Vol. 9, № 20. P. 1268–1271.
34. Баженов В.В. et al. Интерференция поверхностных электромагнитных волн и периодические структуры, формирующиеся при воздействии интенсивного света на поверхность полупроводника // *Письма в ЖТФ*. 1984. Vol. 10, № 24. P. 1520–1526.
35. Агранович В.М., Гинзбург В.Л. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов. Москва: Наука, 1979.
36. Milles S. et al. Influence of roughness achieved by periodic structures on the wettability of aluminum using direct laser writing and direct laser interference patterning technology // *Journal of Materials Processing Technology*. 2019. Vol. 270. P. 142–151.
37. Gedvilas M. et al. Thermo-chemical microstructuring of thin metal films using multi-beam interference by short (nano- & picosecond) laser pulses // *Thin Solid Films*. 2017. Vol. 634. P. 134–140.
38. Veiko V.P. et al. Thermochemical writing with high spatial resolution on Ti films utilising picosecond laser // *Opt. Mater. Express*, OME. Optica Publishing Group, 2019. Vol. 9, № 6. P. 2729–2737.
39. Reif J. et al. The role of asymmetric excitation in self-organized nanostructure formation upon femtosecond laser ablation // *AIP Conference Proceedings*. American Institute of Physics, 2012. Vol. 1464, № 1. P. 428–441.
40. Puerto D. et al. Femtosecond laser-controlled self-assembly of amorphous-crystalline nanogratings in silicon // *Nanotechnology*. IOP Publishing, 2016. Vol. 27, № 26. P. 265602.
41. Trofimov P.I. et al. Rewritable and Tunable Laser-Induced Optical Gratings in Phase-Change Material Films // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. American Chemical Society, 2021.
42. Gurevich E.L. Mechanisms of femtosecond LIPSS formation induced by periodic surface temperature modulation // *Applied Surface Science*. 2016. Vol. 374. P. 56–60.

43. Gräf S. et al. Femtosecond Laser-Induced Periodic Surface Structures on Fused Silica: The Impact of the Initial Substrate Temperature: 8 // *Materials. Multidisciplinary Digital Publishing Institute*, 2018. Vol. 11, № 8. P. 1340.
44. Dostovalov A.V., Korolkov V.P., Babin S.A. Simultaneous formation of ablative and thermochemical laser-induced periodic surface structures on Ti film at femtosecond irradiation // *Laser Phys. Lett.* 2015. Vol. 12, № 3. P. 036101.
45. Huang M. et al. Origin of Laser-Induced Near-Subwavelength Ripples: Interference between Surface Plasmons and Incident Laser // *ACS Nano*. 2009. Vol. 3, № 12. P. 4062–4070.
46. Sipe J.E., Driel H.M. van, Young J.F. Surface electrodynamics: radiation fields, surface polaritons, and radiation remnants // *Can. J. Phys.* NRC Research Press, 1985. Vol. 63, № 1. P. 104–113.
47. Tomita T. et al. Cross-sectional morphological profiles of ripples on Si, SiC, and HOPG // *Appl. Phys. A*. 2009. Vol. 97, № 2. P. 271–276.
48. Liang F., Vallée R., Chin S.L. Mechanism of nanograting formation on the surface of fused silica // *Opt. Express*, OE. Optica Publishing Group, 2012. Vol. 20, № 4. P. 4389–4396.
49. Wu N. et al. Nano-periodic structure formation on titanium thin film with a Femtosecond laser // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2011. Vol. 119, № 1395. P. 898–901.
50. Sedao X. et al. Growth Twinning and Generation of High-Frequency Surface Nanostructures in Ultrafast Laser-Induced Transient Melting and Resolidification // *ACS Nano*. American Chemical Society, 2016. Vol. 10, № 7. P. 6995–7007.
51. Straub M. et al. Surface plasmon polariton model of high-spatial frequency laser-induced periodic surface structure generation in silicon // *Journal of Applied Physics*. American Institute of Physics, 2012. Vol. 111, № 12. P. 124315.
52. Borowiec A., Haugen H.K. Subwavelength ripple formation on the surfaces of compound semiconductors irradiated with femtosecond laser pulses // *Appl. Phys. Lett.* American Institute of Physics, 2003. Vol. 82, № 25. P. 4462–4464.
53. Volkov S.N., Kaplan A.E., Miyazaki K. Evanescent field at nanocorrugated dielectric surface // *Appl. Phys. Lett.* American Institute of Physics, 2009. Vol. 94, № 4. P. 041104.
54. Bonse J., Kirner S.V., Krüger J. Laser-Induced Periodic Surface Structures (LIPSS) // *Handbook of Laser Micro- and Nano-Engineering* / ed. Sugioka K. Cham: Springer International Publishing, 2020. P. 1–59.
55. Bonse J. Quo Vadis LIPSS?—Recent and Future Trends on Laser-Induced Periodic Surface Structures: 10 // *Nanomaterials. Multidisciplinary Digital Publishing Institute*, 2020. Vol. 10, № 10. P. 1950.
56. Bonse J., Gräf S. Maxwell Meets Marangoni—A Review of Theories on Laser-Induced Periodic Surface Structures // *Laser & Photonics Reviews*. 2020. P. 2000215.

57. Bonse J. et al. Applications of laser-induced periodic surface structures (LIPSS) // *Laser-based Micro- and Nanoprocessing XI. International Society for Optics and Photonics*, 2017. Vol. 10092. P. 100920N.
58. Müller F.A., Kunz C., Gräf S. Bio-Inspired Functional Surfaces Based on Laser-Induced Periodic Surface Structures: 6 // *Materials. Multidisciplinary Digital Publishing Institute*, 2016. Vol. 9, № 6. P. 476.
59. Florian C. et al. Surface functionalization by laser-induced periodic surface structures // *Journal of Laser Applications. Laser Institute of America*, 2020. Vol. 32, № 2. P. 022063.
60. Vorobyev A.Y., Guo C. Residual thermal effects in laser ablation of metals // *J. Phys.: Conf. Ser. IOP Publishing*, 2007. Vol. 59. P. 418–423.
61. Casadebaigt A., Hugues J., Monceau D. Influence of Microstructure and Surface Roughness on Oxidation Kinetics at 500–600 °C of Ti–6Al–4V Alloy Fabricated by Additive Manufacturing // *Oxid Met.* 2018. Vol. 90, № 5. P. 633–648.
62. Saghebfar M. et al. Femtosecond pulse laser ablation of chromium: experimental results and two-temperature model simulations // *Appl. Phys. A.* 2016. Vol. 123, № 1. P. 28.
63. Novotny L., Hecht B. *Principles of Nano-Optics.* Cambridge University Press, 2006. 558 p.
64. *Metallic Materials with High Structural Efficiency* / ed. Senkov O.N., Miracle D.B., Firstov S.A. Springer Netherlands, 2004.
65. Arshi N. et al. Thickness effect on properties of titanium film deposited by d.c. magnetron sputtering and electron beam evaporation techniques // *Bull Mater Sci.* 2013. Vol. 36, № 5. P. 807–812.
66. Baranov A.V. et al. Micro-Raman characterization of laser-induced local thermo-oxidation of thin chromium films // *Journal of Raman Spectroscopy.* Vol. 42, № 9. P. 1780–1783.
67. Kawai N. et al. Reduction of CrO<sub>3</sub> into CrO<sub>2</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under Very High Pressure and High Temperature // *Jpn. J. Appl. Phys.* 1967. Vol. 6, № 12. P. 1397.
68. Mitchell J.I. et al. Sub-diffraction Laser Synthesis of Silicon Nanowires // *Sci Rep.* 2014. Vol. 4.
69. Henderson G., Weaver C. Optical Properties of Evaporated Films of Chromium and Copper // *J. Opt. Soc. Am., JOSA.* 1966. Vol. 56, № 11. P. 1551–1559.
70. Parker J.C., Siegel R.W. Raman microprobe study of nanophase TiO<sub>2</sub> and oxidation-induced spectral changes // *Journal of Materials Research. Cambridge University Press*, 1990. Vol. 5, № 6. P. 1246–1252.
71. Swamy V., Muddle B.C., Dai Q. Size-dependent modifications of the Raman spectrum of rutile TiO<sub>2</sub> // *Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics*, 2006. Vol. 89, № 16. P. 163118.
72. Bentini G.G. et al. Titanium and nickel silicide formation after Q-switched laser and multiscanning electron beam irradiation // *Journal of Applied Physics. American Institute of Physics*, 1982. Vol. 53, № 3. P. 1525–1531.

73. Павлович В.В., Арсеньевич С.А., Викторова О.Г. Применение метода химической термодинамики при анализе лазерного термохимического воздействия на металлы: 6 // Известия высших учебных заведений. Приборостроение. Россия, Санкт-Петербург: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики», 2014. Vol. 57, № 6. P. 58–65.
74. Mumtaz A., Class W.H. Color of titanium nitride prepared by reactive dc magnetron sputtering // Journal of Vacuum Science and Technology. American Vacuum Society, 1982. Vol. 20, № 3. P. 345–348.
75. Kataria S. et al. Nanocrystalline TiN coatings with improved toughness deposited by pulsing the nitrogen flow rate // Surface and Coatings Technology. 2012. Vol. 206, № 19. P. 4279–4286.
76. Yang C.C., Li S. Size-Dependent Raman Red Shifts of Semiconductor Nanocrystals // J. Phys. Chem. B. American Chemical Society, 2008. Vol. 112, № 45. P. 14193–14197.
77. Володин В.А., Качко А.С. Кристаллизация пленок аморфного гидрогенизированного кремния с применением фемтосекундных лазерных импульсов // Физика и техника полупроводников. 2011. Vol. 45, № 2. P. 268–273.
78. Makin V.S., Logacheva E.I., Makin R.S. Localized surface plasmon polaritons and nonlinear overcoming of the diffraction optical limit // Opt. Spectrosc. 2016. Vol. 120, № 4. P. 610–614.
79. Iwase H. et al. Suppression of ripples on ablated Ni surface via a polarization grating // Opt. Express, OE. Optica Publishing Group, 2009. Vol. 17, № 6. P. 4388–4396.
80. Buividas R. et al. Mechanism of fine ripple formation on surfaces of (semi)transparent materials via a half-wavelength cavity feedback // Nanotechnology. IOP Publishing, 2010. Vol. 22, № 5. P. 055304.
81. Fowlkes J.D. et al. Self-Assembly versus Directed Assembly of Nanoparticles via Pulsed Laser Induced Dewetting of Patterned Metal Films // Nano Lett. American Chemical Society, 2011. Vol. 11, № 6. P. 2478–2485.
82. Lv J. et al. Review Application of Nanostructured Black Silicon // Nanoscale Research Letters. 2018. Vol. 13, № 1. P. 110.
83. Zhan X.-P. et al. Room temperature crystallization of amorphous silicon film by ultrashort femtosecond laser pulses // Optics & Laser Technology. 2019. Vol. 112. P. 363–367.
84. Nayak B.K., Gupta M.C. Femtosecond-laser-induced-crystallization and simultaneous formation of light trapping microstructures in thin a-Si:H films // Appl. Phys. A. 2007. Vol. 89, № 3. P. 663–666.
85. Hong L. et al. Femtosecond laser induced nanocone structure and simultaneous crystallization of 1.6  $\mu\text{m}$  amorphous silicon thin film for photovoltaic application // J. Phys. D: Appl. Phys. IOP Publishing, 2013. Vol. 46, № 19. P. 195109.

86. Pierce D.T., Spicer W.E. Electronic Structure of Amorphous Si from Photoemission and Optical Studies // *Phys. Rev. B. American Physical Society*, 1972. Vol. 5, № 8. P. 3017–3029.
87. Green M.A. Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300K including temperature coefficients // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2008. Vol. 92, № 11. P. 1305–1310.
88. Manifacier J.C., Gasiot J., Fillard J.P. A simple method for the determination of the optical constants  $n$ ,  $k$  and the thickness of a weakly absorbing thin film // *J. Phys. E: Sci. Instrum. IOP Publishing*, 1976. Vol. 9, № 11. P. 1002–1004.
89. Okada T. et al. Crystallization of Si Thin Film on Flexible Plastic Substrate by Blue Multi-Laser Diode Annealing // *Jpn. J. Appl. Phys. IOP Publishing*, 2012. Vol. 51, № 3S. P. 03CA02.
90. Miura H. et al. Crystallization-induced stress in silicon thin films // *Appl. Phys. Lett. American Institute of Physics*, 1992. Vol. 60, № 22. P. 2746–2748.
91. Jeschke H.O. et al. Laser ablation thresholds of silicon for different pulse durations: theory and experiment // *Applied Surface Science*. 2002. Vol. 197–198. P. 839–844.
92. Drogowska-Horna K.A. et al. Periodic surface functional group density on graphene via laser-induced substrate patterning at Si/SiO<sub>2</sub> interface // *Nano Res*. 2020. Vol. 13, № 9. P. 2332–2339.
93. Hong W.-E., Ro J.-S. Kinetics of solid phase crystallization of amorphous silicon analyzed by Raman spectroscopy // *Journal of Applied Physics. American Institute of Physics*, 2013. Vol. 114, № 7. P. 073511.
94. Fortunato G., Pecora A., Maiolo L. Polysilicon thin-film transistors on polymer substrates // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2012. Vol. 15, № 6. P. 627–641.
95. Belousov D.A. et al. Spectral data of refractive index and extinction coefficient for thin films of titanium group metals used for fabrication of optical microstructures // *Data in Brief*. 2020. Vol. 28. P. 104903.
96. Derrien T.J.-Y. et al. Rippled area formed by surface plasmon polaritons upon femtosecond laser double-pulse irradiation of silicon: the role of carrier generation and relaxation processes // *Appl. Phys. A*. 2014. Vol. 117, № 1. P. 77–81.
97. Gokhale A.B., Abbaschian G.J. The Hf-Si (hafnium-silicon) system // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1989. Vol. 10, № 4. P. 390–393.
98. Sokolowski-Tinten K., von der Linde D. Generation of dense electron-hole plasmas in silicon // *Phys. Rev. B. American Physical Society*, 2000. Vol. 61, № 4. P. 2643–2650.
99. Riffe D.M. Temperature dependence of silicon carrier effective masses with application to femtosecond reflectivity measurements // *J. Opt. Soc. Am. B, JOSAB. Optica Publishing Group*, 2002. Vol. 19, № 5. P. 1092–1100.
100. Colombier J.-P. et al. Mixing periodic topographies and structural patterns on silicon surfaces mediated by ultrafast photoexcited charge carriers // *Phys. Rev. Research. American Physical Society*, 2020. Vol. 2, № 4. P. 043080.

101. Kerse C. et al. Ablation-cooled material removal with ultrafast bursts of pulses: 7618 // *Nature*. Nature Publishing Group, 2016. Vol. 537, № 7618. P. 84–88.
102. Справочник по лазерной сварке / ed. Катаяма С. Москва: Техносфера, 2015. 704 p.
103. Steen W.M., Mazumder J. *Laser Material Processing*. Springer Science & Business Media, 2010. 567 p.
104. Li Z.-Z. et al. O-FIB: far-field-induced near-field breakdown for direct nanowriting in an atmospheric environment // *Light Sci Appl*. 2020. Vol. 9, № 1. P. 41.
105. Liu X. et al. Black silicon: fabrication methods, properties and solar energy applications // *Energy & Environmental Science*. Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 7, № 10. P. 3223–3263.
106. Su Y. et al. Silicon Photonic Platform for Passive Waveguide Devices: Materials, Fabrication, and Applications // *Advanced Materials Technologies*. 2020. Vol. 5, № 8. P. 1901153.
107. Jahani S., Jacob Z. All-dielectric metamaterials // *Nature Nanotech*. 2016. Vol. 11, № 1. P. 23–36.
108. Wen X.-M. et al. Tunable surface plasmon-polariton resonance in organic light-emitting devices based on corrugated alloy electrodes // *OEA. Opto-Electronic Advances*, 2021. Vol. 4, № 8. P. 200024-200024–200027.

**Приложение. Публикации автора, содержащие основные результаты диссертации.**

***Статьи в рецензируемых журналах:***

1. A. V. Dostovalov, V. P. Korolkov, K. A. Okotrub, K. A. Bronnikov, and S. A. Babin, "Oxide composition and period variation of thermochemical LIPSS on chromium films with different thickness," *Opt. Express*, OE 26(6), 7712–7723 (2018).
2. A. V. Dostovalov, K. A. Okotrub, K. A. Bronnikov, V. S. Terentyev, V. P. Korolkov, and S. A. Babin, "Influence of femtosecond laser pulse repetition rate on thermochemical laser-induced periodic surface structures formation by focused astigmatic Gaussian beam," *Laser Phys. Lett.* 16(2), 026003 (2019).
3. A. Dostovalov, K. Bronnikov, V. Korolkov, S. Babin, E. Mitsai, A. Mironenko, M. Tutov, D. Zhang, K. Sugioka, J. Maksimovic, T. Katkus, S. Juodkazis, A. Zhizhchenko, and A. Kuchmizhak, "Hierarchical anti-reflective laser-induced periodic surface structures (LIPSSs) on amorphous Si films for sensing applications," *Nanoscale* (2020).
4. K. Bronnikov, A. Dostovalov, A. Cherepakhin, E. Mitsai, A. Nepomniaschiy, S. A. Kulinich, A. Zhizhchenko, and A. Kuchmizhak, "Large-Scale and Localized Laser Crystallization of Optically Thick Amorphous Silicon Films by Near-IR Femtosecond Pulses," *Materials* 13(22), 5296 (2020).
5. E. Mitsai, A. V. Dostovalov, K. A. Bronnikov, A. V. Nepomniaschiy, A. Y. Zhizhchenko, and A. A. Kuchmizhak, "Crystallization of Optically Thick Amorphous Silicon Films by Near-IR Femtosecond Laser Processing," *Solid State Phenomena* 312, 134–139 (2020).
6. D. A. Belousov, K. A. Bronnikov, K. A. Okotrub, S. L. Mikerin, V. P. Korolkov, V. S. Terentyev, and A. V. Dostovalov, "Thermochemical Laser-Induced Periodic Surface Structures Formation by Femtosecond



Laser on Hf Thin Films in Air and Vacuum," *Materials* 14(21), 6714 (2021).

7. K. Bronnikov, A. Dostovalov, V. Terentyev, S. Babin, A. Kozlov, E. Pustovalov, E. L. Gurevich, A. Zhizhchenko, and A. Kuchmizhak, "Uniform subwavelength high-aspect ratio nanogratings on metal-protected bulk silicon produced by laser-induced periodic surface structuring," *Appl. Phys. Lett.* 119(21), 211106 (2021).
8. K. Bronnikov, S. Gladkikh, K. Okotrub, A. Simanchuk, A. Zhizhchenko, A. Kuchmizhak, and A. Dostovalov, "Regulating Morphology and Composition of Laser-Induced Periodic Structures on Titanium Films with Femtosecond Laser Wavelength and Ambient Environment," *Nanomaterials* 12(3), 306 (2022).

***Тезисы и материалы конференций:***

1. K. A. Bronnikov, A. V. Dostovalov, V. S. Terentyev, V. P. Korolkov, and S. A. Babin, "Thermochemical LIPSS formation on Si films with an astigmatic Gaussian beam," in International Symposium "Fundamentals of Laser Assisted Micro- and Nanotechnologies" (2019).
2. A. Dostovalov, K. Bronnikov, K. Okotrub, V. Terentyev, T. J. Y. Derrien, S. Lizunov, T. Mocek, V. Korolkov, N. M. Bulgakova, and S. Babin, "Thermochemical laser-induced periodic structures formation on metals and semiconductors surfaces," in *Advanced Laser Technologies 2019* (2019).
3. A. V. Dostovalov, K. A. Bronnikov, D. A. Belousov, V. P. Korolkov, and S. A. Babin, "Fast formation of hybrid periodic surface structures on Hf thin-film by focused femtosecond laser beam," in *Advanced Laser Processing and Manufacturing III (International Society for Optics and Photonics, 2019)*, 11183, p. 111830U.
4. A. V. Dostovalov, V. P. Korolkov, V. S. Terentyev, K. A. Bronnikov, and S. A. Babin, "Thermochemical High-ordered Surface Structure

Formation with an Astigmatic Gaussian Beam on Metal Thin Films," in 2019 Photonics Electromagnetics Research Symposium - Spring (PIERS-Spring) (2019), pp. 3269–3272.

5. A. V. Dostovalov, A. A. Kuchmizhak, K. A. Bronnikov, E. Mitsai, V. P. Korolkov, and S. A. Babin, "Formation of periodic structure on amorphous silicon films by femtosecond laser pulses," in 2020 International Conference Laser Optics (ICLO) (2020), pp. 1–1.
6. K. Bronnikov, A. Dostovalov, K. Okotrub, A. Kuchmizhak, V. Korolkov, and S. Babin, "Formation of thermochemical laser-induced periodic structures on titanium films in a nitrogen-rich atmosphere," in Advanced Laser Processing and Manufacturing V (SPIE, 2021), 11892, pp. 50–55.
7. K. Bronnikov, A. Dostovalov, K. Okotrub, V. Korolkov, and S. Babin, "Formation of thermochemical laser-induced periodic structures on titanium films in a nitrogen-rich atmosphere," in School on Advanced Light-Emitting and Optical Materials (2021).
8. K. Bronnikov, A. Dostovalov, K. Okotrub, V. Korolkov, and S. Babin, "Formation of thermochemical laser-induced periodic surface structures on zirconium films by focused femtosecond laser beam," in 2021 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe European Quantum Electronics Conference (CLEO/Europe-EQEC) (2021), pp. 1–1.