

Фемтосекундное лазерное наноструктурирование поверхности Ni/Cu-фольг

В.П.Корольков, А.А.Ионин, С.И.Кудряшов, Л.В.Селезнев, Д.В.Синицын, Р.В.Самсонов, А.И.Маслий, А.Ж.Медведев, Б.Г.Гольденберг

Изучено воздействие мощного фемтосекундного лазерного излучения на двухслойные гальванически выращенные Ni/Cu-фольги. Исследованы наноструктуры, образованные при различных параметрах лазерного излучения и внешних условиях. Установлено, что при облучении в воздухе и в воде эти поверхностные наноструктуры преимущественно имеют вид квазипериодических бороздок с характерными периодами 400 – 450 нм и 370 – 390 нм соответственно при длине волны излучения 744 нм, тогда как при облучении в других жидких средах – спирте и бензине – наноструктуры имеют в основном вид пиков с характерным расстоянием между ними 400 – 700 нм. Впервые обсуждена и экспериментально апробирована возможность применения эффекта фемтосекундного наноструктурирования металлов для создания антиотражающих покрытий на поверхности полимерных реплик.

Ключевые слова: фемтосекундное лазерное наноструктурирование, антиотражающие покрытия, дифракционная оптика.

1. Введение

В последние годы было обнаружено, что при воздействии излучения мощных фемтосекундных лазеров на поверхности некоторых металлов (тантал, никель, медь, вольфрам и т. д.) и полупроводников (кремний, германий) формируются квазипериодические поверхностные структуры нанометровых размеров с характерным периодом 100–800 нм, обычно меньшим длины волны структурирующего излучения [1–10]. Согласно некоторым гипотезам [1, 2, 9, 11], образование этих структур объясняется в рамках универсальной поляритонной («интерференционной») модели [3, 12, 13] и обусловлено интерференцией падающей электромагнитной волны и возбуждаемыми ею поверхностными плазмонами, о чем свидетельствует характер абляции вблизи отдельных нанодфектов, а также отсутствие сильно выраженной абляции всей поверхности материала. Существует мнение [3], что при воздействии лазерными импульсами на образец в воздухе на его поверхности образуется неравновесная плазма, что влечет за собой его локальное окисление. Последний фактор влияет на длину возбуждаемой поверхностной электромагнитной волны и, следовательно, на период образующегося нанорельефа [12, 13].

В.П.Корольков. Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Россия, 630090 Новосибирск, Университетский просп., 1; e-mail: vkorolkov@yandex.ru

А.А.Ионин, С.И.Кудряшов, Л.В.Селезнев, Д.В.Синицын. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; e-mail: sikudr@sci.lebedev.ru

Р.В.Самсонов. Новосибирский государственный университет, Россия, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2

А.И.Маслий, А.Ж.Медведев. Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Россия 630128 Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

Б.Г.Гольденберг. Институт ядерной физики им. Г.И.Будкера СО РАН, Россия, 630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 11

Поступила в редакцию 20 октября 2010 г., после доработки – 17 декабря 2010 г.

Рассматриваемые структуры (решетки) могут придавать поверхности уникальные физические и химические свойства, меняющиеся в зависимости от длины волны излучения [5], а также могут выступать в роли источников наночастиц [1, 2, 5–7]. К таким свойствам относится, например, особенность взаимодействия наноструктурированной поверхности с падающим излучением видимой и ближней ИК областей спектра, проявляющаяся в практически полном его поглощении. В частности, этот эффект можно использовать для создания антиотражающих покрытий высокоэффективных приемников излучения и эмиттеров для преобразования спектра энергии горения в область максимальной чувствительности фотоэлектрического приемника. Если к тому же предположить, что возможно перенесение такого нанорельефа с поверхности металла на поверхность прозрачных материалов при репликации, то может возникнуть новая перспективная область применения эффекта фемтосекундного лазерного наноструктурирования (ФЛН) – создание просветляющих непоглощающих покрытий оптических элементов.

Покрытия подобного типа создаются на поверхности в виде субволновых решетчатых структур. Такие решетки работают в нулевом порядке дифракции и изменяют эффективный показатель преломления приповерхностного слоя материала. Однако в случае линейных субволновых решеток их антиотражающие свойства зависят от поляризации воздействующего лазерного излучения. Как правило, субволновые решетки создаются методами интерференционной литографии по фоторезисту с коротковолновыми лазерными источниками излучения. Однако данный метод применим только для плоских поверхностей. Некоторое время назад была экспериментально продемонстрирована возможность электронно-лучевой записи субволнового решетчатого покрытия одновременно с формированием топологии дифракционного элемента [14], но на практике такой метод оказался чрезвычайно трудоемким и дорогостоящим.

Репликация оптических элементов с помощью термо- и фотополимеризации, а также литья под давлением (в том числе с использованием стекла) широко применяется сейчас для массового производства дифракционной оптики, микрооптики и асферических линз. Устранение этапа напыления классического антиотражающего покрытия за счет создания наноструктурированной пресс-формы могло бы существенно упростить процесс производства оптических элементов. Особенно это актуально для дифракционных оптических элементов, т. к. классическое напыляемое покрытие сглаживает дифракционный микрорельеф, что существенно снижает дифракционную эффективность.

Типичным материалом, используемым для гальванопластической репликации дифракционных структур и микрооптики, является никель. В настоящей работе впервые изучено ФЛН поверхности пленки электрохимически выращенного нанокристаллического никеля и показана возможность репликации этой наноструктуры на поверхность оптически прозрачных полимеров. Изучены также оптические свойства полученных поверхностно-наноструктурированных полимерных реплик для проверки предположения о возможных просветляющих свойствах такого покрытия.

2. Эксперименты по ФЛН никелевых фольг

Вначале исследовалось многоимпульсное воздействие на двухслойные Ni/Cu-фольги слабосфокусированного мощного фемтосекундного лазерного излучения титан-сапфирового лазера (центральная длина волны 744 нм, длительность импульса 110 фс, его энергия до 5 мДж, диаметр пучка на образце ~ 1 мм, частота следования импульсов 10 Гц) при скорости сканирования 6 мкм/с. Образцы фольг получались следующим образом. Сначала оптически полированная стеклянная подложка с тонким слоем химически осажденного серебра покрывалась слоем меди толщиной 30–50 мкм с малыми внутренними напряжениями из раствора бинарного сульфатного электролита с добавкой сульфопропилдисульфида натрия. Затем плоская медная реплика отделялась от стеклянной подложки (вместе с подслоем серебра) и на ее лицевую часть гальванически осаждался функциональный слой нанокристаллического никеля [15] толщиной 3–10 мкм. Наличие толстого слоя меди обеспечило достаточную жесткость и плоскостность Ni/Cu-фольги, а также улучшение теплоотвода при лазерной обработке.

Использование никеля с нанокристаллической структурой являлось принципиальным фактором для настоящей работы, т. к. в работах других авторов по ФЛН металлов применялись полированные образцы литых металлов с крупными микрокристаллитами. Мы предположили, что наблюдавшаяся в других работах (например, в [9]) эрозия формируемых лазерным излучением линейных решеток может инициироваться на границах микрокристаллитов и резкое снижение размеров кристаллитов в гальванически выращенной пленке позволит получить более упорядоченные решетки.

Нами исследовались наноструктуры, возникающие на поверхностях образцов при воздействии линейно поляризованного лазерного излучения с плотностью энергии 50–300 мДж/см² и при использовании различных контактных сред (воздух, дистиллированная вода, химически чистый этиловый спирт и бензин). ФЛН под слоем

жидкости проводилось с целью изучения возможности синтеза двумерных наноструктур с оптическими свойствами, не зависящими от поляризации излучения.

Топографические исследования поверхности, выполненные с помощью оптического (AxioImager, Carl Zeiss) и сканирующего растрового электронного (СЭМ, Hitachi S3400N) микроскопов, показали, что при определенных условиях облучения, в воздухе или через тонкий (1–1.5 мм) поверхностный слой воды, структура поверхности приобретает вид квазипериодических бороздок (штрихов) с характерными периодами 400–450 нм (рис.1,а) или 370–390 нм (рис.1,б). При этом волновой вектор возникающих штриховых решеток, как и ожидалось, параллелен вектору поляризации излучения лазера (в соответствии с поляритонно-интерференционной моделью [3, 12, 13] при повороте образца или вектора поляризации излучения происходит, как показано в [7], поворот генерируемых нанорешеток, а их период жестко связан с длиной волны лазерного излучения [7, 8]). При облучении в воде формирование штриховой решетки отчасти маскировано загрязнением поверхности пленки наноразмерными частицами, которые для мишеней из никеля [16] и других материалов [17] могут иметь химическую природу, отличную от природы пленки (например, оксид никеля). В других жидкостях такие частицы не образовывались, а штриховой нанорельеф поверхности полностью исчезал, трансформируясь в совокупность нанопичков (рис.1,в, г).

На рис.2,а приведен пример фурье-спектра СЭМ-снимка наноструктуры (рис.2,б), полученного путем вычисления фурье-спектров для каждой горизонтальной строки изображения (вдоль направления вектора поляризации) и усреднения по всем строкам. Наблюдается явный пик вблизи пространственной частоты 2200 мм⁻¹, что соответствует периоду решетки 450 нм. Кроме данного пика заметен более слабый, но отчетливый пик в области ~ 1330 мм⁻¹. Период такой структуры (750 нм) отвечает длине волны излучения используемого для структурирования фемтосекундного лазера. Положение данных пиков в фурье-спектре позволяет приблизительно сопоставить их с первой и второй гармониками штрихового нанорельефа поверхности на рис.1,а. Примечательно, что в некоторых ранее опубликованных работах вторая гармоника штрихового нанорельефа также наблюдалась (например, для InP [18]), но ее амплитуда всегда была много меньше амплитуды основной (первой) гармоники [18, 19]. Возможное объяснение этого эффекта связано с несинусоидальным характером эволюционирующего под действием падающего фемтосекундного лазерного излучения промежуточного штрихового нанорельефа поверхности [20] (типа приведенного на рис.1,а), что выражается при дифракции на нем излучения в преобладании в угловом спектре компоненты поля [21], которая далее вследствие интерференции непосредственно с самой падающей электромагнитной волной порождает соответствующую гармонику нанорельефа.

На рис.2,в показаны усредненные фурье-спектры наноструктур, полученные при различных условиях облучения (в разных средах). Фурье-спектры, подобно спектрам на рис.2,а, вычислены в направлении вектора поляризации излучения и усреднены по всем параллельным ему строкам изображения. Для сравнения там же приведен спектр поверхности образца, облученного в воздухе, с ярко выраженным пиком. Видно, что характерные осо-

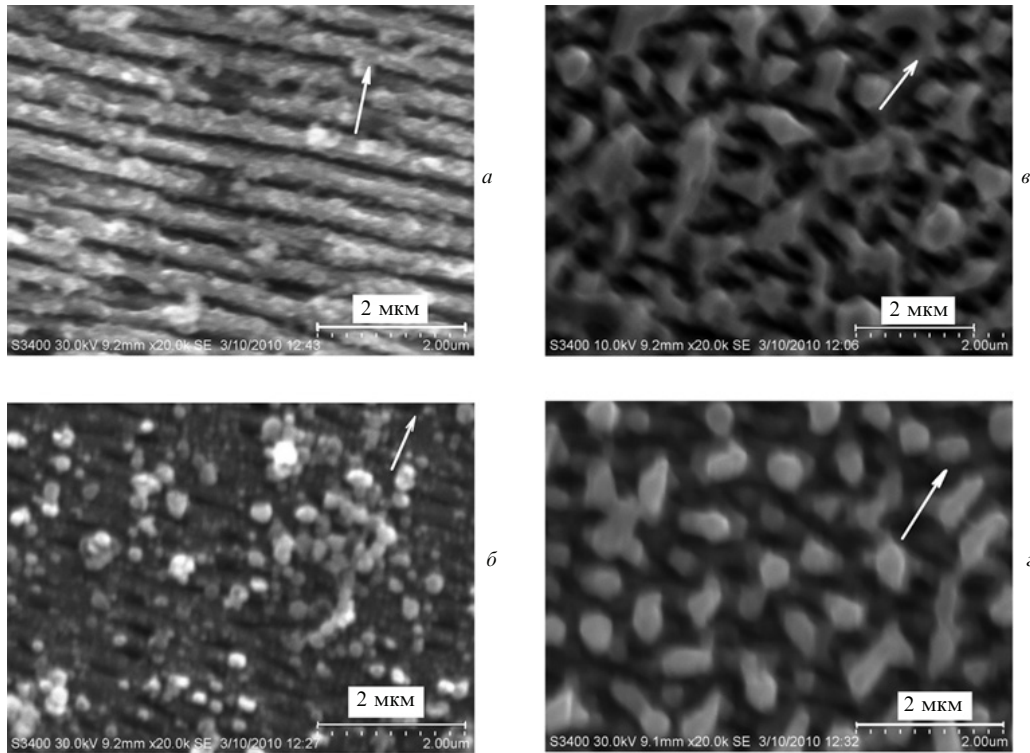


Рис.1. СЭМ-снимки наноструктур, сформированных на воздухе при плотности энергии $F = 150$ мДж/см² (а), в воде при $F = 100$ мДж/см² (б), в этаноле при $F = 100$ мДж/см² (в) и в бензине при $F = 90$ мДж/см² (г). Стрелками отмечены направления вектора поляризации лазерного излучения.

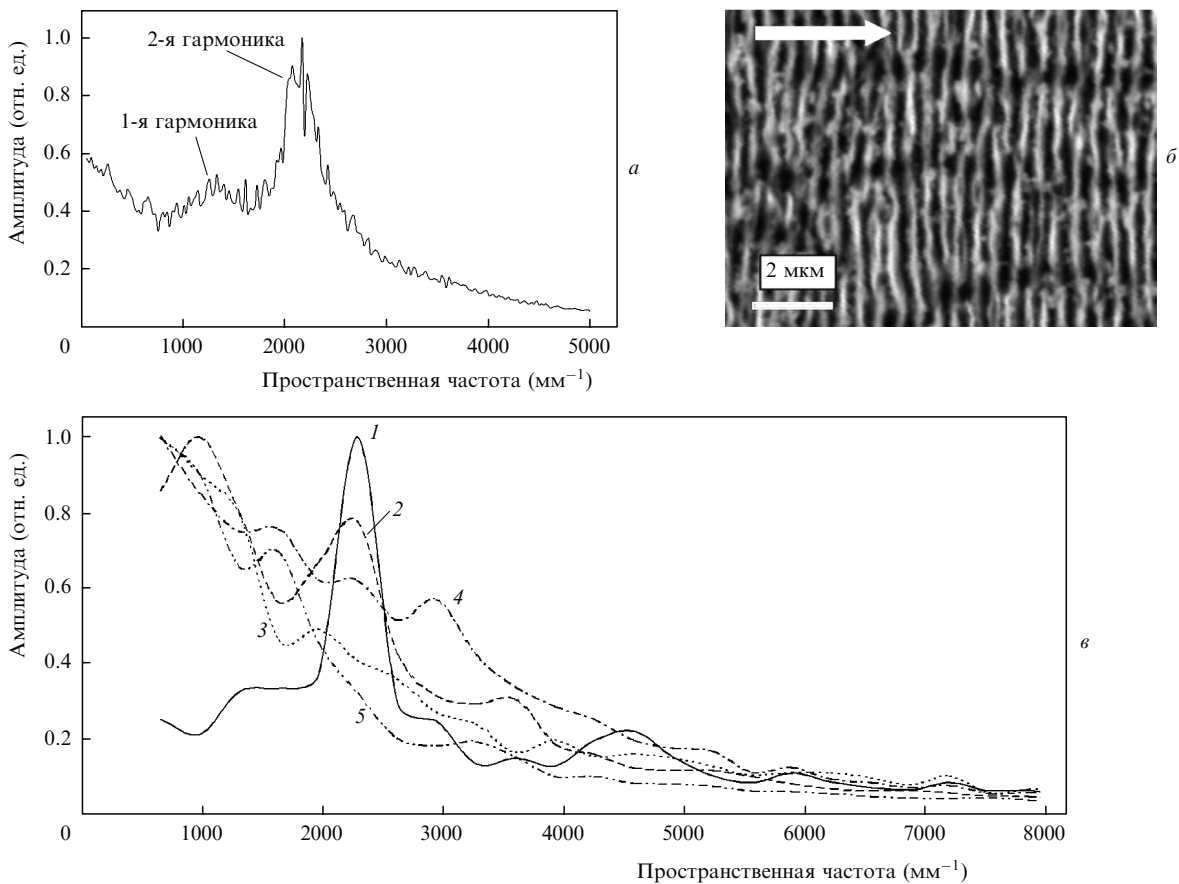


Рис.2. Фурье-спектр (а) СЭМ-снимка поверхности, облученной в воздухе при плотности энергии $F = 150$ мДж/см² (б), а также фурье-спектры СЭМ-снимков поверхностей со структурами, полученными в воздухе при $F = 200$ мДж/см² (1), в этаноле при $F = 100$ (2) и 150 мДж/см² (3), в воде при $F = 100$ мДж/см² (4) и в бензине при $F = 90$ мДж/см² (5) (в). Стрелкой показано направление вектора поляризации лазерного излучения.

бенности рельефа поверхности находятся в области пространственных частот $1500\text{--}3100\text{ мм}^{-1}$, что примерно соответствует разбросу их размеров от 300 до 700 нм. Исчезновение штрихового нанорельефа поверхности в жидкостях может быть связано со сложным характером преломления света в кипящей жидкости, с движением самого расплава материала, а также с деградацией штрихов нанорельефа [22]. Характерный размер нанопичков, образующихся при облучении фольги в воде, равен ~ 300 нм, что согласуется с пиком на частоте 3000 мм^{-1} кривой 4 на рис.2,в. Присутствие нанопичков с размерами менее 300 нм приводит к тому, что эта кривая лежит выше остальных кривых при высоких пространственных частотах (до 5500 мм^{-1}).

3. Репликация сформированных наноструктур и оптические свойства реплик

В настоящей работе также была исследована возможность применения ФЛН металлов для создания антиотражающего покрытия на полимерных репликах поверхностного рельефа на металле. Субволновая поверхностная решетка с периодом, намного меньшим длины волны падающего излучения, ведет себя как однородная среда с показателем преломления, меньшим, чем у материала, на котором сформирована решетка. Теоретические исследования, базирующиеся на фундаментальной работе С.М.Рыгова [23], показали, что отражение от поверхности, покрытой субволновыми решетками, может быть существенно уменьшено в широком спектральном диапазоне и в большом диапазоне углов наблюдения [24–26].

Поскольку период субволновых решеток, обуславливающих антиотражающий эффект на поверхности диэлектрика, не должен превышать половины длины волны, то при измеренных нами характерных периодах наноструктуры (400–450 нм) антиотражающие свойства могут проявляться в ближнем ИК диапазоне. При этом глубина рельефа полимерной реплики должна быть не менее 200 нм (рис.3) при показателе преломления полимера 1.5–1.6. Известно также, что скрещенные решетки и двумерные регулярные структуры пикового типа являются более предпочтительными для создания антиотражающих покрытий, менее чувствительных к поляризации излучения.

Наш интерес к ФЛН никеля обусловлен также предположением о возможности его применения в технологическом процессе создания дифракционных оптических элементов с поверхностной антиотражающей наноструктурой. Такой процесс может включать в себя следующие этапы (рис.4,а): прямую лазерную запись первичного дифракционного микрорельефа на фоторезисте (этапы 1 и 2); получение никелевой копии фоторезистного оригинала методом гальванопластики (3 и 4); облучение никелевой копии (штампа) импульсным фемтосекундным лазерным излучением для записи субволновых решеток нанорельефа (5 и 6); репликацию гибридного рельефа на поверхность оптически прозрачного полимера методом горячего тиснения или фотополимеризации (7 и 8).

В наших экспериментах использовался упрощенный процесс создания наноструктур на поверхности оптически прозрачных полимерных образцов (рис.4,б): медно-никелевая фольга с зеркальной, оптически гладкой поверхностью, полученная описанным выше методом, облучалась фемтосекундным лазерным излучением для

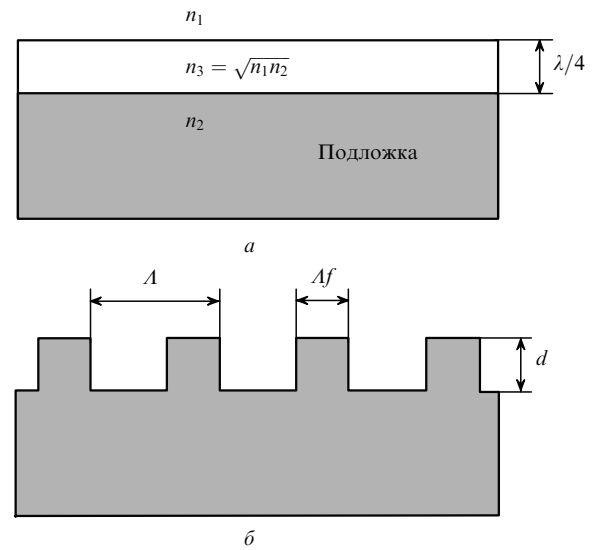


Рис.3. Геометрические параметры антиотражающих покрытий на основе тонкой пленки (а) и субволновой бинарной фазовой решетки (б): n_1, n_2, n_3 – коэффициенты преломления окружающей среды, подложки и пленки соответственно; A и d – период и глубина рельефа решетки; λ – длина волны падающего излучения; f – степень заполнения штрихами поверхности решетки ($0 < f < 1$); $d = \sqrt{n_1 n_2} \lambda / 4$.

записи нанорельефа (этап 1). Затем проводилась последующая его репликация на поверхность прозрачного полимера (PMMA) методом горячего тиснения или фотополимеризации гибридного фотополимера Ogmocomp [27] (этапы 2 и 3). На рис.5 показана облученная Ni/Cu-фольга и ее полимерная реплика.

На рис.6 приведены спектры пропускания полимерных реплик необлученного и облученных участков Ni/Cu-фольги, полученные на спектрофотометре Shimadzu UV-3600. Видно, что в видимой и ближней ИК областях спектра нанесенное покрытие сильно рассеивает падающий свет. Однако для длин волн, превышающих 1670 нм, начинают проявляться просветляющие свойства поверхностной наноструктуры, полученной репликацией с образца, облученного при плотности энергии 200 мДж/см^2 . В области спектра 1700–2200 нм увеличение пропускания составляет 3%–7%. Для длин волн, превышающих ~ 2250 нм пропускание реплики облученного образца резко возрастает на $\sim 20\%$. Мы не знаем причины такого резкого роста пропускания, поскольку в литературе нет данных о показателе преломления материала Ogmocomp для длин волн, больших 1550 нм.

На полученной с помощью оптического микроскопа фотографии рельефа облученной фемтосекундным лазерным излучением Ni/Cu-фольги (рис.7) видны также микроструктуры с характерными размерами порядка нескольких микрон. Падающее излучение дифрагирует на этих структурах, что приводит к потерям энергии отраженного излучения. Смещение спектральной области проявления антиотражающих свойств наноструктуры в более длинноволновую, чем ожидалось нами, область можно объяснить более сложным характером рельефа по сравнению с бинарным рельефом (рис.3,б).

Для решения поставленной задачи – создания дифракционных оптических элементов с поверхностной антиотражающей структурой (рис.4,а) – необходимо, чтобы ФЛН поверхности штампа не приводило к существенным искажениям его исходного дифракционного микро-

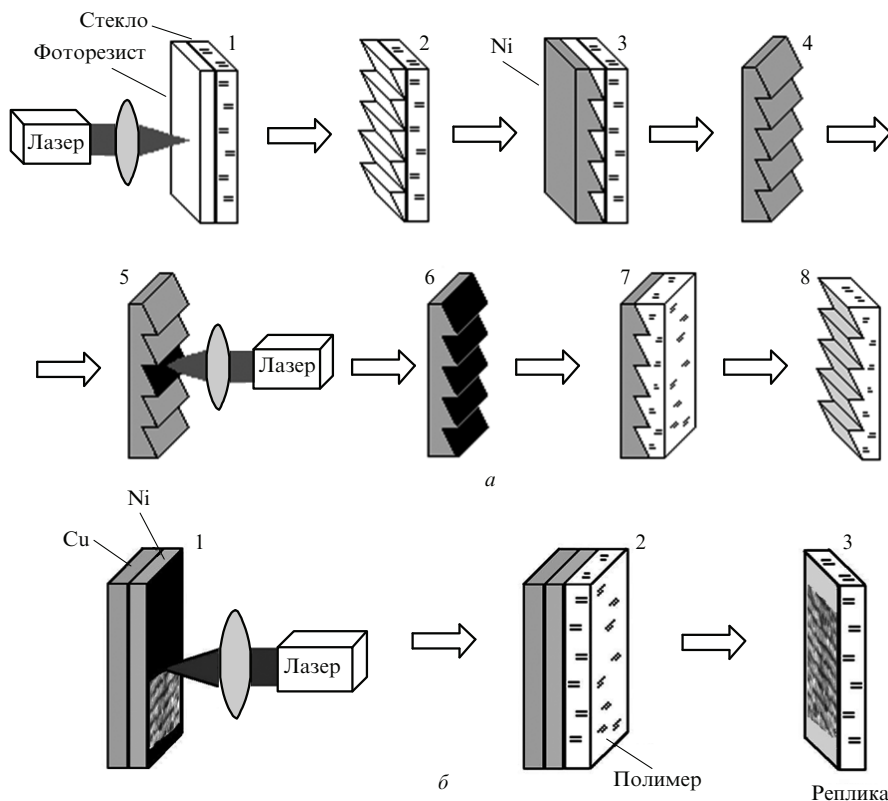


Рис.4. Схемы предполагаемого процесса создания дифракционных оптических элементов с поверхностной антиотражающей наноструктурой (а) и реализованного процесса получения наноструктурированной полимерной реплики (б). Цифрами обозначены этапы процесса (см. текст).

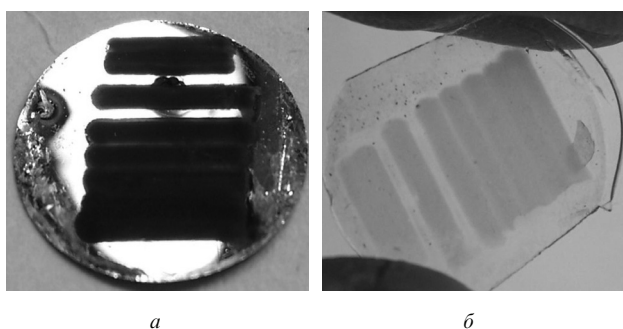


Рис.5. Ni/Cu-фольга, наноструктурированная под действием фемтосекундного лазерного излучения в этаноле (а), и ее прозрачная реплика на поверхности гибридного фотополимера Отмосотр (б).

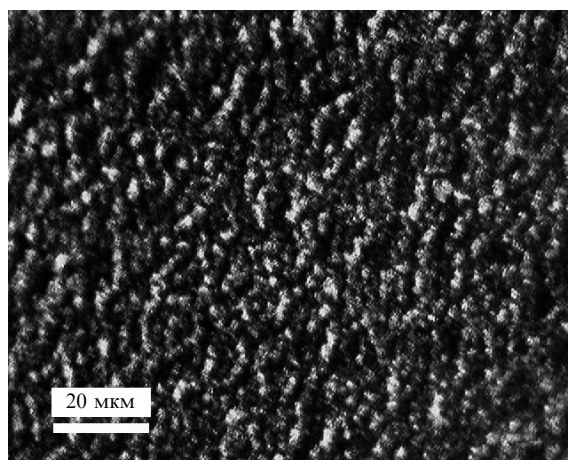


Рис.7. Фотография поверхности наноструктурированной Ni/Cu-фольги, полученная с помощью оптического микроскопа Carl Zeiss AxioImager (воздух, $F = 150 \text{ мДж/см}^2$).

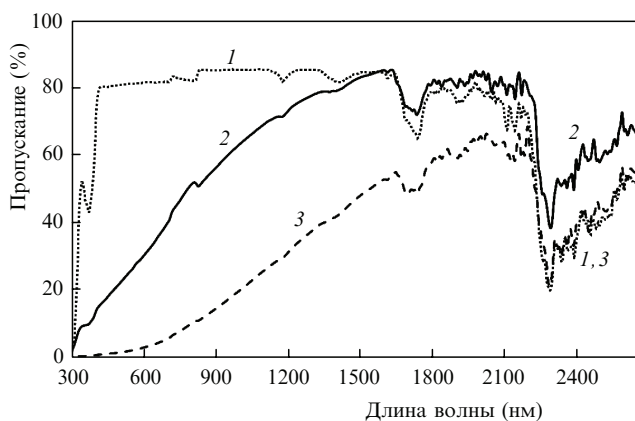


Рис.6. Спектры пропускания реплик на поверхности фотополимера Отмосотр для необлученного (1) и облученных при $F = 200$ (2) и 300 мДж/см^2 (3) участков Ni/Cu-фольги.

рельефа. Наши эксперименты показали, что после лазерной обработки огибающая поверхности в результате абляции смещается в глубину штампа не более чем на 150–200 нм. Это вполне приемлемо для процесса изготовления дифракционных элементов с типичной глубиной 1–1.5 мкм (рис.4,а).

4. Заключение

Итак, нами были исследованы наноструктуры, возникающие после облучения поверхности Ni/Cu-фольг фемтосекундным лазерным излучением. Фольги выращивались гальванически в режимах, обеспечивающих практически аморфную структуру поверхности никеля с внеш-

ней стороны. Установлен преимущественно штриховой характер наноструктур, формируемых лазерным излучением на поверхности никеля при воздействии в воздухе и в воде. В более мелком масштабе проявляется эрозия, направленная в основном вдоль штрихов наноструктур, так же как и для микрокристаллических металлических образцов, подвергнутых воздействию фемтосекундных лазерных импульсов. Таким образом, показано, что микроструктура металла не является фактором, определяющим деградацию возникающих штриховых нанорешеток. Отмечены изменение упорядоченности решеток при изменении плотности энергии излучения в диапазоне 150–200 мДж/см² (в воздухе) и параллельность волнового вектора возникающих штриховых нанорешеток вектору поляризации структурирующего лазерного излучения.

При воздействии излучения через слой жидкого органического вещества типа бензина или спирта штриховой характер наноструктур практически исчезает в результате эрозии рельефа.

Впервые продемонстрирована возможность создания антиотражающих покрытий на полимерных оптических дифракционных элементах на этапе репликации микро-рельефа оригинала, сформированного методом фотоли-тографии или прямой лазерной записи на фоторезисте.

Настоящая работа частично поддержана Междисциплинарным проектом № 55 СО РАН, а также грантами РФФИ № 09-02-12018-офи_м, 09-02-01065-а, 10-08-00941-а, 11-02-01202-а и 11-08-01165-а.

1. Заботнов С.В., Головань Л.А., Остапенко И.А. и др. *Письма в ЖЭТФ*, **83**, 76 (2006).
2. Vorobyev A.Y., Makin V.S., Guo C. *J. Appl. Phys.*, **101**, 034903 (2007).
3. Макин В.С., Макин Р.С., Воробьев А.Я., Гуо Ч. *Письма в ЖТФ*, **34**, 55 (2008).

4. Wagner R., Gottmann J., Horn A., Kreutz E.W. *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 8576 (2006).
5. Yang Y., Yang J., Liang C., Wang H. *Opt. Express*, **16**, 11259 (2008).
6. Miyaji G., Miyazaki K. *Opt. Express*, **16**, 16265 (2008).
7. Huang M., Zhao F., Cheng Y., et al. *Opt. Express*, **16**, 19354 (2008).
8. Huang M., Zhao F., Cheng Y., et al. *Phys. Rev. B*, **79**, 125436 (2009).
9. Голосов Е.В., Ионин А.А., Кудряшов С.И. и др. *Письма в ЖЭТФ*, **90**, 116 (2009).
10. Liu X., Wang Y. *Chin. Opt. Lett.*, **3**, 1 (2005).
11. Sakabe S., Hashida M., Tokita S., et al. *Phys. Rev. B*, **79**, 033409 (2009).
12. Ахманов С.А., Емельянов В.И., Коротеев Н.И., Семиногов В.Н. *УФН*, **147**, 675 (1985).
13. Климов В.В. *Наноплазмоника* (М.: Физматлит, 2009).
14. Nikolajeff F., Löfving B., Johansson M., et al. *Appl. Opt.*, **39**, 4842 (2000).
15. *Modern Electroplating*. Ed. by M.Schlesinger, M.Paunovic (New York: John Wiley & Sons, 2000, p. 147).
16. Бармина Е.В., Лау Труонг С., Бозон-Вердюра Ф., Леви Ж., Симакин А.В., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **40**, 346 (2010).
17. Barmina E.V., Stratakis E., Fotakis C., Shafeev G.A. arXiv: 1003.2796v1 [cond-mat.mes-hall] (2010).
18. Bonse J., Munz M., Sturm H. *J. Appl. Phys.*, **97**, 013538 (2005).
19. Borowiec A., Haugen H.K. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 4462 (2003).
20. Golosov E.V., Ionin A.A., et al. *Phys. Rev. B*, **83**, 115426 (2011).
21. Сойфер В.А. *Компьютерная оптика*, **32**, 110 (2008).
22. Golosov E.V., Ionin A.A., Kolobov Y.R., Kudryashov S.L., Ligachev A.E., Makarov S.V., Novoselov Y.N., Seleznev L.V., Sinityn D.V. *Appl. Phys. A*, DOI 10.1007/s 00339-011-6323-2.
23. Рытов С.М. *ЖЭТФ*, **29**, 605 (1955).
24. Gaylord T.K., Baird W.E., Moharam M.G. *Appl. Opt.*, **25**, 4562 (1986).
25. Ono Y., Kimura Y., Ohta Y., Nishida N. *Appl. Opt.*, **26**, 1142 (1987).
26. Grann E.B., Varga M.G., Pomet D.A. *J. Opt. Soc. Am. A*, **12**, 333 (1995).
27. http://www.microresist.de/products/ormocers/ormocomp_en.htm.

ПОПРАВКА

А.В.Булгаков, А.Б.Евтушенко, Ю.Г.Шухов, И.Озеров, В.Марин. Импульсная лазерная абляция бинарных полупроводников: механизмы испарения и генерация кластеров («Квантовая электроника», 2010, т. 40, № 11, с. 1021–1033).

В статье в результате компьютерного сбоя в типографии рис.6 на с. 1027 был напечатан с искажениями. Правильный рис.6 выглядит следующим образом:

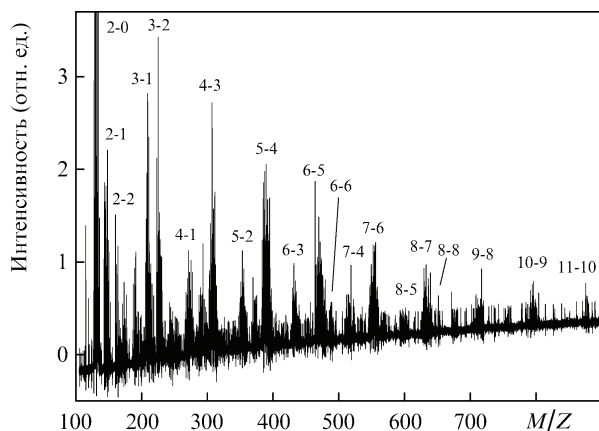


Рис.6. Масс-спектр заряженных кластеров $Zn_nO_m^+$ в продуктах абляции ZnO импульсами лазерного излучения с $\lambda = 193$ нм при плотности энергии $F_0 = 0.8$ Дж/см² и времени задержки $\tau = 42$ мкс (соответствует максимальному выходу кластеров). Пары цифр $n-m$ над пиками обозначают число атомов Zn и O в кластере. Спектр получен при усреднении по первым 25 лазерным импульсам, воздействующим на свежую поверхность ZnO.