

Особенности формирования самоиндуцированных решеток на металлических фольгах при сканировании остросфокусированным фемтосекундным лазерным пучком

А.В.Достовалов, В.П.Корольков, С.К.Голубцов, В.И.Кондратьев

Представлены результаты исследования формирования самоиндуцированных решеток на металле, полученные сканированием сфокусированного фемтосекундного лазерного пучка. Экспериментально показано, что при использовании фемтосекундного ИК излучения формируются более упорядоченные самоиндуцированные решетки, чем при использовании излучения видимого диапазона. Исследована зависимость поворота штрихов решеток относительно направления поляризации излучения от расстояния между треками и направления движения пучка в смежных треках. Впервые обнаружено формирование двумерных периодических решеток при двойном проходе лазерного пучка по одной и той же траектории, но с небольшим различием в направлениях поляризации излучения.

Ключевые слова: фемтосекундное лазерное наноструктурирование, самоиндуцированные периодические наноструктуры, двумерные самоиндуцированные решетки.

Фемтосекундная лазерная микрообработка – одно из наиболее бурно развивающихся направлений лазерных технологий в последние годы [1]. Поверхностная лазерная абляция достаточно широко применяется для формирования микроизображений [2] и трехмерных поверхностей с минимальными механическими и термическими деформациями обрабатываемой области [3]. При детальном анализе поверхностей различных материалов, обработанных фемтосекундным лазерным излучением, было обнаружено формирование самоиндуцированных периодических наноструктур с периодом, меньшим длины волны лазерного излучения [4, 5]. При этом диаметр воздействующего лазерного пучка может достигать миллиметра. В ряде работ показано, что направление штрихов решетчатых структур определяется направлением поляризации излучения [6, 7].

Одно из возможных объяснений эффекта самоиндуцированного поверхностного наноструктурирования связывает образование этих структур с интерференцией падающей электромагнитной волны и возбуждаемых ею поверхностных плазмонов [8, 9]. Количественные закономерности фемтосекундного лазерного наноструктурирования пока мало исследованы и нуждаются в дальнейшем уточнении. Тем не менее уже сейчас наноструктуры, формируемые таким способом, используются для изменения цвета металлов без их окраски [10], формирования антиотражающих покрытий [11], управления смачиваемостью

при создании микрофлюидных микросистем [12] и ведется активный поиск новых областей применения.

Наш интерес к формированию самоиндуцированных решеток обусловлен поиском технологии создания полимерных микрофлюидных микросистем на основе репликации металлических мастер-форм с микроканалами, изготавливаемыми с помощью LIGA-технологии [13]. Локализованное покрытие микроканалов нанорешетками может быть использовано для изменения смачиваемости и абсорбционных свойств определенных участков и зон детектирования. Поверхностное локализованное наноструктурирование металлической мастер-формы, тиражируемой в больших количествах, более эффективно, чем каждого микрофлюидного чипа по отдельности.

Исследования велись на установке лазерной записи, созданной совместными усилиями НГУ и ИАиЭ СО РАН. Установка состоит из фемтосекундного лазера PHAROS 6W (Light Conversion LTD) с центральной длиной волны основной гармоники 1026 нм, длительностью импульсов $\tau = 232$ фс, их энергией $E < 0.2$ мДж и частотой следования $f = 1$ кГц, а также из высокоточного позиционера Aerotech (диапазон горизонтального перемещения 25×100 мм, скорость перемещения до 300 мм/с, диапазон вертикального перемещения 6 мм). Скорость перемещения образца V при проведении экспериментов изменялась от 0.2 до 0.5 мм/с. Излучение во всех экспериментах фокусировалось по нормали к поверхности. Для наблюдения процесса записи и точного позиционирования области воздействия на образце применялись цифровая камера и система светодиодной подсветки. Диаметр сфокусированного пучка составлял около 4–6 мкм. В качестве образцов использовались гальванически выращенные никелевые фольги толщиной 20–30 мкм. Наноструктуры, полученные на поверхности образцов, исследовались на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S3400N.

Использование фемтосекундного лазерного пучка, сфокусированного в пятно размером менее 10 мкм, по нашему мнению, более перспективно, чем облучение через маску широким пучком, для задач, требующих только ло-

А.В.Достовалов, С.К.Голубцов. Институт автоматки и электрометрии СО РАН, Россия, 630090 Новосибирск, просп. Акад. Коптюга, 1; e-mail: dostovalov@iae.nsk.su

В.П.Корольков. Институт автоматки и электрометрии СО РАН, Россия, 630090 Новосибирск, просп. Акад. Коптюга, 1; Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2

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

Поступила в редакцию 27 декабря 2013 г., после доработки – 19 февраля 2014 г.

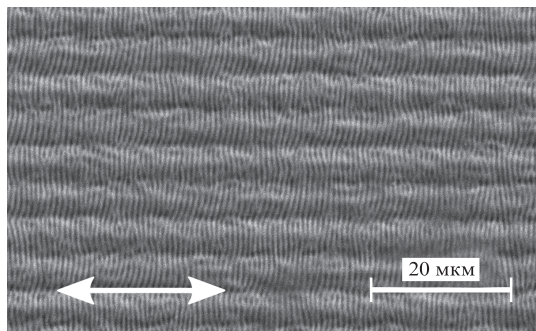


Рис.1. СЭМ-микроизображение самоиндуцированных нанорешеток, записанных на поверхности никелевой фольги излучением с длиной волны 1026 нм при энергии импульса $E = 130$ нДж и скорости сканирования $V = 0.5$ мм/с. Двухнаправленная стрелка показывает направление поляризации излучения и расположена на траектории движения центра пятна.

кального наноструктурирования поверхности металлов. При записи фемтосекундным пучком с направлением поляризации, сонаправленным вектору скорости движения пучка, формируется решетчатая структура со средним периодом 820 нм. Эта структура (рис.1) существенно более упорядоченная, чем полученная при записи широким пучком диаметром ~ 1 мм с низкой частотой следования импульсов и энергией порядка миллиджоуля [11]. Однако в последнем случае формируются решетки с периодом, почти в два раза меньшим длины волны фемтосекундного излучения.

Поскольку период самоиндуцированных решеток может являться важным параметром не только для оптических применений, но и для микрофлюидных, мы исследовали запись самоиндуцированных решеток на длине волны 513 нм, предполагая, что интерференционная природа эффекта должна привести к пропорциональному уменьшению периода самоиндуцированных решеток. Облучение никелевых фольг при $V = 0.2-0.5$ мм/с проводилось сфокусированным пучком излучения со следующими параметрами: $\tau = 270$ фс, $E = 130-200$ нДж, $f = 1$ кГц, диаметр пятна 6 мкм. При малой энергии импульсов и высокой скорости сканирования (12 импульсов с плотностью энергии 0.456 Дж/см²) мы получили губчатую структуру (рис.2,а) со слабо выраженной периодичностью в направлении сканирования (вдоль вертикального направления на рис.2). При увеличении количества импульсов с той же плотностью энергии, попадающих в область размером, равным диаметру пучка, до 30 ($V = 0.2$ мм/с) сформирова-

лись четко выраженные линейные решетки на границах между канавками (темные вертикальные области), сформированными за счет сильной абляции материала поверхности. Средний период наноструктур уменьшился до 370 ± 20 нм, что примерно в 2.2 раза меньше полученного нами в экспериментах с фемтосекундным ИК излучением для такого же направления поляризации (рис.3,а).

Это в целом подтверждает гипотезу, объясняющую формирование самоиндуцированных решеток интерференцией светового поля с поверхностными плазмонами. При увеличении плотности энергии до 0.71 Дж/см² линейные решетки практически не формируются. Таким образом, наши эксперименты показали, что облучение фемтосекундным излучением на длине волны 1026 нм создает более однородные самоиндуцированные решетки, чем на длине волны второй гармоники.

Для получения более однородных решеток мы исследовали их образование при различных расстояниях между соседними линейными треками лазерного пучка и различных скоростях сканирования. При большом расстоянии между треками и высокой скорости сканирования (10 импульсов, 0.54 Дж/см²) направление штрихов самоиндуцированной решетки строго перпендикулярно (рис.3,а) направлению поляризации лазерного излучения, параллельному направлению сканирования. Усредненный период решетки на рис.3,а составляет 807 нм. При уменьшении скорости сканирования (25 импульсов, 0.54 Дж/см²) (рис.3,б) усиливается взаимное влияние треков, имеющее, вероятно, тепловой характер. В области максимума интенсивности решетка полностью стирается абляцией (темные полосы). При этом штрихи решеток, сформированных крылом гауссова пучка на предыдущем проходе, работают как светорассеивающая, затравочная структура, стимулирующая образование поверхностных волн с определенной фазой на крыле распределения интенсивности пучка на следующем проходе. При этом в устоявшемся режиме в центре передней (по направлению движения) части распределения интенсивности также имеется уже сформированная решетка, которая затем стирается абляцией. В результате этих двух конкурирующих процессов штрихи изгибаются или наклоняются. Подобное влияние уже созданных структур на образование новых было исследовано в работе [14], где с использованием такой положительной обратной связи авторам удалось создать на поверхности титановой подложки периодические структуры из оксида титана с высокой степенью упорядоченности (разброс значений периода структур составляет

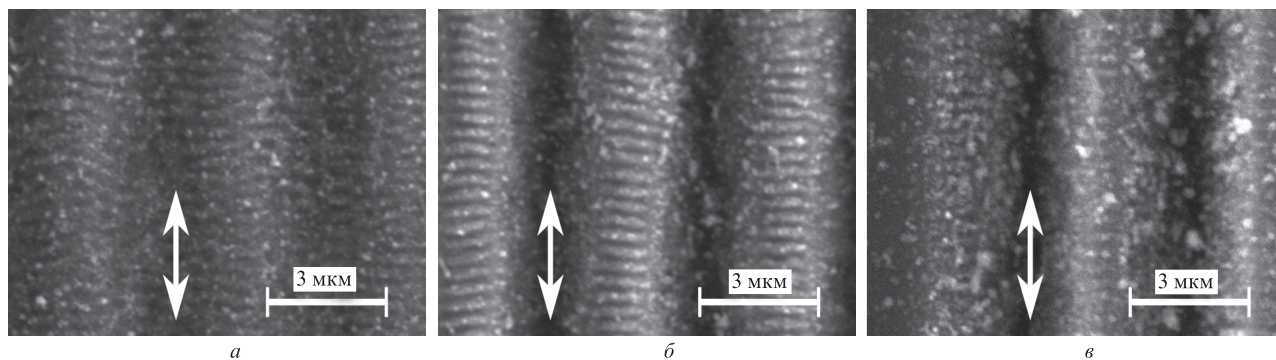


Рис.2. СЭМ-микроизображения самоиндуцированных нанорешеток, записанных на поверхности никелевой фольги излучением с длиной волны 513 нм при различных энергиях импульса и скоростях сканирования: $E = 130$ нДж, $V = 0.5$ мм/с (а), $E = 130$ нДж, $V = 0.2$ мм/с (б) и $E = 160$ нДж, $V = 0.2$ мм/с (в). Двухнаправленная стрелка показывает направление поляризации излучения и расположена на траектории движения центра пятна.

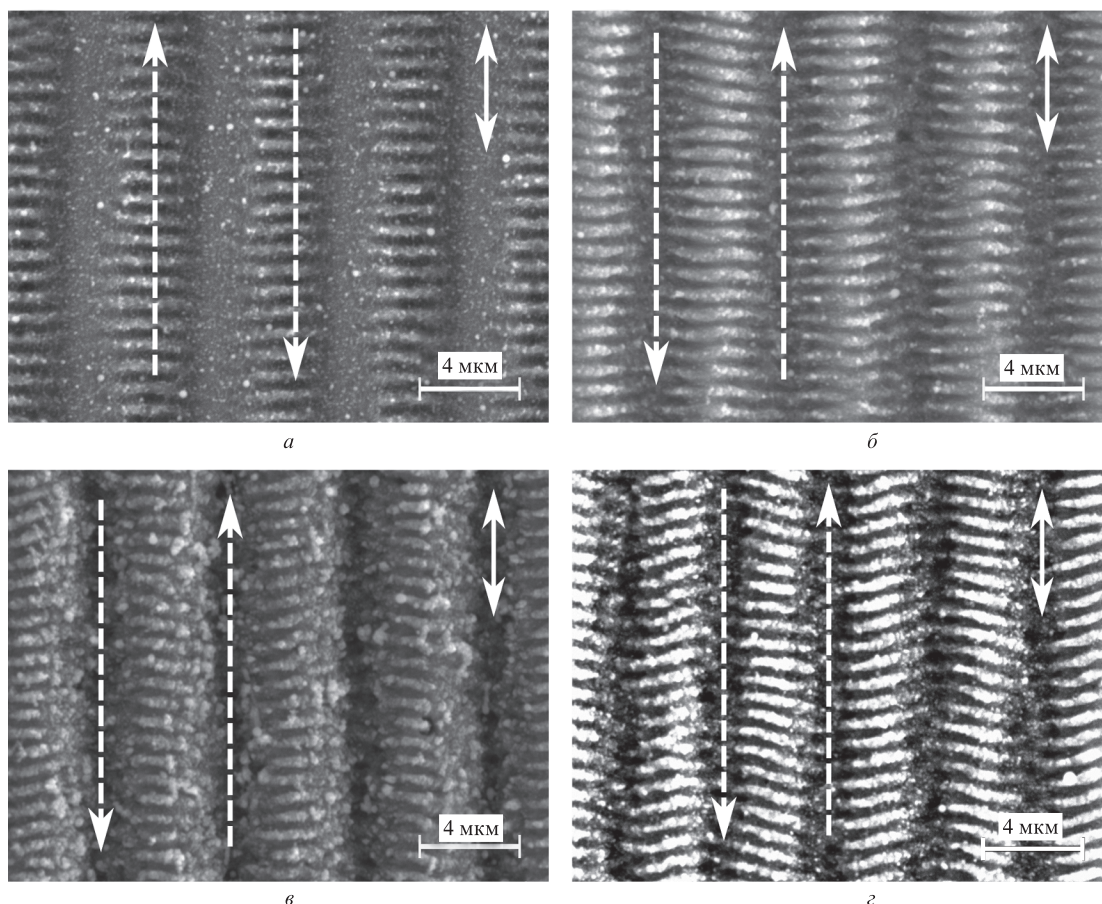


Рис.3. СЭМ-микроизображения самоиндуцированных решеток, записанных при линейном сканировании фемтосекундного лазерного пучка с расстоянием между треками $D = 5$ (а–в) и 4 мкм (г) при $E = 107$ нДж, $V = 0.5$ мм/с (а), $E = 107$ нДж, $V = 0.2$ мм/с (б), $E = 215$ нДж, $V = 0.2$ мм/с (в) и $E = 107$ нДж, $V = 0.2$ мм/с (г). Двухнаправленная стрелка показывает направление поляризации излучения, а штриховая – направление движения центра пучка.

~ 1 нм на общей площади 1 мм^2), при этом между данными структурами поверхность титана не претерпевала изменений. Однако авторы [14] объясняют образование таких структур интерференцией рассеянного на поверхности и падающего излучений, а не взаимодействием падающего излучения и возбуждаемых поверхностных плазмонов.

При увеличении энергии (25 импульсов, 1.08 Дж/см^2) (рис.3,в) в области максимума интенсивности пучка формируется глубокая борозда, которая достаточно быстро изолирует от взаимного влияния решетки слева и справа от максимума. Кроме того, повышение энергии импульсов ведет к повышению температуры на больших расстояниях от области воздействия, изменяющему оптические постоянные металла. Эти эффекты, а также увеличение наклона стенок канавки и приводят, вероятно, к наклону штрихов. Практически аналогичная картина, но с более упорядоченными наклонными штрихами решетки, наблюдается при энергии импульсов 107 нДж (25 импульсов, 0.54 Дж/см^2) и расстоянии между треками 4 мкм (рис.3,г). При перекрытии областей экспонирования соседних треков направление штрихов существенно отклоняется от перпендикулярного. Кроме того, угол поворота штрихов зависит от направления сканирования пучка. Темные вертикальные области на рис.3,в и г соответствуют максимуму распределения интенсивности лазерного пучка. Угол поворота штрихов составляет 15° – 20° . Усредненный период решетки на рис.3,г вдоль направления движения

пучка равен 750 нм. Подобный эффект поворота штрихов проявляется на микроизображениях, приведенных в работе [7]. Однако авторы [7] не акцентировали внимания на этом эффекте и никак не прокомментировали его, хотя в предшествующих работах других авторов делался вывод о том, что штрихи перпендикулярны направлению поляризации [6]. В работе [15] наблюдался поворот канавок самоиндуцированной решетки, сформированной при облучении стали пикосекундным лазерным излучением. Авторы [15] наблюдали также зависимость нанотекстурирования от направления сканирования лазерного пучка.

Для более детального исследования зависимости поворота штрихов от размера области перекрытия соседних треков и направления сканирования пучка на поверхности никелевой фольги были записаны крестообразные фигуры (рис.4). Запись проводилась на двух прямолинейных проходах лазерного пучка с небольшим углом между ними (14°). На рис.4,б пучок на каждом последовательном проходе двигался в противоположные стороны, как на рис.1–3, а на рис.4,в направления перемещения пучка были сонаправлены. В обоих случаях направление вектора поляризации было одинаковым – вдоль направления первого прохода (ось y на рис.4,а).

На рис.5 представлены результаты измерения зависимости угла поворота α канавок самоиндуцированных решеток от расстояния D между треками. Угол измерялся в середине отрезков между треками относительно перпендикуляра к треку 1 (положительным считался угол α , от-

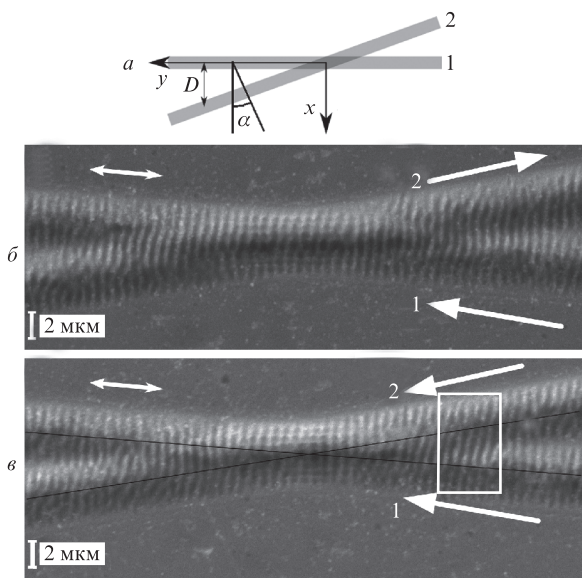


Рис.4. Схема определения расстояния между треками D и угла поворота α структур (а), а также СЭМ-микроизображения самоиндуцированных нанорешеток, записанных при линейном сканировании фемтосекундного лазерного пучка с различными направлениями сканирования – противоположно направленными (б) и сонаправленными (в). Энергия импульса 107 нДж, скорость сканирования 0.2 мм/с, длина волны 1026 нм. Стрелками указано направление сканирования. Двухнаправленная стрелка показывает направление поляризации излучения.

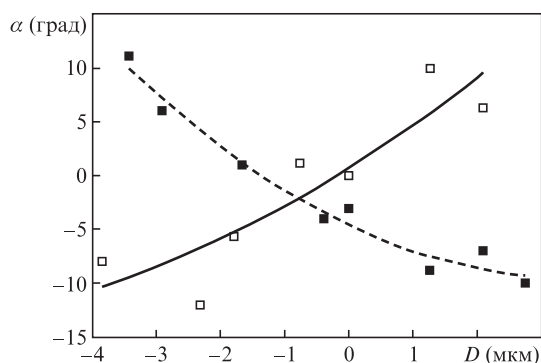


Рис.5. Зависимости угла поворота структур от расстояния между треками при различных направлениях сканирования – сонаправленных (а) и противоположно направленных (■).

считываемый против часовой стрелки). Изменение знака D соответствует переходу через точку схождения треков (см. рис.4,а). Результат измерения аппроксимировался квадратичным полиномом. По сравнению с рис.3,2 максимальные наблюдаемые углы поворота были меньше. Это объясняется, вероятно, тем, что при втором проходе пучка направление поляризации отклонялось на 14° от оси формируемой канавки. Поэтому условия воздействия фемтосекундного излучения не полностью равнозначны в этих экспериментах.

Сравнение рис.4,б и в показывает, что направление сканирования по соседним траекториям влияет на характер поворота штрихов решетки. Наиболее упорядоченные и прямые штрихи формируются при схождении сонаправленных треков с расстоянием между ними $D = 2.5\text{--}3.6$ мкм (ограниченный белыми линиями прямоугольник на рис.4,в). Там, где два трека лазерного пучка проходили по одному и тому же участку, штрихи основной решетки

четко повернуты при встречном направлении прохода. При этом они имеют несколько больший период (800 нм), чем решетки в случае сонаправленных соседних треков (750 нм). При последующем расхождении пучков снова на расстояние 2.5–3.6 мкм формируются не прямые, а изогнутые и менее упорядоченные штрихи решетки. Это может быть объяснено асимметрией распределений спектральных или временных характеристик фемтосекундного лазерного пучка по сечению, перпендикулярному направлению движения пучка (измерение распределения его интенсивности показало соответствие ТЕМ₀₀-моду).

Другой причиной может быть формирование на месте первого трека пучка канавки с наклонными стенками за счет абляции. Наши измерения рельефа на интерферометре белого света WLI показали, что глубина канавок достигает 200–300 нм. Это соответствует среднему наклону стенок канавок $6^\circ\text{--}8^\circ$. При втором проходе пучка под углом к первому треку он пересекает первую канавку сначала с одной стороны, а после точки пересечения траекторий выходит на другую стенку канавки. На втором проходе присутствует составляющая вектора поляризации, перпендикулярная направлению движения. При угле между первым и вторым треками 14° для второго прохода соотношение компонент электрического поля, перпендикулярной и параллельной направлению движения, составит 1:4. На первый взгляд, такое существенное доминирование компоненты с продольной поляризацией должно полностью подавлять влияние компоненты с перпендикулярной поляризацией. Однако на участке, где треки проходят по одному и тому же месту, наличие слабой поперечной составляющей приводит к формированию двумерной решетки, видимой на рис.4 и показанной в увеличенном масштабе на рис.6. Вероятно, эффект усиления становится возможным благодаря сформированным на первом проходе пологим стенкам канавки и выступам решетки, направленным перпендикулярно стенкам. Теплоотвод с выступов понижен, и, следовательно, при воздействии большого количества импульсов достигается более высокая средняя температура на их вершинах, усиливающая воздействие интерференционного поля.

Формирование двумерных структур было обнаружено в работе [16] при воздействии двух фемтосекундных импульсов излучения на вольфрам, при этом между импульсами образец поворачивался на угол 90° . Данный эффект наблюдался ранее в работе [17], где при облучении титана через воздух неподвижным фемтосекундным пучком с длиной волны 800 нм на стенках кратера после воздействия 10^4 импульсов образовывались двумерные нанорешетки с различными периодами: 400 нм для нанорешетки с вектором $\mathbf{g} \perp \mathbf{E}$ и 1500 нм для нанорешетки с вектором $\mathbf{g} \parallel \mathbf{E}$ в случае р-поляризованного излучения. Кроме того, двумерные неупорядоченные структуры с почти изотропными характеристиками геометрическими характеристиками наблюдались ранее при облучении поверхности металла через слой жидкости [11]. Интересно, что в нашем случае наклон стенок канавок небольшой и период нанорешеток с $\mathbf{g} \perp \mathbf{E}$ только на 28% меньше (540 нм) периода нанорешеток с $\mathbf{g} \parallel \mathbf{E}$ (750 нм).

При измерении с помощью интерферометра белого света рельефа самоиндуцированных структур на профилограммах была обнаружена канавка, огибающая сформированные структуры. Канавка находилась на достаточно удаленном расстоянии от центра пучка, в области, где абляция уже не могла происходить. Мы пришли

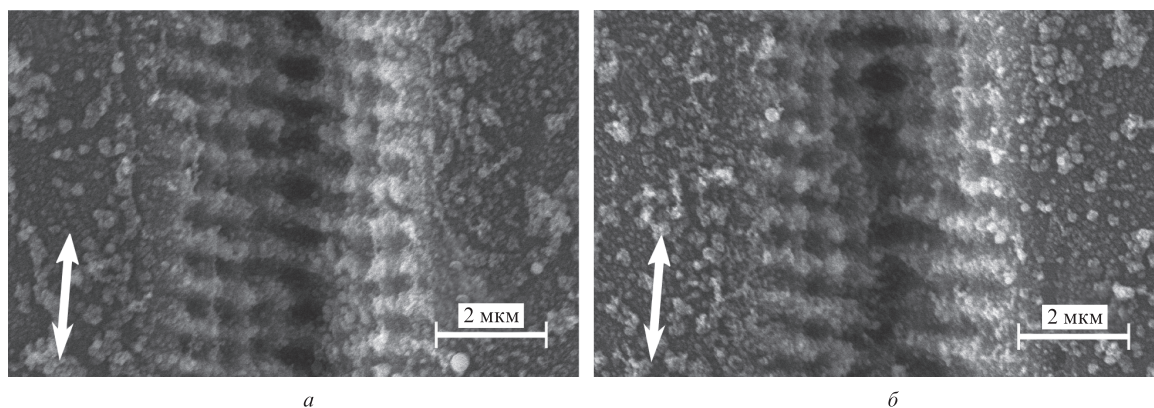


Рис.6. Увеличенные СЭМ-микроизображения самоиндуцированных нанорешеток, записанных при двукратном проходе фемтосекундного лазерного пучка по одному и тому же участку с различными направлениями сканирования – противоположно направленными (а) и сонаправленными (б). Энергия импульса 107 нДж, скорость сканирования 0.2 мм/с. Двухнаправленная стрелка показывает направление поляризации излучения.

к выводу, что это не канавка, а, наоборот, брусстер из диэлектрика, скорее всего оксида никеля. Фазовая задержка светового пучка интерферометра, прошедшего через этот брусстер и отразившегося назад, приводит к такому же результату, как если бы свет отразился от дна канавки. С учетом коэффициента преломления оксида никеля (2.18) высота брусстера получается равной ~ 20 нм. На СЭМ-снимках, снятых при нормальном падении электронного пучка на образец, эти брусстеры не видны, вероятно из-за того, что их высота в 10 раз меньше высоты основного рельефа самоиндуцированных решеток. Поэтому различие в рассеянии электронов на брусстере и на окружающей плоской поверхности незначительно. По-видимому, оксид никеля образуется также и на выступах решетки, т.к. в выемках решетки происходит абляция, и оксид не накапливается. Для титана стимулирующее влияние слоя оксида на формирование самоиндуцированных решеток доказано в работе [14]. Возможно, окисление вносит дополнительный стимулирующий вклад и в случае образования нанорешеток с $g \perp E$ при наличии даже слабой составляющей поля E в перпендикулярном направлению пучка направлении, хотя энергия активации реакции окисления никеля существенно выше, чем в случае титана.

Таким образом, экспериментально показано, что при сканировании сфокусированного фемтосекундного ИК излучения формируются более упорядоченные самоиндуцированные решетки, чем при использовании излучения видимого диапазона. Количественно исследована зависимость поворота штрихов решеток относительно направления поляризации излучения от расстояния между треками и направлений движения пучка в смежных треках. Впервые обнаружено формирование двумерных периодических решеток при двойном проходе лазерного пучка по одной и той же траектории, но с небольшим различием в направлениях поляризации. При этом формируется решетка с периодом штрихов, расположенных вдоль траектории движения пучка, на 28% меньшим периода поперечных штрихов. Предложено объяснение этого эффекта. Использование сфокусированного пучка с диаметром порядка пяти длин волн позволяет получить существенный наклон стенок канавок при абляции металла вдоль трека пучка при относительно малой их глубине. Управление топологией самоиндуцированных решеток путем использования различных вариантов сочетаний направлений сканирования пучка по смежным

трекам, расстояния и угла между треками при существенном наклоне стенок канавок может быть полезным для локальной (и возможно анизотропной) модуляции коэффициента трения деталей микромеханических систем, а также для управления микропотокami жидкостей в микрофлюидных системах, изготавливаемых путем репликации локально наноструктурированной никелевой мастер-формы с микроканальной топологией.

Авторы выражают благодарность С.А.Бабину за поддержку и обсуждение результатов работы.

Финансирование работы осуществлялось за счет интеграционных проектов СО РАН (междисциплинарного проекта №68 и партнерского проекта №92), гранта РФФИ № 13-02-00805/13 и ФЦП «Кадры» Минобрнауки (соглашение № 14.132.21.1669).

- Osellame R., Cerullo G., Ramponi R. *Femtosecond Laser Micromachining* (Berlin: Springer-Verlag, 2012).
- Meunier M., Fiset B., Houle A., Kabashin A.V., Broude S.V., Miller P. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **4978**, 169 (2003).
- Chichkov B.N., Momma C., Nolte S., Alvensleben F., Tunnermann A. *Appl. Phys. A*, **63** (2), 109 (1996).
- Vorobyev A.Y., Makin V.S., Guo C. *J. Appl. Phys.*, **101**, 034903 (2007).
- Goloso E.V., Ionin A.A., Kolobov Yu.R., Kudryashov S.I., Ligachev A.E., Makarov S.V., Novoselov Yu.N., Seleznev L.V., Sinitsyn D.V. *Nanotechnol. Russ.*, **6** (3), 237 (2011).
- Zhao Q.Z., Malzer S., Wang L. *J. Opt. Lett.*, **32** (13), 1932 (2007).
- Dusser B., Sagan Z., Soder H., Faure N., Colombier J.P., Jourlin M., Audouard E. *Opt. Express*, **18** (3), 2913 (2010).
- Ахманов С.А., Емельянов В.И., Коротеев Н.И., Семиногов В.Н. *УФН*, **147** (4), 675 (1985).
- Климов В.В. *Нанолазотика* (М: Физматлит, 2009).
- Vorobyev Y., Guo C. *Appl. Phys. Lett.*, **92** (4), 041914 (2008).
- Корольков В.П., Ионин А.А., Кудряшов С.И., Селезнев Л.В., Синецын Д.В., Самсонов Р.В., Маслий А.И., Медведев А.Ж., Гольденберг Б.Г. *Квантовая электроника*, **41** (4), 387 (2011).
- Wu B., Zhou B., Li J., et al. *Appl. Surf. Sci.*, **256** (1), 61 (2009).
- Dostovalov A.V., Babin S.A., Korolkov V.P., Samsonov R.V., Reznikova E.F., Goldenberg B.G. *Summaries of 15th Int. Conf. «Laser Optics-2012»* (St.Petersburg, Russia, 2012).
- Öktem B., Pavlov I., Ilday S., Kalayciogly H., Rybak A., Yavas S., Erdog M., Ilday F.O. *Nat. Photonics*, **7** (11), 897 (2013).
- Mellor L., Edwardson S.P., Perrie W., Dearden G., Watkins K. *Proc. 28th Int. Congress on Applications of Lasers and Electro-Optics (ICALEO'2009)* (Orlando, Laser Institute of America, 2009).
- Barmina E.V., Serkov A.A., Stratakis E., Fotakis C., Stolyarov V.N., Stolyarov I.N., Shafeev G.A. *Appl. Phys. A*, **106** (1), 1 (2012).
- Huang Y., Liu S., Li W., Liu Y., Yang W. *Opt. Express*, **17** (23), 20756 (2009).