

Исследование формирования термохимических лазерно-индуцированных периодических поверхностных структур на пленках Cr, Ti, Ni и NiCr фемтосекундным излучением*

А.В.Достовалов, В.П.Корольков, В.С.Терентьев, К.А.Окотруб, Ф.Н.Дульцев, С.А.Бабин

Исследовано формирование лазерно-индуцированных поверхностных периодических структур (ЛИППС) на пленках Cr, Ti, Ni и NiCr (с различным содержанием Cr) при фемтосекундном лазерном воздействии. Установлено, что на поверхности титана, хрома и никрома (с содержанием хрома 20%) образуются термохимические ЛИППС с периодом 950, 930 и 980 нм соответственно, однако на поверхности никеля и никрома с низким содержанием хрома термохимические ЛИППС не образуются, хотя анализ методами рамановской спектроскопии показал, что окисление происходит во всех случаях. Обнаружено формирование на окисленных участках термохимических ЛИППС слабоупорядоченной абляционной структуры с периодом 250–300 нм в случаях хрома и никрома (80/20). Представлены экспериментальные результаты селективного травления термохимических ЛИППС на пленках титана и хрома.

Ключевые слова: термохимические лазерно-индуцированные периодические поверхностные структуры, фемтосекундное лазерное наноструктурирование, лазерная термохимия, абляция, комбинационное рассеяние света, селективное травление.

1. Введение

С начала 60-х годов XX века – момента изобретения лазера, стали бурно развиваться исследования в области лазерного воздействия на различные материалы, в частности на металлы. Помимо прикладных задач, связанных с лазерной резкой металлов, сваркой и сверлением отверстий, данные исследования были направлены на изучение физических процессов, протекающих при воздействии лазерного излучения. При исследовании процесса абляции (удаления материала с поверхности) металлов было обнаружено формирование лазерно-индуцированных периодических поверхностных структур (ЛИППС) в области фокусировки лазерного излучения, имеющих период, немного меньший длины волны излучения, и ориентированных перпендикулярно направлению поляризации падающего излучения (рис.1,а–в) [1]. При этом размер облучаемой зоны существенно больше периода структуры, а фокусировка излучения используется в основном для достижения определенной плотности энергии. Общепринятая теория [2], объясняющая формирование ЛИППС, основывается на интерференции падающего излучения и

поверхностных электромагнитных волн (ПЭВ), которые генерируются на резонансных периодических решетках, представленных в пространственном спектре случайных неровностей металлической поверхности. В результате интерференции на поверхности материала формируется периодическая модуляция интенсивности, в максимумах которой при превышении определенного порогового значения происходит абляция материала и формирование профиля поверхности, показанного на рис.1,г. Исследованиям данного типа структур на различных материалах (металлы, диэлектрики и полупроводники) посвящено большое число работ, и поэтому к настоящему времени формирование абляционных ЛИППС довольно детально исследовано [3]

Относительно недавно было продемонстрировано, что при воздействии фемтосекундного лазерного излучения происходит формирование на поверхности титановой пленки нового типа ЛИППС – термохимических [4, 5], которые образуются не за счет абляции, а вследствие окисления металла, поэтому в данном случае наблюдается рост высоты рельефа (рис.1,ж). Другие особенности такого типа структур по сравнению с абляционными ЛИППС состоят в следующем: высокая степень упорядоченности, отсутствие фазовых сдвигов, ориентация параллельно направлению поляризации падающего излучения (рис.1,а, д, е).

Поскольку первые результаты по формированию термохимических ЛИППС (ТЛИППС) были получены на пленках титана, то важно исследовать возможность их образования также и на поверхности пленок других металлов и сплавов. В настоящей работе приводятся экспериментальные результаты по формированию ТЛИППС на поверхности пленок Cr, Ni и NiCr (с различным содержанием Cr) в сравнении с данными по пленкам титана. Выбор указанных металлов был связан с широким распространением их в микроэлектронном производстве и наличием технологий травления в них микроструктур

* Доложена на международном симпозиуме «Фундаментальные основы лазерных микро- и нанотехнологий» (FLAMN-16) (Ленинградская обл., Пушкин, 27 июня – 1 июля 2016 г.).

А.В.Достовалов, В.П.Корольков, С.А.Бабин. Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Россия, 630090 Новосибирск, просп. Акад. Коптюга, 1; Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2; e-mail: dostovalov@iae.nsk.su

В.С.Терентьев, К.А.Окотруб. Институт автоматики и электрометрии СО РАН, Россия, 630090 Новосибирск, просп. Акад. Коптюга, 1
Ф.Н.Дульцев. Институт физики полупроводников им. А.В.Ржанова СО РАН, Россия, 630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 13

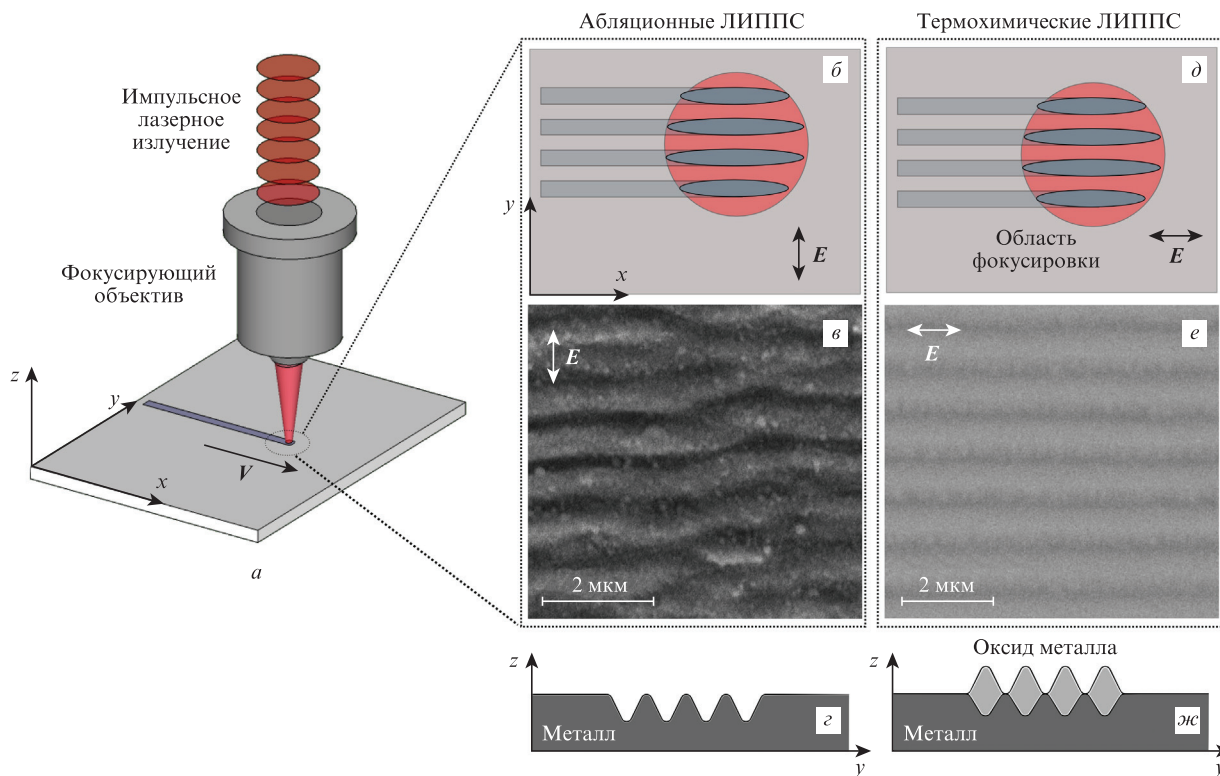


Рис.1. Особенности формирования абляционных и термохимических ЛИППС на металлах.

различного назначения. Важно отметить, что некоторые из известных технологий формирования микроструктур на пленках металлов основаны на маскирующих свойствах их оксидов [6]. В связи с этим весьма актуальна проверка возможности использования ТЛИППС в качестве маски для селективного травления пленки металла, на которой они сформированы.

2. Экспериментальные методы

Исследования проводились на установке для лазерной записи, которая состоит из фемтосекундного лазера PHAROS 6W (Light Conversion Ltd) с центральной длиной волны основной гармоники 1026 нм, длительностью импульса 232 фс, его энергией 70–102 нДж и частотой следования импульсов 200 кГц и высокоточного позиционера Aerotech ABL1000. Скорость перемещения образца при проведении экспериментов была равна 3.5 мкм/с. Для наблюдения процесса записи и точного позиционирования области воздействия на образце применялись цифровая камера и система светодиодной подсветки. Диаметр сфокусированного пучка $2w_0 = 14.7$ мкм. Наноструктуры, полученные на поверхности образцов, исследовались на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi TM3000 и на атомно-силовом микроскопе (АСМ) Integra. Пленки металлов наносились на подложку из плавленого кварца методом магнетронного напыления в аргоновом разряде. Толщина пленок находилась в диапазоне 400–600 нм. Химический состав пленок исследовался с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). В качестве источника возбуждающего излучения использовался твердотельный лазер Millennia II (Spectra Physics) с длиной волны 532.1 нм. Эксперимент проводился по схеме рассеяния назад, для фокусировки возбуждающего излучения и сбора рассеянного света применялся

микроскопный объектив с $NA = 0.75$. Площадь области, для которой измерялись спектры КРС, составляла ~ 1.2 мкм². Спектр рассеянного излучения регистрировался монохроматором SP-2500i (Princeton Instruments), оснащенный многоканальным ПЗС-детектором Spec-10:256E/LN (Princeton Instruments). Длины волн измеряемых спектров калибровались по спектру излучения неоновой лампы.

3. Экспериментальные результаты

В случае образцов из титана наблюдается формирование высокоупорядоченных ТЛИППС, направленных вдоль вектора поляризации, с периодом ~ 950 нм, несколько меньшим длины волны воздействующего лазерного излучения (1026 нм) (рис.2,а). Высота структур достигает 160 нм (рис.2,б). Подробнее особенности формирования ТЛИППС на пленках титана рассмотрены в работе [7].

В случае пленки хрома (рис.3) помимо ТЛИППС с периодом 930 нм наблюдается формирование абляционных структур с периодом 250–300 нм, ориентированных перпендикулярно направлению поляризации воздействию

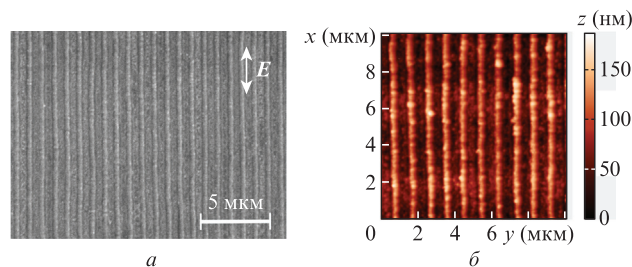


Рис.2. СЭМ-изображение ТЛИППС, сформированных на поверхности титана лазерным излучением с энергией $W = 71$ нДж (а), и соответствующее АСМ-изображение (б).

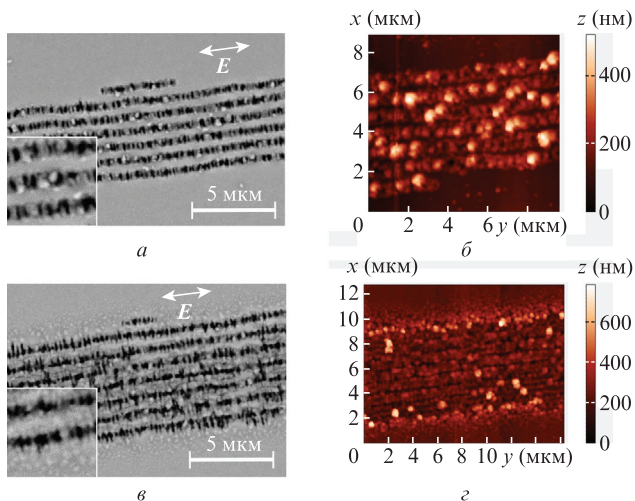


Рис.3. СЭМ-изображения ТЛИППС, сформированных на поверхности хрома лазерным излучением с $W = 83$ (а) и 102 нДж (с), а также соответствующие АСМ-изображения (б, д). На вставках на рис.3,а и в приведены увеличенные изображения структуры.

ющего излучения. При этом высота оксидных структур составляет около 100 нм, а глубина абляционных структур – 50 – 100 нм. На некоторых участках структуры имеют наночастицы оксида, видимые как светлые пятна и на СЭМ-, и на АСМ-изображениях (рис.3,а и б). Высота рельефа на этих участках достигает 250 – 300 нм. Интересно, что наночастицы, образовавшиеся, по-видимому, переосаждением удаленного при абляции оксида, группируются в основном на выступах решетки. С увеличением энергии импульсов размер наночастиц существенно уменьшается, и они начинают группироваться в основном на брусстерах вокруг ТЛИППС (рис.3,в,д), которые практически отсутствовали при меньшей энергии.

В случае образцов из NiCr (80/20) с содержанием Cr 20% наблюдается формирование структур с периодом 980 нм, ориентированных параллельно направлению поляризации излучения, а также, как и в случае с хромом, происходит формирование абляционных структур с периодом 250 – 300 нм, ориентированных перпендикулярно

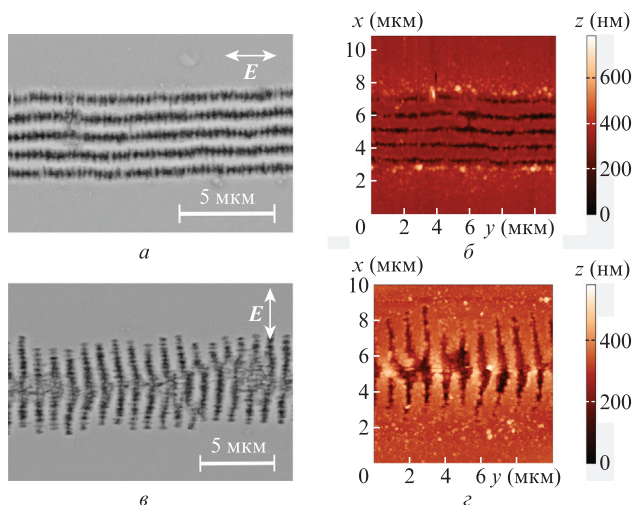


Рис.4. СЭМ-изображения ТЛИППС, сформированных на поверхности нихрома (80/20) лазерным излучением с $W = 83$ нДж и направлениями поляризации излучения параллельно (а) и перпендикулярно (с) направлению сканирования, а также соответствующие АСМ-изображения (б, д).

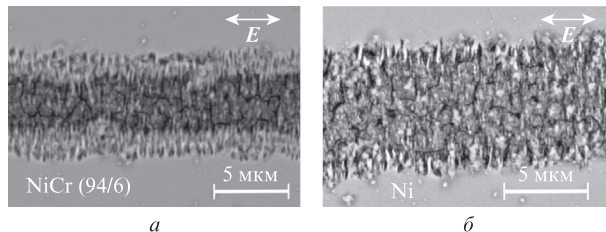


Рис.5. СЭМ-изображения ТЛИППС, сформированных на поверхности нихрома (94/6) лазерным излучением с $W = 75$ нДж (а) и на поверхности никеля излучением с $W = 79$ нДж (б).

направлению поляризации излучения (рис.4). В отличие от ТЛИППС на пленке хрома, процесс абляции в данном случае приводит к сквозному удалению оксида и, возможно, удалению металла в центральной части выступов ТЛИППС на глубину до 300 нм (рис.4,б,д).

В случае образца из NiCr (94/6) с меньшим содержанием Cr (6%) и в случае чистого образца из Ni данные структуры не образуются, а наблюдается лишь процесс абляции (рис.5), причем практически без формирования абляционных поверхностных периодических структур. Интересно отметить, что аномально высокая склонность к окислению, свойственная сплаву NiCr (94/6) в стационарных условиях термохимического окисления [8], не проявляется при фемтосекундном лазерном воздействии. В то же время на пленках стандартного нихрома NiCr (80/20), плохо окисляющегося в стационарных условиях, под действием излучения формируются оксидные периодические структуры.

4. Исследование химического состава методом рамановской спектроскопии

Для определения химического состава образцы ТЛИППС были исследованы методом КРС. На рис.6 представлены измеренные спектры КРС от ТЛИППС, сформированных на пленках титана, хрома, никеля и нихрома (80/20).

В спектре КРС от ТЛИППС на титановой пленке присутствуют два пика на частотах $\nu = 418$ и 607 см^{-1} , соответствующие спектру КРС рутила (одной из фаз кристаллического TiO_2). Пик на $\nu = 607$ см^{-1} сдвинут относительно положения аналогичного пика в спектрах КРС монокристалла рутила ($\nu = 612 \pm 3$ см^{-1} согласно [9]). Такой сдвиг в сторону низких частот может быть обусловлен малым размером кристаллитов, в этом случае сдвиг на 5 ± 2 см^{-1} должен соответствовать размеру кристаллитов рутила ~ 10 нм [10]. Пик на $\nu = 418$ см^{-1} в случае монокристалла должен находиться на $\nu \approx 447$ см^{-1} [9]. Таким образом, в полученных спектрах этот пик оказывается смещенным почти на 30 см^{-1} . Отчасти данный сдвиг также может быть объяснен размерным эффектом, однако для указанного пика он не должен превышать 3 см^{-1} [10]. Другим эффектом, позволяющим объяснить такое большое смещение пика, является нестехиометричность окисления. Согласно работе [11], отношение концентраций кислорода и титана ($[\text{O}]/[\text{Ti}]$) в полученных структурах не должно превышать 1.9 , даже если принять во внимание дополнительный сдвиг, вызванный размерным эффектом.

В спектре КРС от структур, сформированных на пленке никеля, присутствуют пики на $\nu = 547$ и 1072 см^{-1} (обертон), а также слабая полоса на $\nu \approx 1580$ см^{-1} , соответствующая рассеянию на магнонах (рис.6). Положения

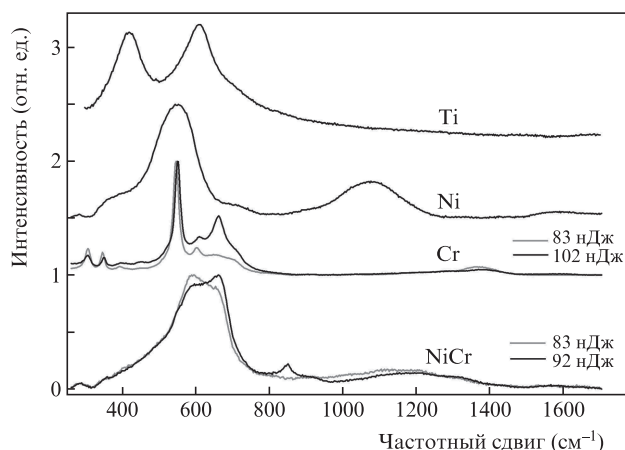


Рис.6. Спектры КРС от ТЛИППС, сформированных на пленках титана (Ti), никеля (Ni), хрома (Cr) и нихрома (NiCr). Для наглядности спектры сдвинуты по вертикали.

пиков в спектре КРС близки к положениям линий монокристаллического оксида никеля NiO на $\nu = 560, 1100$ и 1600 см^{-1} [12]. Несоответствие положений (сдвиг в низкочастотную сторону) может быть следствием малого размера кристаллитов. В работе [13] для кристаллитов размером 100 нм линия оксида никеля наблюдалась на $\nu \approx 556 \text{ см}^{-1}$, на небольшой размер кристаллитов указывает также малая интенсивность пика на $\nu \approx 1580 \text{ см}^{-1}$.

Спектры КРС от ТЛИППС, сформированных на пленке хрома, были получены для двух энергий W импульсов лазерного излучения (рис.6). Для $W = 83 \text{ нДж}$ в спектре КРС присутствуют линии на $\nu = 306, 346, 393, 446, 545$ и 602 см^{-1} , соответствующие фазе Cr_2O_3 [14]. Для $W = 102 \text{ нДж}$ положения пиков несколько меняются: $\nu = 305, 349, 397, 450, 550$ и 608 см^{-1} . Также появляется пик на $\nu = 660 \text{ см}^{-1}$, который указывает на наличие оксида хрома CrO_2 .

Спектральные особенности спектра КРС от ТЛИППС, сформированных на пленке нихрома (80/20), схожи со спектральными особенностями оксида никеля. Наблюдается составная полоса на $\nu \approx 620 \text{ см}^{-1}$ и ее обертоны на $\nu = 1150\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$. Увеличение энергии импульса приводит к появлению пика CrO_2 на $\nu = 660 \text{ см}^{-1}$ и линии на $\nu = 849 \text{ см}^{-1}$, соответствующей оксиду нихрома [15].

5. Обсуждение результатов экспериментов по формированию ТЛИППС

Как показали результаты экспериментов, ТЛИППС образуются не для всех металлов и сплавов. Различие в поведении металлического покрытия может быть связано

с различием трех типов характеристик материала и/или их комбинаций: теплофизических параметров, изменения доли поглощенной энергии лазерного излучения в процессе его воздействия на поверхность вследствие формирования окисной пленки и рельефной структуры, энергии активации и скорости протекания реакции окисления. В табл.1 приведены некоторые физические характеристики исследуемых металлов и их оксидов. Никель имеет более высокие, чем Cr и Ti, теплопроводность и удельную электропроводность, что будет приводить к более быстрому сглаживанию периодической пространственной модуляции электронной температуры на поверхности металла, остающейся после воздействия интерферирующего на поверхностных дефектах излучения. Из исследованных металлов наименьшей теплопроводностью обладает титан, и он обеспечивает наиболее высокую упорядоченность ТЛИППС.

С точки зрения изменения поглощения энергии излучения при росте слоя оксида увеличение его толщины приводит для всех трех металлов к периодическому изменению поглощения за счет интерференции примерно в 2–2.5 раза. На начальной стадии формирования оксида поглощение возрастает и достигает максимума при толщине 70–120 нм в зависимости от коэффициента преломления. Таким образом, с точки зрения оптических свойств, все рассматриваемые металлы должны вести себя примерно одинаково.

Рассмотрим термохимический аспект формирования оксидных периодических поверхностных структур. При исследовании окисления металлов выделяют два механизма формирования и роста оксидной пленки: первый, связанный с диффузией катионов металла и электронов через оксидный слой к поверхности оксида и последующим взаимодействием с кислородом с формированием оксидной пленки на границе раздела газ–оксид, и второй, связанный с диффузией анионов кислорода через оксидный слой к поверхности металла и последующим взаимодействием с металлом с формированием оксидной пленки на границе раздела металл–оксид. Лимитирующим фактором для химической реакции будет наиболее медленный процесс. Теоретическое описание окисления металлов проводится в зависимости от толщины пленки оксида, который формируется в процессе химической реакции. Для тонких пленок справедлива теория Кабрера–Мотта [16], в которой рассматривается процесс переноса ионов через оксид металла в присутствии электрического поля, возникающего из-за того, что электроны проходят через тонкий слой оксида за счет либо туннельного эффекта, либо термоэлектронной эмиссии. Рост оксидной пленки при этом подчиняется следующему выражению:

Табл.1. Физические характеристики исследуемых металлов и их оксидов.

Элемент	Температура плавления (°C)	Коэффициент теплопроводности ($\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$)	Плотность ($\text{г}/\text{см}^3$)	Теплоемкость ($\text{Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$)	Удельная электропроводность ($\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$)	Оптические константы n и k для $\lambda = 1030 \text{ нм}$
Ti	1665	22	4.5	544	2.4×10^6	3.35; 3.3
TiO ₂	1843	12	4.2	–	–	2.75; 0
Cr	1907	67	7.2	460.5	8×10^6	3.5; 3.58
Cr ₂ O ₃	2435	10	5.2	–	–	2.2; 0
Ni	1455	91	8.9	502.4	1.4×10^7	2.85; 5.1
NiO	1955	5	6.7	–	–	2.3; 0.028
NiCr (80/20)	1400	12	8.4	460.5	8.3×10^5	–
NiCr (90/10)	–	17	8.6	–	–	–

$$\ln(dl/dt) = B_1 + B_2/l,$$

где l – толщина оксидного слоя; t – время протекания реакции окисления; B_1 и B_2 – константы. В работе [17] указано, что эта теория может применяться до толщин оксида порядка 10 нм. Там же установлено, что для пленок с толщиной, превышающей дебаевскую длину экранирования (она составляет 0.1–1 мкм), используется теория Вагнера, в которой лимитирующим процессом является процесс диффузии ионов через пленку оксида, при этом влияние электрического поля в оксиде не учитывается. Рост оксидной пленки в последнем случае описывается параболическим законом [18]:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{\kappa(T)}{l}, \quad \kappa(T) = \kappa_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right),$$

где $\kappa(T)$ – константа скорости параболического окисления; Q – энергия активации реакции окисления.

В настоящей работе измеренная высота структур над поверхностью металла равна ~ 160 нм (для титана), кроме того имеется оксидная пленка определенной толщины под поверхностью металла, поэтому суммарная конечная толщина оксидного слоя составляет ~ 200 – 300 нм, т.е. попадает в тот диапазон толщин, где ни та, ни другая теория не описывает в полной мере кинетики процесса. Тем не менее по порядку величины толщина оксидного слоя ТЛИППС формально ближе к диапазону толщин, описываемому теорией Вагнера. В работе [19] было высказано предположение о возможности применения теории Вагнера к окислению тонкой пленки хрома фемтосекундным лазерным излучением, хотя, в отличие от наших экспериментов, там использовались импульсы излучения с частотой следования 80 МГц.

В табл.2 приведены значения константы скорости параболического окисления при температуре $T = 1000^\circ\text{C}$ для рассматриваемых металлов. Для титана этот параметр существенно больше, чем для никеля и хрома, следовательно, реакция окисления и формирование ТЛИППС в данном случае будут наиболее эффективными. Как указано выше, для никеля происходит более быстрое сглаживание периодической пространственной модуляции электронной температуры на поверхности металла, поэтому, несмотря на рост оксидной пленки, наличие которой показало исследование КРС-спектров, модуляции ее толщины недостаточно для образования устойчивой высокоупорядоченной периодической решетки, и процесс после термохимического однородного окисления переходит в режим абляции.

Формирование абляционных структур с периодами 250–300 нм, показанных на рис.3 и 4, вероятно, обусловлено известным эффектом формирования абляционных ТЛИППС на металлической поверхности под слоем диэлектрика или жидкости, при котором согласно [23] период структуры $\Lambda = \lambda/Re\eta$, где λ – длина волны излучения (1026 нм), $\eta = \sqrt{\varepsilon_d \varepsilon_m / (\varepsilon_d + \varepsilon_m)}$, ε_d – диэлектрическая проницаемость диэлектрика, $\varepsilon_m = \varepsilon'_m + i\varepsilon''_m$ – комплексная

диэлектрическая проницаемость металла, $\varepsilon'_m = n^2 - k^2$ и $\varepsilon''_m = 2nk$. В нашем случае после формирования слоя оксида, который прозрачен для падающего излучения, поглощение последующих лазерных импульсов происходит на границе раздела металл–оксид, где образуются ПЭВ, и по механизму, описанному во Введении, формируются абляционные ТЛИППС в оксиде металла с ориентацией, перпендикулярной направлению поляризации падающего излучения. С учетом данных табл.1 для коэффициента преломления оксида хрома оценка периода составляет ~ 300 – 400 нм, что близко к экспериментальным значениям. Наблюдаемые периоды ТЛИППС согласуются с данными других работ по фемтосекундной лазерной обработке оксидов металлов [24, 25], в которых периоды $\Lambda \approx \lambda/4$ для оксидов различных металлов. Поскольку в случае никрома окисляется в первую очередь хром, то период абляционных ТЛИППС также близок к значению, определенному для хрома.

6. Селективное травление металлов через маску из их оксидов

Новые перспективные области применения ТЛИППС могут появиться, если перенести топологию ТЛИППС в металлический подслой, на котором они сформированы, что может использоваться в технологиях создания микромеханических устройств и микросенсоров. Перенос может быть осуществлен с помощью селективного плазменного или жидкостного травления металла через маску оксидной решетки. Эти подходы основаны на известных данных о селективном жидкостном и плазменном травлении металлов через маски из их оксидов [6, 26].

Известна термохимическая технология формирования топологии фотошаблонов на пленках хрома (30–100 нм), напыленных на стеклянную подложку путем их локального нагрева сфокусированным непрерывным [27] или импульсным лазерным излучением [26], и формирования маски из оксида хрома толщиной примерно 5–10 нм. После лазерной записи рисунок фотошаблона проявляется жидкостным травлением в растворе, содержащем шесть частей 25%-ного водного раствора $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ и одну часть 25%-ного водного раствора NaOH . Типичное время травления лежит в пределах 3–5 мин.

По аналогии с этой технологией была исследована возможность селективного жидкостного травления ТЛИППС, сформированных на пленке хрома толщиной 300 нм в таком же травителе. Структуры формировались при энергии импульсов лазерного излучения от 37 до 63.5 нДж и диаметре пятна фокусировки 8.5 мкм. Микроизображение структур, полученное на отражение с помощью оптического микроскопа Zeiss AxioImager с объективом 100 \times , приведено на рис.7. Травление проводилось сначала в течение 1 мин в стандартном фотолитографическом травителе хрома на основе сульфата церия, который существенно менее селективен к оксиду хрома, чем раствор, указанный выше. Этот этап был нужен для удаления тонкой пленки оксида, который формируется также и между выступами решетки. Затем проводилось длительное травление во втором травителе на основе $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ и NaOH . При этом делались перерывы в травлении для получения микрофотографий рельефа с помощью оптического микроскопа Zeiss AxioImager с объективом 100 \times .

При энергии лазерных импульсов 37 нДж периодические структуры не образовывались, а формировалась

Табл.2. Константа скорости параболического окисления.

Ион	Оксид	κ (см ² /с) при $T = 1000^\circ\text{C}$	Литература
Ti	TiO ₂	5.8×10^{-10}	[20]
Cr	Cr ₂ O ₃	3.2×10^{-11}	[21]
Ni	NiO	3.4×10^{-11}	[22]

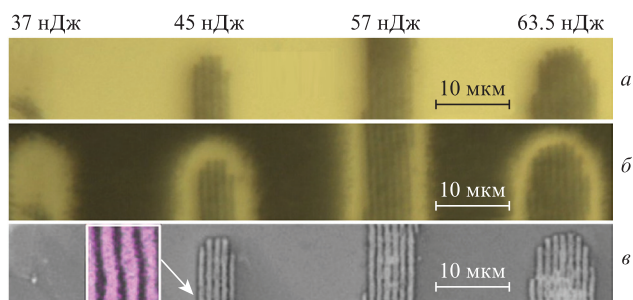


Рис.7. Оптические изображения ТЛИППС до травления (а), после травления в течение 7 мин во втором травителе (б) и СЭМ-изображение после травления в течение 32 мин во втором травителе (в).

почти не видимая оптическим микроскопом широкая дорожка тонкого слоя оксида на поверхности. В процессе травления она становится хорошо заметной (рис.7,б). Видно, что зона ТЛИППС окружена контуром, появляющимся при обычной термохимической записи, с шириной порядка 3 мкм. Этот контур стравливается за 15 мин одновременно с широкой дорожкой оксида, сформированной при энергии лазерных импульсов 37 нДж. Необработанная пленка хрома стравливается к 11-й минуте. В то же время ТЛИППС не стравливаются по крайней мере до 32-й минуты (рис.7,в). Это означает, что из-за интерференционного перераспределения энергии происходит глубокое окисление металлической пленки. Из СЭМ-изображения видно, что при энергиях лазерных импульсов 45–57 нДж штрихи решетки с периодом менее 1 мкм достаточно четко разделены. На вставке на рис.7,в показано распределение концентрации атомов хрома на структуре. Видно, что в канавках нет ни хрома, ни его соединений. Формирование такой структуры на пленке хрома толщиной в несколько сотен нанометров методами фотолитографии – жидкостным травлением через фоторезистную маску – было бы затруднительным в силу изотропного характера травления металлической пленки.

7. Травление титана в индуктивно согласованной плазме

В работе [6] описан процесс формирования глубоких структур с высоким аспектным отношением в массивных образцах титана и фольгах путем травления через маску TiO_2 , которая формировалась фотолитографическим методом на напыленной пленке оксида титана толщиной 1.25 мкм с использованием маски из фоторезиста и травления в индуктивно согласованной плазме (ИСП) газа CHF_3 . Далее топология переносилась в титан ИСП-травлением в смеси Cl_2 (100 $\text{см}^3/\text{мин}$) и Ar (5 $\text{см}^3/\text{мин}$). Селективность травления Ti по отношению к TiO_2 достигала 40:1 при скорости травления 2 мкм/мин. При этом были сформированы микроэлементы в виде стенок с высотой 20 мкм и шириной 1 мкм. Для ТЛИППС, сформированных на тонких пленках титана (толщиной до 400 нм), типичная высота оксидных дорожек лежит в пределах 100–150 нм при периоде ~ 950 нм. При этом дорожки согласно данным, полученным в [5], имеют пористый характер и округлую форму.

Реактивное ионное травление ТЛИППС на пленках титана осуществлялось на установке Plasmalab 100Plus в режиме ИСП. Для травления использовалась смесь с Ar хлорсодержащего газа $\text{CCl}_2\text{F}_2 + \text{Ar}$ либо $\text{Cl}_2 + \text{Ar}$ со скоростью подачи 20 $\text{см}^3/\text{мин}$. Мощность радиочастотного раз-

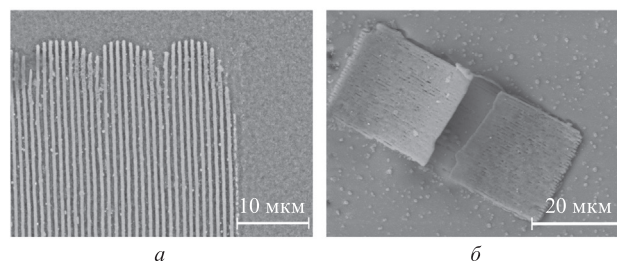


Рис.8. СЭМ-изображения структур, полученных селективным реактивным ионным травлением ТЛИППС, сформированных на поверхности пленки титана.

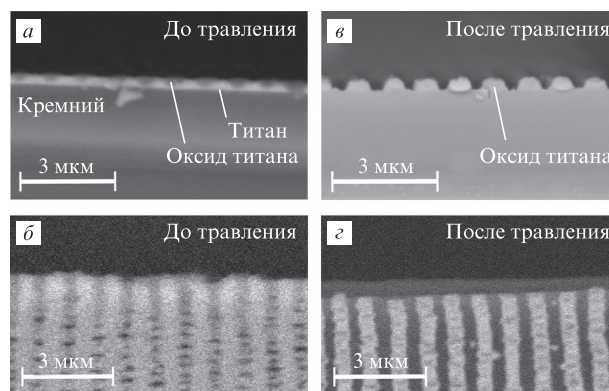


Рис.9. СЭМ-изображения ТЛИППС на пленке титана, напыленного на кремниевую подложку: вид структур до травления – скл (а) и вид сверху (б), а также соответствующие изображения после травления (в, г).

ряда была равна 100 Вт, а мощность ИСП – 400 Вт. Давление в камере составляло 15 мТор. Через каждую минуту травления проводилось охлаждение в течение одной минуты. На рис.8,а показан результат травления ТЛИППС в течение 5 мин. Травление привело к формированию качественной решетки, глубина которой доходила до стекла. При дальнейшем травлении в течение дополнительных 5 мин происходит отслаивание структуры (рис.8,б), вызванное, по всей видимости, подтравливанием и механическими напряжениями.

Для определения профиля выступов вытравленной решетки на кремниевую пластину была напылена пленка титана. После создания на ней решетки ТЛИППС был сделан скл пластины поперек периодической структуры (СЭМ-изображение на рис.9,а). Вид сверху решетки ТЛИППС, полученный с помощью СЭМа, показан на рис.9,б. Из микроизображения скла видно, что толщина слоя оксида под исходной поверхностью металлической пленки примерно в два раза больше, чем над поверхностью. На рис.9,в, г показаны также скл пластины поперек периодической структуры и вид сверху структуры, полученной после ИСП-травления. Наклон стенок выступов решетки обусловлен плавным уменьшением толщины оксидных дорожек, видимых на рис.9,а.

8. Заключение

Проведенные эксперименты по формированию ЛИППС на пленках Cr , Ti , Ni и NiCr (с различным содержанием Cr) показали, что на поверхности пленок титана, хрома и никеля (с содержанием хрома 20%) образуются ТЛИППС с периодами 950, 930 и 980 нм соответственно. На поверхности пленок никеля и никрома с низким содержа-

нием хрома ТЛИППС не образуются, поскольку никель имеет более высокую теплопроводность, чем Cr и Ti, что приводит к сглаживанию периодической пространственной модуляции электронной температуры. Было обнаружено формирование на окисленных участках ТЛИППС слабоупорядоченной абляционной структуры с периодом 250–300 нм в случаях хрома и никеля (80/20), которая объясняется образованием абляционных ЛИППС на границе раздела металл–оксид.

Исследование химического состава ТЛИППС методом КРС показало наличие оксидов соответствующих металлов для каждого из образцов, а также наличие нанокристаллитов в структуре оксида.

Наряду с особенностями формирования ТЛИППС в настоящей работе рассмотрены вопросы их селективного травления. Наши исследования подтвердили, что ТЛИППС на пленках хрома могут быть перенесены в металлический подслои с помощью жидкостного травления в две стадии: в первом травителе на основе сульфата церия и аммония и во втором селективном травителе на основе гексацианоферрата калия. ТЛИППС на титановых пленках могут быть протравлены до поверхности подложки с помощью реактивного ионного ИСП-травления в хлорсодержащем газе. Эти результаты могут обусловить появление новых практических приложений лазерно-индуцированных периодических структур.

Авторы выражают благодарность А.С.Козлову за АСМ-измерения, С.Л.Микерину и А.Э.Симанчуку за СЭМ-измерения.

Настоящая работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №16-32-60096). Работа В.П.Королькова поддержана грантом РФФИ №14-29-07227. При проведении экспериментов было использовано оборудование ЦКП «Высокоразрешающая спектроскопия газов и конденсированных сред» при ИАиЭ СО РАН.

1. Izenog N.R. *Appl. Phys. Lett.*, **31**, 148 (1977).
2. Бонч-Бруевич А.М., Либенсон М.Н., Макин В.С. *УФН*, **155**, 2 (1988).

3. Vorobyev A.Y., Guo C. *Laser Photonics Rev.*, **7**, 385 (2012).
4. Öktem B., Pavlov I., Ilday S., Kalaycıoğlu H., Rybak A., Yavaş S., Ilday F.Ö. *Nat. Photonics*, **7**, 897 (2013).
5. Dostovalov A.V., Korolkov V.P., Babin S.A. *Laser Phys. Lett.*, **12**, 036101 (2015).
6. Parker E.R., Thibeault B.J., Aimi M.F., Rao M.P., MacDonald N.C. *J. Electrochem. Soc.*, **152**, 675 (2005).
7. Dostovalov A.V., Korolkov V.P., Babin S.A. *Appl. Phys. B*, **123**, 30 (2017).
8. Кофстад П. *Высокотемпературное окисление металлов* (М.: Мир, 1969).
9. Parker J.C., Siegel R.W. *J. Mater. Res.*, **5**, 1246 (1990).
10. Swamy V., Muddle B.C., Dai Q. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 1 (2006).
11. Parker J.C., Siegel R.W. *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 943 (1990).
12. Mironova-Ulmane N., Kuzmin A., Sildos I., Pärs M. *Cent. Eur. J. Phys.*, **9**, 1096 (2011).
13. Mironova-Ulmane N., Kuzmin A., Steins I., Grabis J., Sildos I., Pärs M. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **93**, 012039 (2007).
14. Mougín J., Rosman N., Lucazeau G., Galerie A. *J. Raman Spectrosc.*, **32**, 739 (2001).
15. Sureshkannan G., Velliangiri M. *Int. J. Mech. Eng. Rob. Res.*, **2**, 265 (2013).
16. Cabrera N., Mott N.F. *Rep. Prog. Phys.*, **12**, 163 (2002).
17. Bailey J.M., Ritchie I.M. *Oxid. Met.*, **30**, 405 (1988).
18. Бункин Ф.В., Кириченко Н.А., Лукьянчук В.С. *УФН*, **138**, 45 (1982).
19. Dyukin R.V., Martsinovskiy G.A., Sergaeva O.N., Shandybina G.D., Svirina V.V., Yakovlev E.B. *Interaction of Femtosecond Laser Pulses with Solids: Electron/Phonon/Plasmon Dynamics* (Croatia: InTech, 2012, p. 197).
20. Родионов И.В. *Докт. дис.* (Саратов, Саратовский государственный технический университет, 2011).
21. Taneichi K., Narushima T., Iguchi Y., Ouchi C. *Mater. Trans.*, **47**, 2540 (2006).
22. Gulbransen E.A., Andrew K.F. *J. Electrochem. Soc.*, **101**, 128 (1954).
23. Bonch-Bruevich A.M. *Opt. Eng.*, **31**, 718 (1992).
24. Gottmann J., Wortmann D., Wagner R. *Proc. SPIE*, **7022**, 702202 (2007).
25. Shinonaga T., Tsukamoto M., Horiguchi N., Ito Y., Nagai A., Yamashita K., Hanawa T., Matsushita N., Guoqiang X., Takahashi M., Abe N. *Proc. Conf. ICALEO* (Tokyo, Japan, 2012, vol. 41, p. 25).
26. Veiko V.P., Jarchuk M.V., Ivanov A.I. *Laser Phys.*, **22**, 1310 (2012).
27. Cherkashin V.V., Churin E.G., Burge J.H., Koronkevich V.P., et al. *Proc. SPIE*, **3010**, 168 (1997).