

О.О. ГАВРИЛЮК, О.Ю. СЕМЧУК

Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАН України

(Вул. Генерала Наумова, 17, Київ 03164; e-mail: gavrylyuk.oleksandr@gmail.com)

## ФОРМУВАННЯ ПЕРІОДИЧНИХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНІ ТВЕРДОГО ТІЛА ПІД ДІЄЮ ЛАЗЕРНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ

УДК 621.373.8

*Розглянуто досягнення в області створення технологій отримання періодичних структур на поверхні напівпровідників, металів та діелектриків. Особливу увагу приділено формуванню періодичних структур під дією лазерного випромінювання. Представлено як теоретичні розрахунки формування періодичних структур під дією лазерного випромінювання, так і експериментальні дослідження.*

*Ключові слова:* лазер-індуковані періодичні структури, лазерний відпал, температурний профіль, нанокристали.

### 1. Вступ

На даний час лазерні технології знаходять широке застосування в різних технологічних процесах мікроелектроніки. Так, наприклад, лазери використовуються при літографії, осадженні і травленні тонких плівок, легуванні і епітаксії, гетерування структурних дефектів та інше [1–9]. В останнє десятиліття лазери також знаходять широке застосування і в ролі інструменту структурної модифікації різних напівпровідникових матеріалів, в тому числі і кремнію, як основного матеріалу мікроелектроніки [10, 11]. При цьому за допомогою лазера отримують кремнієві структури з характерними включеннями мікро- і нанометрового діапазону. Отримані структури володіють новими електрофізичними та оптичними властивостями, які відрізняються від властивостей об'ємного кремнію, що дозволяє використовувати їх в ролі матеріалу для елементів кремнієвої фотоніки.

Лазерні технології обробки матеріалів широко використовуються в світі для виробництва і створення складних топологічних дво- і тривимірних мікро- та наноструктур у різних матеріалах. Взаємодія лазерного випромінювання з речовиною приводить до утворення різних видів поверхневих

структур, таких як брижі [12], хвилястий рельєф [13, 14] і мікро- наноструктур [15, 16] у напівпровідниках, металах та діелектриках [17]. Ці поверхневі структури, як правило, утворюються посередній області лазерної плями і мають крок періодичності від сотень нанометрів до декількох мікрометрів [1, 18].

Прецизійне лазерне свердління [19] та отримання щільних мікроструктур [20] є яскравими прикладами використання лазерного випромінювання з потужними ультракороткими імпульсами. Також широко використовується метод формування поверхневих періодичних мікро- та наноструктур [21, 22] при інтерференції падаючої та поверхневої електромагнітних хвиль. При цьому особливу цікавість становить можливість утворення структур за розмірами, значно меншими від довжини лазерної хвилі [23–25]. Зрозуміло, що виникнення подібних структур зумовлено явищем самоорганізації речовини у результаті нерівноважних процесів на опромінюваній поверхні. Дослідження таких процесів важливо як з фундаментальної точки зору взаємодії надкороткого, у часі, лазерного випромінювання з речовиною, так і можливого широкого застосування у лазерних технологіях [1]. Метод лазерної інтерференційної літографії дозволяє отримувати полімерні структури з найбільш потрібною та

© О.О. ГАВРИЛЮК, О.Ю. СЕМЧУК, 2017

перспективною у даний час періодичною конфігурацією – фотонні кристали [26]. Періодична картина на полімерній поверхні становить цікавість для різних областей застосування, у тому числі, самоорганізації напорошених золотих покриттів і взаємодії з біологічними клітинами [27, 28]. Використовуючи метод модифікування матеріалів під дією декількох когерентних пучків ультрафіолетового лазерного випромінювання, які інтерферують в області дії на поверхню оброблюваного матеріалу, дозволяє створювати структури з розмірами, меншими від 100 нм. Такі структури становлять фундаментальний і прикладний інтерес. Щодо прикладного використання, то необхідно відзначити створення фазових масок у прозорих діелектриках, брегівських волоконно-оптичних і планарних відбивачів з різними спектральними характеристиками. Можливості метода інтерференційної лазерної модифікації вивчаються у двох напрямках: для модифікації поверхні зразків з використанням фоторезисту та наступним повним циклом літографічних технологій – проявлення і травлення, а також одноступенева модифікація при прямому впливу на поверхню лазерного випромінювання. У першому випадку використовуються неперервні та імпульсні лазерні джерела, а у другому – застосовуються потужні імпульсні лазери [29].

Досить добре вивчені механізми виникнення та формування періодичних поверхневих структур (ППС), індукованих опроміненням матеріалів лазерними імпульсами тривалостей від  $10^{-3}$  до  $10^{-11}$  с, тобто, коли тривалість імпульсів істотно більше характерного часу електрон-фононої релаксації для опромінюваного матеріалу. У таких випадках модуляція рельєфу поверхні формується у процесі поглинання енергії опромінюючого лазерного імпульсу і, зазвичай, зберігається після припинення його дії. Періоди і орієнтації утворюваних ППС істотно залежать від характеристик лазерного випромінювання – поляризації, частоти, кута падіння  $\theta$ , енергії імпульсу. Численні експерименти із застосуванням високошвидкісних методів діагностики показали, що динаміка трансформації періодичних структур у часі має характер наростання нестійкостей; динаміка розвитку останніх має багато спільного з добре відомими у нелінійній оптиці нестійкостями при вимушеному розсіянні [30].

Згідно з експериментально-інтерференційною моделлю, процес утворення лазер-індукованої ППС схематично можна представити таким чином [30, 31]:

1. Процес починається з виникнення періодично модульованого інтерференційного електромагнітного поля у просторі поблизу поверхні матеріалу. Причина його появи – інтерференція падаючої лазерної електромагнітної хвилі з хвилею, розсіяною реальною неоднорідною поверхнею. При цьому випадкові неоднорідності рельєфу поверхні можуть носити як статичний, так і динамічний характер. В останньому випадку можна говорити про флуктуаційні поверхневі хвилі. Найбільш ефективна інтерференція падаючої лазерної електромагнітної хвилі з певними (резонансними) компонентами дифрагованої хвилі.

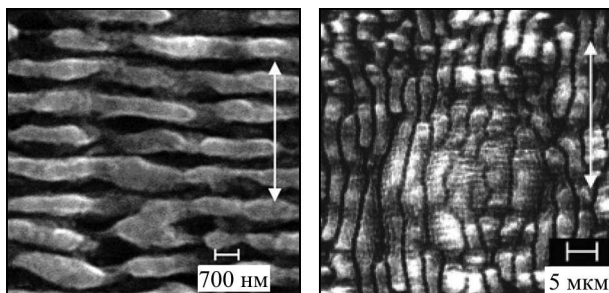
2. У просторово-періодично модульованому за інтенсивністю електромагнітному полі відбувається просторово-неоднорідний нагрів поверхні та приповерхневого шару. При цьому розподіл температури на поверхні, очевидно, корелює з розподілом інтенсивності інтерференційного світлового поля.

3. Якщо інтенсивність падаючого лазерного випромінювання достатньо висока, тоді неоднорідний нагрів поверхні здатний зумовлювати сублімацію матеріалу, його неоднорідне плавлення і випаровування та виніс речовини, при цьому інтерференційний рельєф “запам’ятовується”.

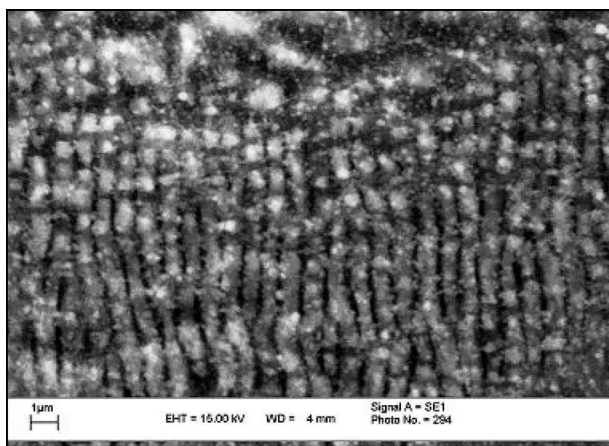
Зрозуміло, що наведені міркування можна розглядати лише як загальні. Для більш строго та адекватного опису цього складного процесу необхідно розглядати задачу про неоднорідні впровадження енергії електромагнітного поля у шорстку поверхню матеріалу, що опромінюється.

Лазерне випромінювання являє собою багатообіцяючий спосіб обробки поверхні твердого тіла, що зумовлено особливостями дисипації енергії, яка протікає, в основному, після закінчення дії лазерного імпульсу. У цьому режимі реалізується випадок чистої абляції, при якій мінімальні як термічні пошкодження поверхні матеріалу, так і кількість бризів і осколків із розплаву на неоднорідно нагрітій та проплавленій поверхні.

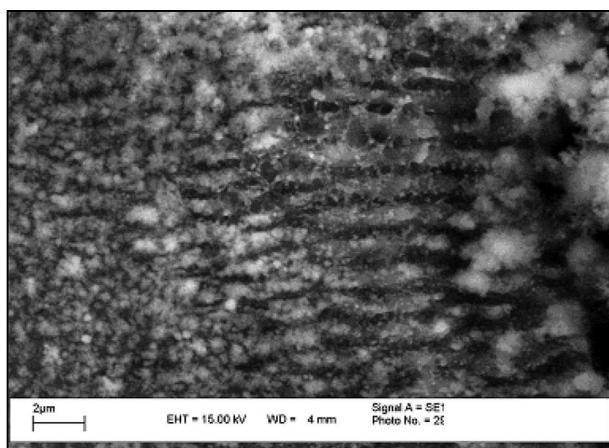
Сьогодні інтенсивно почала розвиватись область фізики, яка пов’язана з отриманням структурно модифікованих матеріалів з новими заданими властивостями. Ці матеріали знаходять широке засто-



**Рис. 1.** СЕМ-зображення поверхні кремнію, опроміненої 1200 імпульсами лазерного променя з густинами енергії: *a* – 1 Дж/см<sup>2</sup>, *б* – 2 Дж/см<sup>2</sup>. Стрілка на рисунку вказує напрямок поляризації лазерного випромінювання [1]



*a*



*б*

**Рис. 2.** СЕМ-зображення поверхні [100] кремнію після лазерного опромінення 300 імпульсами з густинами енергії: *a* – 1 Дж/см<sup>2</sup>, *б* – 2 Дж/см<sup>2</sup> [1]

сування у лазерних технологіях і мікроелектроніці [10]. Тому розробка методів отримання нових структурно модифікованих матеріалів і дослідження властивостей таких структур становить великий науковий і практичний інтерес.

Метою даної роботи є ознайомлення читачів із сучасними напрацюваннями у формуванні періодичних структур на поверхні твердого тіла під дією лазерного випромінювання.

## 2. Експериментальні дослідження

Велике зацікавлення як фундаментальне, так і практичне зосереджене на формуванні ППС у напівпровідниках. Так, формування періодичних структур на поверхні системи SiO<sub>2</sub>/Si при взаємодії ультракоротких лазерних імпульсів описані у роботах [21, 32]. Авторами цих робіт поліровані пластини монокристалічного кремнію опромінювались імпульсами, які генерувались хромфорстерітовою лазерною системою з  $\lambda = 125$  мкм). Час опромінення становив 1–2 хв. (300–1200 імпульсів). Тривалість імпульсів на виході із лазерної системи була 80 фс, густина енергії лінійно поляризованого випромінювання варіювалась у діапазоні 0,5–2 Дж/см<sup>2</sup>, частота опромінення імпульсами – 10 Гц. Всі експерименти проводились на повітрі при нормальному падінні сфокусованого лазерного променя на зразок. При опроміненні полірованих пластинок монокристалічного кремнію фемтосекундними імпульсами, на поверхні зразка спостерігалось формування рельєфу з періодом, близьким до довжини хвилі лазерного випромінювання. При густині енергії лазерного променя 0,5–1 Дж/см<sup>2</sup> одержувані ППС орієнтовані перпендикулярно проекції електричного вектора поляризації лазерного випромінювання. Одержані з використанням скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) ППС, опромінених поверхонь, наведені на рис. 1, *a*.

При збільшенні інтенсивності лазерного випромінювання у два рази спостерігається формування ППС, орієнтованих паралельно вектору поляризації лазерного променя (рис. 1, *б*). Однак, при малому числі лазерних імпульсів ці структури нечіткі і їх формування нестабільне (рис. 2).

Вплив лазерного випромінювання на поверхню напівпровідника може призвести до зміни її структурно-морфологічних і електрофізичних властивостей. Ці зміни залежать від характери-

стик лазерного опромінення, а саме, від довжини хвилі випромінювання, тривалості та енергії лазерного імпульсу [10, 33, 34]. Зміна електрофізичних властивостей системи  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  при лазерному опроміненні імпульсами наносекундного діапазону у більшості робіт спостерігалась при енергіях імпульсу, порівнюваних або більше енергій, що забезпечували плавлення поверхні кремнію [35–37].

Як видно з рис. 3, орієнтація ППС, сформованих на напівпровідниках (рис. 3, *a*) і металах (рис. 3, *б*) під дією ультракоротких лазерних імпульсів (УКЛІ), завжди перпендикулярна лінійній поляризації лазерного поля. У всіх роботах, присвячених ППС, що виникають під дією УКЛІ на металах і напівпровідниках спостерігалась така сама орієнтація ППС [1]. Поперечна орієнтація ППС спостерігається тільки для тих випадків, коли період ППС або у декілька разів більше, або ж – менше довжини хвилі випромінювання лазера [30].

Аналіз абляції поверхні твердих тіл УКЛІ проведено у роботі [38]. Поверхня метала піддавалась впливу УКЛІ, при цьому відбувались такі процеси [38, 39]: лазерне випромінювання поглиналось електронами провідності, що спричиняло підвищення їх температури протягом дії лазерного імпульсу, в той самий час температура ґратки залишалась при початковій температурі. Таким чином, метал як система була виведена опроміненням з теплової рівноваги і складалась з двох підсистем при різних температурах: електронної – при температурі близько 1 еВ і ґратки – при кімнатній температурі (0,025 еВ). Теплова рівновага між ґраткою і електронами встановлюється за час порядку пікосекунд. Якщо енергія лазерного імпульсу достатня, то поверхня плавиться і залишається у розплавленому стані до наносекунди. Глибина розплаву становить порядку одного або декілька сотень нанометрів. Після повторного затвердіння можуть бути виявлені самоорганізовані ППС, наведені на рис. 4 [38].

Автори [38] проаналізували різні можливі механізми формування лазер-індукованих періодичних поверхневих структур (ЛППС) при проведенні одиночного і багатопульсного фемтосекундного лазерного опромінення. Найбільш перспективним підходом при аналізі процесів автори вважають аналіз стійкості однорідного розподілу тем-

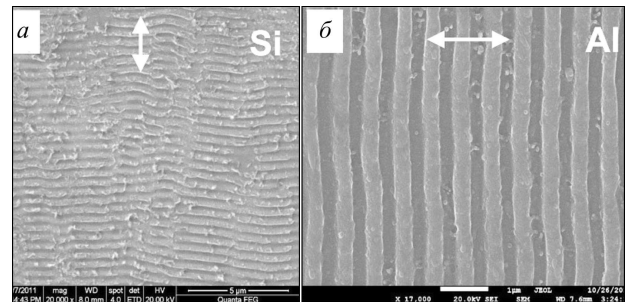


Рис. 3. СЕМ-зображення ППС на кремнії (*a*) та алюмінії (*б*), сформованих під дією УКЛІ з довжиною хвилі випромінювання 744 нм [30]

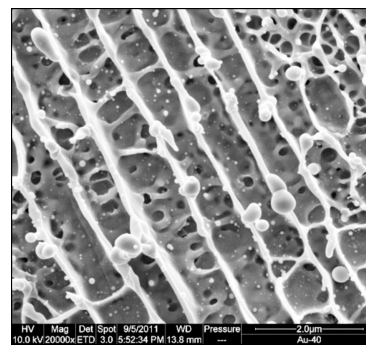


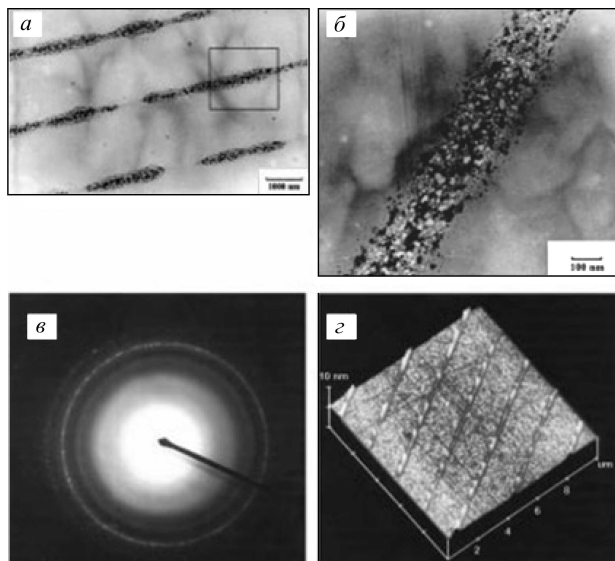
Рис. 4. ЛППС на поверхні золота, утворені одиночним Ті:сапфіровим лазерним імпульсом з довжиною хвилі 800 нм, тривалістю імпульсу  $10^{-13}$  с і густиною енергії 3,3 Дж/см<sup>2</sup>. Середній розмір ЛППС порядку 0,76 мкм [38]

ператури електронів і ґратки у площині поверхні зразка.

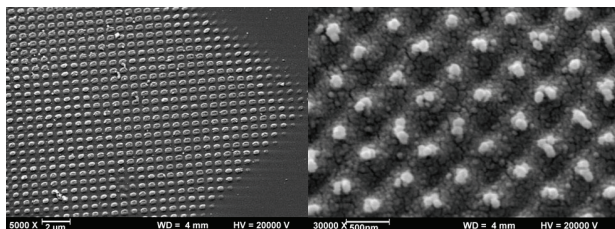
У роботі [40] було представлено метод, який може бути використаний для отримання нанокристалів кремнію в періодичній картині (рис. 5).

Періодичні, квазіодношарові нанокристали *c*-Si (*c*-Si – crystalline (кристалічний) Si) з відносно однорідним розміром можна отримати, якщо використовувати для опромінення зразків належну густину енергії падаючого лазерного променя. Розмір нанокристалів *c*-Si контролюється товщиною шару аморфного *a*-Si у напрямку вертикально до поверхні і періодичну картину можна модулювати по ґратці [40].

У роботі [41] автори зосередились на формуванні періодичних структур у нестехіометричних плівках  $\text{SiO}_x$  ( $x < 2$ ). Вони досліджували умови отримання оксидних плівок лазерним відпалом і продемонстрували можливість процесу узорного (просторово-селективного) окиснення. На відмі-

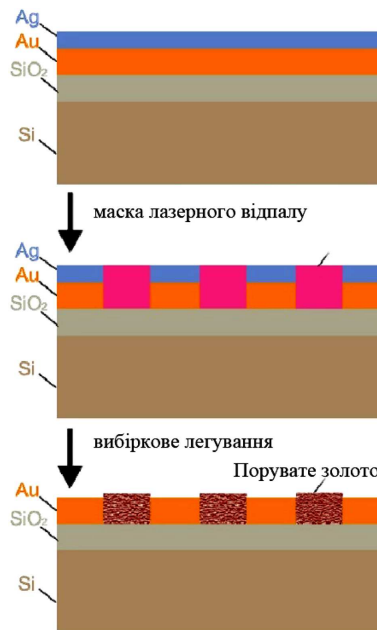


**Рис. 5.** Фотографія поверхні зразка, одержана методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ), який опромінюється через ґратку інтерферуючим лазерним променем (а). Густина енергії падаючого лазерного променя 39 мДж/см<sup>2</sup>. Збільшене зображення частини поверхні виділено прямокутником на рис 5, а (б). Електронна дифрактограма поверхні зразка (в). Зображення морфології поверхні зразка, одержане методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) [40] (г)



**Рис. 6.** СЕМ-зображення двовимірної інтерференційної картини з наночастинок, утворених структурним опроміненням плівки SiO<sub>x</sub> товщиною 400 нм; параметри лазерного опромінення:  $\lambda = 193$  нм,  $p = 100$  мДж/см<sup>2</sup>,  $f = 5$  Гц,  $N = 2000$  імп. [41]

ну від інших методів для просторово-селективної функціоналізації поверхні, таких як хімічної або плазмової обробки, що вимагають багато кроків процесу – осадження маски шару, узорів маски, травлення або плазмовий процес, видалення маски та ін., обробка, яку використовують автори [41], виконується на одній стадії процесу. Тому просторово селективне окислення плівок SiO<sub>x</sub> можливе ексимерним лазером (рис. 6).

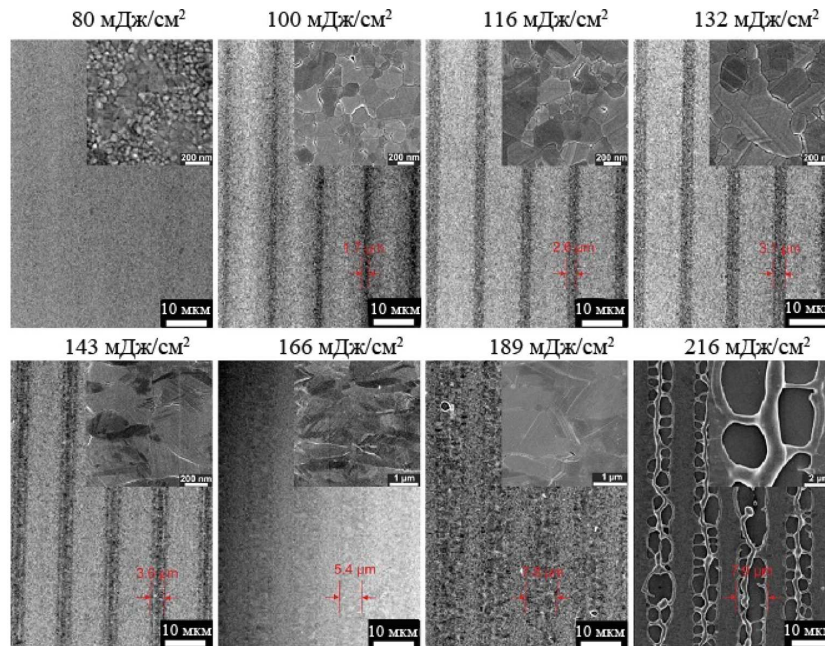


**Рис. 7.** Схематичне представлення виготовлення комплексної періодичної структури золота шляхом комбінації маски лазерного відпалу та вибіркового вилугування [42]

У сильно розбавленій киснем атмосфері можна отримати гладкі плівки оптичної якості. Цей тип обробки підходить, наприклад, для виготовлення оптичних фазових елементів, які поєднують у собі гладку поверхню і змінний показник заломлення. У середовищі, багатому киснем, відбувається швидке окислення плівок SiO<sub>x</sub>. У поєднанні з високою роздільною здатністю опромінення, це може бути використане для виготовлення масивів SiO<sub>2</sub>-наночастинок. У поєднанні з металізацією, ці масиви наночастинок є перспективними кандидатами для підвищення поверхневих ефектів.

Цікавими виявляються ППС на поверхні золота. Комплексний рисунок структури Au, що складається з періодичних смуг нанопористого золота, було виготовлено за допомогою комбінації маски лазерного відпалу та вибіркового вилугування [42]. Виготовлення комплексних періодичних структур золота схематично показано на рис. 7 [42]. Періодичні смуги сплаву Ag–Au виготовлялись лазерним відпалом бі-шару – 140 нм Ag/80 нм Au, а потім перетворювались в періодичні смуги нанопористого Au за допомогою селективного видалення Ag з розчину HNO<sub>3</sub> (вибіркового вилугування). Ці складні структури мають два структурні





**Рис. 8.** СЕМ-зображення морфології бі-шарів Ag/Au після лазерного відпалу двома імпульсами з різною густиною енергії опромінення. На вставках показані збільшені СЕМ-зображення відповідних відпалених областей [42]

рівні: періодичні смуги з періодом у мікрометровому діапазоні і нанопористого золота з розміром зв'язки/пор близько 10 нм.

На рис. 8 і 9 наведені СЕМ-картинки морфології бі-шарів Ag/Au після лазерного впливу двома і десятма імпульсами різних густин енергії лазерного променя. Ширина смуг модифікування морфології зростає із збільшенням густини енергії променя. При низькій густині енергії опромінення, втрати тепла або ж теплового потоку із зони опромінення призводить до більш вузької модифікованої смужки; при високій густині енергії цей потік тепла призводить до зміни навіть в неопромінені ділянках.

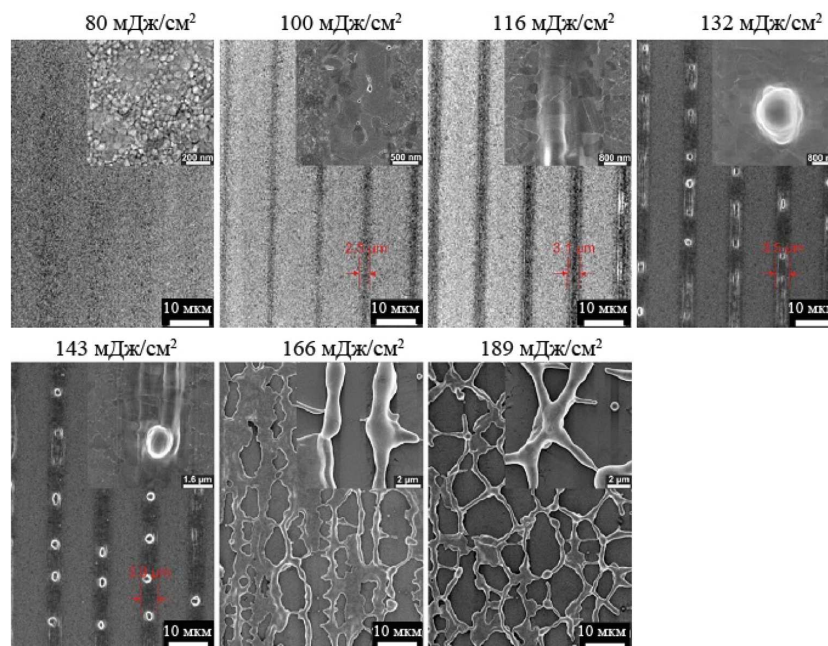
Оптимальними параметрами відпалу бі-шарів при 10 імпульсах є густина енергії лазерного випромінювання 132 і 143 мДж/см<sup>2</sup>. Для лазерного відпалу нижча густина енергії опромінення потрібна для ефективного росту зерна, ніж для легування, або ж формування сплаву Ag–Au для обох випадків впливу при 2 і 10 імпульсів. Для ефективного легування потрібна вища густина енергії опромінення або ж більше число імпульсів. Більш низьку густину енергії потрібно для плавлення з 10 імпульсами, ніж з 2 імпульсами (рис. 9).

Крім структурування напівпровідників і металів методом лазерного опромінення особливої уваги заслуговує структурування полімерів. Так, у роботі [26] формування полімерних ППС проводилося при записі інтерференційної структури, утвореної при взаємодії двох плоских хвиль.

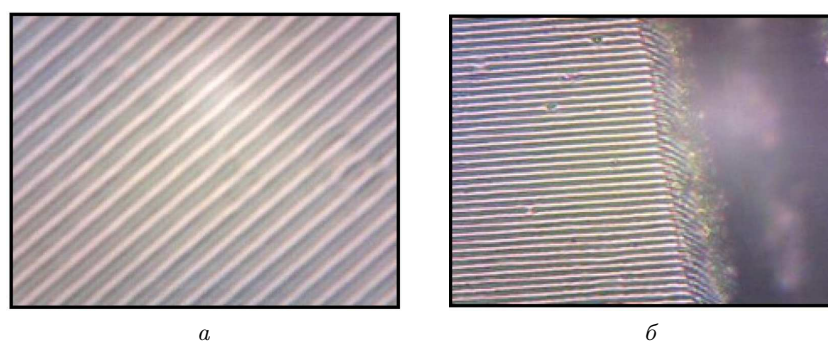
У ролі джерела випромінювання використовувався гелій-кадмієвий лазер з довжиною хвилі 325 нм, що пов'язано зі смугою поглинання використовуваного ініціатора фотополімеризації. У ролі досліджуваних матеріалів використовувалися УФ-композиції на основі акрилових мономерів і наноккомпозити [26].

Експериментально, у роботі [26], була показана можливість отримання полімерних періодичних структур методом лазерної інтерференційної літографії в УФ-композиціях на основі акрилових мономерів і наноккомпозитах. На рис. 10 наведені фрагмент поверхні структури і фотографія зрізу, що отримані з використанням оптичного мікроскопа “Лабомед-3” при його збільшенні 1000× [26].

Крім того, вивчалось формування нанорозмірних ППС у плівках полікристалічних синтетичних алмазів і полімідних плівках на підкладці із плавленого кварцу при наносекундному впливу ульт



**Рис. 9.** СЕМ-зображення морфології бі-шарів Ag/Au після лазерного відпалу десятима імпульсами з різною густиною енергії лазерного променя (густина енергії опромінення наведені зверху кожної картинки). На вставках показані збільшені СЕМ-зображення відповідних відпалених областей [42]



**Рис. 10.** Мікрофотографії поверхні (а) і зрізу (б) полімерної періодичної структури з періодом у 2 мкм. Склад полімеру BisA/2Carb 30/70, ZnO 10%, тривалість експозиції лазерному випромінюванню 8 с [26]

трафіолетового (УФ) випромінювання ексимерного ХеСІ лазера з довжиною хвилі 308 нм [29].

При дослідженні лазерної модифікації плівок поліміда встановлено, що при експозиції до 100 мДж/см<sup>2</sup> на поверхні плівок виникають здуття (рис. 11). АСМ-зображення такої ділянки наведено на рис. 11, а.

Висота таких областей здуття при різних експозиціях становить від 300 до 1000 нм. При густинах лазерного опромінення більше 100 мДж/см<sup>2</sup> у

плівці виникають отвори. На рис. 11, б наведено АСМ-зображення модифікованої поверхні плівки аж до отримання у ній отворів [29]. Такий об'єкт може бути застосований як маска у субмікронній літографії.

При формуванні ППС, як правило, використовують наносекундні лазерні імпульси, але останнім часом в експериментальних роботах дослідники почали використовувати як пікосекундні [48], так і фемтосекундні [28, 43–47] лазерні імпульси.

### 3. Теоретичні дослідження

Останнім часом все більше використовуються чисельні методи розрахунку періоду ППС, що включають у себе створення поверхневих електромагнітних мод для заданої геометрії рельєфу. У роботі [49] на прикладі кремнію, що перебував у “дометалевому” стані збудження, показані основні відмінності між моделлю *Sipe* і чисельним методом розрахунку рівнянь Максвелла для заданого рівня шорсткості поверхні. А саме показано, що в моделі *Sipe* високочастотні компоненти визначаються некоректно; розглядаються лише усереднені параметри шорсткості, а не реальні. На прикладі кремнію проведено порівняння цих двох підходів розрахунку для різних режимів опромінення [50].

На основі проведених розрахунків та зіставлення їх з експериментальними результатами зроблено висновок про те, що для одноімпульсного впливу необхідний чисельний розрахунок поверхневих електромагнітних (ЕМ) мод, що з'являються від неоднорідностей поверхні – тріщин, опуклостей та ін. [51], а вже при опроміненні з використанням кількох імпульсів можна використовувати модель *Sipe*. На основі експериментальних результатів і чисельного моделювання поверхневих ЕМ-мод на різних матеріалах якісно пояснено зменшення періоду ППС із зростанням числа лазерних імпульсів [52].

Теоретично і експериментально вивчався зв'язок параметрів ППС (контрастності, глибини борозн) з основними термодинамічними властивостями досліджуваних матеріалів. У разі металів розглядався вплив дифузії гарячих електронів і електрон-фононної взаємодії [53]. Виявилось, що чим сильніше електрон-фононна взаємодія, тим більша глибина борозн при однакових умовах впливу [30].

У роботі [54] проведений чисельний розрахунок рівнянь Максвелла методом кінцевих елементів для випадку падіння плоскої ЕМ-хвилі на поверхневу гармонійну ґратку, реалізовану на GaAs з експериментально виміряною амплітудою  $h = 180$  нм, періодом  $\Lambda \approx 650$  нм і діелектричною проникністю  $\epsilon = -5 + 20i$  для випадку лазерного опромінення з густиною енергії  $F = 0,27$  Дж/см<sup>2</sup>. Чисельний розрахунок показав, що модуль квадрата напруженості ЕМ-поля на поверхні у борозні збільшується, у порівнянні з випадком плоскої поверхні, приблизно у 4,5 раза, у той час, як на гребені тільки в

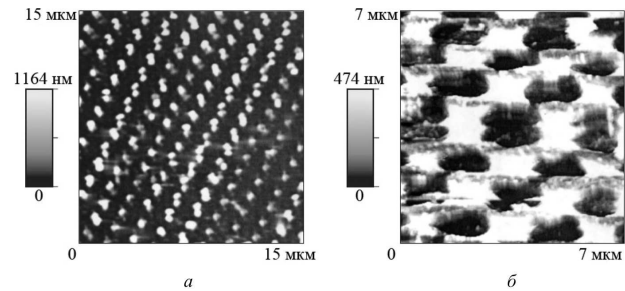


Рис. 11. АСМ-зображення модифікованої плівки поліміда УФ випромінюванням ексимерного ХеСІ лазера у залежності від густини енергії променя: а – 60, б – 120 мДж/см<sup>2</sup> [29]

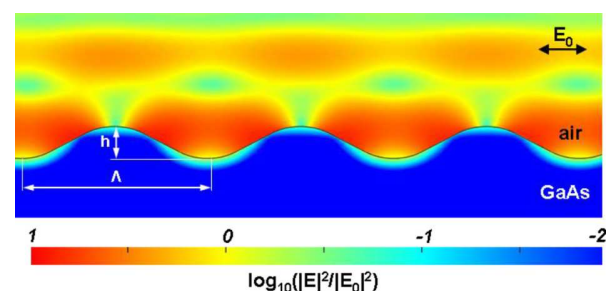


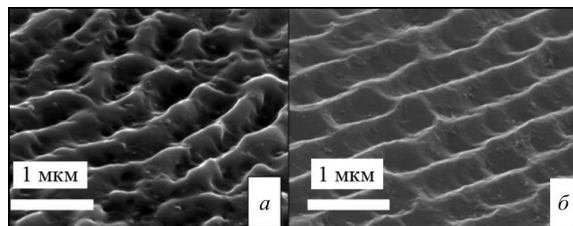
Рис. 12. Розрахований розподіл квадрата модуля вектора напруженості електричного поля  $E$  поблизу поверхні фотозбудженого GaAs, нормований на падаюче ЕМ-поле з модулем напруженості  $E_0$ , що поляризоване перпендикулярно орієнтації поверхневої ґратки [30]

1,5 раза (рис. 12). Отримані коефіцієнти підсилення при множенні їх на значення падаючої густини енергії  $F \approx 0,27$  Дж/см<sup>2</sup> дають значення максимальної локальної густини енергії ЕМ-поля на гребені  $F \approx 0,4$  Дж/см<sup>2</sup> і у борозні  $F \approx 1,2$  Дж/см<sup>2</sup>.

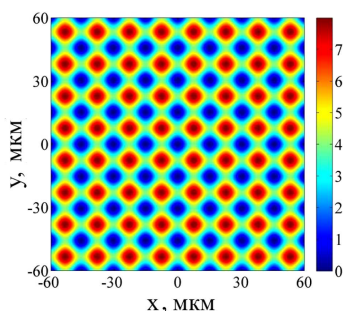
У порівнянні з порогом густини енергії ЕМ-поля відкольних абляцій для GaAs, що становить  $0,32$  Дж/см<sup>2</sup>, значення густини енергії у борозні істотно більше, що говорить про різний характер впливу в ній і на гребені на даній стадії динаміки змін ППС від числа імпульсів. Дані значення локальних густин енергії, мабуть, дещо завищені, оскільки реальні ППС на GaAs мають безліч неоднорідностей (рис. 13), що дають значний внесок у енергетичні втрати поверхневих ЕМ-хвиль, проте важливо було показати якісну картину розподілу ЕМ-поля поблизу поверхні [30].

З цього необхідно зробити висновок, що нагрівання в борознах ППС більш інтенсивне, ніж на гребенях, звідси впливає також, що для багатоконпонентних матеріалів, можна очікувати посиленого нагріву та сегрегації в цих областях.

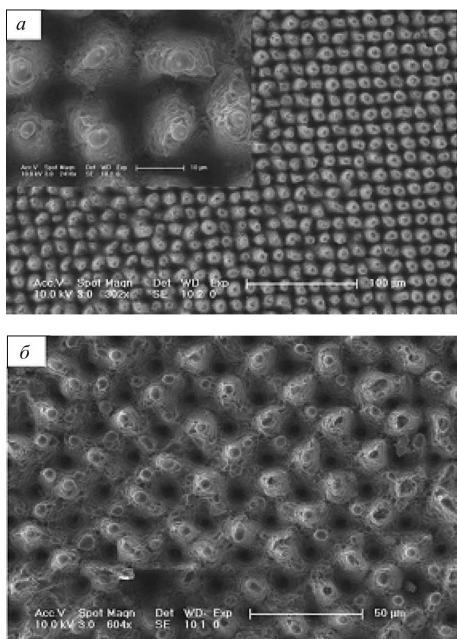




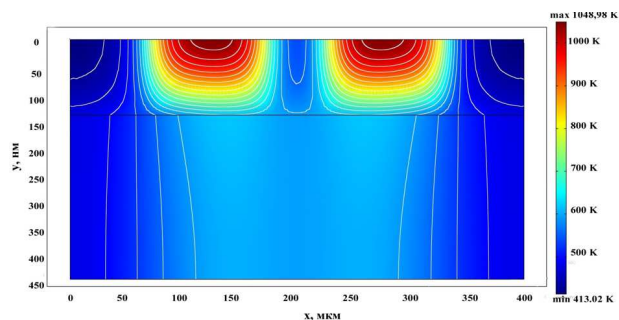
**Рис. 13.** СЕМ-зображення ППС на поверхні GaAs ( $F = 0,25$  Дж/см<sup>2</sup>) при спостереженні під кутом зору 60°: *a* – перед хімічним травленням поверхні; *б* – після 30 с і 5 хв. травлення поверхні розчином H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3%):H<sub>2</sub>O



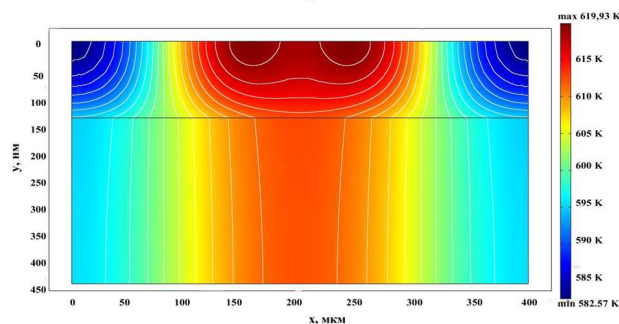
**Рис. 14.** Результат моделювання розподілу інтенсивності в інтерференційному ЕМ-полі чотирьох лазерних променів під кутом 2° і періодом 15 мкм [55]



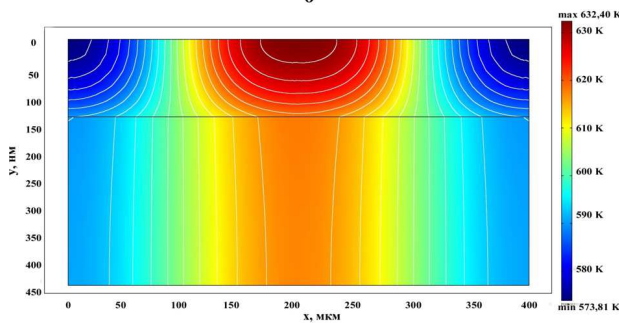
**Рис. 15.** СЕМ-зображення ППС чорного кремнію, яка реалізується на монокристалічному кремнії після імпульсного лазерного опромінення різною кількістю імпульсів: *a* – 600 імпульсів; *б* – 300 імпульсів [55]



**а**



**б**



**в**

**Рис. 16.** Температурний профіль у зразку SiO<sub>x</sub> у різні проміжки часу при різних відстанях між опромінюваними поверхню лазерними променями з густиною енергії 52 Мвт/см<sup>2</sup> і тривалістю дії променів 10 нс: *a* –  $d = 50$  мкм,  $t = 20$  нс; *б* –  $d = 50$  мкм,  $t = 40$  нс; *в* –  $d = 25$  мкм,  $t = 40$  нс ( $d$  – відстань між центрами променів,  $t$  – час після початку відпаду поверхні лазерними променями [57])

У роботі [55] представлено метод для виготовлення просвітлюючих ППС на кремнії шляхом чотирьохпроменевої лазерної інтерференційної літографії (ЛІЛ). Цей метод особливо підходить для виготовлення функціональних періодичних 2D і 3D структур від мікро- до наномасштабів. За допомогою цього методу був отриманий мікроструктурований чорний кремній. Ґрунтуючись на прин-

ципі багатопрменевої інтерференції, коли чотирикогерентні лазерні промені накладаються один на одного, інтенсивність в інтерференційному полі буде певним чином розподілена. Просторово-часовий розподіл вектора напруженості електричного поля може бути подано так, як наведено у [55, 56]:

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \sum_{m=1}^N \mathbf{E}_m = \\ &= \sum_{m=1}^N A_m \mathbf{p}_m \cos(k \mathbf{n}_m \mathbf{r}_m \pm 2\pi \nu t + \varphi_m), \end{aligned} \quad (1)$$

де  $A_m$  – амплітуда,  $\mathbf{p}_m$  – вектор поляризації,  $k = 2\pi/\lambda$  – хвильове число,  $\mathbf{r}_m$  – позиційний вектор,  $\mathbf{n}_m$  – одиничний вектор у напрямку фронту поширення ЕМ-хвилі,  $\varphi_m$  – початкова фаза,  $\nu$  – частота.

На рис. 14 наведено результат моделювання розподілу інтенсивності в інтерференційному ЕМ-полі, розрахованої за формулою (1).

Топологія кремнієвої поверхні, виготовленої за методом ЛЛЛ, була досліджена методом СЕМ і наведена на рис. 15. Чотирилазерні промені з енергією імпульсу 35 мДж кожен були направлені на поверхню кремнію під кутом  $2^\circ$  до неї. Напрямок поляризації лазерної ЕМ-хвилі був вертикальним по відношенню до площини падіння. Вплив 4-х променів у площині поверхні за густиною енергії у загальному становив  $0,64 \text{ Дж/см}^2$ . На поверхні кремнію було утворено масив конічних шпиль з періодом 15 мкм [55]. Діаметри мікроотворів, показаних на рис. 15, б, набагато менші, ніж на рис. 15, а. Зі збільшенням кількості імпульсів – збільшується глибина отворів, а шпиль стають відносно вищими.

Згідно з проведеним теоретичним аналізом, було виявлено, що напрямок поляризації падаючих інтерферуючих лазерних променів має великий вплив на розподіл інтенсивності. Також було показано, що енергія імпульсу була значно нижчою, ніж при нормально сфокусованому лазерному промені за рахунок збільшення перешкод [55].

Нами теж були зроблені спроби розрахунку формування періодичних наноструктур на поверхні нестехіометричних плівок  $\text{SiO}_x$  лазерним опроміненням. Було проведено теоретичне дослідження поширення температурних полів і одержані їх профілі в нестехіометричних плівках  $\text{SiO}_x$  при відпалі лазерними променями однакової інтенсивності (рис. 16).

Як можна бачити, результати розрахунків температурних профілів у приповерхневому шарі зразків  $\text{SiO}_x$  у різні проміжки часу і при різних відстанях між опромінюючими поверхню лазерними променями з густиною енергії  $52 \text{ МВт/см}^2$  і тривалістю дії променів 10 нс, дозволяють зробити такі висновки. Температура на поверхні плівок  $\text{SiO}_x$  при лазерному відпалі з інтенсивністю променів  $52 \text{ МВт/м}^2$  може досягати 1800 К, в той самий час, температура на поверхні зразка у “міжлазерному проміжку” є недостатньою для того, щоб стимулювати фазовий перехід плівки  $\text{SiO}_x$  у нанокompозитну плівкову систему  $\text{SiO}_2(\text{Si})$  з кремнієвими нанокристаллами). Тому, згідно з температурними профілями, наведеними на рис. 16, наночастинки кремнію будуть утворюватись точно в позиціях пікової інтенсивності лазерного випромінювання [57, 58].

#### 4. Висновки

Взаємодія лазерного випромінювання з матеріалами, а також формування на їх поверхні періодичних поверхневих структур (ППС) є предметом інтенсивних досліджень. Незважаючи на те, що залишаються відкритими питання про механізми формування ППС, ЛППС мають багатообіцяючий потенціал для застосування в мікро-, нано-, оптоелектроніці та інших галузях.

ППС можуть бути використані для виготовлення нових типів МДН транзисторів, рідкокристалічних дисплеїв, комірок сонячних елементів.

Імпульсне лазерне випромінювання з густиною енергії нижче порога руйнування поверхні матеріалів використовується для отримання просторово-періодичних структур на поверхні і в приповерхневому шарі діелектричних матеріалів, полімерів, металів і напівпровідників.

Велика різноманітність експериментальних робіт з ЛППС стимулювала розробку і застосування різних теоретичних підходів для їх опису. У найбільш вагомих і поширених серед них встановлено, що тип рельєфу поверхні, його періодичність залежать, у значній мірі, від довжини хвилі лазерного випромінювання.

Це, перш за все, пов'язано з інтерференцією між падаючим променем і розсіяним пучком, викликані поляризацією на межах, пов'язаних з шорсткістю поверхні і неоднорідністю під час лазерного опромінення.

ЛППС, індуковані опроміненням фемтосекундного діапазону, не в повній мірі відповідають попереднім моделям ЛППС, розроблених для наносекундного лазерного опромінення. Тому залишається ще багато не вирішених питань щодо механізмів і методів формування ППС під дією нано-, піко- та фемтосекундного лазерного опромінення на різних матеріалах.

1. К. Хуинь. *Исследование и разработка лазерной технологии модификации электрофизических характеристик системы кремний – диоксид кремния: дис. канд. физ.-мат. наук: 05.27.03* (Санкт-Петербург, 2014).
2. О.О. Havryliuk, O.Yu. Semchuk, O.V. Steblova, A.A. Evtukh, L.L. Fedorenko, O.L. Bratus, S.O. Zlobin, M. Karlsteen. Influence of laser annealing on SiO<sub>x</sub> films properties. *Appl. Surf. Sci.* **336**, 217 (2015) [DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.11.066].
3. A. Glowacki, S.K. Brahma, H. Suzuki, C. Boit. Systematic characterization of integrated circuit standard components as stimulated by scanning laser beam. *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability* **7** (1), 31 (2007) [DOI: 10.1109/TDMR.2007.900056].
4. F. Beaudoin, K. Sanchez, R. Desplats, P. Perdu, J.M. Nicot, J.P. Roux, M. Otte. Dynamic laser stimulation case studies. *Microelectron. Rel.* **45**, 1538 (2005) [DOI: 10.1016/j.microrel.2005.07.061].
5. О.О. Havryliuk, O.Yu. Semchuk, O.L. Bratus, A.A. Evtukh, O.V. Steblova, L.L. Fedorenko. Study of thermophysical properties of crystalline silicon and silicon-rich silicon oxide layers. *Appl. Surf. Sci.* **302**, 213 (2014) [DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.09.171].
6. А.В. Двуреченский. Импульсная ориентированная кристаллизация твердых тел (лазерный отжиг). Соросовский образовательный журнал **8**, 108 (2004).
7. M. Vaumeister, T. Scholz, K. Dickmann, F. Vollersten. Influence of Mie-scattering on high-speed micro-perforation considering brilliant laser radiation. *J. Laser Appl.* **22**, No. 2, 48 (2010).
8. М.А. Васильев, М.М. Нищенко, П.А. Гурин. Лазерная модификация поверхности титановых имплантатов. *Успехи физ. мет.* **11**, 209 (2010).
9. R. Varache. Ph.D. thesis *Development, Characterization and Modeling of Interfaces for High Efficiency Silicon Heterojunction Solar Cells* (Technische Universität Berlin, 2012).
10. A. Medvid, I. Dmitruk, P. Onufrijevs, I. Pundyk. Properties of nanostructure formed on SiO<sub>2</sub>/Si interface by laser radiation. *Solid State Phenom.* **131–133**, 559 (2008) [DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.131-133.559].
11. A. Medvid, P. Onufrijevs, R. Jarimaviciute-Gudaitiene, E. Dauksta, I. Prosycevas. Formation mechanisms of nano and microcones by laser radiation on surfaces of Si, Ge, and SiGe crystals. *Nanoscale Res. Lett.* **8** (1), 264 (2013) [DOI: 10.1186/1556-276X-8-264].
12. A. Borowiec, H.K. Naugen. Subwavelength ripple formation on the surfaces of compound semiconductors irradiated with femtosecond laser pulses. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 4462 (2003) [DOI: 10.1063/1.1586457].
13. B.K. Nayak, M.C. Gupta. Ultrafast laser-induced self-organized conical micro/nano surface structures and their origin. *Opt. Lasers Eng.* **48**, 966 (2010) [DOI: 10.1016/j.optlaseng.2010.05.009].
14. V. Sava, T.L. Mitran, G. Socol, S. Antohe. Silicon surface structuring by XeCl excimer laser irradiation in atmospheric conditions. *Digest J. Nanomater. Biostruct.* **8** (1), 61 (2013).
15. B.K. Nayak, M.C. Gupta, K.W. Kolasinski. Formation of nano-textured conical microstructures in titanium metal surface by femtosecond laser irradiation. *Appl. Phys. A* **90**, 399 (2008) [DOI: 10.1007/s00339-007-4349-2].
16. L.A. Golovan, I.O. Djun, A.E. Dokukina, S.V. Zaboltnov, A.A. Ezhov, P.K. Kashkarov, N.E. Maslova, I.O. Ostapenko, V.I. Panov, V.U. Timoshenko. AFM investigation of nanoparticles formed on silicon surface by femtosecond laser pulses. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **73**, 39 (2009) [DOI: 10.3103/S1062873809010122].
17. M. Bolle, S. Lazare. Characterization of submicrometer periodic structures produced on polymer surfaces with low-fluence ultraviolet laser radiation. *J. Appl. Phys.* **73**, 3516 (1993) [DOI: 10.1063/1.352957].
18. J.F. Young, J.S. Preston, H.M. Driel, J.E. Sipe. Laser-induced periodic surface structure. II. Experiments on Ge, Si, Al, and brass. *Phys. Rev. B* **27** (2), 1155 (1983) [DOI: 10.1103/PhysRevB.27.1155].
19. F. Korte, J. Serbin, J. Koch, A. Egbert, C. Fallinich, A. Ostendorf, B.N. Chichkov. Towards nanostructuring with femtosecond laser pulses. *Appl. Phys. A* **77**, 229 (2003) [DOI: 10.1007/s00339-003-2110-z].
20. T.H.R. Crawford, A. Borowiec, H.K. Naugen. Femtosecond laser micromachining of grooves in silicon with 800 nm pulses. *Appl. Phys. A* **80**, 1717 (2005) [DOI: 10.1007/s00339-004-2941-2].
21. И.А. Остапенко, С.В. Заботнов, Г.Д. Шандыбина, Л.А. Головань, А.В. Червяков, Ю.В. Рябчиков, В.В. Яковлев, В.Ю. Тимошенко, В.К. Кашкаров. Микро- и наноструктурирование поверхности кристаллического кремния под действием фемтосекундных лазерных импульсов. *Известия РАН: Серия физическая* **70** (9), 1315 (2006).
22. К.Э. Лапшин, А.З. Обидин, В.Н. Токарев, В.Ю. Хомич, В.А. Шмаков, В.А. Ямщиков. Формирование наноструктур на поверхности нитрида кремния под воздействием излучения F[2]-лазера. *Физика и химия обработки материалов* **1**, 43 (2008).
23. G. Miyaji, K. Miyazaki. Origin of periodicity in nanostructuring on thin film surfaces ablated with femtosecond laser pulses. *Optics Express* **16** (20), 16265 (2008) [DOI: 10.1364/OE.16.016265].
24. M. Shen, J.E. Carey, C.H. Crouch, M. Kandyła, H.A. Stone, E. Mazur. High-density regular arrays of nanometer-scale rods formed on silicon surfaces via femtosecond laser

- irradiation in water. *Nano Lett.* **8** (7), 2087 (2008) [DOI: 10.1021/nl080291q].
25. C. Radu, S. Simion, M. Zamfirescu, M. Ulmeanu, M. Enculescu, M. Radoiu. Silicon structuring by etching with liquid chlorine and fluorine precursors using femtosecond laser pulses. *J. Appl. Phys.* **110** (3), 1063 (2011) [DOI: 10.1063/1.3619856].
  26. Н.Д. Ворзобова, Ю.Э. Бурункова, В.Г. Булгакова, И.Ю. Денисюк, Н.М. Калинина. Получение полимерных периодических структур в УФ-отверждаемых композиционных материалах методом лазерной интерференционной литографии. *Изв. Вузов. Приборостроение* **54** (12), 62 (2011).
  27. J. Heitz, B. Reisinger, V. Fahrner. *International Conference on Transparent Optical Networks* (Coventry, 2012), p. 1.
  28. E. Rebollar, J. Vázquez de Aldana, I. Martín-Fabiani, M. Hernandez, D.R. Rueda, T.A. Ezquerro, C. Domingo, P. Moreno, M. Castillejo. Assessment of femtosecond laser induced periodic surface structures on polymer films. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 11287 (2013) [DOI: 10.1039/C3CP51523K].
  29. Ю.К. Веревкин, Н.Г. Бронникова, В.В. Королихин, Ю.Ю. Гущина, В.Н. Петряков, Д.О. Филатов, Н.М. Битюрин, А.В. Круглов, В.В. Левичев. Формирование двумерных периодических наноструктур на поверхности плавленого кварца, полиимида и поликристаллического алмаза с помощью метода импульсной четырехлучевой интерференционной лазерной модификации. *ЖТФ* **73** (6), 99 (2003).
  30. С.В. Макаров. Нано- и микроструктурирование поверхности металлов и полупроводников в воздухе при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов: дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.21 (Москва, 2014).
  31. С.А. Ахманов, В.И. Емельянов, Н.И. Коротеев, В.Н. Семиногов. Воздействие мощного лазерного излучения на поверхность полупроводников и металлов: нелинейно-оптические эффекты и нелинейно-оптическая диагностика. *Усп. физ. наук* **147**, 675 (1985).
  32. S.V. Zaboltnov, I.A. Ostapenko, L.A. Golovan, V.Yu. Timoshenko, P.K. Kashkarov, G.D. Shandybina. Third harmonic generation from a silicon surface structured by femtosecond laser pulses. *Quantum Electron* **35** (10), 943 (2005) [DOI: 10.1070/QE2005v035n10ABEH013011].
  33. T. Scheidt, E.G. Rohwer, H.M. von Bergmann, H. Stafast. Charge-carrier dynamics and trap generation in native Si/SiO<sub>2</sub> interfaces probed by optical second-harmonic generation. *Phys. Rev. B* **69**, 165314 (2004) [DOI: 10.1103/PhysRevB.69.165314].
  34. P.H. Neethling, T. Scheidt, E.G. Rohwer. Second harmonic generation as a technique to probe buried interfaces: research letter. *South African J. Sci.* **105**, 282 (2009), <http://hdl.handle.net/10520/EJC96944>.
  35. V.P. Veiko, A.M. Skvortsov, V.I. Sokolov, Ph. Q. Tung, R.A. Khalecki, E.I. Efimov. Effect of laser irradiation on the structures properties such as SiO<sub>2</sub>/Si. *Proc. of SPIE* **7996**, 79960S (2010) [DOI: 10.1117/12.889523].
  36. З.Ю. Готра, С.А. Осередько. Управление свойствами поверхностных слоев в технологии микроэлектроники с помощью лазерного излучения. *Зарубежная электронная техника* **12**, 3 (1985).
  37. J. Hlávka, H. Jelínková, K. Hamal, V. Prochocný. Pulsed laser-induced recombination centers in silicon. *J. Appl. Phys.* **56**, 1245 (1984) [DOI: 10.1063/1.334061].
  38. E.I. Gurevich, S.V. Gurevich. Laser Induced Periodic Structures induced by surface plasmons coupled via roughness. *Appl. Surf. Sci.* **302**, 118 (2014) [DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.10.141].
  39. S.I. Anisimov, B.S. Luk'yanchuk. Selected problems of laser ablation theory. *Phys. Usp.* **45**, 293 (2002) [DOI: 10.1070/PU2002v045n03ABEH000966].
  40. Z. Wang, J. Li, X. Huang. Patterned structures of silicon nanocrystals prepared by laser annealing. *Solid State Commun.* **117**, 383 (2001) [DOI: 10.1016/S0038-1098(00)00463-4].
  41. J. Richter, J. Meinertz, J. Ihlemann. Patterned laser annealing of silicon oxide films. *Appl. Phys. A* **104**, 759 (2011) [DOI: 10.1007/s00339-011-6451-8].
  42. D. Wang, J. Ihlemann, P. Schaaf. Complex patterned gold structures fabricated via laser annealing and dealloying. *Appl. Surf. Sci.* **302**, 74 (2014) [DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.12.066].
  43. J. Bonse, J. Krüger, S. Höhm, A. Rosenfeld. Femtosecond laser-induced periodic surface structures. *J. Laser Appl.* **24**, 042006 (2012) [DOI: 10.2351/1.4712658].
  44. S. Richter, M. Heinrich, S. Döring. Nanogratings in fused silica: Formation, control, and applications. *J. Laser Appl.* **24**, 042008 (2012) [DOI: 10.2351/1.4718561].
  45. I. Mingareev, T. Bonhoff, A. El-Sherif. Femtosecond laser post-processing of metal parts produced by laser additive manufacturing. *J. Laser Appl.* **25**, 052009 (2013) [DOI: 10.1051/mateconf/20130802010].
  46. B. Tan, K. Venkatakrishnan. A femtosecond laser-induced periodical surface structure on crystalline silicon. *J. Micromech. Microeng.* **16**, 1080 (2006) [DOI: 10.1088/0960-1317/16/5/029].
  47. Y. Huang, S. Liu, W. Li, Y. Liu, W. Yang. Two-dimensional periodic structure induced by single-beam femtosecond laser pulses irradiating titanium. *Optics Express* **17** (23), 20756 (2009) [DOI: 10.1364/OE.17.020756].
  48. T. Huynh, A. Petit, N. Semmar. Picosecond laser induced periodic surface structure on copper thin films. *Appl. Surf. Sci.* **302**, 109 (2014) [DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.10.172].
  49. J.Z.P. Skolski, G.R.B.E. Romer, J.V. Obona, V. Ocelik, A.J. Huis in't Veld, J.Th.M. De Hosson. Laser-induced periodic surface structures: Fingerprints of light localization. *Phys. Rev. B* **85**, 075320 (2012) [DOI: 10.1103/PhysRevB.85.075320].
  50. T.J.-Y. Derrien, R. Torres, M. Sentis, T.E. Itina. Formation of femtosecond laser induced surface structures on silicon: Insights from numerical modeling and single

- pulse experiments. *Appl. Surf. Sci.* **258**, 9487 (2012) [DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.10.084].
51. G. Obara, N. Maeda, T. Miyanishi, M. Terakawa, N.N. Nedyalkov, M. Obara. Plasmonic and Mie scattering control of far-field interference for regular ripple formation on various material substrates. *Opt. Express* **19**, 19093 (2011) [DOI: 10.1364/OE.19.019093].
52. M. Huang, F. Zhao, Y. Cheng, N. Xu, Z. Xu. Origin of laser-induced near-subwavelength ripples: Interference between surface plasmons and incident laser. *ACS Nano* **3**, 4062 (2009) [DOI: 10.1021/nm900654v].
53. J. Wang, C. Guo. Ultrafast dynamics of femtosecond laser-induced periodic surface pattern formation on metals. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 251914 (2005) [DOI: 10.1063/1.2146067].
54. T. Apostolova, A.A. Ionin, S.I. Kudryashov, L.V. Seleznev, D.V. Sinitsyn. Self-limited ionization in bandgap renormalized GaAs at high femtosecond laser intensities. *Opt. Eng.* **51**, 121808 (2012) [DOI: 10.1117/1.OE.51.12.121808].
55. Z. Zhang, Z. Wang, D. Wang, Y. Ding. Periodic antireflection surface structure fabricated on silicon by four-beam laser interference lithography. *J. Laser Appl.* **26**, 012010 (2014) [DOI: 10.2351/1.4849715].
56. M. Ellman, A. Rodríguez, N. Pérez, M. Echeverría, Y. Verevkin, C. Peng, T. Berthou, Z. Wang, S. Olai- zola, I. Ayerdi. High-power laser interference lithography process on photoresist: Effect of laser fluence and polarization. *Appl. Surf. Sci.* **255**, 5537 (2009) [DOI: 10.1016/j.apsusc.2008.07.201].
57. О.О. Гаврилюк, О.Ю. Семчук. Розповсюдження температурних профілів в нестехіометричних плівках  $\text{SiO}_x$  при лазерному відпалі двома пучками. *Фізика і хімія твердого тіла* **15** (4), 862 (2014).
58. О.О. Наврылюк. Theoretical study on laser annealing of non-stoichiometric  $\text{SiO}_x$  films. *Нім. Фіз. Технол. Powerhni* **5** (4), 461 (2014) [DOI: 10.15407/hftp05.04.461].

Одержано 21.02.16

О.О. Наврылюк, О.Ю. Семчук

#### FORMATION OF PERIODIC STRUCTURES ON THE SOLID SURFACE UNDER LASER IRRADIATION

#### S u m m a r y

Advances in the development of technologies aimed at the production of periodic structures on the surface of semiconductors, metals, and insulators have been reviewed. Particular attention was paid to the formation of periodic structures under laser irradiation. The results of both theoretical calculations and experimental researches of the phenomenon concerned are presented.