

На правах рукописи

Бронников Кирилл Алексеевич

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

1.3.6 – «Оптика»

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Новосибирск – 2022

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте автоматики и электрометрии Сибирского отделения Российской академии наук (ИАиЭ СО РАН)

Научный руководитель: **Достовалов Александр Владимирович**  
кандидат физико-математических наук

Официальные оппоненты: **Жуков Владимир Петрович**  
доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр информационных и вычислительных технологий», г. Новосибирск

**Синёв Дмитрий Андреевич**  
кандидат технических наук, научный сотрудник, Университет ИТМО, г. Санкт-Петербург

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук

Защита диссертации состоится " \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 202\_\_ г. в \_\_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 003.005.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте автоматики и электрометрии СО РАН, адрес: 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Коптюга, д. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИАиЭ СО РАН.

Автореферат разослан " \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
д.ф.-м.н.

Ильичев Л. В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность**

Структурирование поверхности на микро- и нано масштабе является быстрорастущим направлением в оптике, поскольку создание разнообразных паттернов рельефа или химического состава, комбинация в структурах металлов, диэлектриков и полупроводников позволяет тонко «настраивать» взаимодействие света с веществом и достигать исключительных явлений, которые находят широкое применение в приложениях сенсорики, обработки сигналов, голографии, создания элементов интегральной оптики и др. [1,2]. Несмотря на примечательные свойства структурированных поверхностей, одним из препятствий к их широкому внедрению в практическое использование является трудоемкость и высокая стоимость производства структур с необходимыми характеристиками традиционными литографическими технологиями.

Перспективной альтернативой является формирование лазерно-индуцированных поверхностных периодических структур (ЛИППС) с помощью сверхкоротких лазерных импульсов. ЛИППС представляют собой периодический рельеф, образующийся на поверхности твердых тел при воздействии высокоинтенсивного лазерного излучения. При этом период данных структур примерно равен, либо меньше длины волны, что дает возможность для одновременного формирования множества периодов структуры в области фокального пятна [3]. Разнообразие физических явлений, наблюдаемых в процессе формирования ЛИППС, и отсутствие единого теоретического подхода к описанию их образования обуславливают неугасающий научный интерес к данной тематике [4]. Кроме того, активно исследуются возможные практические применения ЛИППС, такие как изменение смачиваемости поверхности [5], структурная окраска металлов [6], увеличение биосовместимости титановых имплантов [7], уменьшение коэффициента трения [8] и др. Благодаря одностадийности процесса

формирования ЛИППС в обычных атмосферных условиях, возможности структурировать произвольно большие площади поверхности (в том числе криволинейной) с высокой производительностью путем сканирования образца одним лазерным лучом данный подход имеет преимущества в сравнении с литографическими технологиями, а также методами на основе интерференции в скрещенных пучках [9] или построчной записью сфокусированным лазерным лучом [10].

Относительно недавно (в 2008 г.) был обнаружен новый тип лазерно-индуцированных структур – термохимические ЛИППС (ТЛИППС) [11,12], образующиеся в результате локального нагрева и окисления материала с пространственной периодичностью. Данные структуры отличает высокая однородность (разброс значений периода может быть менее 1 нм на общей площади 1 мм<sup>2</sup> [12]) и комплексный химический состав. Вследствие новизны этого типа структур, к настоящему времени исследованы только некоторые аспекты формирования ТЛИППС на поверхности ряда материалов, таких как титан, хром, никель, нихром [12–14]. Учитывая привлекательность ТЛИППС для практических приложений, существует необходимость в детальном исследовании динамики их образования на новых материалах, изучении влияния условий записи на их свойства – общую морфологию, период, ориентацию, химический состав. С этой точки зрения представляет интерес анализ особенностей формирования ТЛИППС как на металлах, так и на полупроводниках, имея в виду их отличия в зонной структуре, приводящие к различному процессу поглощения света. Кроме того, до сих пор характерные значения скорости сканирования при создании упорядоченных ТЛИППС составляли около 1-10 мкм/с при диаметре записывающего пучка до 20 мкм, что ограничивает использование данного метода структурирования поверхности в практических приложениях. Поэтому актуальной задачей также является поиск путей повышения производительности записи ТЛИППС.

## **Цель работы**

На основании вышеизложенного цель данной работы состояла в исследовании особенностей формирования упорядоченных термохимических и абляционных ЛИППС с помощью фемтосекундного лазерного излучения на пленках металлов и полупроводников, а также в поиске оптимальных режимов с точки зрения производительности записи и упорядоченности структур.

## **Задачи работы**

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

## **Научная новизна**

Обнаруженная зависимость периода ТЛИППС от толщины пленки Cr впервые получила объяснение, основанное на изменении относительного содержания оксидов  $\text{CrO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$  в сформированных выступах структур, влияющее на рассеяние света и результирующий период интерференционных максимумов интенсивности, что подтверждается результатами численного моделирования.

Впервые показано, что использование астигматического гауссова пучка позволяет увеличить производительность записи ТЛИППС на 2 порядка по сравнению с гауссовым пучком круглого сечения.

Впервые продемонстрировано формирование ТЛИППС на Hf с на порядок большей скоростью, по сравнению с Cr, благодаря более низкой

теплоемкости и теплопроводности Hf. Кроме того, в случае Hf, повышение скорости сканирования до 2 мм/с приводит к формированию выраженной перпендикулярной субструктуры с малым периодом  $\sim \lambda/7$ .

Впервые обнаружено, что запись ТЛИППС на пленках Ti в различных газовых средах (воздух, вакуум, азот) приводит к изменению морфологии образующихся структур, а также к образованию ТЛИППС с комплексным составом  $\text{TiO}_2/\text{TiN}$  в случае азотной среды.

На пленке аморфного Si (a-Si) впервые получены ТЛИППС, состоящие из оксидных микроконусов с гексагональной периодичностью и подповерхностных периодических включений поликристаллической фазы. Запись таких ТЛИППС существенным образом изменяет оптические свойства исходной пленки a-Si, а также позволяет использовать структурированную поверхность для повышения чувствительности в методе флуоресцентного анализа.

Впервые продемонстрировано формирование разнообразных типов ЛИППС на тонкой пленке Hf, напыленной на кристаллический кремний (c-Si), в зависимости от параметров лазерного облучения (энергия импульса, скорость сканирования): наблюдаются как термохимические, так и абляционные ЛИППС с различным периодом. Показано, что использование азотной атмосферы позволяет снизить эффективность окисления и получить бездефектные субволновые ( $\lambda/2,3$ ) абляционные ЛИППС с высоким аспектным соотношением  $\sim 8$ .

## **Практическая значимость**

Формирование ТЛИППС с помощью фс лазерных импульсов является перспективной технологией создания периодического рельефа поверхности как благодаря высокой однородности ТЛИППС, так и вследствие относительной простоты процесса, предъявляющего невысокие требования к оптической системе, стабильности мощностных характеристик лазера,

точности и повторяемости системы позиционирования, что выгодно отличает данный способ от различных литографических методов, использования интерференции в скрещенных пучках или построчной записи сфокусированным лазерным лучом. В связи с этим модификация поверхности с помощью ТЛИППС может использоваться для создания элементов дифракционной оптики, антиотражающих и поляризационных покрытий, структурной окраски материалов, изменения коэффициента трения и степени смачиваемости [15]. Например, в данной работе получены ТЛИППС на пленке a-Si с отражением 1-2% в диапазоне  $\lambda = 0,5-1$  мкм (отражение немодифицированной пленки  $\sim 40\%$ ). Представлен пример использования этих структур в качестве подложки в методе флуоресцентной спектроскопии для повышения чувствительности измерения концентрации тестового анализатора. Также найден режим равномерной лазерно-индуцированной кристаллизации пленки a-Si с минимальным изменением шероховатости поверхности, при этом максимальное повышение температуры поверхности пленки оценено в  $700$  °С, что свидетельствует о возможной перспективности данного подхода для получения низкотемпературного поликристаллического кремния на полимерных подложках [16].

Формирование ТЛИППС, состоящих из оксидов и нитридов металлов, имеющих высокую твердость, может быть полезно для увеличения износостойкости структурированных поверхностей. Продемонстрированные в работе подходы к увеличению производительности записи ТЛИППС, в частности, за счет использования астигматического гауссова пучка и металла с низкой теплоемкостью и теплопроводностью повышают привлекательность данного метода в практических приложениях.

Полученные в данной работе абляционные ЛИППС на монокристаллическом Si, покрытом тонкой пленкой Hf, примечательны своей однородностью, бездефектностью и высоким аспектным

соотношением, что делает их перспективными для создания элементов интегральной фотоники на основе кремния, таких как волноводные разветвители, частотные фильтры, поляризационные светоделители и полностью диэлектрические метаповерхности [17,18].

### **Защищаемые положения**

1. Использование астигматического гауссова пучка позволяет улучшить упорядоченность термохимических поверхностных периодических структур, формируемых на пленке хрома (Cr), и повысить производительность записи на 2 порядка по сравнению с исходным гауссовым пучком круглого сечения.
2. Воздействие фс лазерного излучения на пленку титана (Ti) в газовой атмосфере азота приводит к формированию термохимических поверхностных периодических структур с комплексным химическим составом  $TiO_2/TiN$ .
3. Воздействие фс лазерного излучения на пленки аморфного кремния (a-Si) приводит к формированию термохимических поверхностных периодических структур (ТЛИППС) с одномерной и двумерной периодичностью при записи однократным сканированием с линейной поляризацией. Кроме того, формирование ТЛИППС на a-Si сопровождается кристаллизацией подповерхностного слоя, что, вместе с имеющимся структурированием поверхности и окислением Si, приводит к уменьшению коэффициента отражения в диапазоне длин волн 450-1100 нм. При увеличении скорости сканирования достигается режим равномерной кристаллизации аморфной фазы кремния без образования поверхностных структур.
4. Воздействие фс лазерного излучения на кристаллический кремний (c-Si), покрытый тонкой пленкой гафния (Hf), приводит к формированию поверхностных периодических структур различного типа в зависимости от энергии записывающего импульса  $E_p$  и скорости сканирования  $v$ : при

малых  $E_p$  и  $\nu$  образуются термохимические ЛИППС с периодом  $\sim\lambda$ , тогда как для высоких  $E_p$  и  $\nu$  наблюдаются ЛИППС абляционного типа с периодом  $\sim\lambda, \lambda/2, \lambda/4$  и высоким аспектным соотношением.

## **Апробация работы**

Основные результаты работы были представлены автором на следующих конференциях: международная конференция «*Fundamentals of Laser Assisted Micro- & Nanotechnologies*» (июль 2019, г. Санкт-Петербург), международная конференция «*2020 International Conference Laser Optics (ICLO)*» (ноябрь 2020, г. Санкт-Петербург), международная школа-конференция «*School on Advanced Light-Emitting and Optical Materials (SLALOM 2021)*» (июнь 2021, г. Владивосток), международная конференция «*2021 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe European Quantum Electronics Conference (CLEO/Europe-EQEC)*» (июнь 2021, г. Мюнхен, Германия), международная конференция «*Advanced Laser Processing and Manufacturing V*» (октябрь 2021, г. Нантонг, Китай).

## **Личный вклад автора**

Основные результаты были получены автором лично. Он принимал активное участие в постановке задач, проведении экспериментов, анализе и обсуждении результатов, а также презентации результатов на научных конференциях и написании статей.

## **Публикации**

Основное содержание работы опубликовано в 8 статьях в рецензируемых международных журналах [A1–A8], входящих в перечень изданий Высшей аттестационной комиссии, а также в 8 материалах конференций [A9–A16].

## **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка цитируемой литературы и приложения. Объем работы составляет 106

страниц, включая список литературы из 108 наименований; имеется 45 рисунков и 2 таблицы.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

**В первой главе** приведен литературный обзор по теме диссертации. Дана историческая справка о первом наблюдении ЛИППС на полупроводниках, развитии экспериментальных исследований ЛИППС и эволюции теоретических моделей. Кратко рассмотрена базовая модель, объясняющая формирование абляционных ЛИППС, представляющих собой параллельные углубления с ориентацией перпендикулярно линейной поляризации света, падающего по нормали к поверхности тела (вектор решетки  $\mathbf{g}$  параллелен вектору электрического поля  $\mathbf{E}$ :  $\mathbf{g} \parallel \mathbf{E}$ ). Согласно этой модели структуры образуются в результате локальной абляции материала с пространственной периодичностью, задаваемой интерференцией между падающим излучением и поверхностными электромагнитными волнами (плазмон-поляритонами), возбужденными на шероховатой поверхности. Также приведено описание явления ЛИППС в целом, его характерных особенностей, отличающих данный метод от других известных технологий лазерного структурирования поверхности, таких как построчная модификация жестко сфокусированным пучком и интерференция в скрещенных пучках. Представлена классификация ЛИППС как по физическим механизмам их образования, так и по соотношению периода к длине волны записывающего излучения.

Отдельно рассмотрен механизм формирования термохимических ЛИППС (ТЛИППС) и их характерные особенности. В отличие от абляционных ЛИППС данные структуры ориентированы вдоль направления поляризации при нормальном падении света и образуются в результате термически стимулированной химической реакции материала с окружающей средой (окисление, в случае записи в воздухе) с формированием выступов над поверхностью. Поскольку в этом случае  $\mathbf{g} \perp \mathbf{E}$ , то появление ТЛИППС не объясняется возбуждением плазмон-поляритонов. В связи с этим представлена альтернативная модель, в которой ТЛИППС образуются в максимумах интенсивности при интерференции падающего света и рассеянных на дефектах поверхности волнах, имеющих вид дипольного излучения. Рассмотрены механизмы положительной и отрицательной обратных связей, обуславливающих высокую упорядоченность и однородность ТЛИППС.

**Вторая глава** посвящена формированию ТЛИППС на пленках металлов (Cr, Hf, Ti) с помощью фс лазерных импульсов, исследованию морфологии полученных структур, химического состава в зависимости от условий лазерного воздействия. Приведено описание экспериментальной установки для формирования ЛИППС, включающей в себя высокоточный позиционер для записи путем латерального сканирования и фс лазер с параметрами излучения:  $\lambda = 1026, 513$  и  $256$  нм, длительность импульса – 230 фс, частота повторения – 1-200 кГц. Представлены методы анализа записанных ЛИППС.

В случае пленок Cr обнаружено, что с повышением толщины пленки с 28 до 350 нм происходит увеличение периода ТЛИППС от  $\approx 680$  до 950 нм и изменение относительного содержания оксидов  $\text{CrO}_2$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , составляющих выступы структур (Рис. 1 (а)). Для проверки гипотезы о влиянии оксидного состава на периодичность ТЛИППС было проведено численное моделирование рассеяния света на одиночном оксидном выступе,

расположенном на тонкой пленке Cr, покрывающей стеклянную подложку. Обнаружено качественное согласие с экспериментальными результатами: период интерференционной картины на поверхности пленки увеличивается при изменении оптических параметров выступа, соответствующих CrO<sub>2</sub> либо Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Рис. 1 (б)).

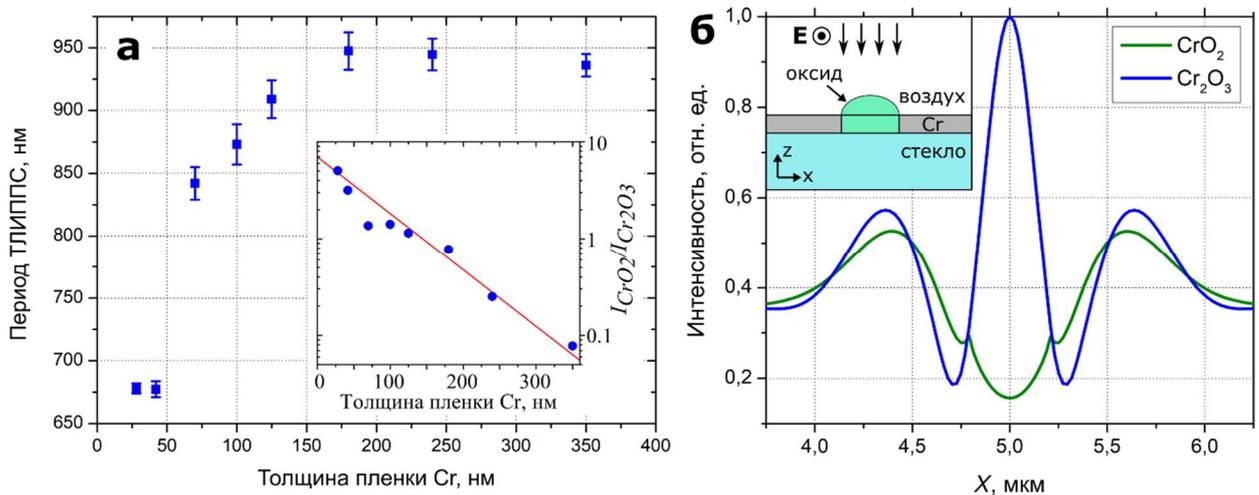


Рис. 1. (а) Зависимость периода ТЛИППС от толщины пленки Cr; на врезке приведен график отношения интенсивностей вкладов оксидов CrO<sub>2</sub> и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в спектрах комбинационного рассеяния света (КРС) ТЛИППС в зависимости от толщины пленки Cr (наблюдается уменьшение доли CrO<sub>2</sub> и повышение доли Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в составе выступов ТЛИППС с увеличением толщины пленки). (б) Расчетное распределение интенсивности на поверхности пленки Cr при рассеянии плоской волны на одиночном выступе при различном оксидном составе; на врезке показана геометрия решаемой численно задачи.

Наблюдается ухудшение упорядоченности ТЛИППС при понижении частоты следования импульсов с 200 до 2 кГц, что можно объяснить диссипацией тепла во временном интервале между импульсами, приводящей к размытию периодического профиля температуры на поверхности, сформированного в результате интерференции и поглощения света. Данное предположение подкрепляется результатами численного расчета релаксации температурного профиля поглощенного импульса на поверхности пленки Cr. Продемонстрировано увеличение производительности записи ТЛИППС на 2 порядка при использовании астигматического гауссова пучка с фокальным пятном эллиптической формы (размером  $\approx 15 \times 150$  мкм), в сравнении с использованием гауссова пучка круглого сечения (диаметром  $\approx 10$  мкм), как

за счет увеличения заметаемой площади, так и вследствие повышения скорости сканирования.

В случае пленок Hf достигнуты высокие скорости записи высокоупорядоченных ТЛИППС – до 2 мм/с, что на порядок выше значений, полученных для Cr. Данный результат объясняется меньшим значением теплоемкости и теплопроводности Hf, что обеспечивает нагрев пленки Hf при меньшем числе импульсов на единицу площади и сохранение периодичности температурного профиля в течение большего времени, по сравнению с Cr.

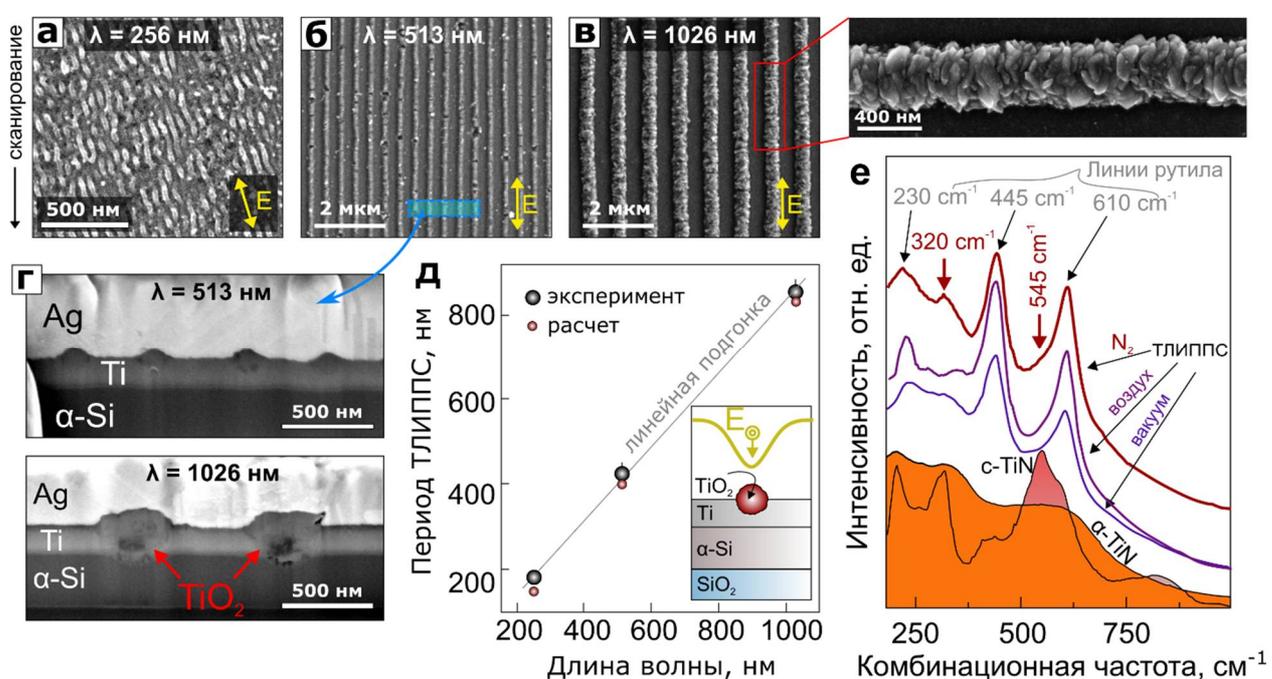


Рис. 2. Полученные на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) изображения ТЛИППС, записанных на пленке Ti при (а)  $\lambda = 256$  нм, (б)  $\lambda = 513$  нм, (в)  $\lambda = 1026$  нм (на увеличенной части справа видна неоднородная нанокристаллическая структура оксидного выступа). (г) СЭМ снимки поперечных вырезов ТЛИППС, записанных при  $\lambda = 513$  нм (сверху) и  $\lambda = 1026$  нм (снизу). (д) График зависимости периода ТЛИППС от длины волны (на врезке показана геометрия задачи). (е) Спектры КРС ТЛИППС, сформированных на пленке Ti в различных газовых средах (ТЛИППС, записанные в азотной среде, демонстрируют пик на  $320\text{ см}^{-1}$ , характерный для TiN).

Экспериментально продемонстрирован линейный характер зависимости периода ТЛИППС от длины волны падающего излучения (в диапазоне 256-1026 нм) на примере пленок Ti (Рис. 2 (а-в, д)). С помощью численного моделирования получено количественное согласие расчетных

значений с экспериментальной зависимостью периода от длины волны и показана важность учета пористости формируемого оксида  $\text{TiO}_2$  (наблюдаемой экспериментально – см. Рис. 2 (в, г)), влияющей на оптические параметры оксидных выступов. Кроме того, выявлено, что изменение газовой среды, в которой производится формирование ТЛИППС, влияет как на морфологию, так и на химический состав структур. Так, в газовой среде азота образуются ТЛИППС с комплексным составом  $\text{TiO}_2/\text{TiN}$ , что было установлено с помощью КРС спектроскопии (Рис. 2 (е)).

**В третьей главе** представлены результаты по записи термохимических и абляционных ЛИППС на пленках аморфного кремния (a-Si) и образце кристаллического кремния (c-Si), покрытого тонкой пленкой Hf.

Продемонстрировано формирование двумерных ТЛИППС в виде конусообразных выступов с гексагональной периодичностью (период  $\approx 980$  нм) на пленке a-Si толщиной 370 нм при однократном сканировании лазерным пучком с  $\lambda = 1026$  нм (Рис. 3 (а)). Ранее ТЛИППС с гексагональной периодичностью были получены на металлических пленках, но при двукратном сканировании с ортогональными поляризациями [12]. Данные структуры на a-Si образуются в результате окисления кремния, приводящего к возвышению рельефа. При этом под поверхностью пленки происходит кристаллизация a-Si с формированием периодически расположенных поликристаллических включений, параллельных выступам на поверхности (Рис. 3 (б)). Установлено, что с увеличением скорости сканирования растет доля поликристаллического Si и изменяется морфология структур (Рис. 3 (в)). Кроме того, ТЛИППС в виде конусообразных выступов демонстрируют значительное снижение коэффициента отражения пленки до уровня около 2% и выравнивание спектра пропускания (Рис. 3 (г)). Продемонстрировано применение полученных ТЛИППС в методе флуоресцентной спектроскопии для повышения чувствительности измерения концентрации тестового раствора органического красителя, активированного ионами золота.

Обнаружен режим лазерно-индуцированной кристаллизации пленки а-Si без образования ЛИППС с минимальным повышением шероховатости поверхности. Данный режим может быть достигнут при тех же значениях мощности излучения, которые приводят к формированию ТЛИППС, но на порядок более высоких скоростях сканирования – около 1 мм/с. Анализ морфологии показал незначительный уровень шероховатости поверхности  $R_a = 1,3$  нм, что более чем на порядок ниже опубликованных ранее значений [19,20]. КРС анализ выявил сильный сигнал на частоте  $518 \text{ см}^{-1}$ , соответствующий поликристаллическому Si, при сравнении облученной области и исходной пленки. Исследование оптических свойств показало снижение показателя преломления для поликристаллического Si на 0,1 единицы относительно аморфной фазы в центре видимой области ( $\lambda \sim 500$  нм), при этом коэффициент экстинкции уменьшается в 2 раза.

При облучении фс лазерными импульсами ( $\lambda = 1026$  нм) c-Si, покрытого тонкой пленкой Hf (толщина 20 нм), формируются ЛИППС с разнообразной морфологией, зависящей от энергии записывающего импульса  $E_p$  и скорости сканирования  $v$ : при малых  $E_p$  (1,3-1,7 мкДж) и  $v$  (1-50 мкм/с) образуются термохимические ЛИППС с периодом  $\sim \lambda$ , тогда как для высоких  $E_p$  (1,5-2,5 мкДж) и  $v$  (200-2000 мкм/с) наблюдаются ЛИППС абляционного типа с периодом  $\sim \lambda, \lambda/2, \lambda/4$ . Дополнительные эксперименты с пленками Hf большей толщины (150 и 500 нм) выявили незначительное увеличение периода абляционных ЛИППС и ухудшение их упорядоченности. Абляционные ЛИППС с периодом около 450 нм  $\sim \lambda/2$  имеют значительную глубину до  $\approx 540$  нм, а также примечательны своей высокой однородностью, бездефектностью (при записи в среде азота) и большим аспектным отношением глубины к ширине равным  $\sim 8$  (Рис. 3 (д)). Механизм их формирования включает в себя интерференцию встречных плазмонов на границе воздух-гафний, плавление кремния в максимумах интенсивности под тугоплавкой пленкой Hf и последующее его испарение в парогазовый канал,

стабилизирующийся за счет давления отдачи, а также поляризационно-зависимое проникновение поля в образующуюся щель, приводящее к углублению структуры.

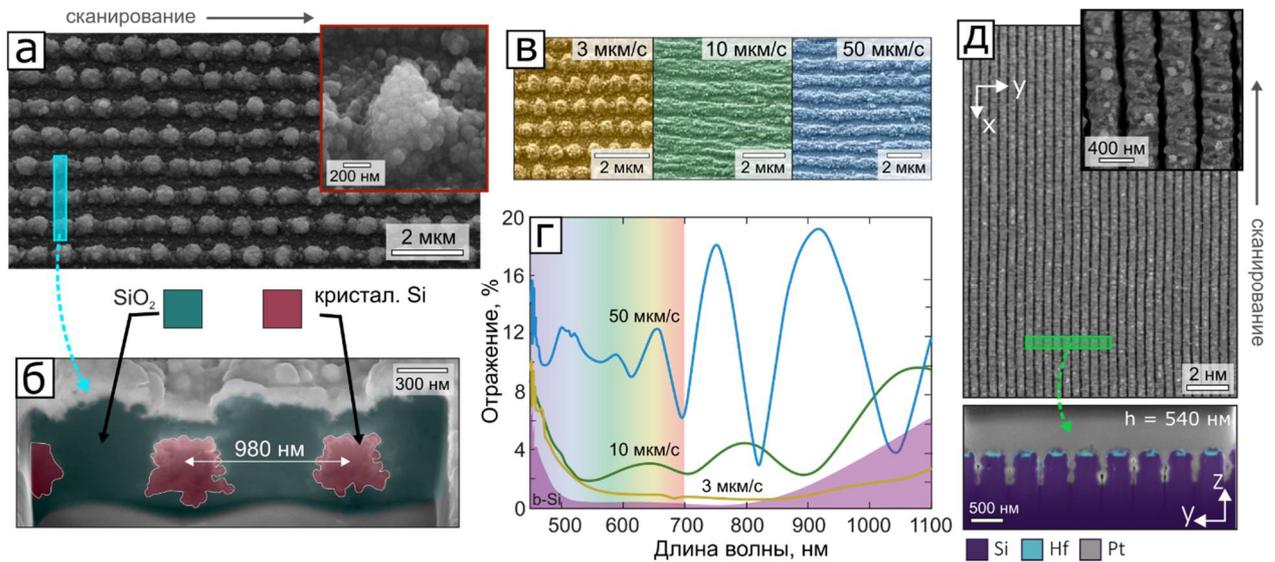


Рис. 3. (а) СЭМ снимок гексагональной решетки микроконусов, записанной на пленке a-Si, и (б) поперечного выреза данной структуры; (в) СЭМ снимки структур, записанных на пленке a-Si при различных скоростях сканирования, (г) спектры отражения соответствующих структур; (д) оптические снимки в проходящем и отраженном свете области лазерно-индуцированного поликристаллического кремния; (е) СЭМ снимки абляционных ЛИППС, записанных на пластине c-Si, покрытой 20 нм слоем Hf; внизу приведен снимок поперечного выреза данной решетки.

**В заключении** подводятся итоги диссертационной работы и приводятся важнейшие результаты.

## Основные результаты

В ходе проведенных работ были достигнуты следующие результаты:

- 1) **Сформированы и исследованы термохимические лазерно-индуцированные поверхностные периодические структуры (ТЛИППС) на пленках металлов (Cr, Hf, Ti).**
- Обнаруженная зависимость периода ТЛИППС от толщины пленки в случае Cr может быть объяснена выявленным изменением относительного содержания оксидов  $\text{CrO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$  в сформированных выступах структур, что подтверждается результатами численного моделирования.

- В связи с эффектом диссипации тепла в пленке Cr снижение частоты следования импульсов приводит к ухудшению упорядоченности ТЛИППС. Использование астигматического гауссова пучка позволяет увеличить производительность записи структур на 2 порядка по сравнению с гауссовым пучком круглого сечения.
- Благодаря более низкой теплоемкости и теплопроводности Hf на данном металле возможно формирование ТЛИППС с на порядок большей скоростью (2 мм/с), по сравнению с Cr.
- Обнаруженная линейная зависимость периода ТЛИППС, сформированных на пленке Ti, от длины волны лазерного излучения имеет электромагнитную природу, что подтверждается результатами численного моделирования. Запись в различных газовых средах (воздух, вакуум, азот) приводит к изменению морфологии образующихся структур, а также к образованию ТЛИППС с комплексным составом TiO<sub>2</sub>/TiN в случае азотной среды.

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

- На пленке аморфного Si получены ТЛИППС, состоящие из оксидных микроконусов с гексагональной периодичностью и подповерхностных периодических включений поликристаллической фазы. Запись таких ТЛИППС существенным образом изменяет оптические свойства исходной пленки a-Si, а также позволяет использовать структурированную поверхность для повышения чувствительности в методе флуоресцентного анализа.
- Облучение фс лазерными импульсами пленки a-Si при высокой скорости сканирования (1 мм/с) приводит к равномерной кристаллизации с минимальным изменением шероховатости поверхности, что может быть перспективным для получения поликристаллического кремния на полимерных подложках.

- Наблюдается формирование разнообразных типов ЛИППС на тонкой пленке Hf, напыленной на c-Si, в зависимости от параметров лазерного облучения (энергия импульса, скорость сканирования): наблюдаются как термохимические, так и абляционные ЛИППС с различным периодом. Использование азотной атмосферы позволяет снизить эффективность окисления и получить бездефектные субволновые ( $\lambda/2,3$ ) абляционные ЛИППС с высоким аспектным соотношением  $\sim 8$ .

### **Список работ, опубликованных по теме диссертации**

- A1. Dostovalov A.V. et al. Oxide composition and period variation of thermochemical LIPSS on chromium films with different thickness // Opt. Express, 2018. Vol. 26, № 6. P. 7712–7723.
- A2. Dostovalov A.V. et al. Influence of femtosecond laser pulse repetition rate on thermochemical laser-induced periodic surface structures formation by focused astigmatic Gaussian beam // Laser Phys. Lett., 2019. Vol. 16, № 2. P. 026003.
- A3. Dostovalov A. et al. Hierarchical anti-reflective laser-induced periodic surface structures (LIPSSs) on amorphous Si films for sensing applications // Nanoscale, 2020. Vol. 12, № 25. P. 13431–13441.
- A4. Bronnikov K. et al. Large-Scale and Localized Laser Crystallization of Optically Thick Amorphous Silicon Films by Near-IR Femtosecond Pulses: 22 // Materials, 2020. Vol. 13, № 22. P. 5296.
- A5. Mitsai E. et al. Crystallization of Optically Thick Amorphous Silicon Films by Near-IR Femtosecond Laser Processing // Solid State Phenomena, 2020. Vol. 312. P. 134–139.
- A6. Belousov D.A. et al. Thermochemical Laser-Induced Periodic Surface Structures Formation by Femtosecond Laser on Hf Thin Films in Air and Vacuum: 21 // Materials, 2021. Vol. 14, № 21. P. 6714.

- A7. Bronnikov K. et al. Uniform subwavelength high-aspect ratio nanogratings on metal-protected bulk silicon produced by laser-induced periodic surface structuring // *Appl. Phys. Lett.*, 2021. Vol. 119, № 21. P. 211106.
- A8. Bronnikov K. et al. Regulating Morphology and Composition of Laser-Induced Periodic Structures on Titanium Films with Femtosecond Laser Wavelength and Ambient Environment: 3 // *Nanomaterials*, 2022. Vol. 12, № 3. P. 306.
- A9. Bronnikov K.A. et al. Thermochemical LIPSS formation on Si films with an astigmatic Gaussian beam // International Symposium “Fundamentals of Laser Assisted Micro- and Nanotechnologies.” St. Petersburg, Russia, 2019.
- A10. Dostovalov A. et al. Thermochemical laser-induced periodic structures formation on metals and semiconductors surfaces // *Advanced Laser Technologies 2019*. Prague, Czech Republic, 2019.
- A11. Dostovalov A.V. et al. Fast formation of hybrid periodic surface structures on Hf thin-film by focused femtosecond laser beam // *Advanced Laser Processing and Manufacturing III*. International Society for Optics and Photonics, 2019. Vol. 11183. P. 111830U.
- A12. Dostovalov A.V. et al. Thermochemical High-ordered Surface Structure Formation with an Astigmatic Gaussian Beam on Metal Thin Films // 2019 Photonics Electromagnetics Research Symposium - Spring (PIERS-Spring). 2019. P. 3269–3272.
- A13. Dostovalov A.V. et al. Formation of periodic structure on amorphous silicon films by femtosecond laser pulses // 2020 International Conference Laser Optics (ICLO). 2020. P. 1–1.
- A14. Bronnikov K. et al. Formation of thermochemical laser-induced periodic structures on titanium films in a nitrogen-rich atmosphere // *Advanced Laser Processing and Manufacturing V*. SPIE, 2021. Vol. 11892. P. 50–55.
- A15. Bronnikov K. et al. Formation of thermochemical laser-induced periodic structures on titanium films in a nitrogen-rich atmosphere // School on Advanced Light-Emitting and Optical Materials. Vladivostok, Russia, 2021.

A16. Bronnikov K. et al. Formation of thermochemical laser-induced periodic surface structures on zirconium films by focused femtosecond laser beam // 2021 Conference on Lasers and Electro-Optics Europe European Quantum Electronics Conference (CLEO/Europe-EQEC). 2021. P. 1–1.

## Список цитируемой литературы

1. Chen H.-T., Taylor A.J., Yu N. A review of metasurfaces: physics and applications // *Rep. Prog. Phys.*, 2016. Vol. 79, № 7. P. 076401.
2. Barreda Á. et al. Applications of Hybrid Metal-Dielectric Nanostructures: State of the Art // *Advanced Photonics Research*. 2022. Vol. 3, № 4. P. 2100286.
3. Bonse J. et al. Laser-Induced Periodic Surface Structures - A Scientific Evergreen // *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*. 2017. Vol. 23, № 3.
4. Bonse J. Quo Vadis LIPSS?—Recent and Future Trends on Laser-Induced Periodic Surface Structures: 10 // *Nanomaterials*, 2020. Vol. 10, № 10. P. 1950.
5. Bizi-Bandoki P. et al. Modifications of roughness and wettability properties of metals induced by femtosecond laser treatment // *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 257, № 12. P. 5213–5218.
6. Vorobyev A.Y., Guo C. Direct femtosecond laser surface nano/microstructuring and its applications // *Laser & Photonics Reviews*. 2013. Vol. 7, № 3. P. 385–407.
7. Fadeeva E. et al. Selective Cell Control by Surface Structuring for Orthopedic Applications // *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2010. Vol. 24, № 13–14. P. 2257–2270.
8. Bonse J. et al. Femtosecond laser-induced periodic surface structures on steel and titanium alloy for tribological applications // *Appl. Phys. A*. 2014. Vol. 117, № 1. P. 103–110.
9. Gedvilas M. et al. Thermo-chemical microstructuring of thin metal films using multi-beam interference by short (nano- & picosecond) laser pulses // *Thin Solid Films*. 2017. Vol. 634. P. 134–140.
10. Milles S. et al. Influence of roughness achieved by periodic structures on the wettability of aluminum using direct laser writing and direct laser interference patterning technology // *Journal of Materials Processing Technology*. 2019. Vol. 270. P. 142–151.
11. Camacho-López S. et al. Polarization-dependent single-beam laser-induced grating-like effects on titanium films // *Applied Surface Science*. 2008. Vol. 255, № 5, Part 2. P. 3028–3032.
12. Öktem B. et al. Nonlinear laser lithography for indefinitely large-area nanostructuring with femtosecond pulses // *Nat Photon*. 2013. Vol. 7, № 11. P. 897–901.
13. Dostovalov A.V., Korolkov V.P., Babin S.A. Formation of thermochemical laser-induced periodic surface structures on Ti films by a femtosecond IR

- Gaussian beam: regimes, limiting factors, and optical properties // *Appl. Phys. B*. 2017. Vol. 123, № 1. P. 30.
14. Dostovalov A.V. et al. Study of the formation of thermochemical laser-induced periodic surface structures on Cr, Ti, Ni and NiCr films under femtosecond irradiation // *Quantum Electron*. 2017. Vol. 47, № 7. P. 631.
  15. Bonse J. et al. Applications of laser-induced periodic surface structures (LIPSS) // *Laser-based Micro- and Nanoprocessing XI*. International Society for Optics and Photonics, 2017. Vol. 10092. P. 100920N.
  16. Fortunato G., Pecora A., Maiolo L. Polysilicon thin-film transistors on polymer substrates // *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2012. Vol. 15, № 6. P. 627–641.
  17. Su Y. et al. Silicon Photonic Platform for Passive Waveguide Devices: Materials, Fabrication, and Applications // *Advanced Materials Technologies*. 2020. Vol. 5, № 8. P. 1901153.
  18. Jahani S., Jacob Z. All-dielectric metamaterials // *Nature Nanotech*. 2016. Vol. 11, № 1. P. 23–36.
  19. Nayak B.K., Gupta M.C. Femtosecond-laser-induced-crystallization and simultaneous formation of light trapping microstructures in thin a-Si:H films // *Appl. Phys. A*. 2007. Vol. 89, № 3. P. 663–666.
  20. Zhan X.-P. et al. Room temperature crystallization of amorphous silicon film by ultrashort femtosecond laser pulses // *Optics & Laser Technology*. 2019. Vol. 112. P. 363–367.