

УДК 535.211, 535.217

ЧИСЛЕННОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОТЕРМИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В ТОНКИХ ПЛЁНКАХ ОКСИДА МОЛИБДЕНА ПРИ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

© С. Д. Полетаев

ИСОИ РАН — филиал ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,
443001, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 151
E-mail: sergpolet@gmail.com

Проведено исследование фототермического эффекта при лазерной абляции плёнки оксида молибдена толщиной 45 нм. Представлена гипотеза о связи коэффициента теплопроводности диэлектрической плёнки с предельной величиной фототермического эффекта. Показано, что при коэффициенте теплопроводности более 5 Вт/(м·К) резко уменьшается скорость изменения температуры в начале нагрева плёнки, что вместе с особенностью распределения температуры может оказывать разнонаправленное влияние на ширину формируемого трека. Экспериментально установлено, что под действием непрерывного лазерного излучения в плёнке оксида молибдена толщиной 45 нм возможно формирование треков шириной, почти в 2 раза меньшей эффективного диаметра лазерного пучка.

Ключевые слова: моделирование COMSOL, тонкие плёнки, лазерная абляция, нелинейный фототермический эффект, разрешающая способность.

DOI: 10.15372/AUT20230306

Введение. Система прямой лазерной записи представляет собой безмасковый, высокоэффективный и экономичный инструмент для микро- и нанопроизводства и широко используется при создании таких изделий, как микроэлектромеханические системы, фототаблоны, различные оптические микро- и наноструктуры [1–5]. Регистрация элементов топологического рисунка под действием локального лазерного излучения может происходить путём абляции (удаления вещества), химической реакции окисления на поверхности и фотополимеризации. Метод характеризуется отсутствием масок, простотой обработки, высокой скоростью и большой площадью обработки [6, 7]. Такая система, объединяющая цифровое управление, идентификацию изображений и прецизионное позиционирование, позволяет создавать разнообразные и сложные микроструктуры.

Однако разрешение изготовления элементов прямой лазерной записью ограничено дифракционным пределом [8], что сужает область её применения в наноразмерном производстве [9]. С учётом преимуществ прямой лазерной записи перед литографическими методами преодоление дифракционного предела становится актуальной задачей, решение которой значительно расширяет горизонт применения данного метода. Одним из таких возможных применений является формирование широкоапертурных оптических элементов для схем, работающих в видимом диапазоне длин волн. В последнее время появились работы, предлагающие повысить разрешение на основе нового принципа, называемого нелинейным фототермическим эффектом (далее — фототермический эффект) [10]. Подход заключается в нелинейном взаимодействии акцепторного материала с лазерным излучением, имеющим гауссов профиль интенсивности. В результате становится возможным формирование элементов с размерами, существенно меньшими эффективного диаметра фокального пятна.

В [11] установлено, что молибден обладает выраженным фототермическим эффектом. При локальной абляции тонких плёнок молибдена толщиной 15–40 нм под действием непрерывного лазерного излучения возможно формирование треков с характерным размером,

по крайней мере, в 3–5 раз меньшим эффективного диаметра фокального пятна. Однако физические причины этого эффекта до конца остаются не раскрытыми. Его объяснение гауссовым характером распределения интенсивности излучения в фокальном пятне кажется недостаточным по причине проявления эффекта в широком диапазоне мощности лазера выше порога абляции. В [12] показано, что в случае формирования трека на плёнках молибдена фототермический эффект может быть следствием кратного уменьшения коэффициента теплопроводности (k) в процессе промежуточного окисления. Уменьшение k приводит к сужению характеристики распределения теплового пятна в плёнке и концентрации теплового пятна в узкой центральной зоне. Влияние теплоёмкости материала на поведение теплового пятна обнаружено не было.

В работе [13] был исследован элементный состав тонкой плёнки молибдена. Зона абляции включала основные элементы: кремний, кислород, молибден (не считая элементов, относящихся к подложке). Для определения химического состава были получены спектры комбинационного рассеяния света, по спектрам которого и характеру изменения концентрации элементов в области образования трека был сделан вывод о промежуточном окислении плёнки молибдена.

В соответствии с идеей о существенном вкладе промежуточного окисления плёнки молибдена в проявление фототермического эффекта представляется интересным вопрос о проявлении данной способности плёнками оксидных материалов. С этой целью в данной работе с помощью численного моделирования был проведён поиск возможных тепловых эффектов и закономерностей в процессе лазерной абляции плёнок со значением k , характерным для диэлектриков. Значение k соответствовало оксидам молибдена, цинка, титана и циркония. Экспериментально исследован фототермический эффект в тонких плёнках оксида молибдена под действием сфокусированного лазерного излучения.

Постановка задачи и метод моделирования. Моделируемая система представляет собой фрагмент подложки плавленного кварца, покрытой плёнкой оксида молибдена. Структура имеет размер 5000×1545 нм при толщине плёнки 45 нм. Необходимо построить модель нагрева данной структуры под действием лазерного излучения с гауссовым профилем интенсивности излучения и эффективной зоной воздействия 800 нм с последующей абляцией плёнки при температуре 1157 К.

Численный эксперимент проводился в программной среде COMSOL Multiphysics v.6.0 (COMSOL) с добавлением физических модулей Heat Transfer In Solids, предназначенных для моделирования теплопередачи в твёрдых телах. Настройки простейшей одномерной модели абляции подробно рассмотрены в [14] для COMSOL v.5.x. Однако моделирование процесса удаления вещества в COMSOL v.6.0 отличается дополнительным применением интерфейса Prescribed Normal Mesh Velocity в модуле Move Geometry, который задействуется совместно с модулем теплопередачи в твёрдых телах. В данном интерфейсе задаётся формула скорости перемещения сетки в процессе удаления материала.

Алгоритм расчёта основан на решении дифференциальных уравнений теплопроводности в частных производных по методике Ньютона для нелинейных конечно-элементных задач [15]. Общий порядок постановки и решения задачи в данной программной среде рассматривался в [13].

Воздействие лазерного излучения на поверхность плёнки задавалось путём добавления гауссовой функции в разделе программы Parameters. Функция настраивалась для всей поверхности таким образом, чтобы область воздействия приходилась на центральную часть геометрии. Интенсивность и эффективный диаметр лазерного пучка в окне настройки функции задавались в соответствии с характеристиками станции лазерной записи CLWS-200 [16]. Однако задание функции подобного вида в сочетании с удалением вещества усиливает степень нелинейности задачи, что в случае двумерной модели приводит к дивергенции процесса решения и его остановке. Поэтому для достижения сходимости решения

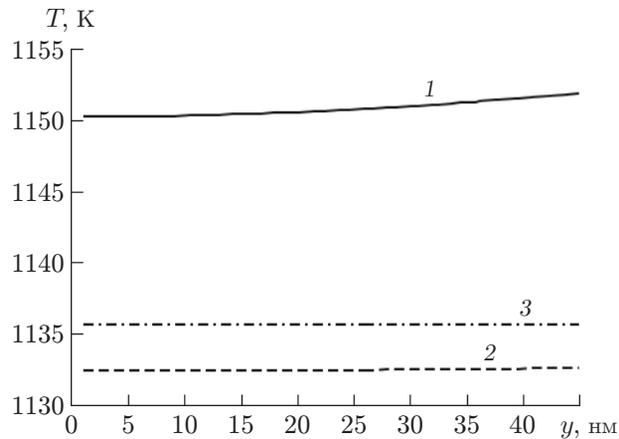


Рис. 1. Распределение температуры по толщине плёнки перед началом абляции оксидной плёнки: 1 — $k = 5$ (диоксид титана), 2 — $k = 25$ (оксид молибдена), 3 — $k = 65$ Вт/(м·К) (оксид цинка)

была существенно увеличена густота сетки на границе воздействия лазерного излучения. Максимальный шаг сетки задан не более 4,5 нм при толщине плёнки 45 нм. В настройках решателя был задан расчёт якобиана на каждом шаге. Особенно сильное влияние на сходимость решения двумерной нелинейной задачи оказывает количество степеней свободы решателя. С целью их уменьшения в модуле Move Geometry был задействован интерфейс Symmetry/Roller, устанавливающий симметричный режим расчёта. В результате этого расчёт проводится только для половины геометрии относительно центра фокального пятна.

Также предполагалось, что плёнки независимо от величины теплофизических параметров (k) имеют одинаковую температуру кипения, что не должно оказывать влияния на корректность интерпретации результатов моделирования.

Расчёт проводился временным решателем для времени t в диапазоне 0–20 мкс с шагом 0,5 мкс. Выбранный временной диапазон позволяет наблюдать абляцию плёнки по всему диаметру лазерного пучка.

Результаты моделирования. На рис. 1 приведены графики распределения температуры по толщине оксидных плёнок рядом с точкой кипения. Точка $y = 45$ нм соответствует поверхности плёнки в центре воздействия лазерного пучка. Ранее предполагалось, что при испарении оксида поглощение скрытой теплоты задерживает дальнейший нагрев и распространение процесса окисления плёнки молибдена. Приведённые графики распределения температуры показывают, что разница температур перед началом абляции на противоположных сторонах плёнки менее 1,5 К для $k = 5$ Вт/(м·К). Для остальных случаев разница составляет существенно меньше 0,5 К. Таким образом, плёнка нагревается и испаряется по толщине практически одновременно. За время воздействия лазерного пучка порядка единиц микросекунд эффект от скрытой теплоты испарения не должен проявляться. Для $k = 1$ Вт/(м·К) (диоксид циркония) температура кипения достигается менее чем за 1 мкс, и получить распределение температуры около точки кипения за указанные расчётные интервалы времени оказалось невозможным. Дополнительное моделирование показало, что распределение температуры по толщине плёнки, действительно, не зависит от скрытой теплоты парообразования вещества. В этом случае графики полностью сливаются с графиками, представленными на рис. 1.

На рис. 2, а показано распределение температуры при толщине плёнки молибдена 225 нм и $k = 5$ Вт/(м·К) перед началом абляции. В этом случае разница температур

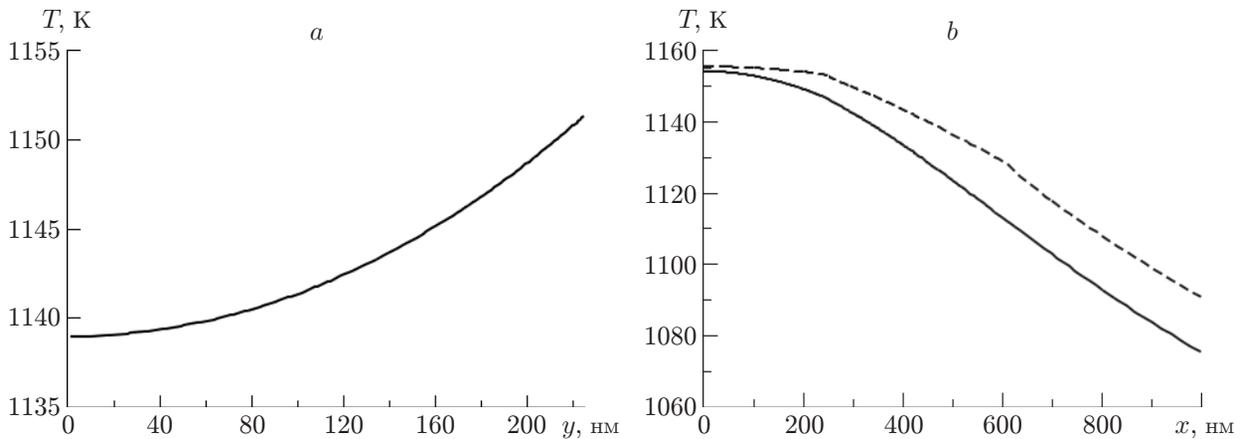


Рис. 2. Распределение температуры по толщине оксидной плёнки толщиной 225 нм: перед началом абляции при $k = 5$ Вт/(м·К) (а); распределение температуры по поверхности плёнки в крайних точках временного интервала $\Delta t = 0, 0,05t_p$ (б)

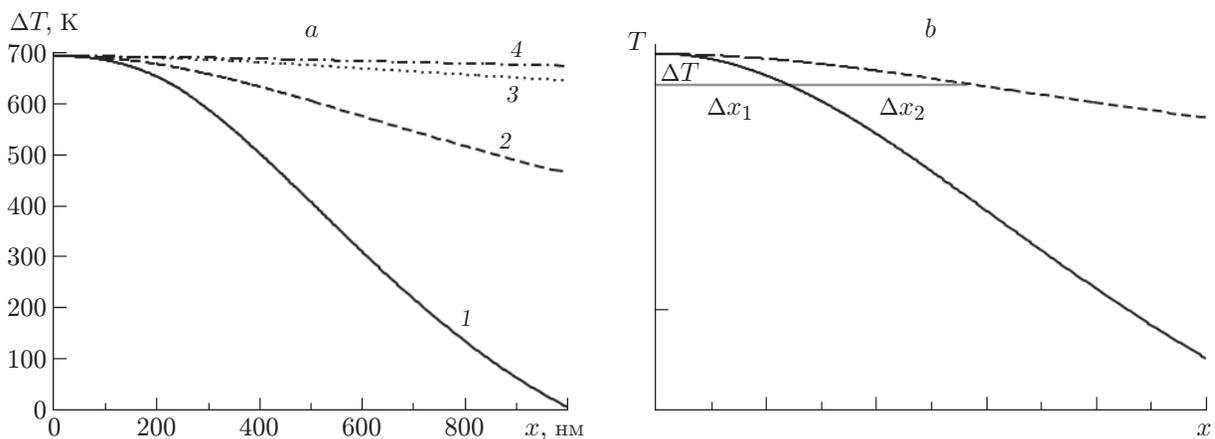


Рис. 3. Распределение температуры по поверхности плёнки при различных коэффициентах теплопроводности (а) (1 — $k = 1$, 2 — $k = 5$, 3 — $k = 25$ (оксид молибдена), 4 — $k = 65$ Вт/(м·К)); потенциальная связь полуширины формируемого трека с распределением температуры (б)

между противоположными сторонами плёнки достигает 12 К. При такой разнице температур можно было бы ожидать эффекта от скрытой теплоты испарения. Однако даже в этом случае испарение плёнки произойдёт за время, меньшее расчётного шага. В результате за время, составляющее 5 % от общего расчётного интервала, полуширина трека достигает почти 250 нм, что иллюстрирует рис. 2, б (плоская вершина верхнего графика соответствует удалённому участку плёнки). Нижний график соответствует началу абляции плёнки.

На рис. 3, а представлено распределение температуры по поверхности подложки при различных коэффициентах теплопроводности. Точка $x = 0$ соответствует центру воздействующего фокального пятна. Скорость убывания температуры и соответствующая этому ширина теплового пятна в существенной степени зависят от коэффициента теплопроводности плёнки. Разница температур между центром и точкой $x = 1000$ нм уменьшается от 700 до 20 К при изменении k от 1 до 65 Вт/(м·К) и остаётся неизменной вплоть до начала

испарения (рис. 3, *b*). Это означает, что при различных значениях k изменение температуры на одинаковую величину $\Delta T = T_a - T_n$ (где T_n — температура в предпоследний расчётный момент перед началом абляции) должно приводить к формированию трека различной ширины. При высоких значениях k даже незначительное изменение температуры будет приводить к значительному увеличению ширины формируемого трека. Практически это должно затруднять поиск условий проявления фототермического эффекта и ухудшать воспроизводимость результата. Усиление фототермического эффекта с уменьшением k выглядит логичным. При низком коэффициенте теплопроводности в центральной зоне воздействия лазерного пучка плёнка успевает прогреться насквозь до начала испарения вследствие незначительной толщины. Распространение тепла вдоль поверхности плёнки при этом также ограничивается величиной порядка её толщины, определяющей ширину трека. Из-за низкой теплопроводности дальнейшее распространение тепла крайне затруднено. Однако данные утверждения носят предварительный характер, поскольку нарастание температуры происходит с различной начальной скоростью, зависящей от k . Это выражается в достижении различных температур за расчётный промежуток времени перед началом испарения (см. рис. 1). Примечательно, что при k , находящемся в пределах 5–65 Вт/(м·К), за время $\Delta t = 1$ мкс прирост температуры около точки кипения составляет $\Delta T = 46$ К и является постоянной величиной. Для $k = 1$ Вт/(м·К) температура нарастает слишком быстро, и произвести оценку скорости при данной интенсивности излучения невозможно. Крайне низкая скорость нарастания температуры при высоких значениях k теоретически может частично компенсировать эффект от значительной ширины теплового пятна, поэтому практическая зависимость ширины трека от k может оказаться не такой однозначной. Предположительно, фототермический эффект может проявляться при достаточно низких значениях k , когда аналогичное изменение температуры соответствует меньшей ширине трека (см. рис. 3, *b*). С этой точки зрения представляет интерес исследование лазерной абляции плёнок различных диэлектриков, значительно различающихся коэффициентом теплопроводности.

На рис. 4 показано, как развивается трек по мере воздействия лазерного излучения на плёнки оксидов титана и молибдена. Моделирование показывает, что для плёнок оксида титана график меняет форму по отношению к гауссовой кривой существенно медленнее, чем в случае с оксидом молибдена, что хорошо согласуется с приведёнными выше рассуждениями. Более низкая теплопроводность с увеличением поглощённой дозы излучения приводит к более медленному нагреву плёнки вдоль поверхности и более медленному увеличению ширины трека. В результате при одинаковой поглощённой дозе излучения, близкой к порогу абляции, ширина трека в плёнках оксида титана теоретически должна быть меньше. В случае оксида молибдена плоская вершина графика достигает эффективного радиуса пучка всего за две временные итерации, соответствующие времени 1 мкс, что в 3 раза быстрее, чем для оксида титана. Напомним, что центральные участки графика, параллельные оси координат, соответствуют области удалённого вещества.

Эксперимент. В [11, 12] отмечалось, что процесс удаления плёнки молибдена под действием сфокусированного лазерного пучка сопровождается промежуточным окислением. С этим связывалось сокращение ширины формируемых треков. Однако процесс абляции оксида подробно не рассматривался. В связи с этим представляет интерес возможность проявления фототермического эффекта на плёнках оксида молибдена.

Для получения плёнок оксида молибдена на оптически гладкие кварцевые подложки толщиной 1,5 мм магнетронным способом наносились плёнки молибдена толщиной около 12 нм. Процесс проводился на установке Caroline-D12A в плазме аргона при давлении газа 0,15 Па. Оксид молибдена формировался термическим окислением плёнок молибдена. Для этого образцы выдерживались около 1,5 мин на нагревательной плите при температуре 520 °С. Толщина оксидных плёнок составила около 45 нм. Контроль шероховатости

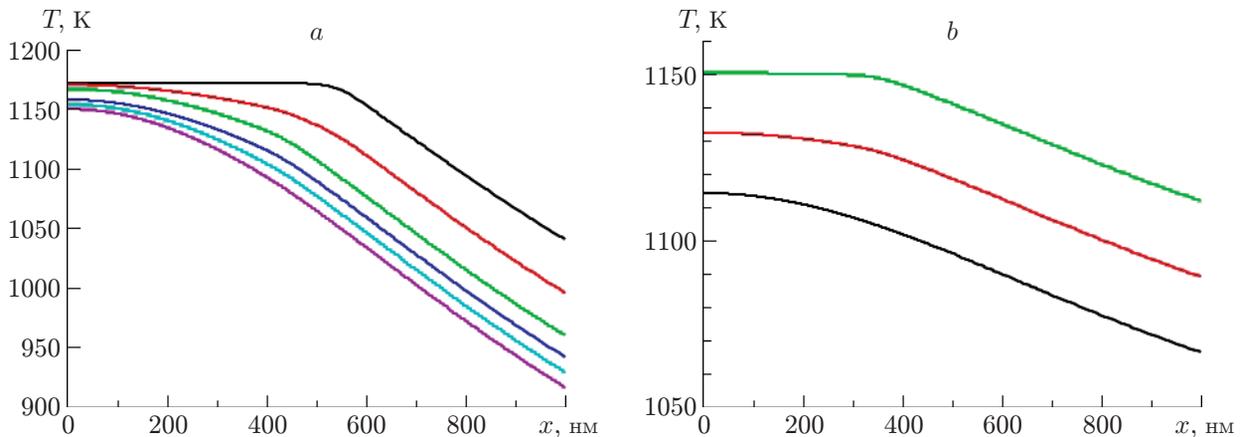


Рис. 4. Эволюция трека по мере увеличения дозы поглощённого излучения: плёнка оксида титана (а), плёнка оксида молибдена (b)

плёнок осуществлялся интерферометрическим способом (интерферометр Zygo 7600), что важно для обеспечения качественной фокусировки лазерного пучка. Шероховатость плёнок, определяемая среднеквадратичным отклонением высоты рельефа от среднего значения, не превышала 2 нм.

Затем плёнки оксида молибдена подвергались локальной абляции на установке круговой лазерной записи CLWS-200. Диаметр пучка в зоне фокусировки составлял 1,2 мкм, длина волны — 532 нм. Тестовая решётка записывалась с начальным радиусом 3 мм, мощность уменьшалась от 100 до 1 мВт с шагом 1 мВт на каждом новом треке. Период решётки равнялся 10 мкм, частота вращения образца — 10 с^{-1} . Записанные решётки исследовались растровой электронной микроскопией (РЭМ).

На рис. 5 представлены РЭМ-изображения решёток. На рис. 5, а заметен переход от сплошных треков к прерывистым по мере уменьшения мощности излучения. Этот момент наступает при интенсивности излучения $\sim 3 \text{ МВт/см}^2$, соответствующего радиусу записи около 3,4 мм. РЭМ-измерения также показали, что минимальная ширина треков составляет $\sim 700 \text{ нм}$ и является предельным значением (рис. 5, b). Полученный результат означает

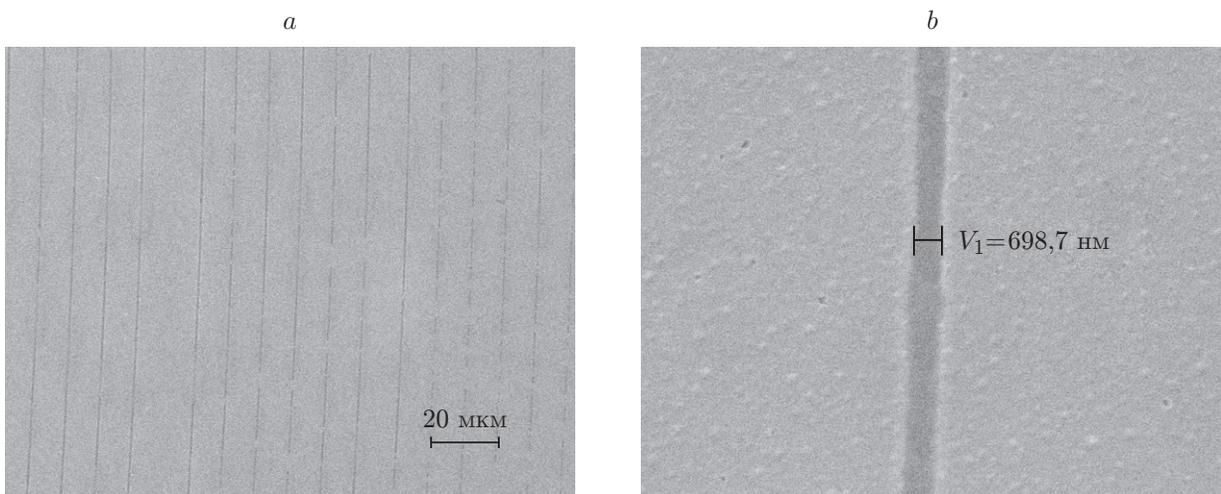


Рис. 5. РЭМ-изображения решёток на плёнке оксида молибдена: обзорный вид (а), ширина треков в области порога абляции (b)

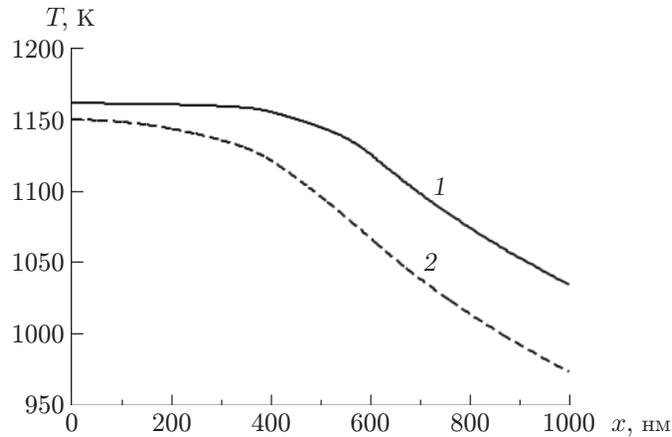


Рис. 6. Распределение температуры на границе плёнка — подложка для оксида молибдена при $d = 1,2$ мкм, $I = 3$ МВт/см² (1 — за время воздействия пучка 3,7 мкс, 2 — на предыдущем расчётном шаге)

приблизительно двукратное уменьшение ширины трека по сравнению с диаметром лазерного пучка. Зона термического воздействия вокруг треков, характерная для плёнок молибдена толщиной 35 нм [11], не проявлена, что может быть связано с отсутствием химических реакций в процессе нагрева плёнки.

Произведём сравнительную оценку достигнутой предельной ширины трека на плёнке оксида молибдена с расчётными данными. Для круговых систем лазерной записи время воздействия лазерного излучения на участке, равном эффективному диаметру пятна d , можно оценить по формуле

$$t \approx Td/(2R),$$

где T — период вращения образца, R — радиус записи.

Для наших условий $d = 1,2 \cdot 10^{-3}$ мм, $T = 0,1$ с, $R = 3,4$ мм время воздействия лазерного пучка составляет 3,7 мкс. На рис. 6 приведено расчётное распределение температуры на границе плёнка — подложка для полученных экспериментальных данных. График 1 показывает, что полуширина трека за время воздействия лазерного пучка 3,7 мкс составляет приблизительно 380 нм (ширина — 760 нм). Вместе с тем моделирование показывает теоретическую возможность достижения меньшей ширины трека на предыдущем этапе его развития.

Полученное расхождение между экспериментом и расчётным значением ширины трека в 20 % вполне приемлемо, поэтому можно ожидать схожей погрешности на плёнках материалов с другими значениями k .

Заключение. В работе численно и экспериментально исследован нелинейный фототермический эффект в плёнках оксида молибдена под действием непрерывного лазерного излучения.

Численные эксперименты показали, что величина теплопроводности, соответствующая различным оксидам, существенно влияет на характер распределения температуры в плёнке. Уменьшение теплопроводности приводит к сокращению зоны нагрева при одинаковом времени воздействия лазерного излучения. На этом основании была выдвинута гипотеза о влиянии теплопроводности оксида на степень проявления фототермического эффекта. С этой точки зрения представляют интерес дальнейшие исследования плёнок материалов со значением k как больше, так и меньше 25 Вт/мК, что соответствует оксиду молибдена.

Эксперименты по абляции плёнок оксида молибдена под действием лазерного излучения показали формирование треков с минимальной шириной почти в 2 раза меньше эффективного диаметра пучка, что в целом может быть интерпретировано в пользу фототермического эффекта. Полученный результат сам по себе не позволяет проверить выдвинутую в работе гипотезу, однако со значительной долей вероятности позволяет связать наблюдавшийся ранее на плёнке молибдена эффект с её промежуточным окислением. Косвенно на правоту гипотезы указывают данные по эволюции расчётного профиля трека в сочетании с приемлемой погрешностью между экспериментальными и расчётными значениями минимальной ширины трека, полученного в плёнке оксида молибдена толщиной 45 нм, что позволяет ожидать схожих значений погрешности и на других плёнках.

Финансирование. Работа выполнена в рамках госзадания «Кристаллография и фотоника» РАН (соглашение № 007-ГЗ/43363/26).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Guo C.F., Cao S., Jiang P. et al.** Grayscale photomask fabricated by laser direct writing in metallic nano-films // *Opt. Express*. 2009. **17**, N 22. P. 19981–19987. DOI: 10.1364/OE.17.019981.
2. **Cai J., Lv C., Watanabe A.** Laser direct writing and selective metallization of metallic circuits for integrated wireless devices // *ACS Appl. Mater. & Interfaces*. 2018. **10**, N 1. P. 915–924. DOI: 10.1021/acsami.7b16558.
3. **Wang L., Ma L., Zhao Q. et al.** Internal nanocavity based high-resolution and stable structural colors fabricated by laser printing // *Opt. Express*. 2021. **29**, N 5. P. 7428–7434. DOI: 10.1364/OE.418103.
4. **Zhang W., Shi Z., Yang X. et al.** Laser induced nano-patterning with atomic-scale thickness on an InAs/GaAs surface // *Semiconductor Sci. and Technol.* 2018. **33**. 115021. DOI: 10.1088/1361-6641/aae352.
5. **Kazanskiy N. L., Skidanov R. V.** Technological line for creation and research of diffractive optical elements // *Proceeding SPIE*. 2019. **11146**. 111460W. DOI: 10.1117/12.2527274.
6. **Коронкевич В. П., Корольков В. П., Полецук А. Г.** Лазерные технологии в дифракционной оптике // *Автометрия*. 1998. № 6. С. 5–26.
7. **Zhang Y., Chen Q., Xia H., Sun H.** Designable 3D nanofabrication by femtosecond laser direct writing // *Nano Today*. 2010. **5**, N 5. P. 435–448. DOI: 10.1016/j.nantod.2010.08.007.
8. **Zheludev N. I.** What diffraction limit? // *Nature Mater.* 2008. **7**, N 6. P. 420–422. DOI: 10.1038/nmat2163.
9. **Zuev D. A., Makarov S. V., Mukhin I. S. et al.** Fabrication of hybrid nanostructures via nanoscale laser-induced reshaping for advanced light manipulation // *Adv. Mater.* 2016. **28**, N 16. P. 3087–3093. DOI: 10.1002/adma.201505346.
10. **Wang S., Zhou Z., Li B. et al.** Progresses on new generation laser direct writing technique // *Mater. Today Nano*. 2021. **16**. 100142. DOI: 10.1016/j.mtnano.2021.100142.
11. **Волков А. В., Моисеев О. Ю., Полетаев С. Д., Чистяков И. В.** Применение тонких плёнок молибдена для контактных масок при изготовлении микрорельефов элементов дифракционной оптики // *Компьютерная оптика*. 2014. **38**, № 4. С. 757–762.
12. **Полетаев С. Д.** Влияние изменения теплофизических свойств тонких плёнок молибдена на процесс лазерной абляции // *Автометрия*. 2022. **58**, № 5. С. 105–114. DOI: 10.15372/AUT20220512.
13. **Волков А. В., Казанский Н. Л., Моисеев О. Ю. и др.** Особенности процесса воздействия лазерного излучения на тонкие плёнки молибдена // *Журнал технической физики*. 2016. **86**, № 4. С. 101–105.

-
14. **Frei W.** Моделирование термической абляции для удаления материала / Блог COMSOL. 30/03/2016. URL: <https://www.comsol.ru/blogs/modeling-thermal-ablation-for-material-removal> (дата обращения: 09.01.2023).
 15. **Ши Д.** Численные методы в задачах теплообмена. М.: Мир, 1988. 543 с.
 16. **Вейко В. П., Корольков В. И., Полецук А. Г. и др.** Исследование пространственного разрешения лазерной термохимической технологии записи дифракционных микроструктур // Квантовая электроника. 2011. **41**, № 7. С. 631–636.

Поступила в редакцию 09.01.2023

После доработки 10.03.2023

Принята к публикации 14.03.2023
